

MO 42 Poster II

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: Poster HU

MO 42.1 Di 14:00 Poster HU

Study of the lowest $\pi\sigma^*$ states in adenine and complexes with adenine — ●HANS-HERMANN RITZE¹, THOMAS SCHULTZ¹, WOLFGANG RADLOFF¹, and INGOLF VOLKER HERTEL^{1,2} — ¹Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2A, D-12489 Berlin, Germany — ²Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, D-14195 Berlin, Germany

In many aromatic biomolecules after optical excitation of the $\pi\pi^*$ state an internal conversion to the dissociative Rydberg-type $\pi\sigma^*$ state takes place. The photophysics of the DNA base adenine is of special interest because here additionally for an essential nonplanar configuration there exists a smooth energy path from $\pi\pi^*$ via $n\pi^*$ to the ground electronic state dominating in the bare molecule.

We have carried out ab initio calculations at the CASPT2 level to study the two lowest $\pi\sigma^*$ potential curves in bare adenine including the effect of the zero-point energy. We found that in a polar environment (e.g., adenine-water complexes) the $\pi\sigma^*$ state is energetically lowered. This effect can explain the experimentally observed considerable reduction of the excitation lifetime down to 100 fs.

MO 42.2 Di 14:00 Poster HU

Untersuchung der Isomerisierungsdynamik von NK88 — ●GERHARD VOGT¹, GERHARD KRAMPERT¹, PATRICK NÜRNBERGER¹, FABRIZIO SANTORO², ROBERTO IMPROTA³ und GUSTAV GERBER¹ — ¹Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Deutschland — ²Istituto per i Processi Chimico-Fisici del CNR, Area della Ricerca del CNR di Pisa, via Moruzzi 1, I-56124 Pisa, Italien — ³Istituto di Biostrutture e Biomagnini del CNR, via Mezzocannone 6, I-80134, Italien

An dem System 3,3'-diethyl-2,2'-thiacyanine (NK88) konnte erstmals die optimale Kontrolle einer Photoisomerisierungsreaktion in der flüssigen Phase demonstriert werden. Zum Verständnis optimaler Kontrollexperimente ist eine möglichst vollständige Kenntnis der ablaufenden Moleküldynamik notwendig. Dazu wurden spektral aufgelöste Femtosekunden-Pump-Probe Experimente an dem System NK88 durchgeführt. Die gemessenen Transienten stehen dabei in Einklang mit den theoretischen Berechnungen. Nach der Anregung auf die erste Potentialfläche kann das System nach Durchlaufen einer konischen Durchscheidung in den *cis*- oder *trans*-Grundzustand relaxieren. Dabei gibt es zwei konkurrierende Wege, die konische Durchscheidung zu erreichen. Die selektive Beeinflussung der Wegauswahl ist daher letztendlich ein wahrscheinlicher Mechanismus zur Kontrolle der Photoisomerisierungsreaktion.

MO 42.3 Di 14:00 Poster HU

Femtosekunden-IR-Spektroskopie kurzlebiger S1-Zustände von Farbstoffmolekülen — ●CHRISTIAN SCHUMANN¹, FRANK PETERS², HANI EL-GEZAWY³, WOLFGANG RETTIG³ und ROLF DILLER¹ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern — ²Inst. f. Exp. Physik, FU Berlin, 14195 Berlin — ³Inst. f. Chemie, HU Berlin, 12489 Berlin

Moleküle mit Systemen konjugierter Doppelbindungen finden sich bei vielen biologisch relevanten, photoinduzierten Isomerisierungsreaktionen. Einen wichtigen Einfluss auf die statischen und dynamischen Eigenschaften dieser Systeme haben sowohl die Substituenten an den Kettenenden als auch Polarität und Ladungsverteilung der Umgebung. Anhand von Modellsystemen werden Aspekte dieser Mechanismen untersucht. Ein wichtiger Parameter ist die C-C-Bindungslängenalternierung im elektronischen Grundzustand (S_0) bzw. im elektronisch angeregten Zustand (S_1). Sie lässt sich durch Bestimmung von C-C-Streckschwingungsfrequenzen in S_0 und S_1 mit Hilfe der Femtosekunden-IR-Spektroskopie charakterisieren, wodurch die mit zu berücksichtigende ultraschnelle S_1 -Dynamik ebenfalls erfasst wird. Entsprechende Experimente wurden an den Styryl-Farbstoffen DPD-B13 und DASPI sowie dem Stilben-Derivat DCS durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Rahmen der Grenzstrukturen Polymethin und Polyen diskutiert und mit Modellrechnungen verglichen.

