

Vorträge - Freitag vormittags

Vorträge - Freitag nachmittags

Vorträge - Samstag vormittags

Vorträge - Samstag nachmittags

Poster

Autorenverzeichnis



## **Single Virus Tracing: Visualization of the Infection Pathway of a Virus into a Living Cell**

Christoph Bräuchle

Department Chemie, Universität München, Butenandtstr. 11,  
81377 München, Germany,  
Christoph.Braeuchle@cup.uni-muenchen.de

Viruses play a major role in biology and medicine. A detailed analysis of the different steps of a viral infection is not only necessary to understand viral biology, but also for the development of efficient antiviral drugs and safe viral gene therapy vectors. Single Virus Tracing allows visualization of the infection pathway of an individual virus particle labeled with fluorescent dye molecules (even in the case of labeling with a single dye molecule). The fluorescence of the marker molecule is imaged and used to follow the pathway of the virus with high spatial ( $\geq 40$  nm) and time ( $\geq 10$  ms) resolution. As a first model system we have investigated the infection pathway of Adeno-associated viruses (AAV) into HeLa cells. AAV shows promising results for the use in gene therapy applications. A sequence of events could be tracked, starting with the virus approaching the cell surface, followed by receptor binding, membrane penetration, endosome formation and trafficking, virus release from the endosome and virus trafficking in the cytoplasm, as well as penetration into the nuclear area. Besides AAV the studies have been extended to other viruses like Human Immunodeficiency Virus (HIV). HIV is an enveloped virus, which we have labeled at its matrix protein (MA) and an internal accessory protein (Vpr) by fusion with GFP or GFP variants, respectively. The investigations focus on the interaction of HIV particles with the plasma membrane of HeLa P4 cells and the subsequent membrane fusion process.

**A**  
**2**

Freitag 21.05.2004, 11:30 Uhr  
Plenarvortrag - Hauptthema

**The Role of Proteins/Peptides for the  
Development of Innovative Drug Delivery  
Systems**

*H. Bender*

Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG  
A Drug Delivery,  
Ingelheim, Germany

## **Computer Simulation Studies of Membranes and Membrane Bound Species: The Continuing Challenge of Bridging Time and Length Scales**

*Michael L. Klein*

Laboratory on the Structure of Matter, University of  
Pennsylvania, Philadelphia PA 19104-6202, USA

The talk will review recent attempts to develop so-called coarse grain (CG) models of phospholipids that are able to self assemble into membrane-like bilayer structures. The CG model has been extended to allow the study the spontaneous insertion of membrane-bound species such as nanotubes and anti-bacterial polymers. The CG model has recently been further elaborated to deal with di-block copolymers that can assemble into a variety of structures, including cell-like mimics. The talk will conclude with a discussion of possible future work using CG models.

## **Assemblierung des Typ I Interferonrezeptors auf Festkörper-unterstützten Membranen**

*Jacob Piehler, Suman Lata, Martynas Gavutis, Peter Lamken*

Goethe-Universität Frankfurt, Institut für Biochemie,  
Marie-Curie-Straße 9, 60439 Frankfurt am Main

Laterale Interaktionen in biologischen Membranen spielen eine zentrale Rolle für die Funktion von Membranproteinen. Bei der Signalvermittlung über Rezeptortyrosinkinasen und verwandte Rezeptoren wird angenommen, dass Ligand-induzierter, lateraler Cross-Talk zur Aktivierung zytoplasmatischer Effektoren führt. Während die Interaktionen von Liganden mit den löslichen extrazellulären Rezeptordomänen detailliert charakterisiert sind, wurden laterale Interaktionen im Kontext der eingeschränkten, zweidimensionalen Diffusion in der Membran kaum untersucht. Um die Rekrutierung der beiden Komponenten des Typ I Interferonrezeptors *ifnar1* und *ifnar2* in vitro zu untersuchen, haben wir Techniken etabliert, mit welchen laterale Interaktionen charakterisiert werden können. Die extrazellulären Domänen *ifnar1*-EC und *ifnar2*-EC wurden mittels multivalenten Chelator-Lipiden über C-terminale Histidintags orientiert auf Festkörper-unterstützte, fluide Lipiddoppelschichten angebunden. Zur detaillierten Charakterisierung der Rezeptorasssemblierung wurde ein Aufbau zur simultanen Detektion „über totalinterne Reflexion-Fluoreszenz Spektroskopie (TIRFS) und reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS) realisiert. Mit dieser Technik wurde die Bindung von Interferonen bei verschiedenen Oberflächenkonzentrationen von *ifnar1*-EC und *ifnar2*-EC, welche über RIFS quantifiziert wurden, zeitaufgelöst untersucht. Weiterhin wurde der Ligand-induzierte Cross-Talk zwischen *ifnar1*-EC und *ifnar2*-EC über Fluoreszenz-Resonanz-Energietransfer (FRET) analysiert. Die laterale Diffusion der Rezeptoren in der Membran ohne und mit Ligand wurde durch FRAP charakterisiert. Alle Untersuchungen belegten einen 2-Schritt Mechanismus, bei dem *ifnar1*-EC erst nach Bindung von IFN an *ifnar2*-EC transient an der Komplexbildung beteiligt wird. Mit diesem Modell konnte die Dissoziation von IFN vom Rezeptor für Mutanten mit unterschiedlichen Bindungseigenschaften gut beschrieben werden. Der Anteil an gebundenem Liganden im ternären Komplex wird daher durch die Affinität zu *ifnar1*-EC und der Konzentration des Rezeptors auf der Zellmembran bestimmt. Da unterschiedliche IFN *ifnar1*-EC mit deutlich verschiedenen Affinitäten binden, und verschiedene Zellen unterschiedliche Rezeptorkonzentration aufweisen, könnte dies die Zelltyp-abhängige, differentielle Wirkung von verschiedenen IFN erklären.

## **Mikrostrukturierte Anlagerung biomolekül-bindender Nanopartikel zur Generierung biomolekül-bindender Mikroarrays**

Günter E. M. Tovar<sup>1,2</sup>, *Kirsten Borchers*<sup>2</sup>, *Achim Weber*<sup>1,2</sup>  
, *Herwig Brunner*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und  
Bioverfahrenstechnik, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart,  
guenter.tovar@igb.fraunhofer.de

<sup>2</sup> Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität  
Stuttgart

Biomolekül-bindende Mikroarrays mit massgeschneiderter Oberfläche werden für die Erforschung biotechnologischer Fragestellungen auf der Ebene der Nukleinsäuren (Genomik) wie auch Proteine (Proteomik) benötigt. Dabei ist die Aktivität der Rezeptoroberfläche von der chemischen Struktur im molekularen und supramolekularen Massstab abhängig (bottom-up), während die Herstellung der technischen Mikrostruktur durch meist durch physikalische Verfahren erreicht wird (top-down). Die Anforderungen an diese beiden Arbeitsschritte sind dabei häufig gegenläufig und werden daher oft nur durch komplexe und aufwendige Verfahren erfüllt.

Unser Ansatz erlaubt die Trennung beider Fragestellungen in zwei weitgehend unabhängige Verfahrensschritte: (I) Die biomolekulare Oberfläche wird im kolloidalen Zustand an Nanopartikeloberflächen flexibel erzeugt. (II) Die Mikrostrukturierung der technischen Oberfläche wird durch mikrostrukturierte Deposition der Nanopartikel durchgeführt. Dabei können die Verfahren der Photolithographie, des Mikrokontaktstempelns sowie der Mikropotting-Technologie gleichermaßen angewendet werden. Die Partikel werden durch Layer-by-Layer Wechselwirkung [1] an der technischen Oberfläche festgehalten und behalten ihre zuvor im kolloidalen Zustand erzeugte Oberflächenchemie. Die Herstellung, Charakterisierung und mögliche Anwendungen der mikrostrukturierten Nanopartikelarrays werden diskutiert. [2, 3]

[1] G. Decher, *Science* 1997, 277, 1232.

[2] A. Weber, S. Knecht, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *Chem. Ing. Tech.* 2003, 75, 437.

[3] A. Weber, G. E. M. Tovar, in *Ency. Nanosci. Nanotechnol.* (im Druck).

**A new detection mode in monitoring enzyme activity by scanning electrochemical microscopy**

*Chuan Zhao, , Gunther Wittstock*

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut f. Reine und Angewandte Chemie und Institut f. Chemie und Biologie des Meeres

Scanning electrochemical microscopy (SECM) has grown to be a powerful technique for the study of biological systems, e.g. metabolic activity of cells, whole organisms, subcellular particles and enzymes. In particular, much attention has been devoted to imaging the activity of immobilized enzymes on patterned surfaces because of their practical significance for the prototyping of integrated and miniaturized biosensors and chip-based assays. However, among the two detection modes used in SECM, feedback mode and generation/collection (GC) mode, each has its inherent drawbacks. The feedback mode provides high lateral resolution but comparatively low sensitivity. In GC mode applications of enzyme imaging the detection can be very sensitive. However, lateral resolution is rather limited and steady state situations are achieved only if the enzymatically active area is a microstructure itself. In this presentation, recent progresses in the study of enzyme-based biosensor by SECM are highlighted. A new detection scheme will be introduced aiming to achieve higher sensitivity and resolution in monitoring enzyme activity by SECM. The new detection scheme is demonstrated with a multi-enzyme system immobilized onto magnetic microbeads. Furthermore, progress in quantifying local enzyme activities is demonstrated with the enzyme glucose dehydrogenase both in the feedback and in the GC modes.



## Äußere und innere Oberflächen eines Pflanzenvirus als Template für metallische Nanostrukturen

*Alexander Bittner*<sup>1</sup>, *Sinan Balci*<sup>1</sup>, *Mato Knez*<sup>2</sup>, *Anan Kadri*<sup>3</sup>, *Christina Wege*<sup>3</sup>, *Holger Jeske*<sup>3</sup>, *Klaus Kern*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Abt. Nanoscale Science, MPI f. Festkörperforschung,  
Heisenbergstr. 1, 70569 Stuttgart

<sup>2</sup> Abt. Exp. II, MPI f. Mikrostrukturphysik, Weinberg 2, 06120  
Halle

<sup>3</sup> Abt. Molekularbiologie und Virologie der Pflanzen,  
Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 57, 70550 Stuttgart

Die Bio-Metallisierung eines viralen Nanoröhrchens ist ein eleganter Weg zu linear angeordneten Metallclustern und zu nur 3 nm dicken Drähten, deren physikalische Eigenschaften höchst interessant sind. Selektiver Transfer mittels Mikrokontaktdruck erlaubt die Platzierung der Viren auf einer Oberfläche mit größter Präzision, während Mutagenese eine definierte chemische Modifikation der Virushülle erlaubt.

Die stromlose (electroless) Abscheidung von Metallen aus wässrigen Lösungen basiert auf der Reduktion von Metallionen mit gelösten Molekülen. Der Prozess wird durch Edelmetallcluster katalysiert. Er ist kompatibel mit vielen Biomolekülen und kann Strukturen < 10 nm erzeugen. Auf und im 300 nm langen Tabakmosaikvirus (TMV) lassen sich auf diese Weise Kobalt- und Nickelcluster linear anordnen. Zur Katalyse und Nukleation werden extrem kleine Gold-, Platin- und Palladiumcluster selektiv an der Proteinhülle des Virus synthetisiert. Phosphat dient hierbei als „Schalter“ zwischen Metallisierung des Capsids (18 nm Durchmesser) und des Kanals (4 nm Durchmesser). Kobalt-, Kupfer- und Nickeldrähte von 3 nm Durchmesser und 50 bis 600 nm Länge sind somit in eleganter nasschemischer Synthese zugänglich und können elektronen- wie auch rasterkraftmikroskopisch analysiert werden.

Die „bottom-up“-Methode der Abscheidung lässt sich ideal durch die „top-down“-Methode des Kontaktdrucks mit Polymerstempeln ergänzen, die Submikrometer-Strukturen tragen. Nach Behandlung mit einer Virensuspension und Trocknen wird der Stempel auf eine glatte Oberfläche gepresst. Gezielte Modifikation der Polymeroberfläche erlaubt einen Transfer von < 40 nm breiten, aber viele  $\mu\text{m}$  langen Virusdrähten.

## Strukturelle Organisation des alveolaren Surfactant

Hans-Joachim Galla

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Der Lungensurfactant ist eine komplexe Mischung aus Lipiden und hydrophoben Proteinen, der die innere Oberfläche der Lunge bedeckt. Primäre Aufgabe dieser monomolekularen Schicht ist es, die Oberflächenspannung der biologischen Luft-Wasser-Grenzfläche zu reduzieren, wodurch der Atemprozess energetisch überhaupt erst möglich wird. Ferner ändern die Lungenbläschen (Alveolen) beim Atmen ständig ihre Größe und damit ihre Oberfläche, sodass dieser Oberflächenfilm Mechanismen aufweisen muss, die eine reversible Kompression und Expansion erlauben. Biophysikalisch stellt sich die Frage, wie sich einfache Lipid-Peptid-Monoschichten unter Kompression verhalten und welche Materialeigenschaften sie besitzen müssen, damit sie bei der Expansion (Einatmen) die Oberfläche wieder vollständig belegen können.

Der Vortrag wird zeigen, wie wir mittels videoverstärkter Fluoreszenz und durch Filmwaage-Messungen das Kompressionsverhalten des alveolaren Surfactants und von einfacheren Modellsystemen untersuchen können. Die Rasterkraftmikroskopie (SFM) an Filmen, die auf Festkörperoberflächen übertragen wurden, erlaubt eine Aussage über die topologischen Veränderungen. Die Funktionalität des Oberflächenfilms wird durch die Lipid- und Proteinkomponenten bestimmt. Mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) konnten wir eine chemische Analyse der Domänenstrukturen mit einer Ortsauflösung von ca. 100 nm erstellen. SFM-Messungen an einer ca. 1mm großen Luftblase konnten die Relevanz der Ergebnisse auf gekrümmten Oberflächen bestätigen.

Die Ergebnisse führen zu einem biophysikalischen Modell, das die proteininduzierte reversible Bildung lokaler Doppelschichtbereiche als Basis für den Atemprozess vorschlägt. Eine laterale Phasentrennung garantiert in diesem Modell die Anpassung der Oberflächenspannung an die Kompression bzw. Expansion des alveolaren Surfactants während des Atemvorganges, wodurch der Oberflächenfilm sehr effektiv zur Minimierung der aufzuwendenden Arbeit beiträgt.

Literaturhinweise unter:

[www.Uni-muenster.de/Chemie/BC](http://www.Uni-muenster.de/Chemie/BC)

## Coupling of DNA to zwitterionic Phospholipid Monolayers

*Sandra Gromelski, , Gerald Brezesinski*

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, D-14476  
Golm/Potsdam, Germany

The use of viruses as a gene delivery system has a decisive disadvantage: antigens on the top of the virus particle cause immune reactions that can lead to destruction of the virus. Therefore, artificial viruses are considered to be very promising drug delivery systems. In order to investigate possibilities to create artificial viruses using self-assembled polyelectrolyte capsules covered by a lipid bilayer, the coupling of charged lipids to (oppositely) charged polyelectrolytes is studied. In a second step, DNA can be attached to the lipid surface. Therefore, the understanding of this coupling process is important. Monolayers (two-dimensional systems) on fluid subphases are simple membrane models. Monolayer experiments have the advantage that the molecular density of the layer can be varied in an easy and well-defined way. Grazing incidence X-ray diffraction was used in combination with Langmuir film balance measurements to study the coupling of DNA with phospholipid monolayers. The adsorption of calf thymus DNA (0.1 mM) on a DMPE (1,2-dimyristoyl-phosphatidylethanolamine) monolayer with and without the presence of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{MgCl}_2$  (1 mM) was studied. The monolayer structure on the saline subphase is slightly changed in comparison with the DMPE structure on water. At low surface pressure, an oblique structure is observed. The hydrophobic chains are tilted in a non-symmetry direction. Increasing pressure leads to a transition to a NN (nearest neighbor) tilted rectangular structure and then to a hexagonal packing of upright oriented molecules. Apparently, DNA does not couple to the zwitterionic DMPE monolayer in the absence of divalent ions. There is no change in the pressure/area isotherm nor in the lipid structure as compared with that on the pure subphase. Changes in the isotherm show that the presence of divalent cations leads to an interaction between DNA and DMPE. An additional Bragg peak is observed at small  $Q_{xy}$  values indicating an ordered adsorption of DNA. The influence of lipid packing density on the observed order of adsorbed DNA will be discussed together with an adsorption model.

**Modern pharmaceutical relevant non-viral gene transfection systems**

*Carsten Ehrhardt*<sup>1</sup>, *Carsten Kneuer*<sup>2</sup>, *Ravi Kumar Majeti*<sup>1</sup>,  
*Heike Bakowsky*<sup>1</sup>, *Carsten Olbrich*<sup>1</sup>, *Dick Hoekstra*<sup>4</sup>,  
*Claus-Michael Lehr*<sup>1</sup>, *Udo Bakowsky*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Saarland University, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Geb. 8.1, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>2</sup> Department of Pharmacology, Pharmacy and Toxicology, An den Tierkliniken 15, 04103 Leipzig, Germany

<sup>3</sup> Philipps University Marburg, Pharmaceutical Technology and Biopharmaceutics, Ketzerbach 63, 35037 Marburg, Germany

<sup>4</sup> Department of Membrane Cell Biology, University of Groningen, 9700 AV Groningen, The Netherlands

Delivery of genes into mammalian cells, the purpose of which ranges from applications in cell biology in vitro to the development of gene therapy in vivo, can be accomplished by various techniques. Viral vectors usually display the highest efficiency of transfection. However, particularly in vivo, this application suffers from various disadvantages, such as a possible immune response and virus-associated toxicity, including potential insertional mutagenesis. In recent years, a number of non-viral transfection agents, such as cationic polymers or amphiphiles and spheric nanoparticles, were delivered to use for gene delivery. Their use as transfection agents is usually accompanied with a diminished immunologic reaction, if at all occurring, while their handling is relatively easy. The complexation of DNA is based on charge interactions between cationic aminogroups of the transfection agents and the negatively charged phosphate groups of the DNA backbone. The balance of these charges influences the stability, the size of the complexes and the molecular structure of the DNA within the complexes. The size and the shape of the complexes are critical factors for internalisation into living cells. This structure function relationship was investigated by using the atomic force microscopy and the confocal laser scanning microscopy on various pharmaceutical relevant gene transfection systems based on cationic polymers (PEI, PLL), cationic lipids (Saint2), lipid solid nanoparticles (SLN), PLGA nanoparticles and silica nanoparticles.

## **Self Assembly of Polyelectrolyte Capsules on Patterned Surfaces**

*Marc Nolte, , Andreas Fery*

Max-Planck-Institut für Kolloid und Grenzflächenforschung,  
14424 Potsdam, Germany

It has been shown that many materials ranging from polymer solutions up to whole living cells can be encapsulated in polyelectrolyte multilayers. Thus these systems are promising for applications as micron sized sensors, or even as micron sized chemical reactors. A key step towards integrating polyelectrolyte capsules in chips or producing arrays of capsules that can be addressed individually is to control their immobilization on flat surfaces. In previous work, we have found that the capsules adhere strongly onto surfaces of opposite surface charge, while adhesion is blocked on surfaces of the same charge (Elsner et al., 2003). We use this property to direct the adhesion of the capsules on flat surfaces: In a first step, the surface charge of the substrate is patterned by microcontact printing, creating regions of positive and negative surface charge. Subsequently the capsules are incubated with the surface and spontaneously adhere to the desired regions. Thus even individual capsules can be immobilized and are thus addressable (Nolte and Fery, 2003).

Elsner, N., Dubreuil, F. and Fery, A. (2003) submitted.

Nolte, M. and Fery, A. (2003) IEEE Transactions on Nanobioscience, in press.

**Temperaturabhängige Untersuchung der Aufnahme von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> auf mineralischen Oberflächen**

*Thorsten Keil, Sabine Seisel, Reinhard Zellner*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Universität Duisburg-Essen, Campus Essen, Universitätsstr. 5,  
D-45141 Essen

Heterogene Reaktionen atmosphärischer Spurengase wie NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> mit mineralischen Aerosolen können sowohl die Spurengasverteilung in der Atmosphäre als auch die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Partikel signifikant verändern.

Im Rahmen dieser Arbeit ist die Kinetik der Aufnahme von NO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> auf Sahara-Staub und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Modellsubstanz für mineralisches Aerosol in einer Knudsenzelle untersucht worden.

Für die betrachteten Reaktionen sind Aufnahmekoeffizienten im Bereich von  $10^{-2} < \gamma < 10^{-1}$  ermittelt worden, wobei SO<sub>2</sub> auf Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> die höchste und NO<sub>2</sub> auf Mineralstaub die niedrigste Aufnahme zeigt. Die Reaktionen weisen im Temperaturintervall von 300 bis 600 K eine negative Temperaturabhängigkeit auf, aus der Desorptionsgeschwindigkeitskonstanten ermittelt werden können. Als gasförmiges Reaktionsprodukt wurde H<sub>2</sub>O beobachtet. Die Oberflächen wurden nach Reaktion ionenchromatographisch analysiert, wobei SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> bzw. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gefunden wurde.

Neben der Ermittlung der temperaturabhängigen kinetischen Daten für die betrachteten Reaktionen können durch die Produktanalyse zusätzlich Rückschlüsse auf die vorliegenden Reaktionsmechanismen gezogen werden.

## **NO<sub>3</sub>-Bildung in der Reaktion von organischen Peroxyradikalen mit NO<sub>2</sub>**

*Stefan Jagiella, , Friedhelm Zabel*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart,  
email: f.zabel@ipc.uni-stuttgart.de

Peroxyradikale reagieren in Luftmassen mit hohen oder mittleren NO/NO<sub>2</sub>-Konzentrationen hauptsächlich mit NO, indem sie NO<sub>2</sub> und Alkoxyradikale bilden, oder mit NO<sub>2</sub> unter Bildung eines thermisch mehr oder weniger stabilen Peroxynitrat. Orlando und Tyndall haben bei der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit Gyloxyperoxy-Radikalen N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> als ein Hauptprodukt nachgewiesen und dessen Bildung auf die Reaktion von NO<sub>2</sub> mit NO<sub>3</sub> aus (2) zurückgeführt (*Int. J. Chem. Kinet.* **2001**, 33, 149).



Wir haben bei der Erzeugung von zwei weiteren Peroxyradikalen in Gegenwart von NO<sub>2</sub> die Bildung von N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beobachtet, zum einem bei dem Acylperoxyradikal Methylglyoxyl (R = CH<sub>3</sub>C(O)CO) und zum anderen bei dem aromatischen Phenylperoxy (R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Dies gibt Anlaß zu der Annahme, daß Reaktion (2) auch bei anderen organischen Peroxyradikalen eine Rolle spielen könnte, insbesondere bei Spezies RO<sub>2</sub>, von denen sich bisher noch kein Peroxynitrat nachweisen ließ, wie z. B. Formylperoxy (R = HC(O)). Die Untersuchungen werden in einem temperierbaren 210 l-Photoreaktor aus Quarz in einem Stickstoff/Sauerstoff-Gemisch ( $p_{\text{tot}} = 1000$  mbar) durchgeführt. Die Radikale werden über die Reaktion der entsprechenden Aldehyde mit photolytisch erzeugten Br-Atomen oder durch Photolyse der Iodide RI gebildet. Der Nachweis der Produkte erfolgt über FT-IR-Spektroskopie ( $l = 30$  m).

Diese Arbeit hat das Ziel, die Existenz von Reaktion (2) für R = CH<sub>3</sub>C(O)CO und R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> weiter abzusichern und für andere R (R = HCO, CF<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)CO) zu überprüfen, sowie, im Fall der N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bildung, die Ausbeute zu quantifizieren.

## Degradation of Selected Oxygenated Organic Compounds in the Aqueous Phase

*S. Gligorovski, , H. Herrmann*

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15,  
04318 Leipzig, saso@tropos.de, herrmann@tropos.de

The OH radical is the most important oxidising agent in tropospheric chemistry both in the gas and in the aqueous phase. Aqueous phase OH reactions may significantly contribute to the atmospheric degradation of polar volatile organic compounds. The interest in the investigations of OH atmospheric aqueous phase reactions is increasing due to the changes from traditional solvents to oxygenated compounds and the use of oxygenated organics as fuel additives. Due to their volatility, in many processes oxygenated organic compounds are emitted either directly or indirectly into the atmosphere which is resulting in the formation of tropospheric ozone and, possibly, other secondary pollutants. The oxygenated organics can potentially form low vapour pressure secondary species that can be either taken up by cloud droplets, other aqueous particles or form secondary aerosols. Using a laser flash photolysis technique and applying a competition kinetic method temperature-dependent measurements of the rate constants for the reactions of OH with organic carbonyl compounds such as methyl ethyl ketone, acetylacetone, isobutyraldehyde, ethyl formate and diacetyl were performed in aqueous solution. Besides this for the first time the ionic strength dependent measurements of OH reactions with oxygenates were performed. Tropospheric multiphase degradation pathways for the compounds mentioned are discussed. The aim of the kinetic investigations performed here is the application of the results in atmospheric multiphase models such as our multiphase line of CAPRAM mechanisms.



## **Adsorptions- /Desorptions-Kinetik von Aceton auf Eisoberflächen bei Temperaturen um 200 K. Experiment und numerische Simulation.**

*Peter Behr, Ulrich Scharfenort, Atanas Terziyski, Reinhard Zellner*

Universität Essen, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, D-45117 Essen, Germany,  
behr@phchem.uni-essen.de

Die Kinetik der Adsorption und Desorption von Aceton an Eisoberflächen bei Temperaturen um 200 K sowie die Diffusion in die kondensierte Phase wurde unter Verwendung eines wandbeschichteten Strömungsreaktors mit massenspektroskopischer Detektion untersucht. Die Eisoberfläche wurde durch Kondensation von Wasserdampf erzeugt, der über eine gleichförmig koaxial bewegte und beheizte Sonde zugeführt wurde.

Zur Beschreibung der Kinetik von Adsorptions- und Desorptionsprozesse in einem wandbeschichteten Strömungsreaktor wurde ein numerisches Simulationsprogramm für Langmuir-Adsorption entwickelt. Im Temperaturintervall von 208 - 223 K kann die Adsorption von Aceton auf Eis durch einen Aufnahmekoeffizient von  $\gamma \sim 0.006$ , die temperaturabhängige Desorption durch eine Aktivierungsenergie von  $E_a = 46 \text{ kJ mol}^{-1}$  mit einem Frequenzfaktor von  $A = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  beschrieben werden.

Bei Temperaturen zwischen 190 - 203 K findet eine zusätzliche Entfernung von Molekülen aus der Gasphase statt, die nicht mehr durch das Langmuir-Adsorptions-/Desorptionsverhalten beschrieben wird. Unsere Beobachtungen sind in Übereinstimmung mit der Modellannahme, dass bei Temperaturen  $\geq 203 \text{ K}$  die Dynamik der Eisoberfläche soweit vermindert ist, dass die Diffusionsrate über die dynamische Phasengrenzschicht ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) die Desorptionsrate übersteigt und eine zusätzliche reversible Aufnahme in die kondensierte Phase erfolgt. Die Anpassung an die Meßwerte ergab bei 198 K einen Diffusionskoeffizienten für Aceton in Eis von  $\sim 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

**Untersuchungen zum Stoßenergie transfer von hoch schwingungsangeregtem trans-Stilben**

*M. Hollerbach, H. Frerichs, T. Lenzer, K. Luther*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen,  
Tammannstr. 6, D-37077 Göttingen

Durch die Entwicklung neuer Meßverfahren ist es möglich geworden, zentrale Größen der Energieübertragung in Stößen bei den typischerweise sehr hohen Zustandsdichten größerer Moleküle sehr exakt zu bestimmen. Darüberhinaus konnten zuvor nicht zugängliche Parameter wie höhere Momente des Energietransfers und Verteilungen der Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt werden[1,2]. Die wachsende Basis untersuchter Systeme erlaubt es zunehmend, systematische Tendenzen bei wichtigen Energietransferparametern zu identifizieren.

In diesem Beitrag wurde der Energietransfer von trans-Stilben in der Gasphase untersucht. Hierzu wurde die bei uns entwickelte KCSI-Methode (kinetically controlled selective ionization) eingesetzt. Alle Messungen können mit einer kürzlich von uns vorgeschlagenen und mittlerweile auch theoretisch durch statistische Modelle[3] untermauerten dreiparametrischen Form der Energietransferwahrscheinlichkeit  $P(E', E)$  beschrieben werden. Vergleiche mit unseren früheren Messungen am Toluol[1] und Azulen[2] zeigen, daß das größere trans-Stilben-Molekül bei leichten Stoßpartnern seine Energie erwartungsgemäß wesentlich effizienter überträgt. Im Falle schwerer Stoßpartner ist der Unterschied jedoch überraschenderweise weniger ausgeprägt. Mögliche Ursachen werden diskutiert.