MO 42.4 Di 14:00 Poster HU

Double ionization of N_2 and O_2 in intense laser field — ●STEFAN VOSS^{1,2}, A. S. ALNASAR², X.-M. TONG², T. OSIPOV², B. ULRICH^{1,2}, C. D. LIN², H. SCHMIDT-BÖCKING², R. DÖRNER², and C. L. COCKE¹ — ¹Institut für Kernphysik (IKF), August-Euler-Str.6, D-60486 Frankfurt, Germany — ²J.R. Macdonald Laboratory, Physics Department, Kansas State University, Manhattan, KS, 66502, U.S.A.

Different ionization processes can be identified by measuring the full momentum vectors of coulomb exploding N^+ or O^+ fragments in coincidence using cold target recoil ion momentum spectroscopy (COLTRIMS). We measured high resolution kinetic energy release spectra and show angular dependences for double ionized N_2 and O_2 molecules with laser peak intensities between 1 and $20 \cdot 10^{14}$ W/cm². We find that the process proceeds through well defined electronic states of the excited molecular dications. Using linear and circularly polarized light, we identify two mechanisms for the production of these states, rescattering and sequential ionization. By using 8 fs pulses, we observe that the internuclear distance can be frozen during the pulse.

MO 42.5 Di 14:00 Poster HU

Time-resolved spacer controlled electron transfer from a chromophore to a semiconductor — ●ANTJE NEUBAUER, LARS GUNDLACH, RALPH ERNSTORFER, SILKE FELBER, RAINER EICHBERGER, and FRANK WILLIG — Hahn-Meitner-Institute, Dept. SE4, Glienicke Str. 100, 14109 Berlin, Germany

For studying the influence of rigid molecular spacer groups on the strength of the electronic coupling the organic chromophore perylene was chosen as the donor and TiO₂ as the wide band gap semiconductor. It will be shown that insertion of a certain adamantane type rigid spacer group between the -COOH anchor group and the chromophore slowed down the electron transfer time from 13 fs into the range of 1 ps. The electron transfer times were measured firstly with two-photon-photoemission on the (110) surface of a rutile TiO₂ single crystal and secondly with transient absorption for the same molecules anchored in the nano-structured anatase TiO₂ film that is well known from the Graetzel solar cell. Whereas the former system showed one definite rate constant the latter experimental system revealed three different time constants that indicate non-ideal configurations of the chromophore with respect to the surface of the TiO₂ semiconductor. Experiments will be described that address the valid time constant for the ideal adsorption configuration for the rigid spacer with respect to the surface of the semiconductor.

MO 42.6 Di 14:00 Poster HU

Ultrafast bistable photoswitches: Fulgides in different environments. — ●THOMAS SCHÖCK, PETER GÄRTNER, and HELMUT PORT — Universität Stuttgart, 3. Physikalisches Institut, Pfaffenwaldring 57, 70569 Stuttgart

The dynamics of fulgide photoswitches has been investigated applying femtosecond transient absorption spectroscopy. The switching performance of differently substituted fulgides is equally improved in polymer (PMMA) environment as compared to liquid solution. In the polymer a single pathway for the ring-closure reaction, i.e. without the intermediate observed in toluene, allows for sub-picosecond reaction times. The ps time constants of the ring-opening reaction exhibit a weak solvent dependence.

MO 42.7 Di 14:00 Poster HU

Convergence of different optimization algorithms in coherent control experiments — ●T. WITTING¹, M. KÖLLER², G. TSLIMIS¹, J. KUTZNER¹, H. MAURER², and H. ZACHARIAS¹ — ¹Physikalisches Institut — ²Institut für Numerische und instrumentelle Mathematik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster

One important part of a closed loop set-up for coherent control experiments is the optimization algorithm. It drives a pulse-shaper and searches for the optimal pulse shape guiding the experiment into the desired target state. We use a 640 pixel SLM based pulse shaper to manipulate the phase of pulses delivered by a Ti:Sapphire CPA laser system. A pulse compression experiment utilizing a two-photon process as feedback serves as an exemplary coherent control experiment. The behavior of different nondeterministic optimization algorithms has been examined by simula-

tions of the given experiment. The convergence behavior is compared to the experimental results.