[1] T. Lenzer, K. Luther, K. Reihls und A.C. Symonds, J. Chem. Phys. 112, 4090 (2000)

[2] U. Hold, T. Lenzer, K. Luther und A.C. Symonds, J. Chem. Phys. 119, 11192 (2003)

[3] D. Nilsson, S. Nordholm, T. Lenzer und K. Luther, Phys. Chem. Chem. Phys., zur Veröffentl. eingereicht

## **Phasenbildungskinetik von flüssigem Methanol aus der homogenen Gasphase: Eine molekulardynamische Studie**

*B. Fischer, , T. Kraska*

Universität Köln, Institut für physikalische Chemie,  
Luxemburger Str. 116, 50939 Köln

Methanol ist in verschiedener Hinsicht eine interessante Substanz. Es ist ein gebräuchliches Lösungsmittel, Ausgangspunkt verschiedener, industriell wichtiger Synthesen, und wird zudem als Brennstoff und Brennstoffzusatz verwendet. Es ist außerdem ein gut untersuchtes Modellmolekül, da es zum einen der Alkohol mit der kleinsten hydrophoben Gruppe ist und zum anderen eine OH-Gruppe besitzt, welche Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.

Die Phasenbildungskinetik von verschiedenen Substanzen wurde in den letzten Jahren verstärkt experimentell untersucht. Grund hierfür sind Fortschritte in der experimentellen Technik, beschrieben im Übersichtsartikel [1]. Ein Beitrag zum Verständnis dieser Vorgänge auf molekularer Ebene kann mittels molekularer Simulation erreicht werden.

Es werden Ergebnisse aus molekulardynamisch simulierten Phasenübergängen vorgestellt. Die Phasenübergänge werden mittels eines Temperatursprunges induziert. Dabei wird der Einfluss verschiedener molekularer Modelle [2, 3] auf Clusterbildung und Wachstum bei verschiedenen Start- und Zieltemperaturen im Bezug auf den Temperatursprung untersucht. Ebenso ist es möglich, Daten über Struktur und Energetik der einzelnen Cluster der neu gebildeten Phase zu gewinnen.

Bei allen Simulationsläufen wird die Temperatur einer kubischen Box mit zyklischen Randbedingungen mit Hilfe eines Trägergases kontrolliert, das Verhältnis Trägergas zu keimender Substanz beträgt jeweils 2:1. Alle Temperaturen werden so gewählt, das die Temperatursprünge von der homogenen Gasphase des Modellmethanols in das metastabile Zweiphasengebiet erfolgen.

[1] Oxtoby, J. Phys.: Cond. Mat., 4, 7627 (1992).

[2] van Leeuwen, Smit, J. Phys. Chem., 99, 1831 (1995).

[3] Cornell et al., J. Am. Chem. Soc., 117, 5170 (1995).

**Quantenchemische und dynamische Analyse der  
 $\text{OH} + \text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{HOSO}_2$  Rekombinationsreaktion.**

Holger Somnitz

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Universität Duisburg-Essen, D-45117 Essen

Die Rekombination von  $\text{OH} + \text{SO}_2$  ist der entscheidende erste Teilschritt der atmosphärischen Konversion von S(IV) zu S(VI) und somit der potentiellen Bildung von saurem Regen. Auch im Zusammenhang mit Verbrennungsprozessen wird diese Reaktion diskutiert, da die Verbrennung schwefelhaltigem Kerosins innerhalb von Flugzeugtriebwerken im direkten Zusammenhang mit der Bildung von Abgasfahnen und nachfolgenden Umweltschäden stehen könnte. Dies bietet Anlaß, die  $\text{OH} + \text{SO}_2$  Rekombination mit den aktuellen Methoden und Möglichkeiten der Theorie zu untersuchen.

Zu diesem Zweck wurden quantenchemische Rechnungen für alle beteiligten Spezies, sowie den Reaktionspfad der minimalen Energie im besonderen, durchgeführt. Die stationären Punkte wurden mit DFT- (B3LYP/aug-cc-pVTZ+1) und klassischen *ab initio* - Methoden (QCISD/6-311G(d,p)) ermittelt, wobei die relativen Energien zumindest mit Hilfe der G3X-Methodik ermittelt wurden. Daraus ergab sich u.a. für die Standardbildungsenthalpie des  $\text{HOSO}_2$ -Radikals ein Wert von  $\Delta_f H(298\text{K}) = -368.1$  kJ/mol und eine minimale Energiebarriere von  $\approx 0.4$  kJ/mol für den Rekombinationsprobes bei  $T = 0$  K.

Durch Anwendung statistischer Reaktionstheorien (RRKM-Theorie mit nachfolgender Lösung der Master-Gleichung) konnten mikroskopische und thermische Geschwindigkeitskonstanten  $k_{diss}(p, T)$  für die Rückdissoziation des  $\text{HOSO}_2$ -Radikals bei beliebigen Temperaturen und Drücken berechnet werden. Zusammen mit der ebenfalls theoretisch berechneten Gleichgewichtskonstanten  $K_{eq}(T)$  ermöglicht dies die Darstellung von vollständigen Fall-off Kurven für die zu untersuchende Rekombinationsreaktion. Es können somit erstmals Geschwindigkeitskonstanten für die  $\text{OH} + \text{SO}_2$  Rekombination gezeigt werden, die quasi-kontinuierlich den gesamten Druckbereich für Temperaturen zwischen 150K und 1500 K umfassen. Desweiteren lassen sich aus den „numerisch exakten“ Daten die Temperaturabhängigkeiten für beliebige Gesamtdrücke ableiten, was exemplarisch für  $k_0$ ,  $k_\infty$ ,  $k_{1bar}$ ,  $k_{300mbar}$  gezeigt wird. Die neuen Ergebnisse scheinen die Diskrepanzen über die Geschwindigkeitskonstanten im Hochdruckgrenzbereich sowie deren  $T$ -Abhängigkeit zu lösen oder zumindest zu erklären.

## **The thermal unimolecular decomposition of HCO**

*N Krasteva, H Hippler, F Striebel*

Universität Karlsruhe, Lehrstuhl f. Molekulare Physikalische  
Chemie, Fritz-Haber-Weg 4, 76131 Karlsruhe

The formyl radical(HCO) is an important intermediate in hydrocarbon combustion and its fate under combustion conditions is determined by the competition between the unimolecular decomposition and bimolecular reactions with H, OH and O<sub>2</sub>. The unimolecular decomposition, which yields H and CO, has also attracted researcher's interest due to its non-statistical behavior (sometimes also called non-RRKM-behavior). Due to the low density of states of HCO at energies near the threshold energy ( $\rho(E_0)$ ; 1 / cm<sup>-1</sup>) and a weak coupling between the vibrational modes of the HCO the specific rate constants (k(E)) show marked fluctuations (see e.g. H.-M. Keller et. al, J Chem. Phys. 105 (1996), 4983). While k(E) has been investigated both experimentally and theoretically, the influence of the fluctuations of k(E) on the thermal rate constants (k(T,p)) has so far not been investigated in detail. This fact motivated us to investigate the title reaction under high pressure conditions. We did experiments at temperatures between 590 K and 800 K and pressures ranging from 1 to 150 bar helium. Formyl radicals have been generated by laser photolysis of acetaldehyd and we detected HCO using laser induced fluorescence. An analysis of the pressure dependence of the rate constants show that standard treatments like a RRKM-model or a master equation formalism are not able to describe the experimentally observed pressure dependence adequately. The experimentally observed pressure dependence is, however, consistent with the result of a Lindemann-Hinshelwood-type calculation based on the resonance widths calculated by Keller et al (see above). These calculations show that the falloff curves are much broader than expected: at pressures as low as a few mbar the rate constant is no more in the low pressure regime while at 150 bars it is still more than one order of magnitude smaller than the predicted high pressure limiting rate constant.

**Electron self-exchange in MARY spectroscopy:  
understanding self-exchange rate determination  
with theoretical simulations**

*S. Landgraf*<sup>1</sup>, *M. Justinek*<sup>1</sup>, *G. Grampp*<sup>1</sup>, *P.J. Hore*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Graz  
University of Technology, Technikerstrasse 4/I, A-8010 Graz

<sup>2</sup> Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford  
University, South Parks Road, OX1 3QZ, UK

We have shown recently that MARY (MAGnetic field effect on Reaction Yield) spectroscopy is a promising tool for the investigation of electron self-exchange kinetics [1-2]. Weller et al. [3] suggested a semiclassical method in the limit of slow exchange constant from the initial line-broadening at low concentrations of the neutral molecule observed in the experiment. But during that times it was not possible to find a system with comparable results from independent investigations, like EPR line-broadening. Our first experiments show an acceptable agree between MARY and EPR results. Even better theoretical description that allows the analysis over the whole concentration range agreed quite well. But a problem occurred when the fluorophore pyrene was changed to pyrene-d10. The initial slope method of Weller gives  $2 \cdot 10^9$  and  $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( $k_{obs}$ , 1,4-dicyanobenzene as quencher, THF as solvent), respectively. But the two fluorophores show no differences neither in redox potential nor in absorption or emission spectra. The only possible solution is that this method can not be applied for precise rate constants in MARY spectroscopy. For a more in-depth analysis we have developed a theoretical model that allows the simulation of exchange-affected MARY spectra (Density Matrix Model and the Model of Separate Spin Correlation Tensors) [4]. The latter method solves the problem and gives  $4.2 \cdot 10^9$  and  $3.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for the two rate constants mentioned above. We conclude that only the theoretical analysis result in reasonable values for MARY determined self-exchange rate constants.

[1] G. Grampp, M. Justinek, S. Landgraf, *Mol. Phys.* 100 (8), 1063 (2002)

[2] M. Justinek, G. Grampp, S. Landgraf, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 5550 (2002)

[3] H. Staerk, R. Treichel, A. Weller, *Chem. Phys. Lett.*, 96, 28 (1983)

[4] M. Justinek, G. Grampp, S. Landgraf, P.J. Hore, N.N. Luzken, submitted.

## DFT Investigation of Binary Nanostructures

Sibylle Gemming<sup>1,2</sup>, Michael Schreiber<sup>2</sup>, Gotthard Seifert<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Technische Universität, D-01062 Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physik, Technische Universität, D-09107  
Chemnitz

Density-functional band-structure calculations were carried out for two-shell metallic nanowires from Au and from AgAu and PdAu alloys. All structures are local minima of the formation energy and more stable than the planar Au(111) surface. The stability of the most favourable structure increases in the order PdAu<sub>8</sub> < Au<sub>9</sub> < AgAu<sub>8</sub>. This trend coincides with the tensile stress acting on the central monatomic chain. An analysis of the electronic structure shows that the binding between the two shells is not strongly directional. Yet, the interatomic interaction along the central chain is weakened compared to the interaction in the monatomic wire, thus the tensile stress along this direction is alleviated. In Au<sub>9</sub> and AgAu<sub>8</sub> the central conductance channel is depopulated, in PdAu<sub>8</sub> not. These findings rationalise the lower conductivity of PdAu nanocontacts compared with AgAu contacts obtained recently by break junction experiments. [1] [www.abinit.org](http://www.abinit.org)

**Berechnungen von Phasengleichgewichten in  
der industriellen Praxis mit  
Dichtefunktionalmethoden und COSMO-RS**

*Robert Franke, , Jürgen Friedrich*

Infracor GmbH, Degussa Gruppe, Paul-Baumann-Straße 1,  
45772 Marl

Ein wichtiger Schritt in der verfahrenstechnischen Prozeßsynthese stellt die Simulation verschiedener Varianten zur Stofftrennung dar. Besonders in der Spezialchemie verfügt man in der Regel nicht über ausreichendes experimentelles Datenmaterial und kann auch in vielen Fällen nicht auf synthetische Daten aus Gruppenbeitragsmethoden wie UNIFAC zurückgreifen.

Die COSMO-RS Methode stellt eine Alternative zur aufwendigen experimentellen Bestimmung der notwendigen mischphasenthermodynamischen Größen dar. Diese Methode ist nahezu universell einsetzbar, da sie neben einigen wenigen, empirisch bestimmten und bekannten Parametern, auf Größen zurückgreift, die aus Dichtefunktionalrechnungen für Einzelmoleküle gewonnen werden.

Anhand von Fallbeispielen aus der industriellen Praxis werden Möglichkeiten und Grenzen der COSMO-RS Methode diskutiert.



## Correlation Corrected Band Structures of Biopolymers

*Janos Ladik*

Egerlandstr.3. 91058 Erlangen

Ab initio correlation corrected energy band structures have been calculated for the four nucleotide base stacks and for 19 homopolypeptides. In the case of the base stacks (in their DNA B conformation) the band gaps obtained are in a rather good agreement with experiment (estimated on the basis of intermediate exciton theory) in the HF+MP2 case applying a double zeta basis set+a set of p functions centered on a dummy molecule situated in the middle of the stacking distance. In the HF case the positions of the upper edges of the valence bands are also in quite good agreement with the experimental ionization potentials if one applies Koopman's theorem. The 19 homopolypeptides were taken in their beta pleated sheet conformation and consist of those of the essential amino acids with the exception of Poly-Tryp. In the HF and HF+MP2 cases the gaps obtained are too large while the LDA and BLYP DFT-s provide too small gaps. Finally the B3LYP gaps agree quite well with those estimated on the basis of exciton theory (PolyGly and PolyAla) as well obtained from the experimental exciton spectra of PolyGlut and PolyLeu. There are no experimental ionization potentials for the homopolypeptides available. On the other hand the HF valence band upper edges are in reasonable agreement with the experimental ionization potentials of the single amino acids (8-11eV) and of those of peptide bonds in simpler compounds.

## Quanten/Semiklassische Dynamik: Ein Mastergleichungsansatz

Günter Käß

MPI für Biophysikalische Chemie, Am Fassberg 11, D-37077  
Göttingen

Die theoretische chemische Dynamik von Prozessen in kondensierter Phase erlebt in jüngerer Zeit ein wachsendes Interesse an Hybrid-Methoden, welche die Behandlung von Quanteneffekten in einem relevanten Subsystem erlauben, während die weniger wichtigen Freiheitsgrade der Umgebung (des Wärmebades) mithilfe der klassischen Mechanik beschrieben werden.

Die einfachste Hybrid-Methode wird durch den sog. mean field Ehrenfest Ansatz repräsentiert. Diese versagt jedoch selbst dann, wenn die System-Bad-Kopplung prinzipiell einer störungstheoretischen Behandlung zugänglich ist [1], d.h. die klassische Korrelation reicht nicht aus, um den dissipativen Effekt der Umgebung richtig wiederzugeben.

Im vorliegenden Beitrag wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, den klassischen Grenzfall für die Umgebungsfreiheitsgrade zu umgehen, und den Effekt Gaußscher Fluktuationen um den klassischen Pfad störungstheoretisch zu berücksichtigen. Der Ansatz beruht auf der Verwendung eines zeitabhängigen Gauss-Hermite Basissatzes [2] für die nun semiklassisch behandelten Umgebungsfreiheitsgrade. Die Verwendung der Nakajima-Zwanzig Projektionsoperator-Methode in Kombination mit einer Besetzungszahldarstellung des Gauss-Hermite Basissatzes [3] liefert eine quantenmechanisch/semiklassische Mastergleichung für den reduzierten Dichteoperator des relevanten Subsystems, deren Eigenschaften am Beispiel der Schwingungsenergielaxation illustriert werden.

[1] G. Käß, Phys. Rev. E 66 (2002) 046117.

[2] G.D. Billing, PCCP 4 (2002) 2865.

[3] G. Käß, G.D. Billing, submitted to Chem. Phys.

## Zustandsabhängige Dynamik von $S_N2$ -Reaktionen: Eine vierdimensionale quantendynamische Untersuchung

Carsten Hennig, , Stefan Schmatz

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität  
Göttingen, D-37077 Göttingen

Der  $S_N2$ -Mechanismus ist von grundlegender Bedeutung in der Chemie. In diesem Vortrag werden Ergebnisse von zeitunabhängigen quantenmechanischen Streurechnungen an der symmetrischen  $S_N2$ -Reaktion  $Cl^- + CH_3Cl' \rightarrow ClCH_3 + Cl'^-$  vorgestellt. Die Rechnungen sind exakt in  $C_{3v}$ -Symmetrie; explizit berücksichtigt wurden die beiden C-Cl-Streckschwingungen, die Inversionsschwingung der Methylgruppe sowie die hochfrequente C-H-Streckschwingung.

Die Reaktion ist durch die Ausbildung eines Komplexes sowohl auf der Reaktanten- als auch auf der Produktseite charakterisiert; in Filterdiagonalisierungsrechnungen wurden zahlreiche langlebige Resonanzzustände identifiziert. Diese können im Spektrum der Reaktionswahrscheinlichkeiten als Funktion der Energie,  $P(E)$ , wiedergefunden werden. Eine Mittelung von  $P(E)$  erlaubt Aussagen über die Modenabhängigkeit der Reaktion. Von besonderem Interesse ist dabei die Frage, bis zu welchem Grad die Inversionsschwingung als „Beobachter“-Mode behandelt werden kann, wie es in bisherigen Arbeiten gefolgert wurde. Auch die Funktion der C-H-Streckschwingung verdient besondere Aufmerksamkeit, da es zahlreiche langlebige Resonanzen mit einer Anregung in dieser Mode gibt.

Das Problem wird in hypersphärischen Koordinaten unter Berücksichtigung der Symmetrie formuliert. Verwendet wird die Methode der  $R$ -Matrix-Propagation mit der potentialoptimierten Diskreten-Variablen-Darstellung zur Diagonalisierung des Hamilton-Operators in den einzelnen Sektoren.

**On the control of  $Cl^+$  versus  $D^+$  formation in the fragmentation of  $DCl^+$  ions - a numerical wave packet study**

*Karl-Michael Weitzel*<sup>1</sup>, , *Mikhail V. Korolkov*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut f. Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Str., D-35032 Marburg, Germany

<sup>2</sup> B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Scarina ave. 70, 220602 Minsk, Republic of Belarus

The dissociation and predissociation of hydrogen chloride ions ( $HCl^+$  or  $DCl^+$ ) have been investigated extensively in recent years. From that work we know that dissociation of ions in the electronic ground state,  $^2\Pi_i$  ( $i = 1/2, 3/2$ ) leads to the formation of  $Cl^+$ , while predissociation from the first excited electronic state A  $^2\Sigma^+$  via the repulsive states,  $^4\Sigma^-$   $^2\Sigma^-$   $^4\Pi$ , leads to the formation of  $H^+$  ( $D^+$ ) ions. Under certain conditions the formation of  $H^+$  ( $D^+$ ) and  $Cl^+$  directly compete, which can be easily distinguished in a mass spectrometer.

In the current work we present results of numerical wave packet calculations aimed at controlling the yield of competing product channels in the fragmentation of  $DCl^+$ . Here we have investigated the effect of the following parameters: i. laser frequency, ii. laser intensity, iii. Laser pulse duration and iv. chirp. This investigation clearly shows that the control of product yield  $Cl^+$  vs.  $D^+$  should be feasible by choice of the appropriate laser field parameters.

## Protonendynamik in unterschiedlichen molekularen Umgebungen

*David Luckhaus*

Universität Göttingen, Institut für Physikalische Chemie,  
Tammannstr. 6, 37077 Göttingen

Im Grenzfall hinlänglich hoher Anregungen werden selbst "quasi-starre" Schwingungen zu Bewegungen großer Amplitude und führen schließlich zu chemischen Reaktionen. Derartige Prozesse reichen von Konformationsänderungen bis zur Umlagerung chemischer Bindungen selbst im Fall gebundener Zustände. In der Folge ergeben sich charakteristische Effekte im experimentell beobachtbaren Schwingungsspektrum. Dieser Beitrag diskutiert einen allgemeinen Ansatz für ihre theoretische Beschreibung speziell unter dem Gesichtspunkt der Schwingungsadiabasis. Insbesondere wird eine Erweiterung der "Verallgemeinerten Diskreten Variablen Darstellung" (Generalized Z-Matrix DVR [1,2]) vorgestellt, um die Quantendynamik von Bindungsumlagerungen zu beschreiben (Multiarrangement Quantum Dynamics [3]). Mit diesem Ansatz gelingt die vollständige Beschreibung der Protonendynamik von HONO in 6D bis hinauf zu "chemisch relevanten" Anregungsenergien. Die einsetzenden Reaktionen (cis-trans Isomerisierung, (1,3)-H-Übertragung) haben spektroskopische Konsequenzen, die sich mit dem Experiment vergleichen lassen. Die Anwendung des Ansatzes auf größere Systeme wird anhand des Protonentransfers in Carbonsäuredimeren diskutiert.

- [1] D. Luckhaus, J. Chem. Phys. **113** (2000) 1329.
- [2] D. Luckhaus, J. Chem. Phys. **118** (2003) 8797.
- [3] D. Luckhaus, Chem. Phys. submitted (2003).

## Theorie der Stereomutationsdynamik und der Paritätsverletzung in Molekülen mit helicaler Chiralität

*Martin Willeke, M. Gottselig, M. Quack, J. Stohner*

Physikalische Chemie, ETH Zürich, CH-8093 Zürich

Die molekulare Paritätsverletzung führt zu einem kleinen Energieunterschied in der Größenordnung von etwa  $10^{-10}$  J mol<sup>-1</sup> zwischen Enantiomeren chiraler Moleküle und ist von grundlegendem Interesse für das Verständnis der Chiralität [1]. Nach unserer theoretischen Entdeckung [2,3], daß die Effekte um 1 bis 2 Größenordnungen größer sind als vorher vermutet und deswegen schon in naher Zukunft experimentell bestimmt werden könnten, hat diese Fragestellung erheblich an Aktualität gewonnen. Wir haben in den letzten Jahren theoretische und experimentelle Untersuchungen an chiralen Molekülen des Typus XYZX' oder XYYX' durchgeführt (Y und Z z. B. O oder S; X bzw. X' z. B. H- oder D-Atom oder ein Halogenisotop) [1-6]. Beispiele sind H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, HSOH und deren Isotopomere, sowie Cl<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Wir berichten hier über Rechnungen zur modenselektiven Stereomutationsdynamik und zu paritätsverletzenden Potentialen für H<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> [5], das HClOH<sup>+</sup> Kation und H<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> [6]. Abschließend werden wir zeigen, welche der oben genannten Moleküle ideale Kandidaten für eine experimentelle Untersuchung der molekularen Paritätsverletzung sind.

- [1] M. Quack, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (2002), *114*, 4812.  
[2] A. Bakasov, T. K. Ha, M. Quack, *J. Chem. Phys.* (1998), *109*, 7263.  
[3] R. Berger, M. Quack, *J. Chem. Phys.* (2000), *112*, 3148.  
[4] B. Fehrens, D. Luckhaus, M. Quack, *Chem. Phys. Lett.* (1999), *209*, 1; M. Gottselig, D. Luckhaus, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta* (2001), *84*, 1846; R. Berger, M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Angew. Chem. Intl. Ed.* (2001), *40*, 4195; M. Quack, M. Willeke, *Helv. Chim. Acta*, (2003), *86*, 1641.  
[5] M. Gottselig, M. Quack, M. Willeke, *Isr. J. Chem.*, im Druck.  
[6] M. Gottselig, M. Quack, J. Stohner, M. Willeke, in Vorbereitung.

## Calculation of detailed NMR spectra from molecular dynamics simulations

*Thomas Heine*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU  
Dresden, D-01062 Dresden

The simulation of NMR spectra of optimised gas-phase molecules has become an established field of quantum chemistry. However, this type of simulation does not reflect experimental conditions of NMR spectroscopy, where the time a spectrum is recorded takes usually several micro or even milli seconds. As the spectrum is usually taken at finite temperatures (300K) it corresponds rather to an average of various conformations than to one frozen geometry. In addition, solvents may influence the spectrum considerably, as they act both on the geometry of the solvated molecule and directly on the shielding constant.

In this presentation, the influence of these effects on computed chemical shifts is discussed. Trajectories of gas phase and solvated molecules are calculated using density-functional based Born-Oppenheimer molecular dynamics. The NMR chemical shifts for series of snapshots of these trajectories is then computed using DFT-NMR computations. In some cases, for example in solvated zeolite precursors, the NMR chemical shielding can vary by a large number, like 50 ppm for  $^{29}\text{Si}$ . On the first glance, this disagrees with the very sharp signals which are observed in experiment, where the line width is typically a small fraction of a ppm.

Computation of NMR line widths, using the auto correlation function of the chemical shielding, show that the NMR signals are a subject of motional narrowing. However, this straightforward type of line width simulation is computationally very demanding, as it involves very frequent calculation of the shielding constant, typically for snapshots taken all  $\approx 3$  fs for  $^1\text{H}$ , or  $\approx 10$  fs for  $^{13}\text{C}$ , for quite long trajectories (at least some 10 ps). Using small benchmark molecules (small carbon hydrates and TMS), an approximation for the simulation of the line width for larger molecules is proposed. The method is applied for endohedral fullerene  $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$ , for  $\text{C}_{60}$ , and series of zeolite precursors.

**CO-Adsorption an unterschiedlich strukturierten Goldnanopartikeln auf Graphit**

*Patricia Nickut, Stephanie Haubitz, Ulrich Leist, Ansgar Wille, Katharina Al-Shamery*

Universität Oldenburg, Physikalische Chemie, Carl von Ossietzky Strasse 9-11, 26129 Oldenburg

Nanostrukturierte Metallaggregate weisen viele interessante optische, elektronische und chemische Eigenschaften auf und werden vielfältig in der heterogenen Katalyse eingesetzt, wobei in der Regel geträgerte Aggregate eingesetzt werden. Es hat sich gezeigt, dass Goldpartikel hohe katalytische Aktivität aufweisen, während der Volumenkristall jedoch weitgehend chemisch inert ist. Die heutzutage am häufigsten untersuchte Reaktion in Bezug auf die katalytischen Eigenschaften von Goldpartikeln ist die CO-Oxidation bei tiefen Temperaturen. Auf chemisch inerten Trägermaterialien wie Graphit können struktursensitive Reaktionen an reaktiven Metallfilmen sowie die sich mit der Partikelgröße ändernden physikalischen Eigenschaften besonders gut studiert werden. Es sind kaum chemische Wechselwirkungen mit dem Trägermaterial zu erwarten. Aber nicht nur die Partikelgröße insbesondere auch die Partikelform beeinflusst die Eigenschaften solcher Systeme. Besonders in Bezug auf die Reaktivität ist es entscheidend, die Metallpartikel auch in einem kontrollierten Muster auf die Oberfläche aufzubringen und zu stabilisieren. Das Wachstumsverhalten von aufgedampftem Gold auf Graphit wird vorgestellt. J. J. Metois Untersuchungen zum Wachstumsverhalten von Gold auf Graphit ergaben, dass Gold auf einer defektfreien Graphitoberfläche dendritisch aufwachsen kann [1]. Durch Variation der Depositionstemperatur, Depositionszeit wurden unterschiedliche Partikelformen auf dem Träger erzeugt. Mit Hilfe der Adsorption und thermisch induzierter Desorption von CO wurde das Bindungsverhalten der verschiedenen Partikelstrukturen mit Infrarot- und thermischer Desorptionsspektroskopie untersucht. Es wurde eine ungewöhnlich stark chemisorbierte CO-Spezies detektiert, die bisher noch beobachtet werden konnte. Die berechnete Desorptionsenergie von ca. 79-89 kJ/mol und Sinterexperimente lassen die Vermutung zu, dass es sich bei der Desorptionsspezies um ein CO-Adsorbat auf einem niedrig koordinierten Au-Atom handelt, wie z.B. einem Kantenatom am Ende von dendritischen Verästelungen. Zudem zeigte sich, dass kleinere Au-Partikel CO stärker adsorbieren als größere Au-Aggregate.

[1] J. J. Metois, J. C. Heyraud, Y. Takeda, Thin silds Films 51 (1978), 105.