MO 42.8 Di 14:00 Poster HU

Phase-sensitive Optimal Control Theory and its applications to molecular switches — ●DOROTHEE GEPPERT^{1,2} and REGINA DE VIVIE-RIEDLE^{1,2} — ¹LMU München, Department Chemie, Butenandtstr. 11, 81377 München — ²MPI für Quantenoptik, Hans-Kopfermann-Str. 1, 85741 Garching

We present a variant of the Optimal Control Theory algorithm which enables us to control the absolute phase of a wavepacket by using optimized ultrashort laser pulses[1]. Both real and imaginary part of the wavepacket are optimized to match the target wavefunction. This concept provides the possibility to control a wavepacket's momentum, localization and shape simultaneously. As hereby its direction as well as its velocity can be controlled, the wavepacket can be guided even through an optically dark region.

We investigate ultrafast photoinduced reactions mediated by conical intersections with the special focus on bistable molecules which can act as molecular switches. In these systems, the region of allowed transition is limited and consequently the control window is narrow. Our studies for molecular switches with cyclohexadiene as active center show that it is possible to enhance the favored pathway and thereby increase the product distribution[2] or to inhibit the favored pathway which leads to an extension of the excited state's life time.

[1] D. Geppert and R. de Vivie-Riedle, submitted to CPL (2004).

[2] D. Geppert, L. Seyfarth, and R. de Vivie-Riedle, APB in press (2004).

MO 42.9 Di 14:00 Poster HU

Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie und Optimale Kontrolle an TDMAE — ●PATRICK NÜRNBERGER, EVANGELOS PAPANATHOPOULOS und GUSTAV GERBER — Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Femtosekunden-Photoelektronenspektroskopie ist eine leistungsfähige Methode zur Analyse molekularer Systeme. In diesem Experiment wird sie verwendet, um die molekulare Dynamik von Tetraakis(dimethylamino)ethylen (TDMAE) zu untersuchen. Energetisch aufgelöst wird hierzu das Zeitverhalten der Molekülzustände mit Femtosekunden-Pump (266 nm)-Probe (800 nm)-Experimenten beobachtet, wobei mehrere bisher nicht untersuchte Niveaus identifiziert werden können. Ausgehend von den spektroskopischen Ergebnissen wird ein geeignetes Signal als Rückkopplung für ein Kontrolleexperiment unter Einsatz eines evolutionären Algorithmus ausgewählt. Eine gezielte Beeinflussung der Wellenpaketdynamik während der $\pi\pi^*$ -Anregung kann so erfolgreich demonstriert werden.

MO 42.10 Di 14:00 Poster HU

Neuronale Netzwerke in der Optimalen Kontrolle — ●REIMER SELLE, TOBIAS BRIXNER, PATRICK NÜRNBERGER, GERHARD VOGT und GUSTAV GERBER — Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Die Verwendung evolutionärer Algorithmen zur optimalen Kontrolle von chemischen Reaktionen und anderen quantenmechanischen Prozessen hat sich in jüngster Vergangenheit sehr gut bewährt. Mit Hilfe experimenteller Daten aus einer solchen evolutionären Optimierung kann ein Neuronales Netzwerk trainiert werden. Das so trainierte Netzwerk modelliert am Computer die Abbildung des Kontrollparameterraumes auf die experimentellen Resultate. Mit Hilfe dieses Modells können dann neue Kontroll-Parametersätze ermittelt werden, die als Ausgangspunkte für weitere experimentelle Optimierungen dienen.

MO 42.11 Di 14:00 Poster HU

Alignment of CIF in Argon crystals — ●NINA OWSCHIMKOW, TONI KILJUNEN, and NIKOLAUS SCHWENTNER — Institut für Experimentalphysik, FU-Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Interaction between a molecule with an anisotropic polarizability and an intense laser field can create alignment of the molecule along the field polarization direction.

In the case of impurity molecules embedded in a solid matrix, the potential created by the matrix defines possible orientations of the guest molecules. Consequently, polarized laser light can be used to selectively manipulate these molecules and to control direction-dependent photochemical reactions.

We choose CIF in solid Argon as a model system, with the CIF occu-

pying a single-substitutional site in the Ar matrix. We grow macroscopic crystals with large grain size and determine the grain orientation by polarization analysis. In this single-crystalline system, we aim to obtain information on the matrix symmetry as well as to control the orientation of the guest molecule.