## **Durch Femtosekundenlaser aktivierte Fluoreszenz von Silberoxid Nanopartikeln**

*Thorsten M. Bernhardt, Tobias Gleitsmann, Bert Stegemann,  
Ludger Wöste*

Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin

Dünne Filme aus Silberoxid Nanopartikeln weisen zunächst keine Fluoreszenzeigenschaften auf. Werden die Filme jedoch mit einem fokussierten Ultrakurzpuls-Ti:Saphir Laser im nahen Infrarot bestrahlt, findet eine photochemische Transformation der Filme statt. In der Folge können die derart aktivierten Bereiche auf den dünnen Filmen mit sichtbarem Laserlicht zu Fluoreszenz angeregt werden. Als Ursache der Fluoreszenz wird die lichtinduzierte Bildung atomarer Silbercluster vermutet. Mögliche Mechanismen der Photoaktivierung werden diskutiert und die Eigenschaften der aktivierten Nanopartikel werden im Hinblick auf Anwendungen in der Datenspeicherung untersucht.

**Physikalisch-chemische Prozesse in der  
Grenzflächenregion Silizium-Wasser ausgelöst  
durch Femtosekunden-Laser-Pulse**

*W. Kautek, G. Daminelli, J. Krüger*

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung,  
Laboratorium für Dünnschichttechnologien, Unter den Eichen  
87, D-12205 Berlin

Untersuchungen über die Laser-Wechselwirkung mit elektronischen Leitern in einem Fluidkontakt sind von großem Interesse für In-situ-Diagnosemethoden schneller elektrochemischer Prozesse z.B. an Si [1], Hg und Ag [2,3] und an Al [4,5]. Der Einfluß ultraschneller Laser-Pulse auf Silizium in Luft wurde systematisch experimentell [6,7] und auch theoretisch auf der Basis einer molekulardynamischen Simulation untersucht [8]. Wasserkontakt dagegen führte zu höheren Modifikations-Energiedichteschwellen und niedrigeren Abtrageraten. Es entstanden selbstorganisierte regelmäßige Nanostrukturen der Dimension  $\sim 100$  nm im Gegensatz zu  $\sim 700$  nm ohne Flüssigkeit. Analoge Experimente an Verbindungskeramiken weisen auf einen starken chemischen Einfluß auf diese Nanostrukturen [9]. Die Ergebnisse werden teilweise auf der Basis von nicht-linearen Wechselwirkungen der Femtosekunden-Laser-Pulse mit der Grenzflächenregion Silizium-Wasser diskutiert.

[1] W. Kautek, N. Sorg, J. Krüger, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1245. [2] A.G. Krivenko, J. Krüger, W. Kautek, V.A. Benderskii, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 1489. [3] A.G. Krivenko, W. Kautek, J. Krüger, V.A. Benderskii, *Russian J. Electrochem.* 33 (1997) 394. [4] A. Cortona, W. Kautek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3 (2001) 5283. [5] W. Kautek, G. Daminelli, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 3249. [6] J. Bonse, M. Geuß, S. Baudach, H. Sturm, W. Kautek, *Appl. Phys. A* 69 (1999) S399. [7] J. Bonse, S. Baudach, J. Krüger, W. Kautek, M. Lenzner, *Appl. Phys. A* 74 (2002) 19. [8] H.O. Jeschke, M.E. Garcia, M. Lenzner, J. Bonse, J. Krüger, W. Kautek, *Appl. Surf. Sci.* 197-198 (2002) 839. [9] P. Rudolph, W. Kautek, *Thin Solid Films*, in print.

## **Simulation von XPS-Daten zum 2p Niveaus des Schwefels auf Oberflächen**

Walter Langel

Institut für Chemie und Biochemie, Universität Greifswald,  
17489 Greifswald, Soldmannstraße 23

Die Charakterisierung der chemischen Umgebung von Adsorbaten auf Oberflächen geschieht routinemäßig mit elektronenspektroskopischen Methoden, insbesondere XPS. Bei schwefelhaltigen Adsorbaten wird dazu die Verschiebung der 2p-Orbitale bestimmt. Deshalb ist es von großem Interesse, diese Daten mit Hilfe von Berechnungen der Elektronenstruktur nachzuvollziehen. Dichtefunktionalprogramme verwenden gewöhnlich Pseudopotenziale, die die 2p-Elektronen nicht als Valenz- sondern als Kernelektronen behandeln [1]. Hier werden Car-Parrinello Rechnungen unter Verwendung eines Pseudopotenzials vorgestellt, das diese Orbitale nicht in den Kern einbezieht. Damit können Verschiebungen dieser Energien berechnet werden, die gut mit experimentellen Daten korrelieren. Die Car-Parrinello Methode bietet dabei den Vorteil gegenüber anderen Rechnungen zur Elektronenstruktur, dass das System zunächst durch thermische Relaxation eine stabilen Konfiguration erreichen kann.

Schwefel und schwefelhaltige Adsorbate aus Titandioxid sind von besonderem Interesse sowohl für katalytische als auch biochemische Anwendungen. Kürzlich wurde die Adsorption von elementarem Schwefel auf Rutil von zwei verschiedenen Gruppen untersucht, die unterschiedliche Zuordnungen der beobachteten S 2p Energien angaben [2,3]. Auch die XPS-Daten von Cystein auf Titandioxid, die im Rahmen von Untersuchungen zur Biokompatibilität des Titans von Bedeutung sind, wurden nicht schlüssig zugeordnet [4,5]. An diesen Beispielen wird hier gezeigt, wie das vorgestellte Rechenverfahren die Interpretation dieser Experimente unterstützen kann.

[1]W. Langel, L. Menken, Surf. Sci. 538 (1003) 1

[2]E.L.D. Hebenstreit, W. Hebenstreit, H. Geisler, C.A. Ventrice Jr., P.T. Sprunger, U. Diebold, Surf. Sci. 486 (2001) L467

[3]J.A. Rodriguez, J. Hrbek, J. Dvorak, T. Jirsak, and A. Maiti, Chem. Phys. Lett. 336 (2001) 377

[4]J.M. Gold, M. Schmidt, and S.G. Steinemann, Helv. Phys. Acta 62 (1989) 246

[5]M. Schmidt, S. G. Steinemann, Fresenius J. Anal. Chem. 341 (1991) 412

**Epitaktische Pentacen-Filme: Strukturelle und elektronische Eigenschaften**

*Gregor Witte, Simon Lukas, Sandra Söhnchen, Gunda Beernink, Paul Bagus, Christof Wöll*

Physikalische Chemie I, Ruhr-Universität Bochum

Aufgrund des vielversprechenden Zukunftspotentials wird der Einsatz organischer Halbleiter auf der Basis von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als aktive Schichten für elektronische Bauelemente wie z.B. organische Feldeffekt-Transistoren derzeit intensiv untersucht. Da ihre Leistungsfähigkeit massgeblich durch die Ladungsträgermobilitäten innerhalb der aktiven Schichten sowie die Ladungsträgerinjektion an den Elektroden bestimmt wird, besteht ein grosses Interesse an einem detaillierten Verständnis der molekularen Heteroepitaxie und der elektronischen Kopplung an Metall-Organik Grenzflächen.

Am Beispiel von Pentacen wird die Komplexität des Schichtwachstums dünner, auf verschiedenen Metall- und Isolatoroberflächen abgeschiedener Filme diskutiert, deren mikroskopische Struktur und Morphologie durch Kombination verschiedener oberflächenempfindlicher Analysemethoden (LEED, HAS, AFM, XPS, NEXAFS, TDS) bestimmt werden kann. Darüberhinaus erlauben UPS Untersuchungen an solch hochgeordneten Dünnschichten die Bestimmung molekularer Dipolmomente, die über einen Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen detaillierte Einblicke in die Natur von Grenzflächendipolen ermöglichen.

## **Detektion von Elementarprozessen der Tribokorrosion**

*Achim Walter Hassel, Keng Soong Tan, Andrew Smith, Martin Stratmann*

Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf

Technisch wichtige Materialien wie Aluminium und Edelstahl können nur deshalb erfolgreich eingesetzt werden, weil ein Teil des Metalls mit Luft oder Wasser reagiert und eine Oxidschicht bildet. Diese Passivschicht ist oft nur wenige Atomlagen dick und vermag dennoch das Material effizient vor einem weiteren chemischen Angriff zu schützen. Durch mechanische Einwirkung kann diese Schicht zerstört werden und das Metall ist dann dem chemischen Angriff ausgeliefert. Den gleichzeitigen chemischen und mechanischen Angriff bezeichnet man als Tribokorrosion, welcher in Folge der synergistischen Effekte zu dramatischen Schädigungen führen kann. Sie tritt beispielsweise an Schiffsschrauben, in Pumpen oder Kühlwasserkreisläufen aber auch an Amalgamfüllungen auf. Die Entwicklung verbesserter Materialien setzt ein detailliertes Verständnis der Schädigungsmechanismen und des Materialverhaltens voraus.

Ziel der hier vorgestellten Arbeiten war es, die Experimente dahingehend zu modifizieren, dass einzelne tribologische Ereignisse zu detektieren und damit zu analysieren sind. Hierzu wurde eine Hochgeschwindigkeitsmessdatenerfassung konstruiert. Durch Verwendung von Mikroelektroden gelang es, die Elementarereignisse der partikelinduzierten Strömungskorrosion in Form einzelner Repassivierungstransienten quantitativ zu erfassen. Die sich anschließenden rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen der Elektrodenoberfläche gestatteten dann eine Zuordnung zu den mikro- und nanoskopischen Schädigungen die je nach Form der Partikel, Art des Auftreffens und Strömungsgeschwindigkeit sehr unterschiedlich sind. Die Schädigungsmechanismen werden basierend auf diesen Ergebnissen diskutiert und mit Indenterversuchen verglichen.

## Reactions of Amide Group with Fluorine as Revealed with Surface Analytics

*Tihomir Solomun*<sup>1</sup>, *Eugen Illenberger*<sup>1</sup>, *Arnd Schimanski*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Free University Berlin, Institut of Chemistry, Theoretical and Physical Chemistry, Takustr. 3, D-14197 Berlin.

<sup>2</sup> Innovent Technologieentwicklung, Prüssingstrasse 27b, D-07745 Jena, Germany.

The fluorine atom is a small and compact atom that can replace H or O in a compound without a significant change in the shape. However, since it is also the most electronegative element, the introduction of an F bond can dramatically change the electronic profile of an analogue relative to the non-fluorinated compound. Thus fluorine can be used as a design tool in tuning molecules for particular purposes such as for increasing the surface energy of polymers for applications where permanent bonding, coating or printing is required. We have used XPS and different infrared methods to characterise the chemical nature of the modification of polyamide-6 thin films after exposure to fluorine. Fluorine interacts directly with the amide group as evident from an exceptionally large (+5 eV) binding energy shift of the N1s level, as well as from a shift of the  $\nu(\text{C}=\text{O})$  stretching frequency for about  $80 \text{ cm}^{-1}$  to higher energies. It is concluded that the C-N bond of the amide group is cleaved in the fluorination reaction resulting in the formation of the -COOH and -NF<sub>2</sub> groups. This assessment is corroborated by the appearance of ester oxygen in the XPS spectra and by the <sup>19</sup>F nmr spectra of the volatile products consistent with the terminal NF<sub>2</sub> group.

## **Spectroscopic Studies on Interphases: Conformational Order and Dynamics**

*Gokulakrishnan Srinivasan, , Klaus Müller*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-70569 Stuttgart,  
k.mueller@ipc.uni-stuttgart.de, 0711-6854470

Chemically modified inorganic metal oxides are widely used stationary phase materials in gas and reverse-phase liquid chromatography for well over a decade. The conformational features and dynamics of the tethered n-alkyl chain segments ( $C_nH_{2n+1}$ ,  $n = 9$  to 30) play an important role in determining the efficiency and selectivity of separations. In order to enhance the retention mechanisms for the chromatographic separations, the understanding of the stationary phase behaviour on a molecular level under various conditions is crucial.

The conformational order of the different stationary phase materials is examined by variable temperature FTIR spectroscopy, where several conformation sensitive vibration bands can be analysed. In the present work, the  $CH_2$ ,  $CD_2$  symmetric and anti-symmetric stretching modes,  $CH_2$  wagging bands as well as  $CD_2$  rocking bands are analysed. Solid-state  $^2H$  NMR and  $^{13}C$  CP/MAS methods are used for the investigation of the dynamical processes and conformational order in the specifically deuterated and non-deuterated samples, respectively.

The impact of the sample preparation method, i.e., drop-cast films (method I) and KBr pellets (method II), on the alkyl chain properties is investigated. It is found that the systems prepared by the method I have more conformational disorder as compared to those from method II where the samples were prepared with high external pressure.<sup>1</sup> The effect of different solid supports (silica, zirconia and titania) bearing  $C_{30}$  self-assembled monolayers (SAMs) on the conformational order of the alkyl chains is examined, and the results showed that the solid substrate plays a vital role for the actual conformational state of the attached alkyl chains.<sup>2</sup> Recent results from FTIR and solid state  $^2H$  NMR investigations on the effect of the bonding density on  $C_{30}$  alkyl modified silica gels and the influence of solvents on the specifically deuterated n-alkyl modified silica gels of various lengths are investigated as well.

### References

- 1] G. Srinivasan, S. Neumann-Singh and K. Müller, manuscript submitted.
- 2] G. Srinivasan, M. Pursch, L. C. Sander and K. Müller, Langmuir, in press.

## Röntgenabsorptionsspektroskopie an Aero- und Xerogelen

*M. Bauer*<sup>1</sup>, *M. Feth*<sup>1</sup>, *W. Rupp*<sup>2</sup>, *V. Torma*<sup>2</sup>, *G. Kickelbick*<sup>2</sup>, *U. Schubert*<sup>2</sup>, *H. Bertagnolli*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, 70569 Stuttgart

<sup>2</sup> Institut für Materialchemie, Techn. Universität Wien,  
Getreidemarkt 9, A-1060 Wien

Aero- und Xerogele sind hochporöse Verbindungen, die beispielsweise in der Katalyse ein breites Anwendungsfeld finden. Hier eignen sich besonders Zwei-Komponenten-Systeme, wie z.B.  $\text{WO}_3$  in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix. Deren Herstellung wird durch die unterschiedliche Reaktivität der eingesetzten Vorstufen im Sol-Gel-Prozess erschwert, da unkontrollierte Kondensationsreaktionen auftreten können. Diese führen zur Clusterbildung oder zur Phasenseparation. Der für den Einsatz in der Katalyse nötige hohe Grad an Homogenität kann damit nicht erreicht werden. Zudem läßt sich die Bildung von M-O-Si-Bindungen (M= Ti, Zr, W) nicht gezielt steuern. Diese sind jedoch für die katalytische Aktivität der Verbindungen von großer Bedeutung. Eine Lösung bieten die in diesem Beitrag untersuchten Gele. Sie werden aus Vorstufen hergestellt, die bereits  $\text{Si}(\text{OR})_3$ - und  $\text{M}(\text{OR})_x$ -Einheiten in einem Komplex enthalten. Seine Darstellung erfolgt durch Reaktion von Titan-, Zirkonium- und Wolfram-Alkoxiden mit 3-(Propyltrimethoxysilyl)acetylaceton. Das Problem der unkontrollierten Kondensationsreaktionen wird damit über die Vorbildung der Bindungen zwischen Metall- und Siliziumkomponente umgangen. Die so hergestellten Verbindungen wurden mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie untersucht. Sie ist die Methode der Wahl, da mit ihr eine elementspezifische Bestimmung der Nahordnung röntgenstrahlabsorbierender Atome amorpher Verbindungen ermöglicht wird. Zudem erlaubt sie in Verbindung mit Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie die Bestimmung des Kristallisationsgrades der Metalloxidstrukturen. Mittels XANES-Betrachtungen können zusätzlich an geeigneten Systemen Informationen über die Koordinationsgeometrie erhalten werden. Die Messungen an Aerogelen und Xerogelen unterschiedlicher Zusammensetzung werden vorgestellt und die gewonnenen Ergebnisse an ausgewählten Beispielen diskutiert. Es zeigt sich als allgemeiner Trend, daß die Gele von  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{WO}_3$  grundsätzlich unterschiedliche Nahordnungen aufweisen.



## **Kontinuierliche Chromatographie in der Biotechnologie**

Christian Frech

Institut für Biochemie  
Fachhochschule Mannheim Hochschule für Technik und  
Gestaltung; Windeckstr.110; 68163 Mannheim

Während für viele Grundoperationen der Verfahrenstechnik die kontinuierliche Betriebsweise selbstverständlich ist, werden Prozesse mit Festbetten wie die Chromatographie bisher vorwiegend diskontinuierlich betrieben. Die einzelnen Schritte Beladung, Elution, Regeneration und Waschen werden zeitlich hintereinander ausgeführt.

Steigende Anforderungen an die Produktionsverfahren bezüglich der Prozessökonomie und der Produktqualität erhöhen jedoch die Attraktivität kontinuierlicher Verfahren.

Im Bereich der Aufarbeitung fermentativ hergestellter, rekombinanter Proteine ist hierbei die kontinuierliche annulare Chromatographie als Alternative zur klassischen diskontinuierlichen *batch*-Chromatographie zu nennen.

Der Vortrag gibt eine Einführung in das Prinzip der kontinuierlichen Chromatographie und fasst den aktuellen Stand der Technik und Anwendung in der pharmazeutischen Industrie zusammen.

## Nanophosphors as fluorescent multiplex labels for in-vitro diagnostics

*Ch. Schild*<sup>1</sup>, *W. Hoheisel*<sup>1</sup>, *K. Hildenbrand*<sup>2</sup>, *C. Meyer*<sup>3</sup>,  
*S. Haubold*<sup>3</sup>, *K. Kömpe*<sup>4</sup>, *M. Haase*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Bayer Technology Services GmbH

<sup>2</sup> Bayer Health Care AG, both Leverkusen, Germany

<sup>3</sup> Nanosolutions GmbH

<sup>4</sup> Dept. of Physical Chemistry, University of Hamburg; both  
Hamburg, Germany

Immunoassays, biosensors or PCR processes often rely on fluorescent labels for the quantification of analytes, e.g. oligonucleotides or antibodies. The currently dominating molecular dyes show some crucial deficiencies like fading or small shifts between the emission and the respective excitation band. The latter complicates the parallel detection of multiple analytes in a single assay (multiplexing). To overcome these drawbacks, new systems of fluorescent nanoparticles were proposed and developed, such as the well known semiconductor quantum dots. The use of nano-sized phosphorescent particles is an alternative, less known approach to label biomolecules. Nanophosphors are nanocrystals with a size of about 10 nm made of environmentally acceptable materials like phosphates, sulfates, or vanadates. The nanocrystals are doped with lanthanide ions which exhibit a characteristic narrow banded light emission pattern with high intensity and long lifetime. The emission wavelengths do not depend on the particle size, which simplifies large scale production and ensures cost-effectiveness.

CePO<sub>4</sub>:Tb was used as a model particle system. The surface of these nanophosphors was modified with special polymers to ensure high stability and the availability of functional groups for the coupling of oligonucleotides and antibodies. It could further be demonstrated that the nanophosphors participate as donors in fluorescence energy transfer (FRET) processes to adjacent dyes. Hence, the sensitized fluorescence of a molecular dye can be used as an indicator for a successful DNA-hybridization event with high sensitivity and specificity. Multiplexed homogeneous DNA-hybridization assays are feasible with the proposed system if multiple types of nanophosphors were employed in a single assay. For any new biolabel system, this is an important condition for a broad application with high market potential.

## **Trocknung von Proteinen – Grundlagen, Prozesse und Formulierungsbeispiele**

*Karoline Bechtold-Peters*

Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG,  
Birkendorferstraße, D-88397 Biberach an der Riss

Therapeutische Proteine gehören auf Grund ihrer Abhängigkeit der biologischen Aktivität von einer bestimmten Konformation zu den besonders empfindlichen Arzneistoffen. Durch geeignete Trocknungsverfahren und Zusätze von Stabilisatoren („Lyoprotectants“) können Proteine durch Immobilisierung und weitgehende Wasserentfernung erheblich in ihrer Stabilität verbessert werden.

Verschiedene, für Proteine geeignete Trocknungstechniken wie die Gefriertrocknung, Gefrier-Sprühtrocknung, Sprühtrocknung, Vakuumtrocknung oder superkritische Trocknung/Präzipitation werden vorgestellt. Es gilt einige allgemeine Formulierungsregeln zu beachten, wenn stabile trockene Proteinzubereitungen erhalten werden sollen: so sollte die Glasübergangstemperatur  $T_g$  der trockenen Protein-Matrix-Mischung wenigstens  $10^\circ\text{C}$  über der späteren Lagertemperatur liegen. Schließlich werden Methoden zur online-Überwachung von Gefriertrocknungsprozessen vorgestellt und miteinander verglichen, welche bei Boehringer Ingelheim Biopharmaceuticals insbesondere in der Prozessentwicklung Anwendung finden.

## Mass Spectrometric Analysis of Biological Surfaces

Heinrich F. Arlinghaus

Physikalisches Institut der Universität Münster  
Wilhelm-Klemm-Str. 10, D-48149 Münster, Germany  
E-mail: arlinghaus@uni-muenster.de

We have used time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and laser postionization secondary neutral mass spectrometry (Laser-SNMS) to analyze various biological surfaces. Both techniques use a focused energetic primary ion beam for bombarding a solid sample, and a mass spectrometer for analysis. But unlike SIMS, which analyzes only the sputtered secondary ions, Laser-SNMS uses laser beams to either resonantly or nonresonantly ionize the majority of sputtered neutral particles. These are almost entirely unaffected by the chemical composition of the surface, which allows for much better quantification than SIMS.

In our presentation, we will compare and discuss the salient characteristics of the TOF-SIMS and Laser-SNMS techniques and will show applications in the following fields: (a) imaging and quantifying target-specific drug delivery systems as well as intrinsic elements and molecules in single cells with subcellular resolution *in vitro*, i.e. in cell cultures, and *in vivo*, i.e. in tissues, (b) evaluation of the process of apatite biomineralization in sutural bone formation and in osteoblast cell culture, (c) identification of proteins in cells, (d) investigation of the immobilization process of PNA and the influence of length and type of spacer molecules on the efficiency of hybridizing DNA to PNA biosensor chips and of its use for DNA diagnostics with unlabeled DNA, and (e) investigation of yield behavior and fragmentation patterns using different primary ions ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ ,  $\text{SF}_5^+$ ,  $\text{Au}^+$ ,  $\text{An}_n^+$ ) for increasing efficiency and sensitivity in cell and DNA diagnostics. Furthermore, we will discuss current instrumental developments, particularly in regard to 3D molecular imaging with nanometer-scale resolution.

It can be said in conclusion that TOF-SIMS and Laser-SNMS are well suited for imaging and quantifying trace-element and molecule concentrations in biological materials with very high efficiency and nanometerscale resolution. In particular, TOF-SIMS has the potential for providing a new rapid method for unlabeled DNA diagnostics, and its high detection efficiency makes this technique especially useful for directly analyzing genomic DNA.

## **Biophysikalische Methoden in der Qualitätskontrolle von therapeutischen Proteinen in der pharmazeutischen Industrie**

S. Bassarab

Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co.KG,  
88397 Biberach an der Riss

Neben den chemischen und biochemischen Qualitätsparametern wie z.B. Primärstruktur, Glycosylierung, Aktivität und Reinheit werden insbesondere physiko-chemische Parameter für die Qualitätskontrolle und der analytischen Entwicklung von therapeutischen Proteinen eingesetzt. Ein Vorteil der Bestimmung von physikalischen Produkteigenschaften ist ihre Unmittelbarkeit, was die Interpretation der erfassten Daten wesentlich objektiviert. Ein zusätzlicher Vorteil liegt in der Schnelligkeit und Reproduzierbarkeit der einzelnen Testverfahren.

Zu den Parametern, die wir erfassen, gehören z.B.:

Partikel, Farbe, Trübung, Aggregate, optische Eigenschaften des Analyten wie Circular Dichroismus, Absorptionseigenschaften im IR, sowie Fluoreszenzverhalten. Aber auch klassische Parameter wie Schmelzpunkte, Übergangstemperaturen, pH, Osmolalität, Masse, Ladung etc. werden erfasst.

In der Summe erlaubt die Kenntnis dieser Parameter eine eindeutige Charakterisierung und Erfassung der Produkteigenschaften und der Produktqualität. An Beispielen wird gezeigt wie diese Methoden in der pharmazeutischen Biotechnologie bei der Entwicklung und der Herstellung eingesetzt werden.

**Upstream Aspects of Biopharmaceutical  
Product Development Using Animal Cell  
Culture**

A. Cayli

Boehringer Ingelheim Pharma GmbH & Co. KG, Biberach,  
Germany

A challenge in process development is to shorten the development time from gene to the formulated product. The required time for upstream process development is the longest in the whole process chain. Recent efforts have enabled to establish a platform technology resulting shorter development time and reproducibly higher product concentration in upstream process. This was achieved by harmonising the corresponding modules, e.g. clone, media and process. Application of the right process modules early in the development, e.g. for phase I protein production guarantees a scalable and regulatory acceptable process. Only fine tuning of the same process is needed for protein production under large scale conditions to supply the late stage clinical trials (II/III) and the market. There is no need to switch the cell line, media or the process; consequently, the implicated regulatory discussions can be avoided about product comparability in different processes.

## **Solid State Variety of Drug Substances and their Thermodynamic and Kinetic Characterisation**

*E Marti*

APCh Marti Consulting, CH- 4054 Basel

The existing solid state variety of drug substances is a fact of nature. Two approaches are applied in their elucidation, the first a theoretical one and the second is based on experimental procedures. Computational crystallographer developed algorithms for lattice energy calculations with the attempt to predict crystal structures (1). The basic difficulty is that these calculations lead to a great number of polymorphic forms within a narrow energy window and therefore the proper set of existing forms can not be determined.

At present, the best way for the elucidation of the variety of solid state forms for a given organic molecule are based on an experimental approach. The application of the high throughput polymorph screening developed at Solvias AG, Basel yields to preliminary results for any selected organic molecule. Additional experimental procedures are necessary to crystallize a new chemical entity in amounts allowing an extensive characterisation in respect to the physical and chemical conformation and purity as well as the physical and chemical stability (3,4).

Such entities are co-crystals such as hydrates, solvates, salts, molecular compounds, complexes and polymorphic forms thereof.

Thermodynamic, kinetic measurements as well as different physicochemical investigations are extremely valuable in the performance of such laboratory investigations.

### **References:**

- (1) A. Gavezzotti, Crystallography Reviews, 7 (1998) 5.
- (2) M.Szelagiewicz et al, J. Therm. Anal. Cal. 57 (1999) 23
- (3) A. Bauer-Brandl, E. Marti, A. Geoffroy, A. Poso, J. Surkuusk, E. Wappler and K. H. Bauer, J. Therm. Anal. Cal. 57 (1999) 7
- (4) E. Marti et al Thermoanalytical Characterisation of Pharmaceuticals, Netzsch-Gerätebau GmbH 95100 Selb/Bayern, (2000)

**Staying alive - evidence on how cell's maintain their lipid membrane**

*Richard Templer*<sup>1</sup>, *Oscar Ces*<sup>1</sup>, *Andrew Heron*<sup>1</sup>, *George Attard*<sup>2</sup>, *Marcus Dymond*<sup>2</sup>, *Paolo Fagone*<sup>2</sup>, *Suzanne Jackowski*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> The Department of Chemistry, Imperial College, London, UK

<sup>2</sup> George Attard, Marcus Dymond, Paolo Fagone, The Department of Chemistry, Southampton University, UK

<sup>3</sup> The Department of Biochemistry, St Jude Children's Research Hospital, University of Tennessee, Memphis, USA

If one examines the lipid composition of cells it is striking that many of the components, on their own, will not give rise to a stable, impermeable bilayer membrane. All the evidence points to the membrane lipid composition of a cell being controlled and regulated by some homeostatic feedback mechanism that is able to sense the physical state of the lipid bilayer. We have explored the proposition, first made by Gruner, that it is the stored curvature elastic energy that is sensed by the homeostatic control mechanism. We have been able to show that the activity of the extrinsic membrane protein CTP:phosphocholine cytidyltransferase is modulated in a predictable fashion by the stored curvature elastic stress. We have now gone on to investigate the competing effect of membrane surface charge density and have observed that, within physiological limits, the energetic effects of curvature elasticity are of greater significance than the effects of charge. The picture that emerges of cellular control of membrane composition will be compared to lipid compositional data from extremophiles.