MO 42.12 Di 14:00 Poster HU

Nicht-adiabatische Kopplung im H₃-Molekül — ●FRANK BAUMGARTNER¹, ULRICH GALSTER¹, ULRICH MÜLLER² und HANSPETER HELM¹ — ¹Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg — ²Carl Zeiss AG, 73447 Oberkochen

Das neutrale dreiatomige Wasserstoffmolekül wurde in den letzten Jahren zum Gegenstand zahlreicher theoretischer [1] und experimenteller [2,3] Studien. Besonderes Interesse kommt dabei den Effekten zuge, die nicht im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung verstanden werden können. Aufgrund seiner einfachen Struktur eignet sich der dreiatomige Wasserstoff besonders gut zur Untersuchung solcher nicht-adiabatischer Kopplungen. Wir stellen experimentelle Ergebnisse zum Dreiteilchen-Zerfall von Laser-präparierten H₃-Zuständen vor, die Rückschlüsse auf die Dynamik nicht-adiabatischer Prozesse erlauben. Hierbei werden die Impulsvektoren aller bei der Dissoziation entstehenden Fragmente H(1s)+H(1s)+H(1s) mit Hilfe einer Dreifach-Koinzidenz-Technik erfasst. Es zeigen sich vielfältige Impulskorrelationen, die kennzeichnend für den rovibronischen Anfangszustand des Moleküls sind und somit dessen Kopplung an das Dissoziationskontinuum charakterisieren.

[1] V. Kokoouline, C. H. Greene, B. D. Esry, Nature 412 891 (2001)

[2] R. E. Continetti et. al, Phys. Rev. Lett. 93 153202 (2004)

[3] U. Galster, U. Müller, H. Helm, Phys. Rev. Lett. 92 073002 (2004)

MO 42.13 Di 14:00 Poster HU

Imaging of anion-molecule reaction dynamics — ●J. MIKOSCH^{1,2}, U. FRÜHLING², M. WEIDEMÜLLER², D. SCHWALM¹, and R. WESTER² — ¹Max-Planck-Institut für Kernphysik, 69117 Heidelberg — ²Physikalisches Institut, Universität Freiburg, 79104 Freiburg

Understanding and manipulating the quantum mechanical dynamics of anion-molecule reactions is the goal of our experiment. Reactions of negative molecular ions and clusters are important in various environments, from solution-phase chemistry to the Earth's atmosphere. A good example are nucleophilic substitution reactions [1], such as $\text{OH}^- + \text{CH}_3\text{F} \rightarrow \text{F}^- + \text{CH}_3\text{OH}$ which often evade a good description by standard statistical theories. First four-dimensional quantum scattering calculations have only been done recently, showing a strong dependence of total and differential cross sections on the rovibrational and translational degrees of freedom [2].

We have built an anion-molecule crossed beam experiment with a velocity map imaging detector [3]. The anions for the scattering process are supplied by a multipole RF ion trap, in which we utilize sympathetic cooling of the internal and translational excitations with buffer gas. A pulsed supersonic beam provides the neutral molecules. First experimental results will be presented.

In the future, also microsolvation effects will be studied using water cluster anions.

[1] L. Sun, K. Song, W. Hase, Science **296**, 875 (2002) [2] S. Schmatz, ChemPhysChem **5**, 601 (2004) [3] A. T. J. B. Eppink and D. H. Parker, Rev. Sci. Instrum. **68**, 3477 (1997)

MO 42.14 Di 14:00 Poster HU

Optische Eigenschaften molekularer Aggregate — ●ALEXANDER EISFELD, ROLF KNIPRATH und JOHN S. BRIGGS — Physikalisches Institut, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg

Seit ihrer Entdeckung vor über 60 Jahren haben molekulare Aggregate bestehend aus organischen Farbstoffen grosse Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Neben ihren mannigfaltigen Anwendungen in der Technik erregte vor allem das bei der Aggregation entstehende schmale, rotverschobene Absorptionsband das Interesse vieler Forscher. Schon früh wurde die Exzitonentheorie von Frenkel benutzt um das Auftreten dieses sogenannten J-Bandes zu erklären. Allerdings bereitete die genaue Form des Absorptionsspektrums einige Schwierigkeiten, da die elektronische Anregung an Vibrationen gekoppelt ist. Mit der CES-Approximation war es uns möglich Absorptionsspektren verschiedener Aggregate hervorragend zu berechnen (1).

Es soll nun gezeigt werden, dass auch optische Aktivität (optische Rotation und Zirkulardichroismus) im Rahmen dieser Approximation zufriedenstellend beschrieben werden kann.

(1) A. Eisfeld, J.S. Briggs; Chem. Phys. **281** (2002) 61-70.

MO 42.15 Di 14:00 Poster HU

Aufbau einer Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Oberflächenreaktionen — •THOMAS KOLLING und KARL-MICHAEL WEITZEL — Philipps-Universität Marburg, Institut für Physikalische Chemie

In diesem Beitrag soll der Aufbau einer neuen Apparatur zur Untersuchung von Ionen-Oberflächenreaktionen mit zustandsselektierten Molekülionen vorgestellt werden. Hierbei werden die zustandsselektierten Molekülionen durch resonanzverstärkte Multiphotonenionisation in einer Ionenquelle erzeugt. Die Ionen werden anschließend durch ein elektrostatisches Linsensystem in die Streukammer geführt, wo die Wechselwirkung mit einer Oberfläche als Funktion der kinetischen Energie und des Streuwinkels untersucht werden kann. Die Reaktionsprodukte werden anschließend mit einem Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Charakteristische Kennwerte des Experimentes und Flugzeitspektren, die mit dem Programm SIMION simuliert wurden, werden dargestellt. Erste experimentelle Ergebnisse mit NH_3^+ -Ionen, welche durch 2+1 resonanzverstärkte Multiphotonenionisation (REMPI) erzeugt wurden, werden gezeigt.

MO 42.16 Di 14:00 Poster HU

Autoionization and double autoionization of the vibrationally selective excited $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)(v')$ -resonances investigated by dispersed fluorescence spectroscopy ($135\text{nm} \leq \lambda_{Fl} \leq 185\text{nm}$) — •L WERNER¹, S LUCHT¹, S KLUMPP¹, H SCHMORANZER¹, A EHRESMANN¹, PH V DEMEKHIN², B M LAGUTIN², I V PETROV², V L SUKHORUKOV², S MICKAT³, R SCHILL³, and K-H SCHATNER³ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, D-67653 Kaiserslautern, Germany — ²Rostov State University of Transport Communications, 344038 Rostov-on-Don, Russia — ³I Physikalische Institut, Justus-Liebig-Universität, D-35392 Giessen, Germany

Synchrotron radiation from the storage ring BESSY II has been used for the vibrationally selective inner-shell photoexcitation of the $N_2(1s^{-1}\pi_g^*)(v')$ -resonances using a bandwidth of 75meV at 400eV. The subsequent (double) autoionization into different vibrational levels of the $N_2^+C^2\Sigma_u^+$ electronic state and into the $N_2^+D^1\Sigma_u^+$ state were investigated using photon-induced fluorescence spectroscopy (PIFS) by measuring the intensities of N_2^+C-X and N_2^+D-X bands using a 1m normal incidence monochromator ($135\text{nm} \leq \lambda_{Fl} \leq 185\text{nm}$). Simultaneously to the dispersed fluorescence intensities the photoabsorption and the photoion signal were measured. Intensities of the N_2^+C-X and N_2^+D-X -bands were measured as a function of the exciting-photon energy. The observed fluorescence intensities are interpreted using calculated Franck-Condon factors for the transition $N_2X - N_2\pi^*$ (excitation), $N_2\pi^* - N_2^+C$ (autoionization) [or alternatively $N_2\pi^* - N_2^+D$ (double autoionization)] and $N_2^+C - N_2^+X$ [or $N_2^+D - N_2^+X$].

MO 42.17 Di 14:00 Poster HU

Application of point-group symmetries in the analysis of vibrational transitions — •KATYA RYKHLINSKAYA and STEPHAN FRITZSCHE — Universität Kassel, Institut für Physik, D-34132 Kassel, Germany

A large number of spectroscopic techniques have been used during the past years in order to explore the vibrational structure and properties of the molecules. For example, the techniques of infrared absorption and Raman scattering have been widely applied. In both techniques, the light, which is passed or scattered by the sample leads to an excitation from the ground to some excited state of the molecule [1]. Most naturally, such (vibrational) transitions can be analyzed within the framework of *group theory*. To facilitate the use of the group theory in the vibrational analysis of molecular spectra, we present here the program BETHE [2], developed within the framework of MAPLE, which can be used to classify the transitions owing to their symmetry. Both, the fundamental and nonfundamental transitions (such as overtones, combinations etc.) are supported by the program. Recently, moreover, we also incorporated direct and symbolic computations of the vibrational coordinates, symmetry orbitals, Clebsch-Gordan coefficients as well as several others properties for most point and double groups.

[1] D. C. Harris, M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy* (Dover Publication, New York, 1989).