## **Diffusion in inhomogenous lipid monolayers as models for lipid raftmembranes**

*Carsten Selle*<sup>1</sup>, *Florian Rückerl*<sup>1</sup>, *Natalie Bordag*<sup>1</sup>, *Marlis Wilke*<sup>1</sup>, *Douglas S. Martin*<sup>2</sup>, *Martin B. Forstner*<sup>2</sup>, *Josef A. Käs*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fakultät fuer Physik und Geowissenschaften, Universität  
Leipzig

<sup>2</sup> University of Texas at Austin

Lateral diffusion within membranes plays an important role for essential cellular processes as, e.g., membrane formation and inter- / intracellular signaling. We model the diffusion of a protein - represented by a charged polystyrene latex - within a biomembrane with spatial inhomogeneities - e.g. lipid rafts - constituted by a lipid monolayer at the air-water interface on an expanded scale. To obtain data about this diffusion process the motion of carboxylated polystyrene latexes within simple lipid monolayers (pure (i) dimyristoyl phosphatidylethanolamine, DMPE and (ii) methyl palmitate) on aqueous subphases has been tracked. We observed that the diffusion of single particles is apparently influenced by the presence of condensed domains. Presumably, dipolar interactions between the domains and the charged particles induce this behavior. This diffusive motion was qualitatively modeled by Monte Carlo simulations.

Furthermore, we synthesized the antimicrobial peptide gramicidin S in order to perform investigations on the effect of this peptide on the phase behavior of monolayers from various lipids and lipid mixtures at the air-water interface. In another series of experiments, the diffusion of polystyrene latexes within monolayers comprising gramicidin S has been studied.

## Detergent-resistant membranes

Heiko Heerklotz

Biozentrum der Universität Basel  
Klingelbergstr. 70, CH-4056 Basel

Lipid rafts are partially ordered domains of certain lipids and proteins that are believed to have important functions in biological membranes. It is commonly assumed that these rafts can be isolated from cells as detergent-resistant membrane fragments (DRMs) whereas lipids and proteins localized in fluid membrane regions are solubilized into micelles. It is further believed that rafts are formed by a spontaneous de-mixing of liquid ordered, cholesterol (Cho)- and sphingomyelin (SM)-rich domains from the phosphatidylcholine (PC)-rich matrix. We have studied the effect of detergents on PC-SM-Cho mixtures using a variety of biophysical techniques, including different microcalorimetric methods and NMR. We have obtained strong evidence that specific interactions of the detergent with the membrane constituents lead to a substantial redistribution of the molecules between the domains. Although simple model studies cannot resolve the issue of whether there are rafts in biological membranes, the data imply that fundamental assumptions on rafts are inconsistent with each other. If rafts are indeed formed by a spontaneous demixing of SM-Cho from PC and other glycerolipids, then they are only marginally stable. DRMs must be considered to differ substantially from *in vivo* rafts and their formation is not even a proof for the existence of rafts. For a better understanding of domain formation phenomena in membranes, structural studies should be combined with investigations of domain stability.

## **Concentration fluctuations and microdomains in three-component lipid bilayer systems - a SANS and fluorescence microscopy study**

*C. Nicolini, S. Janosch, R. Winter*

University of Dortmund, Department of Chemistry, Physical Chemistry I, Otto-Hahn-Str. 6, D-44227 Dortmund

The lateral organization of the constituents of biological membranes poses one of the major current problems in membrane biophysics. A particular question is related to the existence of lipid domains on the nanometer (1-100 nm) and  $\mu\text{m}$  scale. In addition, substantial evidence has accumulated now that points to the presence of distinct lipid regions of this size termed 'rafts' in cell membranes, which can be isolated using cold non-ionic detergents. They are rich in sphingomyelin and cholesterol and are thought to be important for cellular functions such as signal transduction and the transport of lipids and proteins. We studied the structure and lateral organization of several ternary lipid mixtures without and with incorporated peptides using small angle-neutron scattering (SANS) in combination with the H/D contrast variation technique and two-photon excitation fluorescence microscopy. For example, the ternary mixtures DOPC/sphingomyelin/cholesterol at cholesterol levels of 10-33 mol% exhibit a power-law behavior of their SANS intensity with an exponent of 3.0 over an extended temperature range, indicating the existence of concentration fluctuations, which correspond to space-filling droplets with a broad size-distribution ranging from about 200 to 2000 Å. The heterogeneous membrane structure observed in this system thus contrasts with the characteristic shapes of gel-fluid type lipid domains, and can rather be described by coexisting liquid-ordered/liquid-disordered domains. Fluorescence microscopy was used for direct visualization of the lateral lipid organization and domain shapes including information of the lipid phase state in the  $\mu\text{m}$  range. By adding peptides (gramicidin, short lipidated peptides), drastic changes of the lateral organization of the membrane occur and, by a molecular sorting mechanism, new lateral structures may be induced. At the lowest temperatures, where the acyl-chain order parameter of the membrane has already drastically increased and gel-formation of the lipid bilayer membrane is strongly favored, an efficient lipid sorting mechanism is not feasible anymore. As a consequence, aggregation of the peptide in small clusters prevails.

**Hierarchical Deformation Mechanisms in  
Collagen and Wood**

Peter Fratzl

Max-Planck Institute of Colloids and Interfaces, Department of  
Biomaterials, 14424 Potsdam, Germany

Collagen and wood are fully polymeric biological tissues with remarkable mechanical properties. Details on the deformation mechanisms can be determined by tensile testing and simultaneous synchrotron x-ray diffraction. This in-situ methodology allows to follow deformation processes at several levels of the tissues hierarchical structures. It turns out that collagen fibrils are stretching more than the molecules they are composed of. The whole tissue stretches even more than the fibrils, by an amount depending on the strain rate. This indicates a viscoelastic shear coupling between fibrils mediated by a matrix of mostly proteoglycans and water. In wood, cellulose microfibrils are wound helically around the lumen of tube-like cells, which are shown to react to tension like elastic springs. Again, the stiff cellulose fibrils are shear coupled via a matrix, which in this case consists of hemicelluloses reinforced with lignin.

## Kolloidale molekular geprägte Polymere als biomimetische Affinitätsrezeptoren für Biomoleküle

*Günter E. M. Tovar*<sup>1,2</sup>, *Mathias Lehmann*<sup>2</sup>, *Saygun Sezgin*<sup>2</sup>,  
*Marc Herold*<sup>1,2</sup>, *Achim Weber*<sup>1,2</sup>, *Carmen Gruber*<sup>1,2</sup>,  
*Melanie Dettling*<sup>1,2</sup>, *Herwig Brunner*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart,  
guenter.tovar@igb.fraunhofer.de

<sup>2</sup> Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Stuttgart

Molekular geprägte Polymere stellen synthetische Analoga zu biologischen Rezeptormolekülen wie Antikörper oder Enzyme dar. [1] Molekulares Prägen bedeutet die Erstellung eines Polymernetzwerkes unter Einschluss von Templatmolekülen, Herauslösen der Template unter Strukturerehalt der Polymermatrix und damit Erzeugung einer Erkennungsstruktur. Die dabei entstandenen Polymermonolithe werden zermahlen und gesiebt, Bruchstücke mit einem Durchmesser  $< 10 \mu\text{m}$  werden als Affinitätsmaterial, z.B. in der Chromatographie, verwendet.[2] Um eine grosse spezifische Rezeptoroberfläche zu erzeugen, werden Porogene eingesetzt.

In einem neuen Ansatz gelingt die Synthese molekular geprägter Polymere per Miniemulsionspolymerisation direkt in einem kolloidalen Format. [2] Die entstehenden stabilen spärlichen Polymermonolithe haben einen Durchmesser zwischen 50 nm und 300 nm. Sie bestehen aus Poly(methacrylsäure-co-ethylenglycoldimethacrylat) und werden ohne den Einsatz von Porogenen mit einer Ausbeute von 98 +/- 2 % dargestellt. Die erfolgreiche Prägung von beispielsweise Aminosäurederivaten wurde durch umfassende Charakterisierung anhand von DLS, REM, TEM, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-CP-MAS-NMR sowie BET-Messungen nachgewiesen. [3] Erstmalig ist auch anhand unseres kolloidalen Systems der eindeutige Nachweis der biomimetischen Erkennung von Biomolekülen mit molekular geprägten Polymeren mittels Mikrokolorimetrie gelungen. [4]

[1] G. Wulff, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1958.

[2] G. E. M. Tovar, C. Gruber, I. Kräuter, *Top. Curr. Chem.* 2003, 227, 125.

[3] D. Vaihinger, K. Landfester, I. Kräuter, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *Macromol. Chem. Phys.* 2002, 203, 1965.

[4] A. Weber, M. Dettling, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *Macromol. Rapid Commun.* 2002, 23, 824.

## **Interaction of SDS with DMPC Monolayers studied by Infrared Reflection Absorption Spectroscopy**

*Annette Meister, Andreas Kerth, Alfred Blume*

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für  
Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, 06108 Halle, Germany

Infrared reflection absorption spectroscopy (IRRAS) is a technique of growing interest providing molecular-level information for various classes of substances in Gibbs and in Langmuir monolayers. We studied the interaction of the surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) with lipid monolayers of 1,2-dimyristoyl- $d_{54}$ -sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC- $d_{54}$ ) at the air-water interface. In order to obtain separate information about the structural changes of both, the lipid and the surfactant component during the interaction, isotopically labelled DMPC- $d_{54}$  was used. With increasing surfactant concentration at constant surface area, the slight shift of the  $CD_2$  stretching vibration of DMPC- $d_{54}$  towards lower wavenumber indicates a small increase of the lipid alkyl chain order due to the incorporation of the surfactant into the lipid monolayer. The DMPC- $d_{54}$  surface density stays the same. The frequency of the antisymmetric and symmetric  $CH_2$  stretching modes of the surfactant alkyl chain shifts towards lower wavenumber with increasing amount of surfactant in the monolayer. For the first time, we applied the isotopic substitution method for the direct calculation of surface partition coefficients of SDS in the DMPC- $d_{54}$  monolayer using the absorption intensities of the  $CH_2$  and  $CD_2$  stretching bands of SDS and DMPC- $d_{54}$ , respectively. The partition coefficients were determined at different SDS concentrations and surface pressures and were compared to partition coefficients of the bilayer system obtained under similar conditions by isothermal titration calorimetry. The best agreement between monolayer and bilayer data was obtained for a monolayer at a pressure between 29 to 34 mN/m. This proves again that the so-called bilayer-monolayer equivalence pressure is in the range between 30-35 mN/m.

## Charakteristisches Molekül-Verhalten bei temperaturabhängigen Strukturänderungen von Kopfgruppen/Wasser-Grenzschichten in Mizellen und Vesiceln

*Helmut Knoll, , Shaoying Wen*

Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Linnéstr. 2, 04103 Leipzig

Die Doppelschichten amphiphiler Moleküle in Vesiceln weisen bei charakteristischen, molekülspezifischen Temperaturen Strukturänderungen, insbesondere einen Phasenübergang gel $\rightarrow$ flüssig-kristallin auf ( $T_m$ ). PEO-PPO-PEO Block-Kopolymer-Moleküle weisen in wässrigen Lösungen ein temperaturdominiertes Aggregationsverhalten auf und bilden in Abhängigkeit von der Konzentration oberhalb einer kritischen, molekülspezifischen Temperatur ( $c_{mt}$ ) Mizellen.

Mikroumgebungsabhängige Eigenschaften nichtionischer Azofarbstoffe reflektieren die o.a. Strukturänderungen in charakteristischer Weise bzw. zeigen Ortsveränderungen der Sondenmoleküle bei sich ändernden Mikrostrukturen an. Dies erfolgt durch diskontinuierliche Änderungen der Geschwindigkeitskonstanten der thermischen cis $\rightarrow$ trans Isomerisierung der Azofarbstoffe  $k_{iso}$  bei steigender Temperatur (Nicht-Arrhenius-Verhalten) und diskontinuierliche Änderungen des UV/Vis Absorptionsmaximums  $\lambda_{max}$  der trans-Azofarbstoffe bei steigender Temperatur besonders in vesikularen Grenzschichten [1-3]. Die Interpretation der Änderungen der Sondenmoleküleigenschaften in den Kopfgruppen/Wasser-Grenzschichten erfolgt durch Vergleich mit Änderungen der Sondenmoleküleigenschaften in homogenen Lösungen bzw. Lösungsmittelgemischen bekannter Eigenschaften. Diese Resultate können als Beispiele für das Verhalten von Molekülen bei temperaturabhängigen Mikrostrukturänderungen in biologischen Reaktionssystemen dienen.

- (1) Wang, R.; Knoll, H. *Langmuir*, 2001, 17, 2907.
- (2) Knoll, H., Photoisomerism of Azobenzenes, in *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, 89, Hoorpool, W. und Lenci, F., Hrs., CRC Press, Boca Raton, 2003.
- (3) Wen, S. Dissertation, Universität Leipzig, 2004.

## Tuning of microcapsule adhesion by varying the capsule stiffness

*Nils Elsner, , Andreas Fery*

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, 14424  
Potsdam

We have been studying the adhesion polyelectrolyte (PE) capsules composed from Polyallylamine (PAH) and Polystyrenesulfonate (PSS). These PE capsule can be produced in sizes up to 20  $\mu\text{m}$ , while the thickness remains tunable on the nanometer scale. This makes it possible to vary the elastic properties by changing the wall thickness, which has recently been shown by us [1].

The interaction of these capsules with a glass surface was studied by Reflective Interference Contrast Microscopy measurements. It was found, that negatively charged capsules adhere to glass, which was coated with positively charged polyelectrolyte, whereas these capsules do not adhere to bare glass. We found that the adhesion area increases with decreasing shell thickness for shells with identical surface interactions. The data for the adhesion area for different thicknesses and different radii could be fitted with a simple model based on [2], having the surface energy as the only fitting parameter. The obtained values for the surface energy are comparable to other literature values [3] and were confirmed with measuring pull off forces by AFM.

Since one of the used polyelectrolytes, PAH, is weak, the mechanical properties of the capsules can be changed by pH of the surrounding medium. The stiffness of the capsules is found to decrease upon increasing pH as revealed by force spectroscopy measurements. Consequently, we observe an increase of the adhesion areas although the surface interactions are not strongly changed in this pH range.

[1] F. Dubreuil, N. Elsner, and A. Fery, Eur. Phys. J. E 12, 215 (2003).

[2] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, Elastizitätstheorie (Akademie Verlag, Berlin, 1991).

[3] K. K. Liu, V. Chan, and Z. Zhang, Medical and Biological Engineering and Computing 40, 491 (2002).



## **Complexation of Metal Ions by Oligopeptides in the Presence of Water: Structure and Stability of Hydrated Zn(II)/Carnosine Complexes**

*Gereon Niedner-Schatteburg*<sup>1</sup>, *Bjoern Reinhard*<sup>1</sup>, *Britta Pfeffer*<sup>1</sup>, *Anita Lagutschenkov*<sup>1</sup>, *Sotiris S. Xantheas*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fachbereich Chemie, TU Kaiserslautern, 67663  
Kaiserslautern

<sup>2</sup> Chemical Sciences Division, Pacific Northwest National  
Laboratory, Richland, WA, U.S.A.

The structures and stabilities of the protonated dipeptide carnosine, of different protonated carnosine oligomers and of (hydrated) Zn(II)/carnosine complexes were investigated by high resolution electrospray mass spectrometry (ESI-MS) and by ab initio calculations (BLYP and MP2). The performed mass spectrometric studies indicate two different Zn(II)/carnosine complex structures which differ significantly in their water binding energies. If present at all, water molecules are always contained in pairs of two. This is attributed to two different Zn(II) complexation modes in Zn(II)/carnosine complexes: The Zn(II) ion is either complexed 'internally' within a binding pocket formed by carnosine, so that Zn(II) is screened from the water molecule(s), or Zn(II) is complexed 'externally' at the surface of the carnosine ligand. DFT and MP2 calculations reveal that in the open structures the Zn(II) ion coordinates to only two carnosine atoms. Consequently the solvent has easy access to the unscreened metal ion and two water ligands will occupy vacant coordination sites. This leads to a tetrahedrally coordinated Zn(II) ion with two strongly bound first shell water ligands in accordance with the experimental observation.

Gas-phase H/D exchange reactions of protonated carnosine oligomers, and of (hydrated) Zn(II)/carnosine complexes with perdeuterated water were performed in order to investigate complex structures and to probe relative proton affinities of the corresponding (deprotonated) neutral structures. Experimental findings are interpreted in terms of proposed mechanisms at the level of successive elementary reactions. Ab initio data help to verify the mechanisms. The maximum activation barrier along the reaction coordinate of proposed processes is computed at 38 kJ mol which is very much in line with a thermal activation as observed experimentally.

**Reaction mechanisms of hydrated electrons  
(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> in the gas phase**

*Martin K. Beyer, O. Petru Balaj, Iulia Balteanu, Brigitte S.  
Fox-Beyer, Vladimir E. Bondybey*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU  
München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, 089/289-13417,  
beyer@ch.tum.de

The reactivity of hydrated electrons (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> with small molecules is studied by Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. The ionic nanodroplets are generated by laser vaporization of a solid zinc target and supersonic expansion of the hot plasma into high vacuum in a helium/water mixture. In bulk solution, hydrated electrons are short lived due to a variety of recombination processes, e.g. with protons to form hydrogen atoms. In the nanodroplet, no species are available for recombination. If the droplet is sufficiently large, i.e.  $n > 30$ , hydrated electrons are stable on the time scale of seconds. The only decay channel is loss of individual water molecules due to heating by black body radiation [1], while smaller species may also exhibit electron detachment. In reactions with small molecules, one can classify at least three different reaction mechanisms: a) Ligand exchange, where e.g. a methanol molecule replaces water; b) core switching, where a radical anion is formed, e.g. O<sub>2</sub><sup>-</sup> or CO<sub>2</sub><sup>-</sup>; c) chemical reactions, where e.g. a hydrogen atom is transferred to acetonitrile, forming CH<sub>3</sub>CHN and OH(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub><sup>-</sup> [2].

[1] M. K. Beyer, B. S. Fox, B. M. Reinhard, V. E. Bondybey, J. Chem. Phys. 115, 9288 (2001).

[2] O. P. Balaj, I. Balteanu, B. S. Fox-Beyer, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, Angew. Chem. 115, 5675 (2003); Angew. Chem. Int. Ed. 42, 5516 (2003).

## **Formulierung und Eigenschaften von Mikroemulsionen zur Herstellung von Nanopartikeln**

*Thomas Wielpütz, Thomas Sottmann, Reinhard Strey*

Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln,  
Luxemburger Str. 116, D-50939 Köln

In diesem Beitrag wird die räumliche und zeitliche Kompartimentierung von Edukten in W/O-Mikroemulsionen für die Verwendung in der Nanopartikelherstellung näher untersucht. Die Formulierungen enthalten als Amphiphile nichtionische n-Alkylpolyglycoether und amphiphile Blockcopolymere des Typs Poly(ethylenpropylen)-co-Poly(ethylenoxid). Es stellte sich heraus, dass die Zugabe von amphiphilem Blockcopolymer die Solubilisierung von Wasser steigert und wassergeschwollene Mizellen stabilisiert. Da die Austauschkinetik dieser Mizellen die Form und Größe der resultierenden Nanopartikel beeinflusst, wird mit Hilfe der zeitaufgelösten Lumineszenzspektroskopie untersucht, inwieweit die Zugabe von amphiphilem Blockcopolymer die Austauschkinetik verändert. Ziel ist es, diese Kinetik mit Hilfe von Zustandsgrößen wie Temperatur und Druck kontrolliert und schnell zu schalten und damit Nanopartikel vorgegebener Form, Größe und kleiner Polydispersität herzustellen.

## High Pressure Studies of Radical-Solvent Molecule Interactions in Supercritical Fluids

*K. Oum, K. Sekiguchi, C. Lee, K. Luther, J. Troe*

Institut fuer Physikalische Chemie, Univ. Goettingen,  
Tammannstrasse 6, D-37077 Goettingen

Pressure dependent rate constants of radical combination reactions are known to show a smooth transition from linear dependence, via the fall-off transition regime, into a constant limiting high-pressure value. For large radicals, this constant value  $k_{oo}^{ET}$  of the so-called energy transfer mechanism (ET) is often reached already far below 1 bar, and thus a broad range of orders of magnitude in pressure with such a constant  $k_{oo}^{ET}$  is expected until the rate constant decreases again as the approach of the two radicals starts to be diffusion-controlled in dense fluids. Therefore, kinetic studies of large organic radicals in the medium density region of supercritical fluids offer an excellent testing ground to observe, how much increasing formation of van der Waals complexes of radical-solvent molecules and/or electronically non-adiabatic interaction of electronic states influence the overall combination rate constants of two radicals. Recently we could observe several examples of such increases of combination rate constants due to density-induced changes in the reaction dynamics. In this presentation, we would like to discuss our recent results of the combination reactions of  $\text{CCl}_3$  radicals with  $\text{CCl}_3$  and Br, and benzyl self-combination reactions in various bath fluids and characterize the rate of the radical complex (RC) mechanism. Our analysis provides a consistent description with SACM / CT theory. The role of the collision-induced electronic quenching will also be discussed.

## **Kinetische Messungen von Protonenübertragungen zwischen Radikationen im Käfig mittels Photo-CIDNP-Spektroskopie**

*Martin Goez, , Ingo Sartorius*

Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg, Kurt-Mothes-Straße 2, D-06120  
Halle/Saale

Sensibilisierte Wasserstoffabstraktionen aus tertiären aliphatischen Aminen stellen einen weit verbreiteten und sehr wichtigen Photoreaktionstyp dar. Es handelt sich um Zweistufenprozesse. Ein Elektronentransfer vom Amin DH auf den angeregten Sensibilisator  $^*A$  liefert zunächst ein Radikationenpaar bestehend aus  $DH^{\bullet+}$  und  $A^{\bullet-}$ . Dem schließt sich eine Deprotonierung des Radikalkations  $DH^{\bullet+}$  an, die auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen kann: im Käfig durch das Radikalanion  $A^{\bullet-}$  des Sensibilisators, außerhalb durch überschüssiges Amin. Weil es sich im zweiten Fall um einen 'relayed proton transfer' handelt, ergeben beide Wege die gleiche Produktverteilung; durch Photo-CIDNP-Spektroskopie (Messungen photochemisch induzierter dynamischer Kernspinpolarisationen) können wir aber eindeutig zwischen ihnen unterscheiden.

Die Photo-CIDNP-Spektroskopie ist eine außerordentlich mächtige Technik zur Untersuchung von Photoreaktionen, die über Radikalpaare ablaufen. Sie benutzt Kernspins als Sonden, die aufgrund der winzigen magnetischen Energien weder die Thermodynamik noch die Kinetik stören, und die als Markierungen aufgefasst werden können, welche ausschließlich im Käfig angebracht werden. Dadurch lassen sich bei einem komplexen Reaktionsmechanismus einzelne Schritte detektionsmäßig vollständig voneinander isolieren, insbesondere Reaktionen im Käfig von solchen außerhalb des Käfigs. Weil die kohärente Evolution des Spinzustandes des Radikalpaares als innere Uhr dient, können chemische Umwandlungen im Käfig auf einer Subnanosekundenzeitskala verfolgt werden.

Wir haben eine Theorie zur Beschreibung von CIDNP-Effekten bei der Protonenübertragung zwischen  $DH^{\bullet+}$  und  $A^{\bullet-}$  im Käfig entwickelt [1] und stellen die Ergebnisse von Photo-CIDNP-Messungen vor, mit denen wir die Beziehung zwischen der Thermodynamik und der Kinetik dieser Reaktion studiert haben.

## Fluoreszenzspektroskopische Detektion von Konformation und Aggregationsprozessen des Neuropeptids Y

*Andreas Brockhinke, Doris Diekmann, Birka Hein, Kirsten Lotte, Regina Plessow*

Physikalische Chemie I, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Konformationsänderungen und Aggregationsprozesse des Neuropeptids Y (NPY) werden durch die Kombination zweier neuartiger 2D-Fluoreszenztechniken untersucht: Zeitaufgelöste LIF unter Verwendung eines Pikosekunden-Laser-Systems liefert Informationen über dynamisches Quenching und ist eine empfindliche Methode zur Quantifizierung von FRET [1,2]. Zusätzlich kann mit dieser Methode die zeitaufgelöste Anisotropie bestimmt werden, die Informationen über Molekülbewegung und -größe liefert. Anregungs-Emissions-Spektroskopie (AES) [1,2] erlaubt die simultane Messung aller Anregungs- und Emissionsspektren der zu untersuchenden Probe (*spectroscopic fingerprint*) und ist eine leistungsfähige Methode zur Identifizierung der Beiträge unterschiedlicher Fluorophore und Streuprozesse zum Gesamtspektrum sowie zur zeitabhängigen Analyse von Proteinreaktionen [1].

Unsere Untersuchungen zeigen, dass NPY in Pufferlösung in einer sehr flexiblen Struktur mit geringem Sekundärstrukturanteil vorliegt. Starrere Strukturen mit einem hohen  $\alpha$ -helikalen Anteil bilden sich erst in anderen Lösungsmitteln (z.B. TFE) aus. Konzentrationsabhängige Anisotropiemessungen zeigen die Relevanz von Aggregationsprozessen, wobei gemessene Korrelationszeiten auf die Bildung von Dimeren hindeuten. Dabei ist der C-Terminus an der Bindung beteiligt. Mit diesen Untersuchungen konnten mehrere offene Fragen über die Konformation des NPY in physiologischer Umgebung geklärt werden, die zur Zeit in der Literatur kontrovers diskutiert werden [3].

- [1] A. Brockhinke, R. Plessow, K. Kohse-Höinghaus, Ch. Herrmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 3498–3506, (2003).  
[2] Static and time-resolved fluorescence investigations of tryptophan analogues—a solvent study, K. Lotte, R. Plessow, A. Brockhinke, submitted to *Photochem. Photobiol. Sci.* (2003).  
[3] A. Bettio, M.C. Dinger, A.G. Beck-Sickinger, *Prot. Sci.* **11**, 1834–1844 (2002).

## **Structural requirements for antibacterial and endotoxin-neutralizing peptides**

*Jörg Andrä*<sup>1</sup>, *Rainer Bartels*<sup>2</sup>, *Ignacio Moriyon*<sup>3</sup>, *Regine Willumeit*<sup>4</sup>, *Michel HJ Koch*<sup>5</sup>, *Klaus Brandenburg*<sup>1</sup>

- <sup>1</sup> Forschungszentrum Borstel, LG Biophysik, Leibniz-Center for Medicine and Biosciences, Parkallee 10, 23845 Borstel, Germany
- <sup>2</sup> Forschungszentrum Borstel, LG Strukturbiochemie, Parkallee 10, 23845 Borstel, Germany
- <sup>3</sup> Universidad de Navarra, Irunlarrea 1, 31008 Pamplona, Spain
- <sup>4</sup> GKSS Research Center, Max-Planck-Str., 21502 Geesthacht, Germany
- <sup>5</sup> European Molecular Biology Laboratory, Notkestr. 85, 22603 Hamburg, Germany

Increasing resistance of pathogenic bacteria against antibiotics is a severe problem in health care. In addition, classical antibiotics may release the most important pathogenicity factor of Gram-negative bacteria, lipopolysaccharide (LPS, endotoxin) during the process of killing bacteria thus promoting endotoxic shock. Natural antimicrobial peptides and derivatives thereof have emerged as promising candidates for 'new antibiotics' with novel mechanisms of action.

We have designed antibiotic and anti-sepsis peptides based on NK-lysin, an antibacterial protein of mammalian immune cells. The most promising candidate, NK-2, a peptide of 27 amino acid residues, adopts an amphipathic, alpha-helical secondary structure and interacts specifically with membranes of negatively charged lipids. NK-2 is active against Gram-positive and Gram-negative bacteria, but itself of low hemolytic activity and cytotoxicity. For structure/function analyses and further improvement, we synthesized shorter versions of the peptide NK-2 and screened their antibacterial, cytotoxic and LPS-neutralizing activities. These biological data correlate nicely with results obtained from biophysical studies (i.e. FTIR, SAXS, calorimetry, surface potential) with bacterial and eukaryotic membrane mimetics, including charged and uncharged phospholipids, and lipopolysaccharides of varying sugar lengths, and thus facilitate the deduction of a molecular model of the peptide/lipid interaction.

## **Subzelluläre 3D-Analyse von künstlichen Hautkonstrukten durch Visualisierung von Fluoreszenzlebensdauern**

*R. Niesner, B. Peker, K.-H. Gericke*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig, Hans-Sommer Str. 10, 38106 Braunschweig

Die Visualisierung von Fluoreszenzlebensdauern FLIM (Fluorescence lifetime imaging) mittels Zweiphotonenmikroskopie stellt eine leistungsfähige vitalitätsschonende Untersuchungsmethode für die Biowissenschaften dar. Als Hauptvorteile dieses Verfahrens sind die ausgezeichnete intrinsische 3D-Auflösung, die große Eindringtiefe, geringe Photozerstörung der Probe und instrumentelle Stabilität zu nennen.

In unseren Experimenten wurden zwei Ziele verfolgt: die Charakterisierung der Säuremantel in den 3D-Hautkonstrukten, d.h. orts aufgelöste pH-Visualisierung in der künstlichen Epidermis, und die direkte Messung der metabolischen Aktivität von Fibroblasten in der künstlichen Dermis anhand endogener NADH- und NADPH-Fluoreszenz (abgekürzt NAD(P)H). Die FLIM-Messungen wurden in Zeit-Domäne mit einem ICCD-Kamerasystem (Zeitfenster 200 ps) durchgeführt. Die Fluoreszenzabklingkurve wurde in jedem Pixel entweder mit einer monoexponentiellen (pH-Messungen) oder mit einer biexponentiellen (NAD(P)H-Messungen) Funktion angenähert. Mittels monoexponentiellem 3D-FLIM wurden pH-Messungen in den mit BCECF angefärbten Hautkonstrukten durchgeführt. Dabei wurde der lokale Einfluß anderer Faktoren wie Brechungsindex  $n$  berücksichtigt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen, dass die künstliche Epidermis einen ähnlichen Säuremantel wie die menschliche Haut aufweist. Das Konzentrationsverhältnis des freien bzw. in metabolischen Prozessen einbezogenen NAD(P)H spiegelt den Redoxzustand der Fibroblasten wider. Mittels biexponentiellem FLIM wurden das freie ( $\tau_F = 440$  ps) bzw. protein-gekoppelte ( $\tau_F = 2200$  ps) NAD(P)H anhand ihrer unterschiedlichen Fluoreszenzlebensdauer aufgelöst. Es wurde festgestellt, dass die relative Konzentration des gebundenen NAD(P)H in den Zellen nicht wie bisher angenommen gleichmäßig verteilt ist, sondern strukturelle Unterschiede aufweist. Die biexponentielle Approximation wurde mit einem innovativen Auswerteverfahren durchgeführt, der die Rechenzeit im Vergleich zu iterativen Verfahren um ca. 95% reduziert.



## **Stepwise rotation of the epsilon-subunit of EFoF1-ATP synthase**

*Michael Börsch*<sup>1</sup>, *Boris Zimmermann*<sup>2</sup>, *Nawid Zarrabi*<sup>1</sup>,  
*Manuel Diez*<sup>2</sup>, *Peter Gräber*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 3. Physikalisches Institut, Pfaffenwaldring 57, Universität  
Stuttgart

<sup>2</sup> Institut für Physikalische Chemie, Albertstr. 23a, Universität  
Freiburg

F-type ATP synthases catalyze the formation of ATP by coupling two rotary motions of subunits within the enzyme. We attached tetramethylrhodamine-maleimide at the rotating epsilon-subunit and Cy5-bismaleimide crosslinking the two b-subunits, and reconstituted the enzymes fully functional into liposomes. Fluorescence resonance energy transfer (FRET) was monitored in photon bursts of freely diffusing ATP synthases with a confocal setup for single-molecule detection. Incubation with non-hydrolysable AMPPNP resulted in stable intensity ratios within a burst and three different FRET efficiencies corresponding to the three possible orientations of the epsilon-subunit. Upon addition of ATP at mM concentrations, a consecutive order of three distinguishable FRET efficiencies was observed indicating a stepwise movement of the epsilon-subunit, comparable to the stepwise rotation of the gamma-subunit in EFoF1 [1,2].

Under the conditions for ATP synthesis, we observed the stepwise rotation of the epsilon-subunit in opposite direction, as anticipated by an independent FRET approach using a novel specific labelling of Lys-4 at one beta-subunit [3].

This single-molecule FRET approach allows for monitoring of the epsilon-subunit movement with high accuracy. Dwell-time analysis revealed heterogeneity of the three catalytic binding sites of this biological nanomotor.

[1] M. Börsch, M. Diez, B. Zimmermann, R. Reuter, P. Gräber (2002) FEBS lett. 527, 147-152.

[2] M. Diez, B. Zimmermann, M. Börsch, M. König, E. Schweinberger, S. Steigmiller, R. Reuter, S. Felekyan, V. Kudryavtsev, C.A.M. Seidel, P. Gräber (2004) Nat. Struct. Mol. Biol., in press.

[3] M. Börsch, M. Diez, B. Zimmermann, M. Trost, S. Steigmiller, P. Gräber (2003) Proc. SPIE 4962, 11-21.

**Temperature Dependent Conformational Transitions and Hydrogen Bond Dynamics of the Elastin-Like Octapeptide GVG(VPGVG): a Molecular Dynamics Study**

*Eduard Schreiner*<sup>1</sup>, *Roger Rousseau*<sup>2</sup>, *Axel Kohlmeyer*<sup>1</sup>,  
*Dominik Marx*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität  
Bochum, 44780 Bochum, Germany

<sup>2</sup> International School for Advanced Studies, Via Beirut 4,  
34014, Trieste, Italy

A joint experimental/theoretical investigation of the elastin-like octapeptide GVG(VPGVG) was carried out. In this talk a comprehensive molecular dynamics study of the temperature dependent folding and unfolding of the octapeptide is presented. The current study finds that this peptide undergoes an “inverse temperature transition”, ITT, leading to a folding at about 40-60°. In addition, an unfolding transition is identified at unusually high temperatures approaching the normal boiling point of water. Due to the small size of the system two broad temperature regimes are found: the “ITT regime” (at about 10-60°) and the “unfolding regime” at about  $T > 60^\circ$ , where the peptide has a maximum probability of being folded at  $T \approx 60^\circ$ . A detailed molecular picture involving a thermodynamic order parameter, or reaction coordinate, for this process is presented along with a time-correlation function analysis of the hydrogen bond dynamics within the peptide as well as between the peptide and solvating water molecules. Correlation with experimental evidence and ramifications on the properties of elastin are discussed.

## **Struktur mikrosolvatisierter Aminosäuren und Peptide**

*M. Gerhards, H. Fricke, A. Gerlach, C. Unterberg*

H.-Heine Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf

Um den Einfluss des Wassers auf Sekundärstrukturen von Peptiden zu verstehen, werden auf molekularer Ebene zunächst zwei Fragen untersucht: (a) Wie ist die Struktur der isolierten, un-solvatisierten Spezies und (b) wie ist der Einfluss der ersten angelagerten Wassermoleküle (Mikrosolvatation)? In unseren Untersuchungen werden an den Endgruppen geschützte Aminosäuren (Phe, Trp, Tyr), sowie ein Di- und Tripeptid bzw. spezielle Peptiddimere ( $\beta$ -Faltblattmodelle) verwendet. Gekoppelt mit der Massenspektrometrie, gelingt es in Molekularstrahl-experimenten, isolierte Peptide und deren Aggregate mit Wasser massen-, isomeren- und schwingungselektiv zu untersuchen. Die Schwingungsspektren werden durch eine Kombination der IR-Spektroskopie mit der resonanten 2-Photonen Ionisation erhalten. Durch Entwicklung eines neuen Nanosekunden IR-Lasers können wir, neben den NH und OH Streck-schwingungen erstmals auch C=O Streck-, sowie OH und NH Biege-schwingungen mit dieser Spektroskopie analysieren [1]. Es gelingt daher alle struktursensitiven Moden der betrachteten Spezies zu untersuchen. Bei den untersuchten geschützten Peptiden erfolgt die Anlagerung der ersten drei Wassermoleküle bevorzugt an den C=O und N-H Gruppen des Peptidrückgrats. Die Strukturen werden aus den IR-Frequenzen abgeleitet, die für kleinere Struktureinheiten auch noch sehr gut berechnet werden können. Es wird mit zunehmender Größe der untersuchten Spezies ein unterschiedlicher Aufbau der Solvathüllen und Einfluss auf die Rückgratkonformationen erhalten, der in Bezug auf die Stabilität der Peptidkonformationen und der intermolekularen H-Brücken erläutert wird.

[1] M. Gerhards, C. Unterberg, A. Gerlach, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5563 (2002)

## Rovibronic spectroscopy of some open-shell spherical top molecules: $\text{ReF}_6$

Michaël Rey<sup>1,2</sup>, Vincent Boudon<sup>2</sup>, M. Rotger<sup>2</sup>, M. Loëte<sup>2</sup>,  
H. Hollenstein<sup>1</sup>, M. Quack<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physical Chemistry, ETH-Zürich, CH-8093 Zürich

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne,  
UMR CNRS 5027, 9 Av. A. Savary, BP 4780, F-21078 DIJON

The Rhenium hexafluoride ( $\text{ReF}_6$ ) molecule has the particularity of an incomplete electronic  $d$  subshell. It also shows a very large spin-orbit coupling leading to a fourfold degenerate electronic ground state of symmetry  $G'_g$ . Consequently, rovibronic couplings arise from this particular electronic configuration, which considerably complicate calculations. Recent experimental [1] and theoretical [2] work has led to a new analysis [3] of the region around  $720\text{ cm}^{-1}$ , the  $\nu_3$  stretching fundamental band ( $F_{1u}$  symmetry). Due to a non Born-Oppenheimer behaviour the  $PQR$ -like pattern expected and actually observed for usual spherical tops such as  $\text{WF}_6$  [1] is clearly absent in the spectra of  $\text{ReF}_6$  which shows broad substructures with numerous lines. These features thus corroborate the existence of a dynamical quadratic Jahn-Teller effect [4].

Until now,  $\nu_3$  was considered as an isolated band but the intensity effects in the simulated spectra above  $728\text{ cm}^{-1}$  suggested that  $\nu_2 + \nu_6$ , around  $740\text{ cm}^{-1}$ , could be included to refine the study. So, for the very first time we consider the treatment of the ( $\nu_3/\nu_2 + \nu_6$ ) dyad in the quadruplet electronic ground state of  $\text{ReF}_6$ . The theoretical model is based on a vibronic polyad scheme and allows a simultaneous treatment of the twelve vibronic sublevels  $\{F_{1u} \oplus (E_g \otimes F_{2u})\} \otimes G'_g = 3E'_{1u} \oplus 3E'_{2u} \oplus 6G'_u$ . Here, we report simulations of the low-resolution band profile as well as some detailed portions at high resolution compared to the jet-FTIR and diode laser spectra.

We also analyze statistical properties of experimental and theoretical spectra.

[1] V. Boudon, M. Rotger, Y. He, H. Hollenstein, M. Quack and U. Schmitt, *J. Chem. Phys.*, **117**(7), (2002), 3196

[2] M.Rey, V. Boudon, M. Loëte and F. Michelot, *J. Mol. Spectrosc.*, **204**, (2000), 106; M.Rey, V. Boudon and M. Loëte, *J. Mol. Struct.*, **599**, (2001), 125

[3] M. Rey, V. Boudon, M. Rotger, M. Loëte, H. Hollenstein and M. Quack, *in preparation*

[4] R. S. McDowell and L. B. Asprey, *J. Mol. Spectrosc.*, **45**, (1973), 491

## Rotationsspektroskopische Untersuchungen zur internen Rotation in $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Sn}(\text{CH}_3)_3$

*Melanie Schnell, , Jens-Uwe Grabow*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der  
Universität Hannover, Callinstrasse 3-3a, 30167 Hannover

Bisher nur wenig untersucht ist die interne Rotation von Methylgruppen an Zinnatomen. Die Barrierenhöhen können sehr niedrig sein und werden sowohl durch den Charakter der Sn-X-Bindung als auch durch die Größe des Zinnatoms beeinflusst. Oft können Gleichgewichtsgeometrien vieler metallorganischer Moleküle, die Zinn enthalten, wie z.B. Dimethylsilyltrimethylstannan  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Sn}(\text{CH}_3)_3$ , nicht röntgendiffraktometrisch bestimmt werden, da ihre Kristallisation nicht gelingt. Spektroskopische Studien, die sich mit der Bindungssituation in Molekülen, die Zinn enthalten, beschäftigen, gibt es nur wenige.

Die Rotationsspektren von Trimethylzinnchlorid  $(\text{CH}_3)_3\text{SnCl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{SiH-Sn}(\text{CH}_3)_3$  im Frequenzbereich von 3 bis 24 GHz wurden mit einem Puls-Molekularstrahl-Fouriertransform-Mikrowellenspektrometer mit koaxial orientierter Strahl-Resonator-Anordnung (coaxially oriented beam resonator arrangement (COBRA)) aufgenommen. Die Messungen zeigen ein sehr dichtes Spektrum. Die große Linienzahl (statt zu einer Linie führt jeder  $J',K' \leftarrow J,K$ -Übergang zu mehr als 250 Komponenten) erklärt sich durch Aufspaltungen aufgrund der internen Rotation der Methylgruppen, der Kernquadrupolkopplung des Chloratoms und der großen Anzahl an Isotopomeren.

Die experimentelle Analyse kann durch theoretische Überlegungen unterstützt werden. Zur Auswertung der Linienaufspaltungen durch interne Rotation hat sich auf dem Gebiet der Mikrowellenspektroskopie die Permutations-Inversions-Gruppentheorie (PI) etabliert. Bisher wurde diese allerdings hauptsächlich nur auf ein und zwei interne Rotoren angewandt. Die hier untersuchten Moleküle beinhalten allerdings drei bzw. fünf Methylgruppen, die interne Rotation durchführen können. Eine Erweiterung der PI-Gruppentheorie auf bis zu fünf Rotoren wird vorgestellt.

**Hochauflösende Spektroskopie und Analyse der Schwingungsikosade von Methan bei 1.3-1.5  $\mu\text{m}$** 

M. Hippler<sup>1</sup>, M. Quack<sup>1</sup>, M. Rey<sup>1</sup>, V. Boudon<sup>2</sup>, M. Loëte<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physikalische Chemie, ETH Zürich, CH-8093 Zürich

<sup>2</sup> Laboratoire de Physique de l'Université de Bourgogne,  
F-21078 Dijon

Eine detaillierte Analyse der Obertonspektren von Methan ist wichtig, denn die Spektren enthalten relevante Informationen über intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung und über die Wechselwirkung von Schwingungsmoden und Rotation. Sie ist auch für analytische Anwendungen wichtig, z.B. um Hochtemperaturspektren der Atmosphäre brauner Zwerge in der Astronomie zu verstehen. Schliesslich können experimentelle Spektren des Kugelkreisels Methan die komplexe Tensortheorie effektiver Hamiltonoperatoren überprüfen sowie präzise Grundlagen für die Überprüfung 9-dimensionaler Potentialhyperflächen liefern [1]. Die Obertonspektren von Methan sind sehr komplex und schwierig zu analysieren, denn Rotations-Schwingungswechselwirkungen heben die Entartung von Niveaus auf und es existieren starke Kopplungen zwischen CH-Biege- und Streck-schwingungen. Zudem sind bei genügender spektraler Auflösung Absorptionslinien in verschiedene Komponenten aufgespalten, die den drei Kernspinisomeren von Methan entsprechen.

Vor kurzem haben wir eine Variante der Cavity Ring-Down Spektroskopie in einer gepulsten Schlitzdüsenexpansion mit einem cw-Diodenlaser entwickelt [2,3], die wir auf die  $\nu_2 + 2\nu_3$  Bande von Methan bei  $7510\text{ cm}^{-1}$  anwenden [4]. Diese Bande ist Teil der Schwingungsikosade (20 wechselwirkende Schwingungsmoden) des Methan bei 1.3-1.5  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der hohen Empfindlichkeit und der spektralen Vereinfachung in der kalten Expansion ( $T_{Rot} = 45\text{ K}$ ) können in diesem Bereich Rotationslinien zum ersten Mal zugeordnet werden [4,5]. Ausführliche Modellrechnungen erlauben auch eine erste Zuordnung von Schwingungsbanden dieser Ikosade, die in hochaufgelösten FTIR Spektren bei Zimmertemperatur erhalten wurden [5].

[1] R. Marquardt, M. Quack; J. Chem. Phys., 109 (1998) 10628.

[2] Y. He, M. Hippler, M. Quack; Chem. Phys. Letters, 289 (1998) 527.

[3] M. Hippler, M. Quack; Chem. Phys. Letters, 314 (1999) 273.

[4] M. Hippler, M. Quack; J. Chem. Phys., 116 (2002) 6045.

[5] M. Hippler, M. Quack, M. Rey, V. Boudon, M. Loëte; in Vorbereitung.

## **The impact of a solvent and a methyl rotor on timescales of intramolecular vibrational energy redistribution in aromatic molecules**

*Rebekka von Benten*<sup>1</sup>, *Oliver Link*<sup>1</sup>, *Dirk Schwarzer*<sup>2</sup>,  
*Bernd Abel*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut fuer Physikalische Chemie, Universitaet Goettingen,  
Tammannstrasse 6, 37077 Goettingen

<sup>2</sup> MPI fuer biophysikalische Chemie, Am Fassberg 11, 37077  
Goettingen

Selectively excited benzene and toluene in the gas and solution phase have been investigated in order to study the impact of a solvent on the timescales of intramolecular vibrational energy redistribution (IVR). It has been found that multiple timescales exist for isolated benzene (toluene) in agreement with theory. A comparison of gas phase and solution experiments unambiguously revealed the effect and magnitude of solvent assisted IVR. While the ultrafast IVR component appears not to be influenced by the solvent the picosecond timescale of IVR is contracted in solution. In addition, we find that an internal rotor (e.g., a methyl group on an aromatic ring) accelerates IVR in the gas phase significantly whereas the effect appears to be largely concealed in solution.

**Femtochemie im Grundzustand: Die  
*cis-trans*-Isomerisierung von HONO**

Roland Schanz, *Virgiliu Botan*, *Peter Hamm*

Universität Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut,  
Winterthurerstrasse 190, Ch-8057 Zürich, Schweiz

Die *cis-trans* Isomerisierung der Salpetrigen Säure (HONO) in der Argon-Matrix ist eine von wenigen Photoreaktionen, die sich mit IR-Licht schalten lassen. Die Anregung der OH-Streckbande führt zu Isomerisierung. Diese Reaktion findet im elektronischen Grundzustand statt und könnte sich daher als Modell-Reaktion für Proton-Transfer-Reaktionen ganz allgemein eignen.

Mit Hilfe eines Mid-IR-Pump-Probe-Experiments wurde die Isomerisierung in der Matrix bei 20K mit Subpicosekunden Zeitauflösung untersucht. Werden die OH-Streckbanden der beiden Isomere simultan mit einem breitbandigen Puls angeregt, sind verschiedene Quantum Beats zu beobachten. In einem weiteren Experiment werden die Isomere mit schmalbandigen Pulsen selektiv angeregt. Beide Experimente weisen auf einen Zustand hin, in dem die OH-Streckmode über beide Isomere delokalisiert ist. Quantenmechanische Methoden (DFT, DVR) werden zur Interpretation hinzugezogen. Reine Gasphasen-Berechnungen können das Beobachtete nicht erklären. Das Kristallfeld der Argon-Matrix muß mit in die Rechnungen einbezogen werden, um die Delokalisierung des ersten angeregten Zustandes und damit die Reaktion zu erklären.



## REMPI-Messungen zur Analyse brennstoffabhängiger Bildungswege kleiner PAH

*M. Kamphus, , K. Kohse-Höinghaus*

Physikalische Chemie 1, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Die Rußbildung in Flammen ist ein sehr komplexer chemischer Vorgang, bei dem aus Brennstoffmolekülen mit einer geringen Anzahl von Kohlenstoffatomen große Strukturen entstehen. Polyzyklische Kohlenwasserstoffe (PAH) spielen hier die entscheidende Rolle. Wie diese aromatischen Verbindungen aus den meist linearen Brennstoffmolekülen entstehen, ist bisher noch nicht vollkommen verstanden.

Resonante Mehrphotonenionisation (REMPI, resonance-enhanced multi-photon ionization) mit anschließender Massenseparation im Reflektron time-of-flight Massenspektrometer ist eine geeignete Methode, um gerade aromatische Verbindungen in Flammen nachzuweisen [1]. Sie besitzen bei Ionisierungsenergien von unter 9,247 eV (I.P. von Benzol) Absorptionen im Bereich um 250 nm, können also mit zwei Photonen bei 250 nm resonant ionisiert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit werden brennstoffreiche Flammen von Propen, Cyclopenten und weiteren Brennstoffen mit einem C/O-Verhältnis von 0,773 untersucht. Dabei wird hier insbesondere der Massenbereich von 78 amu (Benzol) bis 178 amu (Phenanthren/Anthracen) betrachtet. Die Auswahl der Brennstoffe erfolgte wegen der Vergleichbarkeit mit Elektronenstoß-Messungen [2,3]. Die erhaltenen Speziesprofile werden für Benzol durch Vergleich mit Kaltgasmessungen (kommerzielles Testgas) kalibriert. Für größere aromatische Verbindungen werden die Speziesprofile hinsichtlich der Lage und der Intensität des Maximums im Vergleich zu einer Standard-Propenflamme analysiert. Die so ermittelten Konzentrationsverhältnisse variieren für die verschiedenen hier untersuchten aromatischen Verbindungen und zeigen Korrelationen zur Struktur der eingesetzten Brennstoffe. Die experimentellen Daten sollen im Rahmen von Kooperationen mit Modellrechnungen verglichen werden.

[1] K.-H. Homann, *Angew. Chemie* **110**, 2572-2590 (1998).

[2] A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Combust. Flame* **122**, 483-491 (2000).

[3] A. Lamprecht, B. Atakan, K. Kohse-Höinghaus, *Proc. Combust. Inst.* **28**, 1817-1824 (2000).

## Ultraschnelle Photoisomerisierungsdynamik von Azobenzolen mittels Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung

*F. Renth, T. Pancur, H. Studzinski, M. Horoiu*

Institut für Physikalische Chemie,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstrasse 40,  
D-24098 Kiel

Die Dynamik und der Mechanismus der ultraschnellen Photoisomerisierung von Azobenzolen nach Anregung in den  $S_1(n\pi^*)$ -Zustand wurde durch Fluoreszenz-Aufwärtskonvertierung in einem breiten Wellenlängenbereich untersucht. Ausgehend von reinem *trans*- bzw. von reinem *cis*-Azobenzol wurde der zeitliche Verlauf der Fluoreszenz für beide Isomerisierungsrichtungen in Lösungsmitteln unterschiedlicher Viskosität mit einer zeitlichen Auflösung von bis zu 30 fs bestimmt. Die gemessenen nichtexponentiellen Abklingkurve für die Isomerisierung in der Richtung *trans*  $\rightarrow$  *cis* in  $\text{CCl}_4$  konnten durch zwei charakteristische Zeitkonstanten von  $\tau_1 = 0.3 - 0.9$  ps bzw.  $\tau_2 = 2.6 - 5.2$  ps beschrieben werden. Für die Fluoreszenz im blauen Bereich wurden dabei jeweils Werte nahe der unteren Grenzen beobachtet, mit ansteigender Fluoreszenzwellenlänge nahmen die Zeitkonstanten deutlich zu. Für den umgekehrten Reaktionsweg (*cis*  $\rightarrow$  *trans*) wurde ein deutlich schnellerer Abfall der Fluoreszenz mit einem überwiegenden Anteil einer sehr schnellen Komponenten von  $\tau_1 \approx 50$  fs,  $\tau_2 \approx 1$  ps und einer schwach ausgeprägten dritten Komponenten ( $\tau_3 \geq 10$  ps) unabhängig von der Beobachtungswellenlänge festgestellt. Der Einfluss der Viskosität der Lösungsmittel ( $\text{CCl}_4$ , *n*-Hexan, *n*-Hexadekan und Ethylenglykol) war im Gegensatz zum aus der Literatur bekannten isoelektronischen Stilben nicht signifikant, was als Hinweis auf einen Ablauf der Isomerisierung als Inversion an einem der beiden Stickstoff-Atome gedeutet werden kann. Zur weiteren Aufklärung des Isomerisierungsmechanismus wurde ein durch einen Azakronenether verbrücktes Azobenzol untersucht, bei dem eine Isomerisierung per Rotation um die N=N-Bindung sterisch nicht möglich ist. Die für dieses Molekül gefundenen Resultate untermauern die für das normale *trans*- und *cis*-Azobenzol gefundenen Befunde zusätzlich.

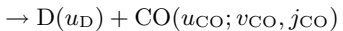
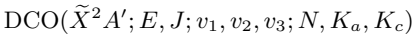
## Korrelierte D + CO Produktzustandsverteilungen aus der unimolekularen Dissoziation von DCO ( $\tilde{X}^2A'$ )

*J. Riedel, J. Wei, F. Renth, F. Temps*

Institut für Physikalische Chemie,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Olshausenstr. 40,  
D-24098 Kiel

Ein ultimatives Ziel der Reaktionsdynamik ist die vollständige "state-to-state"-Charakterisierung chemischer Reaktionen. Von einzelnen, definierten Quantenzuständen des bzw. der Reaktanden ausgehend will man die kompletten, korrelierten Quantenzustandsverteilungen der Produkte bestimmen. Durch Kombination von Stimuliertem Emissionspumpen (SEP) zur zustandspezifischen Anregung mit der Methode der Photofragment-Geschwindigkeitskartographie zum korrelierten Produktzustandsnachweis konnten wir dieses Ziel für ausgewählte unimolekulare Reaktionen realisieren.

Als erstes Beispiel wird im Vortrag über entsprechende Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall des Formyl- $d_1$ -Radikals gemäss



berichtet. DCO wurde mittels SEP in einzelne Schwingungsrotationszustände ( $v_1, v_2, v_3; J; N, K_a, K_c$ ) oberhalb der Dissoziationsschwelle angeregt. Die gebildeten D-Atome wurden nach Mehrphotonenionisation (REMPI) geschwindigkeitsspezifisch auf einen ortsauflösenden Mehrkanalplattendetektor abgebildet. Die erhaltenen D-Atom-Geschwindigkeitskarten enthalten die vollständige Information über die kinetische Energieverteilung ( $u_D, u_{\text{CO}}$ ) und die Schwingungs- und Rotationszustandsverteilung ( $v_{\text{CO}}, j_{\text{CO}}$ ) der korrelierten CO-Moleküle. Die Ergebnisse dieser "state-to-state"-Untersuchungen zeigen deutliche Korrelationen zwischen Ausgangszustand und Schwingungs- sowie Rotationsverteilung der Produkte und ermöglichen so Aussagen über die Schwingungsumverteilung im Ausgangsmolekül und im Übergangszustand der Reaktion.

## Untersuchung der Gasphasenstrukturen von aromatischen Kationen mittels REMPI-Ionenmobilitätsspektrometrie

*T. Beitz*<sup>1</sup>, *R. Laudien*<sup>1</sup>, *B. Kallies*<sup>2</sup>, *H.-G.  
Löhmansröben*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität Potsdam, Institut für Chemie, Physikalische Chemie, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, D-14476 Potsdam-Golm

<sup>2</sup> Konrad-Zuse-Zentrum, Takustr. 7, D-14195 Berlin-Dahlem

Ionenmobilitätsspektrometrie gestattet die Untersuchung von Ionen-Molekül-Reaktionen bei Atmosphärendruck. Die Ionenmobilität und damit der Diffusionsquerschnitt sind von der Struktur der Molekülkationen abhängig. Die experimentelle Bestimmung und theoretische Berechnung der Diffusionsquerschnitte erlauben Rückschlüsse auf Gasphasenstrukturen der Kationen. Der Diffusionsquerschnitt wird nach der Strukturoptimierung auf der Basis des EHSS-Modells berechnet.

Ionenmobilitätsmessungen von starren und flexiblen aromatischen Verbindungen werden vorgestellt. Die Ionisation erfolgte im Gasphasen- und im Desorptionsexperiment durch Laser-Multiphotonenionisation (REMPI). Die Messung der Driftzeiten wurde in einer mit Helium gefüllten Driftzelle bei Atmosphärendruck durchgeführt. Die Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Diffusionsquerschnitten zeigt sich am Beispiel der starren PAK, deren Struktur weitgehend festgelegt ist.

Für eine Reihe von flexiblen Molekülen wird eine Strukturdiskussion geführt. Zu diesen gehören Aromaten mit flexiblen Seitenringen, wie das 1-Phenyl-Naphthalin, 1,2,3- und 1,3,5-Triphenylbenzol. Für die Molekül-Kationen dieser Verbindungen wird der Diederwinkel bestimmt und dessen Wert in Abhängigkeit von der Struktur diskutiert. Ein Beispiel für Ionen-Molekül-Reaktionen ist die Bildung von Dimeren. Die Struktur von Dimeren ausgewählter Molekülkationen wird in Zusammenhang mit Berechnungen besprochen. Die Abhängigkeit der Ionenmobilität vom Diffusionsquerschnitt, d.h. von der Form der Moleküle, erlaubt die Unterscheidung von Isomeren. Am Beispiel der Butyl- bis Hexylbenzol-Isomere werden die Grenzen und Möglichkeiten der Trennung von Isomeren diskutiert.