[2] K. Rykhlinskaya, S. Fritzsche, *Comp. Phys. Comm.*, 162 (2004) 124.

MO 42.18 Di 14:00 Poster HU

Control of population flow in excitation of Na_2 molecules by delayed pulses — •R. GARCIA-FERNANDEZ¹, A. EKER¹, L.P. YATSENKO², B.W. SHORE¹, and K. BERGMANN¹ — ¹FB Physik, TU Kaiserslautern, Germany — ²Inst. of Physics of the Academy of Sciences, Kiev, Ukraine

We report on the experimental demonstration of a scheme for controlling the flow of population through highly excited states in a laser-driven three-level ladder excitation scheme in Na_2 molecules. The method exploits the same physical concepts as the STImulated Raman Adiabatic Passage (STIRAP) technique. Unlike in STIRAP, where population is transferred from the initial level to the stable final level in a Λ -level linkage, we demonstrate population transfer in a ladder level linkage, where the final level is short lived. A pump laser couples a ro-vibrational level in the ground electronic state ($X^1\Sigma_g^+, v'' = 0, J'' = 7$) to the intermediate level $A^1\Sigma_u^+, v' = 10, J' = 8$, which in turn is linked to the final level $5^1\Sigma_g^+, v = 10, J = 9$ by a second laser. As in STIRAP, the maximum population transfer is observed when the second laser field precedes the pump laser field. A new scheme for the determination of the absolute population transfer efficiency, based on the branching of molecular decay into ro-vibrational transitions is demonstrated.

MO 42.19 Di 14:00 Poster HU

A setup for infrared experiments on biomolecules in the gas phase — •UNDINE ERLEKAM, GERT VON HELDEN, and GERARD MEIJER — Fritz Haber Institut Berlin Faradayweg 4-6 Berlin 14195

Experiments on isolated biological molecules in the gas phase can provide information on their intrinsic properties and such knowledge is a prerequisite for the understanding of their complex behavior in biological surroundings. We constructed a setup to study the infrared (IR) spectral properties of small to medium sized biological molecules using molecular beam/laser spectroscopic techniques. The setup contains a source where molecules are laser desorbed into an argon expansion in which they cool to low temperatures. They then travel downstream to be interrogated by pulsed IR and UV lasers. Mass selective ion dip detection allows for species and in some cases also conformer specific recording of IR spectra. First results on simple model systems will be discussed.

MO 42.20 Di 14:00 Poster HU

Oberflächenverstärkte Raman-Spektroskopie (SERS) als quantitative Analyseverfahren? — •MALTE SACKMANN und ARNULF MATERNY — International University Bremen, School of Engineering and Science, Campus Ring 1, 28759 Bremen (e-mail: a.materny@iubremen.de)

Raman-Spektren geben Aufschluss über die Schwingungsbanden von Molekülen und liefern somit wertvolle Information über deren Struktur. Leider ist die Signalstärke im Vergleich z. B. zu Fluoreszenzspektren sehr gering. Daher eignet sich die Raman-Spektroskopie nicht für die Analyse von Stoffen, die in geringer Konzentration vorliegen. Die Bedingungen können durch Resonanz-Anregung verbessert werden. Die größte Empfindlichkeit wird aber durch den Einsatz von SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) erreicht, wo die Oberflächenverstärkung elektrischer Felder z. B. an kleinen Silberpartikeln sowie Ladungstransferprozesse genutzt werden, um auch bei sehr geringen Konzentrationen noch messbare Signale zu erhalten. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der SERS-Substrate wurde diese Technik aber bislang praktisch gar nicht für quantitative Analysen verwendet. In unserem Beitrag stellen wir Ergebnisse eigener Messungen vor, in denen die SERS-Technik auf bekannte Substanzkonzentrationen angewandt wurde. Wir diskutieren hierbei die Möglichkeit, mit Hilfe von SERS auch quantitative Konzentrationsbestimmungen durchzuführen. Zu diesem Zweck nutzen wir Referenzlinien im Raman-Spektrum.

MO 42.21 Di 14:00 Poster HU

Incoherent Broad-Band Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy (IBCEAS) of Liquid Samples — •SVEN E. FIEDLER¹, ACHIM HESE¹, and ALBERT A. RUTH² — ¹Institut für Atomare Physik und Fachdidaktik, Technische Universität Berlin, Hardenbergstr. 36, 10623 Berlin, Germany — ²Department of Physics, National University of Ireland, University College Cork, Cork, Ireland

IBCEAS is a new very sensitive method for broad-band absorption measurements. The sensitivity of classical spectrometers (white light source, sample-chamber, monochromator, CCD-array) can be enhanced using an optical cavity by orders of magnitude. The calculated enhancement of the sensitivity by the cavity mirrors as well as examples of IB-

BCEA spectra in the liquid phase will be presented.