## Gas phase electronic spectra of the linear carbon chains

*Felix Güthe*<sup>1</sup>, *Tim W. Schmidt*<sup>2</sup>, *Hongbin Ding*<sup>3</sup>, *Thomas Pino*<sup>4</sup>, *Andrei E. Boguslavskiy*<sup>3</sup>, *John P. Maier*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ALSTOM Schweiz, Segelhof 1, CH-5405 Baden-Dättwil, Schweiz

<sup>2</sup> CSIRO Telecommunications and Industrial Physics, Bradfield Rd, Lindfield NSW, Australia

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056, Basel, Switzerland

<sup>4</sup> Laboratoire de Photophysique Moléculaire, Université Paris-Sud, bâtiment 210, 91 405 Orsay Cedex, France

The  $B^3\Sigma^-_u \leftarrow X^3\Sigma^-_g$  transitions of  $HC_{13}H$  and  $HC_{19}H$  have been measured in the gas phase, exhibiting broad, Lorentzian shaped bands. More extensive  $A^3\Sigma^-_u \leftarrow X^3\Sigma^-_g$  spectra have been observed for  $HC_{2n+1}H$  ( $n=3-6$ ) than before with many new vibronic bands identified. The spectra were obtained by means of a mass selective resonant two-color two-photon ionization technique coupled to a supersonic plasma source. The electronic structures of this series of molecules ( $n=2-9$ ) in both the ground and excited states have been investigated using DFT, MP2, and state-averaged CASSCF theories. The three lowest dipole allowed electronic transition systems are  $A^3\Sigma^-_u \leftarrow X^3\Sigma^-_g$ ,  $B^3\Sigma^-_u \leftarrow X^3\Sigma^-_g$ ,  $C^3\Pi_u \leftarrow X^3\Sigma^-_g$  located, for the smaller members of the series, in the visible, UV and VUV range, respectively. The  $A \leftarrow X$  system is found to be of medium intensity and the  $B \leftarrow X$  transition is predicted to be very strong. This is a result of configuration mixing in the excited states. The oscillator strength of the lowest energy transition is not strongly dependent on the length of the chain, but that of the  $B \leftarrow X$  system increases monotonically with size. The C-state is Rydberg in character. The astrophysical implications are considered and an upper limit of the column densities of these carbon chains in diffuse clouds has been estimated as  $10^{-13} \text{ cm}^2$ , based on calculated oscillator strengths.

## Zündfähigkeit von hochfrequenten Hochspannungsvorentladungen und Funken im explosionsgefährdeten Bereich

*Christoph Kersten, , Michael Spilling*

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100,  
38116 Braunschweig, christoph.kersten@ptb.de

Der Einsatz von Hochspannungsmaschinen in explosionsgefährdeten Bereichen verlangt eine Bewertung der von ihnen ausgehenden Gefahr als Zündquelle. Neben Spaltweiten und Oberflächentemperaturen ist die Möglichkeit einer Entladung bei sicherheitstechnischen Betrachtungen hinzuzuziehen. Über Funkenentladungen bei Gleichstrom wurden in der Literatur vielfach berichtet [1 – 7]. Zentrale Fragen waren hier der Energieeintrag der Funken in die Gasphase und die Umwandlung von elektrischer Energie in thermische. Hochfrequente Hochspannungsvorentladungen werden zur Zeit hinsichtlich ihrer Zündwirksamkeit unterschiedlich bewertet. Innerhalb eines Forschungsprojektes an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wurde das Temperaturfeld von hochfrequenten Hochspannungsentladungen in der Gasphase mittels Rayleigh-Streuung gemessen. Hieraus wurde die eingekoppelte Energie berechnet. Zur Untersuchung der Vorentladungen wurden zunächst zeitaufgelöste Schlierenbilder aufgenommen. Aus den Schlierenaufnahmen wurde das Volumen der Vorentladungen abgeschätzt. Anhand des aus Rayleigh-Streuung erhaltenen Temperaturprofils wurde die in die Gasphase eingebrachte Energie berechnet. Experimente mit stöchiometrischen Propan-Luft-Mischungen haben die Zündwirksamkeit von hochfrequenten Hochspannungsvorentladungen und Funken bestätigt. Die bisherigen Messungen fanden unter atmosphärischen Bedingungen statt. In Zukunft sind Messungen auch bei nichtatmosphärischen Bedingungen geplant.

[1] W. Roth, P. G. Guest, G. von Elbe, B. Lewis: *J. Chem. Phys.*, Vol. 19, No. 12, 1530-1535 (1951); [2] D. R. Ballal, A. H. Lefebvre: *Combustion and Flame*, 24, 99-108 (1975); [3] E. Sher, S. Refael: 19<sup>th</sup> Symp. Int. on Comb., The Comb. Institut, 251-257 (1982); [4] G. F. W. Ziegler, E. P. Wagner, R. R. Mally. 20<sup>th</sup> Symp. Int. on Comb., The Comb. Institut, 1817-1824 (1984); [5] E. Sher, J. Ben-Ya'ish, T. Kravchik: *Combustion and Flame*, 89, 186-194 (1992); [6] B. Lewis, G. von Elbe: *Combustion, Flames and Explosions of Gases*, 3<sup>rd</sup> Edition, Academic Press, London, 1987; [7] M. Thiele, J. Warnatz, A. Dreizler, S. Lindenmaier, R. Schießl, U. Maas, A. Grant, P. Ewart: *Combustion and Flame*, 128, 74-87 (2002)

## **Haftvermittlung zwischen Celluloseoberflächen**

*Ronny Sczech, , Hans Riegler*

Max Planck Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Die Untersuchung der Oberfläche von Holzfasern erweist sich als sehr schwierig, da sie porös sind und eine hohen Rauigkeit aufweisen. Um dennoch die Oberfläche der Fasern untersuchen zu können, werden als Modell sehr dünne Celluloseoberflächen benutzt. Vom besonderen Interesse für die Papierindustrie ist dabei die Wechselwirkung mit polymeren Haftvermittlern, die die Naßfestigkeit funktionaler Papiere erhöhen. Über den Ort und die Art der Anbindung auf der Faser und die Stärke der Wechselwirkung gibt es bis dato nur Vermutungen. Daher soll die Haftvermittlung geeigneter Polyelektrolyte auf molekularem Niveau untersucht werden.

Das grundlegende Problem bei der Herstellung von Modelloberflächen aus Cellulose war ihre Abneigung, sich in konventionellen organischen Lösungsmittel zu lösen. Exotische Lösungsmittel, wie Dimethylacetamid mit Lithiumchlorid oder N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO) sind nicht leicht zu handhaben, aber in der Lage Cellulose zu lösen.

Der erste Schritt ist die Präparation von ultradünner und glatter Cellulosefilme. Dazu wird Cellulose in Dimethylacetamid mit 7% Lithiumchlorid gelöst, verdünnt und auf Silizium-Wafer durch Aufschleudern(spin-coating) aufgebracht. Die Charakterisierung der Filme erfolgte mittels AFM, Ellipsometrie sowie Kontaktwinkelmessungen. Der Cellulosefilm aus der 0.1% Lösung ist sehr glatt (Rauigkeit  $\approx 0.3$  nm). Nach dem Einritzen mit einer AFM-Spitze im Kontaktmodus konnte eine Schichtdicke von 1.5 nm im Klopfmodus gemessen. Filme aus konzentrierteren Lösungen sind merklich rauher (z.B. 0.5% Lösung  $\rightarrow$  Rauigkeit  $\approx 1.82$  nm).

Zur Untersuchung der Adsorptionseigenschaften wurde einige Mikrometer große Celluloseperlen eingesetzt. Unter dem Einfluß verschiedener Polyelektrolyte konnte die Adsorption von Celluloseperlen auf eine Celluloseoberfläche gemessen werden. Die Dynamik der Adsorption wurde in einer Meßkammer mit einem optischem Mikroskop verfolgt und Geschwindigkeit und Stärke der Adsorption der Celluloseperlen abgeschätzt. In Zukunft soll dann mittels Kraftmikroskopie die Anordnung der Haftvermittler auf der Celluloseoberfläche untersucht werden.

**Interfacial oscillatory instabilities during liquid-liquid phase separation in a binary metallic fluid**

*A. Turchanin, R. Tsekov, W. Freyland*

Institute of Physical Chemistry, University of Karlsruhe,  
D-76128 Karlsruhe, Germany

Interfacial oscillatory instabilities in fluid systems can develop under the influence of two competing forces with different time scales. A well known example is the combination of the thermocapillarity (Marangoni-effect) and gravity mechanisms. In this contribution we report the first investigation of an interfacial oscillatory instability in a binary metallic fluid, the Ga-Pb system, which is characterized by a liquid-liquid miscibility gap and exhibits a peculiar complete wetting transition at liquid-liquid coexistence. The liquid/vapour interface of the alloy (5 at % Pb in Ga) has been probed by SHG-intensity measurements under UHV conditions over a wide temperature range (586 to 738 K), above and below the binodal. At constant cooling - and partly at constant temperature or heating - oscillations of the SHG-intensities with a period of  $\sim 40$  min are observed over many hours. These interfacial oscillations induce simultaneously a periodic variation of the bulk temperature of the alloy with amplitudes of 5 to 8 K at the same period of  $\sim 40$  min. These phenomena are discussed in the framework of a wetting-dewetting transition at the interface driven by spinodal decomposition. A peculiarity of the metallic system is that these interfacial oscillations induce a periodic variation of the interfacial thermal emissivities which periodically disturb the heat balance of the sample. A simple hydrodynamic model calculation which accounts for the main features of these interfacial instabilities will be presented.



## **Thermodynamic treatment of nanofluidics and inhomogeneous systems**

Harald Morgner

Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig, Linnestr.2,D-04103 Leipzig

Standard thermodynamics does not employ in general a spatial coordinate. Thus, the treatment of interfaces with a strong gradient of density or composition is usually outside the range of this theory. The formulation given by Cahn and Hilliard (J.Chem.Phys. 28 (1958) 258-267) for the description of interfaces is useful, but limited to equilibrium. Some time ago, we have derived a definition of the chemical potential for the general case, i.e. for all situations including those with strongly varying density and /or composition and irrespective of a proximity to equilibrium. On this basis, the Onsager ansatz for diffusion allows to propagate in time any given distribution of matter under the gradient of the chemical potential as driving force. More recently, we have found that this generalized definition of the chemical potential yields as well the basis to explore the range of validity of the Navier-Stokes equation. It turns out that the pressure gradient as driving force has to be replaced by a quantity containing the gradient of the chemical potential. This new expression for the driving force of convection develops into the pressure gradient in homogeneous environment but deviates significantly from it in inhomogeneous environment, e.g. at interfaces. As this statement holds not only for fluid/fluid interfaces, but as well for fluid/solid interfaces it appears likely that this finding has some bearing on the topic of nanofluidics.

## Dielectric Spectroscopy of Low-frequency Modes in Nonionic Microemulsions

*Simon Schrödle, Richard Buchner, Werner Kunz*

University of Regensburg, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, 93040 Regensburg, Germany

The structural and dynamic properties of nonionic surfactant solutions are, in contrast to ionic surfactants, strongly affected by temperature. Already the binary surfactant/water systems show a rich phase behavior reflecting a delicate balance of inter- and intramolecular forces.

Within a certain temperature range, ternary surfactant/oil/water systems form thermodynamically stable microemulsions, which are of great importance for both industrial and household applications. One widely used class of nonionic surfactants are oligo(ethylene glycol) monoalkyl ethers ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{i-1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_j\text{OH}$ , conveniently abbreviated  $\text{C}_i\text{E}_j$ ).

Dielectric techniques are a particularly helpful tool for the study of the structure and dynamics of liquids with long-range order. In addition to relaxation processes in the microwave range arising from the motions of water and the  $\text{C}_i\text{E}_j$  molecules, low-frequency modes connected with the structurization of the nonionic microemulsions can be observed. Using a frequency-domain coaxial capacitor setup complex permittivity spectra in the frequency range of  $0.01 \leq \nu/\text{MHz} \leq 10$  have therefore been recorded for various  $\text{C}_{12}\text{E}_5/\text{water}/n\text{-octane}$  microemulsions at temperatures covering the whole stability range.

The low-frequency dielectric spectra were fitted to the sum of a Cole-Cole equation and a conductivity term

$$\hat{\eta}(\nu) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i \cdot 2\pi\nu\tau)^{(1-\alpha)}} - i \cdot \frac{\kappa}{2\pi\nu\varepsilon_0} \quad (3)$$

to obtain the static permittivity,  $\varepsilon_s$ , relaxation time,  $\tau$ , distribution parameter,  $\alpha$ , infinite-frequency permittivity,  $\varepsilon_\infty$ , and the conductivity,  $\kappa$ .

The obtained relaxation parameters are very sensitive to structural changes and with the help of theoretical models, it is possible to obtain quantitative information that leads to a better understanding of nonionic surfactant microemulsions.

## Phase Diagrams of Nonionic Foam Films

Cosima Stubenrauch<sup>1</sup>, *Dimo Kashchiev*<sup>2</sup>, *Reinhard Strey*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln,  
Luxemburgerstr. 116, D-50939 Köln

<sup>2</sup> Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of  
Sciences, ul. Acad. G. Bonchev 11, Sofia 1113, Bulgarien

The stability of well-drained quasi-static foam films (thickness  $\approx 100$  nm) is usually discussed in terms of surface forces, which create an excess pressure normal to the film interfaces, called the disjoining pressure  $\Pi$ . With a thin film pressure balance (TFPB) the thickness  $h$  of a foam film can be measured as a function of the applied pressure, which equals the disjoining pressure  $\Pi$ . The present work was motivated by the fact that the experimental  $\Pi(h)$ -curves are called disjoining pressure isotherms although the acting surface forces are not very sensitive to the temperature. Measurements with the TFPB are indeed performed under isothermal conditions, but it is the surface potential and not the temperature which significantly influences the  $\Pi(h)$ -curves. A thorough analysis of the results published so far reveals that the  $\Pi(h)$ -curves of nonionic surfactants measured at different surfactant concentrations resemble  $p(V_m)$ -isotherms of a real gas measured at different temperatures ( $p$  is the pressure and  $V_m$  the molar volume of the gas). Thus we applied the van der Waals description of a real gas to a foam film and created a phase diagram for a foam film in analogy to the phase diagram of a real gas. The corresponding thermodynamic and thickness equilibria of the foam film are described in terms of film excess chemical potentials. On the basis of these considerations phase diagrams for a thin liquid foam film with a spinodal, a binodal as well as a critical point can be constructed. A comparison between the resulting  $\Pi(h)$ -curves and the  $p(V_m)$ -isotherms leads to the conclusion that  $\Pi(h)$ -curves can be seen as isopotentials rather than as isotherms. Based on these results experimental  $\Pi(h)$ -curves of nonionic foam films can be interpreted in terms of basic phase diagrams.

## Controlled Precipitation of Molybdenum Oxide Catalysts

*Dirk Niemeyer*<sup>1</sup>, *Olaf Timpe*<sup>1</sup>, *Diana Othman*<sup>2</sup>, *Norly Abdullah*<sup>2</sup>, *Quershiah Basher*<sup>2</sup>, *Rolf Jentoft*<sup>1</sup>, *Frank Girgsdies*<sup>1</sup>, *Jakob Wagner*<sup>1</sup>, *Sharifa Bee Abd Hamid*<sup>2</sup>, *Robert Schloegl*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fritz Haber Institut der Max Planck Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, D- 14195 Berlin

<sup>2</sup> Combinatorial Technology and Catalysis Research  
(COMBICAT), Universiti Malaya, 50603 Kuala Lumpur,  
Malaysia

Nanostructured molybdenum oxide model catalysts have been successfully prepared by controlled precipitation. The obtained materials were grouped into four different families, namely orthorhombic and hexagonal MoO<sub>3</sub>, further a trimolybdate and a supramolecular Mo<sub>36</sub> compound. Further characterisation of the compounds by XRD, Raman, IR, SEM and TEM has shown that this material contains interesting structural features such as pentagonal bipyramides or hexagonal channels which were also detected in the industrial material such as MoVTenNbOx or Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>. It should be highlighted that this material was prepared without the need for any additive or promoter. The catalytic activity was checked by temperature programmed reaction spectroscopy (TPRS). All samples are active in selective oxidation of propene, but only if transformed into a metastable phase, which happens at about 575K. Above 675K phase transformation into orthorhombic MoO<sub>3</sub> significantly reduces the catalytic activity. The results presented shed new light into the discussion concerning the role of additives or promoters. Whilst it is often reported that additives increase the catalytic activity, it is our opinion that they merely stabilise the metastable Mo O phase.

## **Chemical vapor deposition of polycrystalline $\text{Co}_3\text{O}_4$ and characterization of its efficiency as catalyst for hydrocarbon cracking**

*Naoufal Bahlawane, , Katharina Kohse-Höinghaus*

Physikalische Chemie I, Universität Bielefeld, Universitätsstr.  
25, 33615 Bielefeld

Low-pressure chemical vapor deposition was investigated for the deposition of smooth coatings of cobalt oxide on planar substrates. The only phase formed within the temperature range of 230–440 °C was a polycrystalline cubic spinel structure with a crystalline size of 40 nm. Identification was performed using X-ray diffraction, Raman spectroscopy and the measured optical band gap energy, while the morphology was investigated using AFM. The catalytic activity and the redox properties of the resulting coatings were investigated using 20 planar stainless steel substrates coated on both sides, which form a catalyst bed with a length of 10 cm and a cross section of 3 cm<sup>2</sup>. The temperature-programmed reduction was used to investigate the reducibility of the cobalt oxide coating by registering the consumption of hydrogen during a temperature increase with constant ramp. Two reduction peaks were observed and attributed to a subsequent reduction of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  to CoO and then to Co. The catalytic activity of the planar  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst was demonstrated in terms of the combustion of different alkanes and alcohols. The deposited films were registered to decrease both the temperature threshold of combustion, generally to 250–300 °C, which corresponds to the first reduction peaks in the TPR profile, and the temperature at which the combustion is complete. The catalytic efficiency was compared to the performance of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  coatings on honeycomb substrates, with high surface area, using CVD and ALD processes.

The adopted structured bed allows quantification of the catalytic activity using a planar catalyst model in a conventional plug-flow reactor far from the transport and the diffusion limitations that present the major complication in the kinetic investigation and simulation in randomly packed catalyst beds. Perspectives include a systematic kinetic investigation of the catalytic behavior of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  toward prominent reactions. Also, the positive correlation between the temperature threshold of activity and the reduction peak encourages the investigation of the effect of an eventual doping of the crystalline spinel structure of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with elements which would modify the electronic structure and/or introduce stress to the lattice.

## The Effect of Nitrogen Doping on the Photoactivity of Rutile Single Crystals

*O. Diwald*<sup>1,2</sup>, *T.L. Thompson*<sup>2</sup>, *J.T. Yates Jr.*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Materialchemie, TU Wien, A-1210 Wien

<sup>2</sup> Surface Science Center, Department of Chemistry,  
University of Pittsburgh, Pittsburgh, PA 15260, USA

One of the major goals in the development of photocatalysts is to shift the solid's photoresponse into the visible light region, in order to utilize solar light. Recently, nitrogen doped TiO<sub>2</sub> has attracted much attention, as it has shown photocatalytic activity under visible light irradiation ( $\lambda \leq 500$  nm)<sup>1</sup>.

In order to investigate the effect of nitrogen doping on the photoactivity of TiO<sub>2</sub>(110) single crystals, nitrogen incorporation into the rutile lattice was achieved either by sputtering with mixtures of N<sub>2</sub><sup>+</sup> and Ar<sup>+</sup> ions or by thermal treatment in ammonia (NH<sub>3</sub>). Secondary Ion Mass spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy were employed to measure depth distribution and chemical state of the implanted nitrogen. For rutile single crystals, these two doping methods result in different chemical states of the incorporated nitrogen. Ion implantation by sputtering produces substitutionally bound nitride species N<sup>-</sup>, whereas NH<sub>3</sub> treatment leads to the formation of a N-H bonded dopant in the rutile lattice.

For investigation of the photoactivity, the photodesorption of O<sub>2</sub> was measured as a function of excitation energy and photon flux<sup>2</sup>. Compared to the undoped TiO<sub>2</sub> (110) rutile crystal, the action curve of the crystal that was doped with substitutionally bound nitride exhibits an unexpected blueshift. However, crystals doped via NH<sub>3</sub> treatment have been found to exhibit activity in the photon range down to 2.4 eV, 0.6 eV below the intrinsic bandgap, as shown by optical absorption and Ag-photoreduction. These findings will be related to changes in the electronic structure of rutile TiO<sub>2</sub> due to the different dopant species.

[1] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, *Science*, 293, 269 (2001)

[2] G. Lu, A. Linsebigler, J. T. Yates Jr., *J. Chem. Phys.*, 102, 4657, (1995)

## **Synthese, in situ-Charakterisierung und Anwendung von feinst verteiltem Vanadiumoxid geträgert auf nanostrukturiertem SiO<sub>2</sub>**

*Christian Hess*<sup>1,3</sup>, *James D. Hoefelmeyer*<sup>1</sup>, *T. Don Tilley*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Chemical and Materials Science Divisions, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA 94720

<sup>3</sup> Jetzige Adresse: Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Anorganische Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

Nanostrukturierte, mesoporöse Materialien sind vielversprechende Trägermaterialien für Katalysatoren. Sie zeichnen sich durch eine hohe spezifische Oberfläche und eine schmale Porengrößenverteilung aus. Es wurde eine neue Synthese-Methode entwickelt, um Übergangs-Metalloxide auf nanostrukturierten Trägermaterialien aus SiO<sub>2</sub> zu verankern. Dabei werden zunächst die inneren Poren der mesoporösen Matrix über ihre OH-Gruppen funktionalisiert und der Metalloxid-Precursor anschliessend mittels Ionenaustausch in die Nanoporen eingeführt und durch Kalzinieren aktiviert. Mit Hilfe von in situ-Ramanspektroskopie konnten, neben den Einzelschritten der Synthese selbst, die Strukturänderungen während der Aktivierung der geträgerten Vanadiumoxide untersucht werden. Es wird gezeigt, dass sich fein verteiltes Vanadiumoxid geträgert auf mesoporösem SiO<sub>2</sub> durch eine hohe Selektivität in der partiellen Oxidation von Methanol zu Formaldehyd auszeichnet. Dabei wurde unter Reaktionsbedingungen mittels in situ-Ramanspektroskopie das Auftreten einer Methoxy-Spezies beobachtet, welches Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus zulässt.

Diese Ergebnisse machen das Potential nanostrukturierter, mesoporöser Materialien als Trägermaterialien für die Herstellung neuer Katalysatoren für Partialoxidationen deutlich. Ihre hohe spezifische Oberfläche und schmale Porengrößenverteilung erlauben es, eine Feinstverteilung gleichartiger, aktiver Vanadiumoxid-Zentren auf der Oberfläche der Nanoporen zu erzeugen.

## Host-Guest Interaction in Zeolite/Se Nanocomposites

*Andreas Goldbach, , Marie-Louise Saboungi*

Centre de Recherche sur la Matière Divisée, 45100 Orleans,  
France

We have studied the effects of zeolitic counter-cations on the structure, electronic properties, and thermodynamic and reactive stabilities of Se encapsulated in zeolite Y. The Se structure can be precisely controlled by appropriate selection of the zeolite counter-cation [1], allowing a continuous transition from exclusively chain- to solely ring-containing composites. Competition experiments disclosed that the Se inside the nanopores is stabilized through bonding to the zeolitic cations and also through cyclization [2]. The low-frequency Raman spectra yielded the first insight into the intrinsic length scale of the Se dynamics in chain-type nanocomposites [3], and indicated that the microscopic dynamics of ring-type nanocomposites are markedly different. The Se band gap broadens from 2 eV up to 3 eV due to confinement but it can be narrowed down again through interaction with transition metal counter-cations [4]. Thus, the band gap of these nanocomposite can be tailored within the whole optical range. The photo-stability of the nanocomposites depends on the Se structure. The photodecomposition is a delicate function of the counter-cation and highly selective, yielding charged and neutral degradation products of differing size [5].

[1] A. Goldbach, L. Iton, M.-L. Saboungi, Chem. Phys. Lett. 281 (1997) 69.

[2] A. Goldbach, M.-L. Saboungi, L. Iton, D. L. Price, Chem. Comm. 1999 997.

[3] A. Goldbach, M.-L. Saboungi, Eur. J. Phys. E 12 (2003) 185.

[4] A. Goldbach, M.-L. Saboungi, L. Iton, D. L. Price, J. Chem. Phys. 115 (2001) 11254.

[5] A. Goldbach, L. Iton, M. Grimsditch, M.-L. Saboungi, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2004; J. Phys. Chem. B 101 (1997) 330.



## **SFG Untersuchungen zur CO Hydrierung und Methanol-Zersetzung im mbar-Bereich: Spezifische Unterschiede zwischen Pd-Nanoteilchen und Pd(111)**

*G. Rupprechter, M. Morkel, M. Borasio, H.-J. Freund*

Fritz-Haber-Institut der MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

IR-vis Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) wurde in Kombination mit Temperatur-Programmierter Desorptionsspektroskopie (TPD), Polarisations-Modulations-Infrarot-Reflexions-Absorptionsspektroskopie (PM-IRAS), Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS) zur Untersuchung der CO Hydrierung und Methanol-Zersetzung sowohl unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) als auch im mbar-Druckbereich eingesetzt. SFG und PM-IRAS erlauben, Schwingungsspektren von Adsorbaten während Ablauf einer katalytischen Reaktion aufzunehmen. Als Modellkatalysatoren wurden Pd(111) und Pd-Nanoteilchen (mittlere Größe 5 nm) auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiAl(110) verwendet. Die Pd-Teilchen wurden im UHV hergestellt und haben vorwiegend (111) Facetten. Trotzdem zeigen sie ein Adsorptions- und Reaktionsverhalten, das deutlich von Pd(111) abweicht.

Zwischen Pd(111) und Pd-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden starke Unterschiede bzgl. der CO und H<sub>2</sub> Adsorption festgestellt, so z.B. eine leichtere Ausbildung einer Hydridphase für Nanoteilchen. Für die CO-H Wechselwirkung im UHV und mbar-Bereich wurden noch deutlichere Abweichungen beobachtet, die mit der Wasserstoff-Diffusion in das Pd-Volumen und der Ausbildung von Hydridphasen zusammenhängen. Dynamische Adsorbatgeometrien eines Hochdruckexperimentes können nicht im UHV nachgestellt werden.

Im Fall der Methanol-Zersetzung führen Kohlenstoff(hältige)-Ablagerungen zu einer raschen Deaktivierung, die die Produktion von CO und H<sub>2</sub> verhindert. Da SFG und PM-IRAS zeigen, dass sowohl auf Pd(111) als auch Pd-Nanoteilchen keine Dissoziation des Reaktionsprodukts CO stattfindet, müssen CH<sub>x</sub>O Spezies Vorstufen für den C-O Bindungsbruch sein. Mögliche Mechanismen werden diskutiert.

**Ionischer Transport in nanoskalierten  
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ -Multischichtsystemen***Carsten Korte, Andreas Peters, Jürgen Janek*Physikalisches-Chemisches Institut, Justus-Liebig Universität  
Gießen, 35392 Gießen

Aufgrund der zunehmenden Miniaturisierung gewinnen Grenzflächen in keramischen Funktionsmaterialien zunehmend an Bedeutung. Unerwünschte Festkörperreaktionen oder eine in Sensoren und Brennstoffzellen erwünschte ionische Leitfähigkeit basieren auf atomaren Transportprozessen. Im Gegensatz zum Volumentransport sind der atomare Mechanismus und die strukturellen Einflüsse auf den Transport in und über Grenzflächen noch nicht in der Tiefe verstanden [1].

Aufgrund der strukturellen Unterschiede zwischen zwei aneinander grenzenden Phasen oder unterschiedlichen kristallographischen Orientierungen von zwei Domänen eines Materials stellen Grenzflächen Übergangszonen zwischen Kristallstrukturen bzw. Kristallorientierungen dar. Fehlpassungen können zum einen mit Versetzungsnetzwerken oder durch Facettierung ausgeglichen werden. Große strukturelle Unterschiede führen zu einer von den Volumenphasen abweichenden Grenzflächenstruktur mit neuen Atomlagen [2].

Mit Hilfe der gepulsten Laserdeposition wurden Proben aus alternierenden Schichten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und dem Oxidionenleiter  $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$  hergestellt. Die ionische Gesamtleitfähigkeit setzt sich aus den Strompfaden durch das  $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$  Volumen und durch die  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$  Grenzflächen zusammen. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nimmt im untersuchten Temperaturbereich nicht am Ladungstransport teil.

Erste Untersuchungen zeigen, dass die Gesamtleitfähigkeit der Schichtsysteme mit der Zahl der Grenzflächen deutlich zunimmt. Leitfähigkeitsvariationen aufgrund von Raumladungseffekten, wie im Fall der jüngst untersuchten  $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ -Schichtstrukturen, sind in dem hochdotierten stabilisierten Zirkondioxid zu vernachlässigen [3]. Der aus der Schichtdickenabhängigkeit der Gesamtleitfähigkeit ermittelte Grenzflächenanteil zeigt eine deutlich kleinere Aktivierungsenergie als die ungestörte Volumenphase.

[1] J. Maier, Festkörper - Fehler und Funktion, Teubner Verlag, Stuttgart 2000

[2] A. P. Sutton und R. W. Baluffi, Interfaces in Crystalline Materials, Oxford University Press, Oxford 1995

[3] J. Maier, Nature, **408**, 946-949 (2000)

## **Charakterisierung des Ionentransports in Festelektrolyten mit Hilfe elektrischer Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie**

*Bernhard Roling*<sup>1</sup>, *Andre Schirmeisen*<sup>2</sup>, *Hartmut Bracht*<sup>3</sup>,  
*Ahmet Taskiran*<sup>2</sup>, *Harald Fuchs*<sup>2</sup>, *Sevi Murugavel*<sup>1</sup>, *Frank Natrup*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Corrensstr. 30, 48149 Münster

<sup>2</sup> Physikalisches Institut, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 10, 48149 Münster

<sup>3</sup> Institut für Materialphysik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, Wilhelm-Klemm-Str. 10, 48149 Münster

Ionenleitende Materialien, wie z.B. Gläser und Polymere, werden als Festelektrolyte bei der elektrochemischen Energieumwandlung in Batterien und Brennstoffzellen sowie in der chemischen Sensorik eingesetzt. Eine Möglichkeit, neue Ionenleiter mit verbesserten Eigenschaften zu entwickeln, besteht in der Nanostrukturierung von Materialien. Beispielsweise können nanokristalline Ionenleiter/Isolator-Komposite hergestellt, Nanokristallite in Gläsern erzeugt oder Nanopartikel in Polymere einbaut werden. Bei der Charakterisierung der Ionendynamik in solchen Materialien stoßen makroskopisch mitteln- de Messmethoden, wie z.B. Leitfähigkeitsspektroskopie, Tracer-Diffusionsmessungen und NMR-Relaxationstechniken, an ihre Grenzen. Wünschenswert wäre eine Messsonde, die lokale Informationen auf nanoskopischen Längenskalen über die Mechanismen des Ionentransports liefert.

Wir zeigen, dass die elektrische Rasterkraftmikroskopie und -spektroskopie ein solche Messsonde darstellt. Bei dieser Methode wird zwischen der Probe und der Spitze eines Rasterkraftmikroskops (AFM) eine Spannung angelegt, wobei der typische Abstand zwischen Probe und Spitze im Bereich 10 - 20 nm liegt. Der Spannungsabfall in der Probe erfolgt dann im Wesentlichen in einem nanoskopischen Teilvolumen unterhalb der Spitze. Durch zeitlich und örtlich aufgelöste Messung der Resonanzfrequenz des Cantilevers im dynamischen AFM-Modus kann der Ladungsträgertransport auf nanoskopischen Längenskalen verfolgt werden.

**Stickstoffdiffusion in dotierten  
Zirkoniumoxonitriden**

*Martin Kilo*<sup>1</sup>, *Marcela A Taylor*<sup>1</sup>, *Günter Borchardt*<sup>1</sup>, *Ilija Valov*<sup>2</sup>, *Carsten Korte*<sup>2</sup>, *Jürgen Janek*<sup>2</sup>, *Martin Lerch*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> TU Clausthal, Institut f. Metallurgie. Robert-Koch-Str. 42,  
38678 Clausthal-Zellerfeld

<sup>2</sup> Justus-Liebig Universität Gießen, Physikalisch-Chemisches  
Institut, Heinrich-Buff-Ring 58, 35392 Gießen

<sup>3</sup> TU Berlin, Institut f. Chemie / Sekr. C2, Straße des 17. Juni  
135, 10623 Berlin

Zirkoniumoxonitride bilden eine relativ unbekannt Materialklasse, die eine Reihe von attraktiven Einsatzmöglichkeiten aufweisen, z.B. in der Sensorik. Die Selbstdiffusion von Stickstoff wurde in verschiedenen dotierten Zirkoniumoxonitriden mittels des stabilen Tracers <sup>15</sup>N untersucht. Dabei wurden drei Methoden des Traceraustauschs verwendet: Ionenimplantation, gepulste Laserdeposition und Austausch aus der Gasphase. Der Diffusionskoeffizient für Stickstoff hängt nur wenig vom Dotiergehalt ab und ist langsamer als der für Sauerstoff. Die Aktivierungsenergie beträgt für alle untersuchte Proben etwa 2 eV. Die Stickstoffdiffusion geht vermutlich genauso wie die Sauerstoffdiffusion über intrinsische Leerstellen auf dem Anionenuntergitter. Die Kinetik des Oberflächeneinbaus von Stickstoff aus der Gasphase in den Festkörper ist nur schwach vom Sauerstoffpartialdruck abhängig.

M.A.T. is member of Carrera del Investigador Científico CONICET, Argentina, and is on leave from University of La Plata, IFLP, CONICET Argentina.

## **Modellierung der Sauerstoffmigration in gemischtleitenden Metalloxiden mit Schichtstrukturen**

M. Schroeder

Institut für Physikalische Chemie I, RWTH Aachen,  
Templergraben 59, 52062 Aachen

Gemischtleitende Metalloxide können als Membranen für eine selektive Abtrennung von Sauerstoff aus Luft verwendet werden und sind daher als Sauerstofflieferanten für Hochtemperatur-Oxidationsreaktionen, wie z.B. die katalytische Partialoxidation von Methan, sehr attraktiv. Unter den einphasigen gemischtleitenden Oxiden zeigen vor allem solche mit Perowskitstruktur eine hohe Permeabilität für Sauerstoff, jedoch mit erheblichen Einschränkungen bei der chemischen Stabilität unter stark reduzierenden Bedingungen, wie sie typischerweise in Partialoxidationsprozessen auftreten.

Dagegen sind Oxide, die in der  $K_2NiF_4$ -Schichtstruktur kristallisieren, relativ beständig gegen Reduktion. Über den Transportmechanismus und die Defektchemie in diesen Oxiden ist jedoch noch wenig bekannt.  $La_2NiO_{4+\delta}$  ist hyperstöchiometrisch, und Simulationsrechnungen [1] für das statische Kristallgitter sowie Neutronen-beugungsexperimente weisen darauf hin, dass der Exzess-Sauerstoff interstitiell in den  $La_2O_2$ -Kochsalzschichten der Struktur eingebaut ist. Andererseits kann akzeptor-dotiertes  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  durch die Bildung von Sauerstoffleerstellen unter bestimmten Bedingungen unterstöchiometrisch werden. Beide Defekte können zur Sauerstoffmigration beitragen. Auf der Basis von bekannten experimentellen Daten zur Sauerstoffstöchiometrie und zur Sauerstoffpermeation in  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  wird ein defektchemisches Modell vorgestellt, das den Sauerstofftransport in einem chemischen Sauerstoff-Potentialgradienten beschreibt und darüber hinaus generelle Voraussagen über das Verhalten von Schichtstruktur-Membranen unter verschiedenen Betriebsbedingungen erlaubt.

[1] L. Minervini et al., J. Mater. Chem. 10(10), (2000), 2349.

## Lineare Freie-Energie-Beziehung für elektronenreiche Perowskite: Korrelation von Ratenkonstante und Diffusionskonstante bei Traceraustausch

*Rotraut Merkle, , Joachim Maier*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart

Für elektronenreiche Perowskite wie  $(\text{La,Sr})(\text{Mn,Co})\text{O}_{3-\delta}$  und  $(\text{La,Sr})(\text{Fe,Co})\text{O}_{3-\delta}$  wurde eine überraschende Beziehung zwischen Tracer-Austauschrate  $k^*$  und Tracer-Diffusionskoeffizient des Sauerstoffs gefunden [1]:

$$\log k^* \approx a + 0.5 \log D^*$$

Diese Beziehung beschreibt sowohl den Effekt der Temperaturvariation bei einem einzigen Material als auch den der Variation der Probenzusammensetzung innerhalb der betrachteten Materialklasse. Dieser weite Gültigkeitsbereich weist auf einen tieferen Zusammenhang der beiden Transportgrößen auf mechanistischer Ebene hin.

In Gleichgewichtsnähe und bei gegebenem Mechanismus können  $k^*$  und  $D^*$  jeweils als Funktion von Temperatur,  $p\text{O}_2$ , Dotierkonzentration und Massenwirkungskonstanten schneller Vor-/Nach-Gleichgewichte ausgedrückt werden [2]. Die Tracerdiffusion der betrachteten Materialien ist auf mechanistischer Ebene gut untersucht. Bei Annahme eines plausiblen Mechanismus der Sauerstoffaustauschreaktion ergibt sich ein Zusammenhang der Aktivierungsenergie von  $k^*$  mit der Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion ( $1/2 \text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^\bullet \rightleftharpoons \text{O}_\text{O}^\times + 2 \text{h}^\bullet$ ), der die beobachtete  $k^* - D^*$ -Korrelation erklären kann ("lineare Freie-Energie-Beziehung") [3]. Der mechanistische Hintergrund einer solchen "linearen Freie-Energie-Beziehung" für den Festkörper wird diskutiert.

[1] J. A. Kilner, R. A. De Souza, I. C. Fullerton, *Solid State Ionics* **86** (1996) 703

[2] J. Maier, *Solid State Ionics* **112** (1998) 197 und **135** (2000) 575

[3] R. Merkle, J. Maier, in Vorbereitung

## **Pikosekundendynamik in Zeolithkäfigen**

*Dirk Wilmer*<sup>1</sup>, *Martin Kalwei*<sup>1</sup>, *Hubert Koller*<sup>1</sup>, *Stefan Janssen*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Corrensstr. 30, 48149  
Münster

<sup>2</sup> Paul-Scherrer-Institut. Villigen, CH

Zeolithe sind poröse Alumosilikate, in denen  $\text{SiO}_{4/2}$ - und  $\text{AlO}_{4/2}$ -Tetraeder ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Im Tetrahydroxoborat-Sodalith der Zusammensetzung  $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6[\text{B}(\text{OH})_4]_2$  enthalten alle Sodalith-Käfige je ein  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Anion sowie vier tetraedrisch angeordnete Natriumionen, von denen drei die Gerüstladung kompensieren. Bei 303 K erfolgt ein durch dynamische Prozesse induzierter Phasenübergang. Oberhalb dieses Phasenübergangs zeigen <sup>23</sup>Na-NMR-MAS-Spektren nur noch eine Na-Position an, was auf eine erhöhte Mobilität der Alkali-Ionen hindeutet. Die kubische Hochtemperaturphase zeigt in Strukturuntersuchungen z.B. mittels Röntgendiffraktion eine starke Fehlordnung der regulär tetraedrischen  $\text{BO}_4$ -Einheit.

Unsere Experimente am Tetrahydroxoborat-Sodalith umfassen die Charakterisierung eines möglichen Transports von Natriumionen mit Hilfe von Impedanzmessungen und die Untersuchung der Reorientierungsdynamik der Hydroxoborat-Ionen mittels quasielastischer Neutronenstreuung. Während die Impedanzmessungen eine eher geringe translatorische Mobilität der Natriumionen ergaben (bei 420 K liegt die ionische Leitfähigkeit unterhalb von  $10^{-7}$  S/cm, aktiviert mit 0.77 eV), weisen die am Flugzeitspektrometer FOCUS (Paul-Scherrer-Institut) gewonnenen Neutronenstreudaten auf eine dynamische Fehlordnung der Hydroxoborat-Ionen im Bereich von Pikosekunden hin, die mit 0.14 eV thermisch aktiviert ist.

Im unserem Beitrag wird gezeigt, wie mit Hilfe der quasielastischen Neutronenstreuung (die vor allem die Dynamik der Protonen abbildet) durch Vergleich mit Modellen, die das örtliche und zeitliche "Schicksal" der Protonen beschreiben, die dynamischen Details der Hydroxoborat-Reorientierung erhalten werden.

## Phase Analytical Study of Ancient Albanian Ceramics

R. Rüffler<sup>1</sup>, E. Gjylaci<sup>2</sup>, K. Nagorny<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

<sup>2</sup> Institute of Nuclear Physics, P.O.Box 85, Tirana, Albania

Pottery is one of the most common remains of ancient civilisations all over the world. Because iron is generally present in unpurified clays as raw materials and therefore also in the archaeological ceramics <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy is a very effective tool for studying the firing process. During firing the iron-bearing minerals undergo characteristic changes determined by process parameters like the kiln atmosphere and the firing temperature. Aim is the reconstruction of the original production process by combining the results of an extensive phase analysis of the ancient pottery by Mössbauer spectroscopy and additional techniques with those of laboratory and field firing experiments.

In the present study specimens of ceramic finds from three different archaeological Albanian sites (Apolonia, Durres, and Belsh; 4<sup>th</sup> to 2<sup>th</sup> century B.C.) were examined by <sup>57</sup>Fe Mössbauer spectroscopy in transmission geometry at room temperature; spectra of selected samples also were measured after extraction of iron oxides by dithionite treatment or at low temperatures. X-ray powder diffractometry and magnetic measurements were used as complementary methods. Additionally, an appropriate ancient sherd sample was refired in air at different temperatures and the corresponding Mössbauer spectra measured at room temperature.

The room temperature Mössbauer spectra of all samples were dominated by ferric quadrupole doublet(s). These doublet(s) are caused by (i) structural Fe<sup>3+</sup> in the silicate lattice of the clay minerals and/or (ii) small particles of iron oxides or oxyhydroxides which exhibit superparamagnetism.

Finally, the data obtained by different methods have to be combined and used for a possible reconstruction of the production techniques of the ancient Albanian ceramics.



## **Quasielastic Neutron Scattering on Hydrrous Alumosilicate Glasses**

*Sylvio Indris*<sup>1</sup>, *Paul Heitjans*<sup>1</sup>, *Harald Behrens*<sup>2</sup>, *Reiner Zorn*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Universität Hannover

<sup>2</sup> Institut für Mineralogie, Universität Hannover

<sup>3</sup> Institut für Festkoerperforschung, Forschungszentrum Jülich

We studied the dynamics of water in  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{Ca}_{0.5}\text{AlSi}_3\text{O}_8$  glasses with a water content of up to 8 wt-% using quasielastic neutron scattering. IR spectroscopic measurements show that for water contents of up to 3 wt-% the water in these glasses exists mainly as OH groups and that for higher water contents predominantly  $\text{H}_2\text{O}$  molecules are formed. In the neutron scattering experiments we used a backscattering spectrometer (IN10, ILL Grenoble) as well as a time-of-flight spectrometer (IN6, ILL Grenoble) to investigate dynamics in the time window from 0.2 ps to 2 ns. We measured both elastic scans and inelastic spectra in the temperature range from 2 K to 420 K. The elastic scans show that the dynamical processes in the Ca glass with 8 wt-% water set in at lower temperatures ( $\approx 120$  K) than in the corresponding Na glass ( $\approx 150$  K). This is corroborated by the broadening of the inelastic spectra. The shape of the scattering function indicates a distribution of activation barriers for the dynamics of the water due to the disordered structure of the glasses. In the Ca glass the average activation energy (0.16 eV) is smaller than in the Na glass (0.27 eV) and the (normal) distribution of activation barriers is narrower in the Ca glass ( $\sigma = 0.07$  eV) than in the Na glass ( $\sigma = 0.11$  eV). The dynamical process may be identified with rotational motion of the water molecules. This is faster in the Ca glass though the long-range translational motion is slower.

**Ionendynamik in anorganischen Gläsern**

*Cornelia Cramer, Yong Gao , Dominika Zielniok*

Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster,  
Corrensstraße 30, 48149 Münster

Zur Bestimmung der Ionendynamik in anorganischen Gläsern wurden in einem sehr großen Frequenzbereich, der sich von einigen Millihertz- bis in den Terahertz-Bereich erstreckt, Leitfähigkeitsspektren verschiedener amorpher Alkali- und Silberionenleiter bestimmt. Derartige Spektren bilden die Ionendynamik in einem Zeitfenster ab, das der inversen Kreisfrequenz entspricht, und erlauben daher sowohl Aussagen über lokale Bewegungen auf sehr kurzer Zeitskala als auch über den makroskopischen Transport.

Wir präsentieren die ersten Breitbandspektren für ein Mischkationensystem und diskutieren klassische und neuartige Mischalkaliefekte, die sich in diesen Spektren zeigen. Speziell wird dabei auf die Form der Leitfähigkeitsspektren eingegangen, sowie deren Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit. Wir beleuchten nicht nur den Einfluss der relativen Ionenkonzentration bei konstantem Alkalioxidgehalt, sondern zeigen auch, wie sich die Stärke von Mischalkaliefekten bei variablem Alkalioxidgesamtgehalt verändert.

## **Homogeneous and heterogeneous solid-state mechanochemical reactions**

*Vladimír Šepelák*<sup>1,2</sup>, *Ingo Bergmann*<sup>2</sup>, *Marcus Menzel*<sup>2</sup>,  
*Klaus Dieter Becker*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Mechanochemistry, Institute of Geotechnics,  
Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, SK-04353  
Košice, Slovak Republic

<sup>2</sup> Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technical  
University of Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, D-38106  
Braunschweig, Germany

Both the technological challenge and scientific importance as well as environmental aspects have prompted a search for simple and energy-efficient synthesis routes of nanocrystalline solids. Over the past decades, milling process has evolved from its former industrial role, predominantly used for particle size reduction, to its present status as an important method for the preparation of new materials. Correspondingly, terms such as mechanochemistry, mechanical activation, mechanosynthesis, mechanical alloying, or various variants, are becoming increasingly common in solid state chemistry, physics, and materials science literature. In this contribution, we will point out that chemical reactions observed in mechanically treated solids can be categorized along the lines that are commonly used in solid state chemistry and in chemistry, in general.

As an example of the homogeneous mechanochemical solid state reaction, we report on the mechanically induced phase transformation in simple oxides and the mechanically induced cation redistribution in complex oxides. The most important types of heterogeneous mechanochemical reactions are represented by formation reactions of compounds and by redox reactions [1]. Examples for heterogeneous reactions refer to the mechanochemical synthesis (mechanosynthesis) of spinel ferrites and to redox processes induced by high-energy milling in these complex ternary oxides. The work provides evidence that mechanochemical reduction processes can be stimulated by the use of appropriate metallic milling tools.

[1] V. Šepelák, In: *Recent Advances in Preparation of Functional Materials via Non-Conventional Routes*. Ed. M. Senna, Elsevier, Paris, 2002, p. 61.

**Adsorption of CO on Ag(111) mediated by the interaction with surface-state electrons**

*Maria Kulawik*<sup>1</sup>, *Markus Heyde*<sup>1</sup>, *Brent Mantooth*<sup>2</sup>,  
*Hans-Peter Rust*<sup>1</sup>, *Paul S. Weiss*<sup>2</sup>, *Hans-Joachim Freund*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany

<sup>2</sup> The Pennsylvania State University, Department of  
Chemistry, University Park, Pennsylvania 16802-6300, USA

A quantitative study of the CO adsorption on Ag(111) at about 4K has been accomplished.

As in other closed-packed noble metal surfaces, the surface-state electrons in Ag(111) form a two-dimensional electron-gas. Scattering of these electrons occurs at step edges and holes, thus generating standing-wave patterns, which can be visualized using low-temperature scanning tunneling microscopy (LT STM). It has been shown previously that these Shockley-type surface states contribute significantly to the charge density outside the surface and that they influence the physisorption potential of surfaces. However, no spatial correlation between adsorption sites and the physisorption potential has been made so far.

Here, we present LT STM studies showing that CO is not arbitrarily distributed on Ag(111) upon adsorption at 4K. The surface was prepared such that holes with monoatomic step height were created, acting as strong scattering centers. The CO distribution around these holes or close to step edges was analyzed, revealing that the adsorption is governed by the interaction with the surface state charge density waves.

## **Charakterisierung der Proteinadsorption mit Laser-spektroskopischen Methoden**

*Jürgen Popp, , Marion A. Strehle*

Institut für Physikalische Chemie,  
Friedrich-Schiller-Universität Jena, Helmholtzweg 4, 07743  
Jena, Germany

Für die Implantation eines Biomaterials bzw. eines Implantats in einen Organismus sind die Vorgänge, die sich zwischen Implantatoberfläche und Gewebe abspielen, von großer Bedeutung. Wird das Implantat vom Organismus als körperfremd identifiziert, kommt es zu Abstoßungsreaktionen. Gilt es als körpereigen, so spricht man von einer guten Gewebeverträglichkeit bzw. Biokompatibilität des Implantat-Materials. Die Prozesse, die bei der Implantation von Bedeutung sind, sind noch nicht bis ins letzte Detail verstanden. Man erhofft sich durch ein möglichst umfassendes Verständnis der Vorgänge, die an den Implantat-Oberflächen stattfinden, weitere Erfolge in der Implantationsmedizin. Bisher ist bekannt, dass ein wichtiger Schritt bei der Implantation die Adsorption von Proteinen auf den Implantatoberflächen ist. Auch die Korrosionsbeständigkeit des Implantat-Materials ist von Bedeutung, da Korrosionsprodukte toxisch wirken können. In der Literatur sind verschiedene experimentelle Ansätze zur Charakterisierung der Proteinadsorption an flüssig/fest Grenzflächen bekannt. Besonderes Interesse hierbei fanden in den letzten Jahren spektroskopische Analysetechniken. Für die Aufklärung der Proteinadsorption müssen beispielsweise die Eigenschaften der Oberfläche sowie die Struktur der Proteine vor der Adsorption in Lösung und nach der Adsorption auf der Oberfläche bestimmt werden. Im Rahmen dieses Beitrages soll das Potential verschiedener spektroskopischer Methoden (wie z.B. Raman, IR-, ATR-, Fluoreszenz-Spektroskopie, LSM, AFM, etc.) im Bereich der Adsorptionsanalytik von Proteinen beleuchtet werden.

**Influence of Active Site Distribution on Calcium Carbonate Formation at Model Bio-Interfaces***S. Hacke*Georg-August-Universität, GZG - Kristallographie,  
Goldschmidtstr.1, D-37077 Göttingen, shacke@gwdg.de

The formation of solid calcium carbonate is an important process in biological systems at the interface between living organisms and mineral phases as well as for the development of materials used in tissue engineering and implants. A variety of organized organic matrices as templates has been developed for controlling the nucleation and growth of solid  $\text{CaCO}_3$ . Insoluble Langmuir monolayers at the air-water interface provide excellent opportunities of systematically varying relevant parameters like density and distribution of active sites with respect to initialisation of mineralisation. The focus of interest is the site distribution and the influence on kinetics and extent of  $\text{CaCO}_3$  formation in two different artificial model monolayer systems deriving from the general compositions of microbial extracellular polymeric substances (EPS) in microbial biofilms: A fatty acid (stearic acid (SA) and a phospholipid (dimyristoylphosphatidic acid (DMPA)) in an inert matrix (methyl stearate (MS), methyl palmitate (MP)) with/without the presence of an interacting acidic polysaccharide ( $\kappa$ -carrageenan) in the  $\text{CaCO}_3$  subphase. The two-component monolayers were characterized by  $\pi/A$ -isotherms. The initial 2-dimensional crystal growth underneath these monolayers has been observed using Brewster Angle Microscopy (BAM). The preliminary results of the BAM studies demonstrate a remarkable difference in crystallization behavior between the pure  $\text{CaCO}_3$  subphase and the subphase with additionally carrageenan for the model systems of SA/MS and DMPA. In contrast to the model system SA, the presence of carrageenan leads to a higher density of nucleation sites as well as to a biphasic behavior of crystallization. The BAM studies for the model system DMPA/PA might indicate a distinct difference to the other model monolayers in crystallization behavior.

## **Water near hydrophobic surfaces: depletion of density vs vapor layer**

*I. Brovchenko*<sup>1</sup>, *A. Geiger*<sup>1</sup>, *A Oleinikova*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physikalische Chemie, Universität Dortmund, 44221  
Dortmund

<sup>2</sup> Physikalische Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 44780  
Bochum

The knowledge of the water density near a hydrophobic surface is crucial for the understanding of the origin of hydrophobic attraction, which plays an important role in protein folding. A meaningful study has to analyse the density distribution of water in stable and metastable states near hydrophobic walls. Therefore, we simulated coexistence curves of water between planar hydrophobic surfaces and in cylindrical capillaries. There is a pronounced depletion of the liquid density near the surface, whereas the formation of a vapor layer was never observed in stable liquid states. Density depletion is found to be governed by the bulk correlation length. It becomes more pronounced with increasing temperature, increasing separation between surfaces and near concave surfaces. The possible formation of a vapor layer between a hydrophobic surface and a metastable liquid is analysed.

***Ab Initio* Molecular Dynamics of Protonated  
Water Networks in Bacteriorhodopsin**

*Udo Schmitt, Roger Rousseau, Volker Kleinschmidt, Dominik Marx*

Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum,  
44780 Bochum, Germany

Bacteriorhodopsin (BR) is a membrane protein which is the prototypical example of a photosensitive trans-membrane proton pump. The motion of a proton across a cell membrane by BR is first triggered by photo-isomerization of the retinal molecule within the channel of the protein. This results in a multi-step cycle, where a proton is transported from the inside to the outside of the cell. A key component of this process is the hypothesized conduction of the released proton by a network of water molecules inside the channel of BR. Important observations of a broad IR spectral band in the  $1850\text{ cm}^{-1}$  region, as well as electrostatic considerations, are investigated by our ongoing atomistic simulations. The employed simulation technique is based upon Car-Parrinello molecular dynamics, and combines a gradient corrected density functional linked, via a QM/MM interface, to the GROMOS force field. Our system comprises the BR protein in the L-intermediate conformation, 128 POPC membrane phospholipids, approximately 6000 water molecules and one extra proton. The calculated IR spectra of the proton within the water network inside the BR is given as well as a discussion of its dynamics.



## **Wechselwirkung von Proteinen mit festen und fluiden Grenzflächen**

*C. Czeslik*<sup>1</sup>, *M. Ballauff*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universität Dortmund, Physikalische Chemie I,  
Otto-Hahn-Str. 6, D-44227 Dortmund

<sup>2</sup> Universität Bayreuth, Physikalische Chemie I,  
Universitätsstr. 30, D-95440 Bayreuth

Der Grad der Proteinadsorption an wässrig/festen und wässrig/fluiden Grenzflächen spielt für eine Vielzahl von Anwendungen eine entscheidende Rolle. Zu nennen sind hier z. B. die Verwendung von Immunoassays in der medizinischen Diagnostik und von Protein-Biochips sowie das Tragen von Kontaktlinsen. Proteine sind amphiphile Moleküle und zeigen daher eine ausgeprägte Grenzflächenaktivität. Die Regel, dass alle Proteine auf allen Oberflächen adsorbieren, resultiert aus einer Reihe verschiedener treibender Kräfte für die Proteinadsorption, die sowohl enthalpischen als auch entropischen Charakter haben können.

Bedingt durch die generell stark ausgeprägte Grenzflächenaktivität von Proteinen ist die Entwicklung proteinresistenter Materialbeschichtungen von großem Interesse. Neuere Untersuchungen deuten in diesem Zusammenhang auf die Wichtigkeit des Grenzflächenwassers hin. Will man die Proteinaffinität einer Oberfläche dagegen variabel gestalten, so erweisen sich Polyelektrolytbürsten als vorteilhaft. Wie jüngste Messungen mittels Fluoreszenz-Fluktuations-Spektroskopie und Neutronen-Reflektometrie belegen, binden Proteine bei geringer Ionenstärke an Polyacrylsäurebürsten. Erhöht man die Ionenstärke der Lösung auf nur etwa 200 mM, erscheinen diese Bürsten dagegen weitgehend proteinresistent.