MO 42.22 Di 14:00 Poster HU

Fasergekoppeltes THz-Spektrometer — ●MATTHIAS HOFFMANN¹, BERND FISCHER^{1,2} und PETER UHD JEPSEN^{1,2} — ¹Physikalisches Institut, Stefan-Meier-Str. 19, 79104 Freiburg — ²Freiburger Materialforschungszentrum, FMF, Stefan-Meier-Str. 21, 79104 Freiburg

Spektroskopie im THz-Bereich erlaubt interessante Einsichten in Molekülschwingungen oder Ladungsträgerdynamik in Halbleitern. Bei der THz-Time Domain-Spektroskopie (TDS) werden THz-Pulse durch Beschuss von Halbleitersubstraten mit Femtosekunden-Laser-Pulsen erzeugt. Durch Fourier-Analyse der Pulse kann die Absorption und der Brechungsindex einer Probensubstanz im Bereich von 5 bis 120 Wellenzahlen gewonnen werden. Für biologische Anwendungen hat man gewöhnlich nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung, so dass eine Miniaturisierung des Spektrometeraufbaus wünschenswert ist. Ein Ansatz hierfür ist die Kombination von THz-Emitter, -Wellenleiter und -Detektor auf einem Substrat ("THz-Chip"). Um den Aufbau und die Justage zu vereinfachen, werden die Femtosekundenpulse durch eine Single-Mode-Faser auf den Chip geleitet. Dies kann durch Fokussierung mithilfe kleiner Linsen oder durch direktes Anbringen der Faserenden auf dem Chip geschehen. Um die auftretende Gruppengeschwindigkeitsdispersion in der Faser auszugleichen, werden die Laserpulse vor der Einkopplung gestreckt (negativer Chirp). Dabei ist es möglich, Pulslängen von unter 100 fs durch die Faser hindurch zu erreichen, was zu Erzeugung von THz-Pulsen mit einer Bandbreite von 3 THz ausreichend ist.

MO 42.23 Di 14:00 Poster HU

Absolute measurements of amount of substance fractions by laser spectroscopy — ●JORGE KOELLIKER DELGADO, OLAV WERHAHN, and DETLEF SCHIEL — Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, D-38116 Braunschweig

Absolute measurement of amount of substance fractions (without calibration with the substance being measured) could be attractive due to its potential reduction of maintenance costs for spectrometric detection systems. Due to the impact of new QCL laser sources in the MIR laser-based gas analysis gains more attention. The feasibility of such a method has been studied with a test-system operating at wavelengths around 2.004 micrometer. Results on measuring mixtures of carbon dioxide in nitrogen will be presented. The gas mixtures were gravimetrically prepared. The relative deviation of the spectroscopic determination of the amount of substance fractions from the gravimetric values was measured. to be within 1 % . Traceable measurement results to SI and an uncertainty budget according to GUM are presented. The uncertainty budget reveals the main contribution originating from the line strength S. Values for this input quantity could be obtained from HITRAN database, e.g. for the selected absorption transition with a HITRAN claimed uncertainty between 2 and 5 % . With that given, the amount of substance measurement by laser spectroscopy features results with a total relative uncertainty of 4 % . The agreement with the gravimetric values is satisfactory and could render unbiased measurement results. Applications for exhaust gas emission calibration mixtures and CO₂-in-room-air are presented.

MO 42.24 Di 14:00 Poster HU

Terahertz-Spektroskopie und Imaging biologisch relevanter Moleküle — ●BERND M. FISCHER, MATTHIAS HOFFMANN, PETER UHD JEPSEN und HANSPETER HELM — Freiburger Materialforschungszentrum FMF, Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg

Im fernen Infrarot (FIR)-Spektralbereich zwischen ca. 5 cm⁻¹ und 150 cm⁻¹ zeigen viele biologisch relevante Moleküle spezifische Absorptionsspektren. Diese Spektren werden von langsamen intramolekularen Schwingungen großer Moleküle bzw. intermolekularen Schwingungen der durch Wasserstoffbrücken gebundenen kristallinen Systeme dominiert.

Gerade bei kristallinen Proben kleinerer Moleküle sind diese Spektren reich strukturiert und sehr empfindlich auf die molekulare Struktur. Eine genauere Betrachtung der Temperaturabhängigkeit dieser Moden lässt Rückschlüsse auf unterschiedliche schwache Bindungskräfte zu. Da Verpackungsmaterialien im Terahertz-Frequenzbereich kaum absorbieren, kann durch die Verpackung hindurch eine spezifische spektroskopische Erkennung unterschiedlicher Proben durchgeführt werden. Bei größeren Molekülen wie Proteinen oder kurzen DNA-Strängen können keine scharfen einzelnen Absorptionsmoden mehr aufgelöst werden. Sie zeigen aber dennoch unterschiedliche Absorption. So konnten wir kürzlich zwei unterschiedliche einfache RNA-Proben räumlich mit einer Ortsauflösung von

weniger als 1 mm deutlich voneinander unterscheiden.

MO 42.25 Di 14:00 Poster HU

Influence of chirp on the time-resolved CARS signal of molecular iodine — ●S. PEZESHKI, U. KLEINEKATHÖFER, and M. SCHREIBER — Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz

Using time-dependent wave packet calculations we determine the femtosecond time-resolved coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) signal for molecular iodine in the gas phase. It has been shown before [1,2] that depending on the delay-time between the laser pulses the third-order polarization exhibits oscillations caused by the wave packet motion on the ground and/or on the excited state. In the present investigation we focus on the influence of chirp of one or more of the three laser pulses on the CARS signal. In addition to interesting features arising from differently chirped laser pulses, this study is of interest in the context of coherent control in such systems. Comparison to experiments is in preparation.

[1] S. Meyer, M. Schmitt, A. Materny, W. Kiefer, V. Engel, Chem. Phys. Lett. **281**, 332 (1997).

[2] S. Meyer, V. Engel, J. Raman. Spectrosc. **31**, 33 (2000).

MO 42.26 Di 14:00 Poster HU

The Interatomic Coulombic Decay in Ne₂ — ●SIMONA SCHEIT, HANS-DIETER MEYER, and LORENZ S. CEDERBAUM — Institut für theoretische Chemie, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg

The Interatomic Coulombic Decay (ICD) is the mechanism by which an inner valence ionized atomic or molecular cluster decays via electron emission. The ICD takes place in weakly bound clusters, typically Van der Waals or hydrogen bound ones, in which the inner valence hole is well localized on one of the constituting monomers. One of the simplest systems which can undergo ICD is the Ne dimer: here the inner valence hole, localized on one of the Ne atoms, is filled by an outer valence electron belonging to the same monomer. The energy gained in this transition is transferred to the neighboring Ne atom and used for the emission of an outer valence electron. The resulting system is a Ne dication, with two outer valence holes each localized on a different Ne atom. The system eventually undergoes Coulomb explosion due to the repulsion between the two positive charges. Important for the ICD to take place is that the two outer valence holes can be localized on different, weakly bound monomers. This decreases the Coulomb repulsion between the two holes and results in a lowering of the double ionization potential below the threshold for single ionization. The ICD process with its underlying dynamics as well as its occurrence in Ne clusters of various size have been theoretically predicted a few years ago and very recently experimentally confirmed. In this contribution the theoretical description of the ICD in the Ne dimer with its underlying nuclear dynamics will be presented and compared with the experimental results.

MO 42.27 Di 14:00 Poster HU

Energie- und Absorptionsspektrum des molekularen Dimers — ●PHILIP WALCZAK, JOHN BRIGGS und WALTER STRUNZ — Physikalisches Institut, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str.3, D-79104 Freiburg

Wir betrachten zwei identische Monomere, die über Dipol-Dipol-Wechselwirkung miteinander gekoppelt sind. Dabei werden intramolekulare Vibrationen in harmonischer Näherung berücksichtigt. Die Eigenzustände des molekularen Dimers lassen sich in einem Ein-Exziton-Modell durch Produktzustände aus Eigenzuständen des harmonischen Oszillators und des Jaynes-Cummings-Operators beschreiben. Die mit diesem Modell berechneten Absorptionsspektren verschiedener Dimere zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentell ermittelten Spektren.

Im Rahmen der adiabatischen Näherung lassen sich die Eigenschaften des Dimers leicht verstehen. Weiterhin werden Energie- und Absorptionsspektrum des Dimers in Rotating-Wave-Approximation berechnet.