Die Charakterisierung der Struktur und Dynamik adsorbierter Proteinmoleküle ist für biotechnologische/medizinische Anwendungen relevant, bei denen die biologische Aktivität von Proteinen an Grenzflächen genutzt wird. Generell zeigt sich der Trend, dass Proteine an festen Grenzflächen signifikante Konformationsänderungen erfahren, wobei auch ihre innere Dynamik verlangsamt wird. Grenzflächen, die mit Polyelektrolytschichten bzw. -bürsten modifiziert sind, erlauben dagegen einen weitgehenden Erhalt der Proteinkonformation und -aktivität.

**Sekundärstrukturanalyse von auf sphärischen  
Polyelektrolytbürsten adsorbierten Proteinen**

*Alexander Wittemann, Björn Haupt, Matthias Ballauff*

Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr.  
30, 95440 Bayreuth

Proteine weisen eine außergewöhnlich hohe Affinität zu über dichtgepackte Polyelektrolytketten elektrosterisch stabilisier- ten Polymerlatices im wässrigen Medium auf [1], [2]. Bei Erhöhung der Ionenstärke lassen sich die Proteine wieder frei- setzen. Dieser Effekt kann somit zu einem gezielten Be- und Entladen mit Protein genutzt werden. Um allerdings auf Sicht eine echte Anwendungschance derartiger Systeme zu realisie- ren, darf die biologische Funktion der Proteine durch die Wech- selwirkung nur unwesentlich beeinflusst werden. Aus diesem Grunde wurde die Sekundärstruktur der auf den Latexparti- keln adsorbierten Proteine mit Hilfe eines speziell zur Protei- nalyse entwickelten FT-IR-Spektrometeraufbaus untersucht. Hierbei zeigte sich, dass trotz des wässrigen Dispersionsme- diums sowie der starken Trübung der untersuchten Polymerdi- sersionen aussagekräftige Konformationsanalysen der Protei- ne möglich sind. Neben der Sekundärstrukturanalyse adsorbier- ter Proteine bei Raumtemperatur, wurde ebenfalls der Einfluss der Adsorption auf das Faltungs-/Entfaltungsverhalten von Ri- bonuklease A eingehend studiert. Ribonuklease A zeichnet sich in Lösung durch eine vollständig reversibel verlaufende tempe- raturinduzierte Entfaltung aus.

[1] Wittemann, A.; Haupt, B.; Ballauff, M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5 (8), 1671.

[2] Czeslik, C.; Jansen, R.; Ballauff, M.; Wittemann, A.; Royer, C. A.; Gratton, E.; Hazlett, T. Phys. Rev. E, im Druck.

## **Investigation of the Structure and Dynamics of T4 Lysozyme Vectorially Bound to a Planar Lipid Bilayer by EPR Spectroscopy**

*Thomas Risse*<sup>1</sup>, *Kerstin Jacobsen*<sup>1</sup>, *Wayne L. Hubbell*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fritz-Haber Institut der MPG, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

<sup>2</sup> Stein Eye Institute, University of California Los Angeles, Los Angeles, USA

Site-directed spin labeling (SDSL) has proven to be a powerful tool for the investigation of structure and dynamics of proteins. SDSL involves introduction of nitroxide side chains (R1) at selected positions of the protein sequence, followed by an analysis of the EPR line shape to deduce the secondary and tertiary structure. The examination of protein structure and dynamics at interfaces is an important application of this technique. The information content can be increased if ordered arrays of protein molecules are investigated. These arrays were prepared by tethering histidine-tagged T4 Lysozyme (T4L) to a single planar supported lipid bilayer on quartz via chelating headgroups (Ni-NTA). For molecules oriented in two dimensions, the tensorial nature of the Hamiltonian gives rise to angular dependent EPR spectra which can be used to determine the orientation of the nitroxide relative to the surface. Such information is important for determining the topography of proteins bound to surfaces. In addition, direct information on the structure and interactions of the protein at the surface is obtained from the dynamics of the side chains inferred from the spectral line shape. Results for R1 residues at several sites in oriented monolayers of T4L will be discussed with respect to these points.

## **Einsatz der Infrarot Spektroskopie als ein neues Bildgebungsverfahren zur Charakterisierung von Gewebsschnitten**

*Patrick Garidel<sup>1</sup>, Matthias Boese<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, MLU Halle, Mühlpforte 1,  
D-06108 Halle/Saale

<sup>2</sup> Bruker Optik GmbH, Rudolf-Plank-Str. 27, D-76275  
Ettlingen

Die Infrarot (IR) Spektroskopie hat sich als eine bewährte Messmethode zur Charakterisierung von biologischen Molekülen durchgesetzt. Seit einiger Zeit ist es nun auch möglich, ganze Zellen bis hin zu Gewebsschnitten mittels einer neuen IR Technik zu untersuchen, der sogenannten „IR imaging technique“. Hierbei handelt es sich um ein neues Bildgebungsverfahren, mit welchem große Probenflächen bei extrem hoher Auflösung IR spektroskopisch untersucht werden können. Dies wurde erst durch den Einsatz eines neuartigen Detektorsystems (focal plane array detector, FPA) möglich. Ein handelsüblicher FPA-Detektor besteht aus 64 x 64 Einzelementen. An jedem dieser 4096 Einzelemente wird gleichzeitig ein gesamtes IR Spektrum aufgenommen. Die Aufnahme dieser 4096 IR Spektren beträgt nur einige Minuten. Die Proben können sowohl im Transmissions- als auch im Reflektionsmodus charakterisiert werden. In diesem Beitrag werden Einsatzmöglichkeiten dieses neuen IR Bildgebungsverfahrens in den Biowissenschaften vorgestellt. Haut besteht aus einer Lipid- und einer Proteinfraction [1]. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Permeabilität der Haut und der Lipid- / Proteinverteilung im Gewebe. IR Imaging ist eine elegante Methode zur Bestimmung dieser Verteilung [2]. Des Weiteren kann diese Methode zur Herstellung von topisch applizierten Formulierungen verwendet werden [3]. Mittels IR Imaging kann man auch sehr einfach die biochemische Zusammensetzung von Geweben bestimmen (z.B. Aorta) ohne auf komplizierte und zeitaufwendige Färbetechniken zurückgreifen zu müssen.

[1] Rerek et al. J. Phys. Chem. B. 105 (2001) 9355. [2] Garidel, P. PCCP 4 (2002) 5671. [3] Garidel, P. PCCP 5 (2003) 2673.

Samstag 21.05.2004, 17:45 Uhr  
Plenarvortrag - Hauptthema

**A**  
**107**

**Wissenschaft – Technik – Innovation**  
**Pfade Deutschlands in die Wissensgesellschaft**

*H. Trischler*

Forschungsinstitut  
Deutsches Museum München

**Mikroemulsionen aus überkritischen Fluiden  
zur Erzeugung von Nanoschäumen**

*M. Schwan, T. Sottmann, R. Strey*

Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln,  
Luxemburger Str. 116, 50939 Köln

Nanozelluläre Materialien besitzen deutlich verbesserte Werkstoffeigenschaften in den Bereichen Wärmeisolation und Festigkeit sowie Lichtdurchlässigkeit. Die Herstellung solcher Materialien durch herkömmliche Schäumverfahren ist bisher aufgrund der schwer zu kontrollierenden Keimbildungsvorgänge nicht gelungen. Mikroemulsionen bilden mit ihren hohen Anzahldichten an ölhaltigen Flüssigkeitströpfchen, ihrer Stabilität, und guter Handhabbarkeit eine perfekte Ausgangsbasis zur Realisierung solcher Nanoschäume. Der Austausch konventioneller Öle in Mikroemulsionen durch überkritische unpolare Substanzen und deren anschließende Druckentlastung überführt die überkritischen Fluide ohne Keimbildungsschritt und Diffusionsvorgänge direkt von einer flüssigkeitsähnlichen Dichte in eine Gasdichte. Somit entsteht aus jedem Mikroemulsionströpfchen eine Schaumblase. Aufgrund der in der Ausgangsmikroemulsion genau definierbaren Anzahl und Größe der Tröpfchen im Nanometerbereich lassen sich gezielt monodisperse Schäume mit Blasenanzahldichten und Blasendurchmessern in der Größenordnung von  $10^{16} \text{cm}^{-3}$  bzw. 100 nm verwirklichen. Wir nennen dieses Verfahren Principle of Supercritical Microemulsion Expansion (POSME). Zur Realisierung dieser Idee wurde das Verhalten von Mikroemulsionen mit leichten Alkanen und  $\text{CO}_2$  im überkritischen und nahe-überkritischen Bereich systematisch untersucht und erste Schäumversuche durchgeführt.

## **Untersuchung der Dynamik struktureller Umwandlungen in Tensidsystemen mit Hilfe von Streumethoden**

*M. Gradzielski*<sup>1</sup>, *T. Narayanan*<sup>2</sup>, *I. Grillo*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universität Bayreuth, PCI, D-95440 Bayreuth,  
0921/55-2776, michael.gradzielski@uni-bayreuth.de

<sup>2</sup> ESRF, BP220, F-38043 Grenoble cedex, Frankreich

<sup>3</sup> ILL, BP156, F-38042 Grenoble cedex9, Frankreich

Phasenverhalten und Struktur von Tensidsystemen sind i. A. gut untersucht. Wesentlich weniger gut bekannt sind dagegen die Bildung solcher Strukturen und morphologische Umwandlungen zwischen solchen Tensidstrukturen. Die Kenntnis der Dynamik amphiphiler Systeme ist aber ein essentieller Teil eines umfassenden Verständnisses dieser Systeme. Viele der auftretenden Strukturen befinden sich nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, sondern sind metastabile Zustände deren Struktur durch ihren Entstehungsweg kontrolliert ist.

Um ein allgemeineres Verständnis der für die Dynamik amphiphiler Systeme maßgeblichen Faktoren zu erhalten wurden von uns verschiedene morphologische Umwandlungen untersucht. Ein untersuchtes Beispiel ist die Bildung unilamellarer Vesikel, die einerseits durch Mischung anionischer und kationischer Tensidlösungen oder andererseits durch Zugabe eines Kotensids zu einer Tensidlösung erzeugt werden können. Die schnelle Mischung der beiden Komponenten wurde durch Verwendung einer stopped-flow Apparatur gewährleistet und die anschließenden strukturellen Veränderungen wurden mit Hilfe von elektrischer Leitfähigkeit, Trübung, Kleinwinkel-Neutronenstreuung (SANS) bzw. Röntgenstreuung (SAXS) verfolgt. Insbesondere SANS und SAXS liefern detaillierte Strukturinformation und durch Verwendung moderner Hochflußquellen ist eine zeitliche Auflösung im Bereich von 5-50 ms möglich. In allen Fällen wurde beobachtet, daß die Vesikelbildung ein mehrstufiger Prozess ist, bei dem die gebildeten Vesikel ausschließlich durch Diffusionsprozesse und Selbstaggregation gebildet werden und in einem langsamen Reifungsschritt etwas größer und monodisperser werden. Abhängig vom System wurden als intermediäre Strukturen Scheibchen oder Stäbchen beobachtet. Als andere Prozesse wurden von uns der Solubilisationsvorgang (Austausch von Öl in Mikroemulsionen) und der Mizellabbau in schlechten Lösungsmitteln untersucht, wobei beim Mizellabbau ein bisher noch nicht bekannter, langsamer Wiederaufbauschnitt identifiziert werden konnte.

**Grenzflächeninduzierter Phasenübergang in  
mizellaren Blockcopolymerlösungen**

P. Lang<sup>1</sup>, L. Willner<sup>2</sup>, W. Pyckhout-Hintzen<sup>2</sup>, R. Krastev<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Forschungszentrum Jülich, IFF, Abt. Weiche Materie, 52425  
Jülich

<sup>2</sup> Forschungszentrum Jülich, IFF, Abt. Neutronenstreuung,  
52425 Jülich

<sup>3</sup> Hahn Meitner Institut, BENSC, Glienickestr. 100, 1409  
Berlin

In wässriger Lösung bilden Blockcopolymer (BCP) des Typs Polybutadiene-b-Poly(ethylenoxid) (PBPEO) zylindrische Mizellen, wenn die jeweiligen Blocklängen ungefähr gleich gross sind. Lösungen solcher Mizellen zeigen einen isotrop/nematischen Phasenübergang bei einem Volumenbruch  $\phi_{I/N}$  des Polymeren. Wir haben den Einfluss der glatten makroskopischen Grenzfläche zwischen einem Si-Einkristall und wässrigen PBPEO Lösungen auf diesen Phasenübergang mit Neutronenreflektivitätsexperimenten untersucht. Die gemessenen Streulängendichteprofile senkrecht zur Grenzfläche zeigen, dass die Bildung der nematischen Phase in einer grenzflächennahen Schicht bereits bei einem Volumenbruch von  $\phi \approx 0.85 \times \phi_{I/N}$  vorweg genommen wird [1]. Im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen für steife Stäbchen entspricht die Dicke dieser Schicht,  $d_N$ , nicht der Mizelllänge [2,3] sondern ist deutlich kleiner. Neutronenkleinwinkelstreuexperimente in der isotropen Volumenphase belegen, dass die Mizellen als semi-flexible wurmförmige Struktur haben. Die Persistenzlänge dieser Mizellen liegt in der gleichen Grössenordnung wie Schichtdicke  $d_N$ , in der eine nematische Vorordnung stattfindet. Dies ist in qualitativer Übereinstimmung mit Voraussagen für das Grenzflächenverhalten von semiflexiblen hauptkettenflüssigkristallinen Polymeren [4,5].

**Literatur**

[1] Lang, P.; Willner, L.; Pyckhout-Hintzen, W.; Krastev, R. *Langmuir* **2003**, 19, 7597.

[2] van Roij, R.; Dijkstra, M.; Evans, R. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7689.

[3] Dijkstra, M.; van Roij, R.; Evans, R. *Phys. Rev.E* **2001**, 63, 1703.

[4] Cui, S. M.; Akcakir, O.; Chen, Z. Y. *Phys. Rev. E* **1995**, 51, 4548.

[5] Chen, Z. Y.; Cui, S. M. *Phys. Rev. E* **1995**, 52, 3876.



## **Zeitaufgelöste Untersuchung von Selbstorganisationsprozessen niedermolekularer Gelatoren**

*Klaus Huber<sup>1</sup>, Thomas Witte<sup>1</sup>, Björn Decker<sup>2</sup>, Jochen  
Mattay<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Universität Paderborn, Fakultät für Naturwissenschaften,  
D-33095 Paderborn

<sup>2</sup> Universität Bielefeld, Fakultät für Chemie, Postfach 100131,  
D-33051 Bielefeld

Bestimmte synthetische Moleküle oder Proteine sind in der Lage reversibel zu großen kolloidalen Teilchen zu aggregieren. Da diese Reversibilität in biologischen Systemen komplexe Funktionen und Prozesse ermöglicht, besteht ein grundlegendes Interesse solche Aggregationsvorgänge zu verstehen und Steuerungsmöglichkeiten aufzuzeigen. Die vorliegende Arbeit untersucht mittels zeitauflösender Lichtstreuung die Strukturbildung zweier niedermolekularer Gelatorsysteme die zu völlig unterschiedlichen Aggregatformen führen: Eine verdünnte wässrige Lösung aus Azofarbstoffen sowie eine verdünnte organische Lösung eines Calix[4]aren-Derivates.

Im Gegensatz zur Aggregation ergibt die Polymerisation stabile, durch chemische Valenzen aufgebaute Teilchen. Dennoch weisen beide Vorgänge verblüffende Analogien auf, die in der vorliegenden Arbeit zu einer erfolgreichen Deutung der Aggregationsexperimente durch Modelle aus der Polymerphysik führen. An geeigneter Stelle wird auf Ähnlichkeiten zu biologischen Systemen verwiesen.

**Ein neues Verfahren zur Herstellung von mit  
kolloidalen pharmazeutischen Wirkstoffen  
beladenen Kieselgelen**

*Hartmut Knoll, , Wolfram Vogelsberger*

Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut f. Phys. Chemie,  
Lessingstr. 10, 07743 Jena

Unsere Arbeit verbindet die Herstellung von Kieselgelen aus Natronwasserglas im Bereich von  $6,0 < \text{pH} < 8,0$  mit der Beladung dieser Gele mit pharmazeutischen Wirkstoffen.

Die Herstellung der Gele im genannten pH-Bereich ist aufgrund der überaus schnellen Gelierung schwierig. Das von uns entwickelte Verfahren ermöglicht es, die für die Gelbildung notwendigen Ausgangsstoffe zu mischen, ohne dass durch auftretende Inhomogenitäten partielle Gelierung stattfindet.

Um die Gele mit den Wirkstoffen zu beladen, werden diese vor der Gelbildung in Form einer durch oberflächenaktive Substanzen stabilisierten Dispersion zugefügt. Der Durchmesser der kolloidalen Partikel beträgt 10 nm bis 20 nm, was in etwa der Größe der Mesoporen in den hergestellten Gelen entspricht. Dadurch wird erreicht, dass die Wirkpartikel auch bei der späteren Aufbereitung, z. B. beim Mahlen, nicht sofort aus der Gelmatrix entfernt werden.

In wässrigen Suspensionen können die Wirkstoffe dagegen aufgrund der offenen Porenstruktur der Gele wieder abgegeben werden. Diese Depotwirkung kann für die Herstellung verschiedener Medikamente nutzbar gemacht werden.

Die Charakterisierung der erhaltenen Gele erfolgt z. B. durch Messung der Adsorptionseigenschaften sowie der Oberflächenladungsdichte. Weiterhin werden Löseexperimente zur Bestimmung der Depotwirkung durchgeführt. Die Dispersionen werden mittels dynamischer Lichtstreuung charakterisiert.

## **Monte-Carlo-Simulations of Surfactant Adsorption on Solid Surfaces**

*Thomas Zehl, Uwe Reimer, Peter Schiller, Mirco Wahab, Hans-Jörg Mögel*

TU Bergakademie Freiberg, Institute of Physical Chemistry,  
Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg, Germany

The adsorption of small flexible surfactant molecules on solid surfaces is studied by Monte-Carlo-Simulation. A coarse-grained surfactant model is used. Apart from excluded volume effects a square well pair potential is applied to resemble the hydrophobic interaction. In case of adsorption from aqueous surfactant solutions on hydrophilic surfaces two different adsorption regimes are found.

For lower temperatures a compact bilayer patch forms at the surface. It grows with raising surfactant concentration from a critical nucleus size up to a layer which covers the surface completely. At higher temperatures admicelles form at low surfactant concentration. Above a percolation threshold a network-like surfactant layer is obtained.

For both adsorption regimes the adsorption equilibrium near a heterogeneous checkerboard-like surface with hydrophilic and hydrophobic surface domains was investigated. At small surface domain sizes a homogeneous adsorption layer is observed. At larger surface domain sizes the adsorption layer adapts a particular structure that differs from those of the underlying checkerboard pattern.

**Metallo-dielektrische Partikel für photonische Anwendungen**

C. Graf<sup>1</sup>, *D. v. d. Heuvel*<sup>2</sup>, *H. Gerritsen*<sup>2</sup>, *A. Moroz*<sup>3</sup>, *J. Penninkhof*<sup>2,3</sup>, *A. Polman*<sup>3</sup>, *A. Blaaderen*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

<sup>2</sup> Debye Institute, Utrecht University, Princetonplein 5, NL-3584 CC Utrecht, Niederlande

<sup>3</sup> FOM Institute AMOLF, Kruislaan 407, NL-1098 SJ Amsterdam, Niederlande

Neue metallo-dielektrische kolloidale Partikel (MDK) mit Kern-Schale-Architektur werden vorgestellt. Diese Partikel bestehen aus einem monodispersen Silicakern, einer Gold- oder Silberschale und optional aus einer zusätzlichen äußeren Silica-schale. Die Plasmonresonanz dieser Partikel kann durch Variation der Dicke der Schale und des Kerns sowie durch kontrollierte anisotrope Deformation mit energiereicher Ionenstrahlung über den gesamten sichtbaren und Infrarotbereich eingestellt werden, so dass MDK durch kontrollierbare optische Eigenschaften charakterisiert sind.

Die spontane Emissionswahrscheinlichkeit von Farbstoffmolekülen innerhalb der MDK hängt stark von ihrer Radialposition ab und ist nahe der Goldschale stark erhöht. Es wird anhand zeitaufgelöster Fluoreszenzspektren an einzelnen MDK, in die gezielt Rhodamin eingebaut ist, der Einfluss der Partikel auf die Fluoreszenzlebensdauer des Farbstoffes bestimmt.

Ferner werden Ergebnisse zur Kristallisation von MDK in photonische Kristalle sowie erste Messungen an diesen Kristallen präsentiert. Die Kristalle können mit farbstoffmarkierten Kolloiden dotiert werden. Damit ist es zusätzlich möglich, den Einfluss photonischer Kristalle auf die Fluoreszenzlebensdauer von Farbstoffmolekülen zu untersuchen. Perspektiven hinsichtlich der Erzeugung photonischer Kristalle aus MDK mit einer vollständigen Bandlücke im sichtbaren Bereich werden diskutiert.

## **Oxidische Schutzschichten auf Fluorid-Partikeln**

*Izabela Mroz, , Michael Bredol*

Fachhochschule Münster

Mit Lanthanoiden dotierte Fluoride sind derzeit die einzigen erfolgsversprechenden Materialien, die Zwei-Photonen-Emission (down-conversion, Kaskadenemission) nach Anregung im Vakuum-Ultraviolett (VUV) zeigen, und daher zumindest prinzipiell zum Einsatz in VUV-Xenon-Entladungslampen geeignet sind. Allerdings zeigen sie zumeist eine hohe Affinität zu Wasser und neigen zur Defektbildung und Zersetzung im Kontakt mit dem Entladungsplasma. Es sind daher geeignete Schutzüberzüge für die einzelnen Leuchtstoffpartikel notwendig, um sie kompatibel mit verfügbarer Lampentechnologie zu machen. Borat- und Phosphat-basierende Materialien wurden zu diesem Zweck als Hüllmaterialien ausgewählt, da sie gute chemische Stabilität sowie optische Transparenz bis hinunter zu einer Wellenlänge von 160 nm erwarten lassen.

Zur Synthese der Bedeckungen wurden nasschemische Oberflächenreaktionen, CVD-Verfahren und Sol-Gel-Methoden eingesetzt. Nach der Abscheidung der Hüllmaterialien wurden jeweils noch Sinterschritte bei 300-500 °C angeschlossen.

Die erzielten Bedeckungen wurden durch chemische Analyse, elektroakustische Bestimmung der Oberflächenladung in Dispersion und XPS-Messungen charakterisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass eine wenige Nanometer dicke Schutzschicht erzeugt werden kann, die den Fluorid-Partikeln eine oxidische Oberflächencharakteristik verleiht. Die Wirksamkeit solcher Schichten als Schutzschicht im Lampenplasma wird derzeit experimentell ermittelt.

Die Arbeiten wurden im Rahmen des BMBF-Verbundprojektes *VUV-Phosphore* durchgeführt.

**Efficient UV-blue photoluminescing  
thiol-stabilised ZnSe(S) nanocrystals**

*Alexey Shavel, Nikolai Gaponik, Alexander Eychmüller*

Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, 20146  
Hamburg

An aqueous synthesis of thiol-stabilised ZnSe colloidal nanocrystals has been developed and investigated in detail. Post-preparative treatments (size-selective precipitation and photochemical etching) were applied giving rise to strong band gap UV-blue emission (up to 25-30% photoluminescence quantum yield). The analysis of both powder XRD and High-Resolution TEM data shows a controllable growth of a sulphur enriched shell on the nanocrystals' surface under photochemical etching. The formation of such a shell constructed from a larger band gap material (i.e. ZnS) can explain the improvement of the optical properties (higher photoluminescence quantum yield and stability). The ZnSe(S) nanocrystals obtained were used for the fabrication of UV-blue emitting layer-by-layer assembled thin films with a photoluminescence maximum at ca. 390 nm.

## **Nanokristalle als Strahlungsquellen in Photonischen Kristallen**

*Richard Capek, Nikolai Gaponik , Ivo Mekis , Alexander  
Eychmüller*

Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Bundesstraße 45, 20146 Hamburg, 040/42838-3449

Natürliche Opale bestehen aus Silikamikrosphären, deren Durchmesser zwischen 150 nm und 350 nm betragen und damit etwa der halben Wellenlänge des sichtbaren Lichts entsprechen. Infolge der Periodizität (fcc-Kugelpackung) besitzen diese Photonischen Kristalle sogenannte photonische Bandlücken, die aus einem Ausbreitungsverbot für bestimmte Wellenlängen resultieren. Photonische Kristalle kann man auch künstlich aus Polymer- oder Silikasphären herstellen. Dabei ist es möglich, die Lage der photonischen Bandlücke über die Größe der Mikrosphären zu variieren. In diese Strukturen können lumineszierende Materialien, z.B. Halbleiternanokristalle, eingebracht werden. Die Emissionswellenlänge von Halbleiternanokristallen gegebener Zusammensetzung lässt sich über den Größenquantisierungseffekt einstellen. Wir berichten über unsere Versuche, geeignete Verfahren (Imprägnierung, Layer-by-Layer Technik, Dotierung) zu entwickeln, Halbleiternanokristalle (CdSe, CdTe u.a.) in künstliche Opale aus Polymeren und SiO<sub>2</sub> einzubringen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die Abstimmung der photonischen Bandlücke auf die Emissionswellenlänge der Nanokristalle gelegt.

**Resonance-2-Photon Ionization-Photoelectron Spectroscopy (R2PI-PE) of Anisole and its aggregates with N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>.**

*A. Gemechu, L. Hoffmann, S. Marquard, C. G. Eisenhardt, H. Baumgärtel*

Institute of chemistry, Freie University Berlin, D-14195  
Berlin, Germany

R2PI-Photoelectron Spectroscopy was employed to study the anisole and its weak vdW complex with CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in cationic ground state ( $D_0$ ). Excited state photoelectron spectra of anisole have been measured using different excitation pathways. They have been chosen according to vibrational levels in the  $S_1$  state as observed in the REMPI spectrum [1]. The resulting different PE-spectra exhibit a characteristic coarse and fine structures, depending on the energy of the intermediate state used in the ionization pathways. The observed position and intensity of these signals changes considerably on going from the "0-0" to the " $\nu_1$ " spectrum. With increasing the excitation energy, the signals are shifted to higher energies except for a small pre-signal. The population of vibrational states in the ion obviously depends on the vibration in the intermediate state  $S_1$  and therefore the ionization pathway influences the spectral pattern. Besides the coarse structure at lower photoelectron energies, a pronounced fine structure is observed. The "propensity rule" for ionization is only valid for some particular excitation paths. Four cluster conformational isomers have been identified in 1:1  $An/N_2O$  cluster. The R2PI-photoelectron spectra of the  $An/N_2O$  complex has been recorded via the  $S_1$  origin of the respective isomers. There is a significant variation of the ionization potentials and distinct spectral features among the different isomers. Besides, the assignment of the bands to separate isomers observed in the REMPI spectrum was unambiguously determined using this characteristic differences observed in the photoelectron spectra of these different isomers. The R2PI-PE spectrum of  $An/CO_2$  dimer complex obtained via 0-0 intermediate state shows a clear vibrational structure. The form of the band is quite similar to the one obtained for isolated anisole. This reveals that smaller geometry change has been occurred during ionization in contrast to the one observed by PE-spectra of the  $An/N_2O$  complex system.

[1] C. G. Eisenhardt, A. S. Gemechu, H. Baumgärtel, R. Chelli, G. Cardini and S. Califano, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3(24), 5358 - 5368



## **Die Untersuchung der Dynamik angeregter Zustände polyatomarer Moleküle mittels verschiedener Femtosekunden-zeitaufgelöster Vierwellenmischtechniken**

*Michael Schmitt*<sup>1</sup>, *Raman Maksimenka*<sup>1</sup>, *Benjamin Dietzek*<sup>1</sup>,  
*Gudrun Hermann*<sup>2</sup>, *Jürgen Popp*<sup>3</sup>, *Wolfgang Kiefer*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, D-97074 Würzburg

<sup>2</sup> Institut für Biochemie und Biophysik, Universität Jena, Philosophenweg 12, D-07743 Jena

<sup>3</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Jena, Helmholtzweg 4, D-07743 Jena

Ultraschnell ablaufende nicht-adiabatische Prozesse, wie z.B. interne Konversion, sind von großer Bedeutung für die Mechanismen von photoinduzierten chemischen und biologischen Prozessen wie z. B. dem Sehvorgang oder der Photosynthese. Wir zeigen, dass diese Prozesse in komplexen Molekülen wie z.B. Phycocyanobilin oder Stilben 3 durch die Verwendung verschiedener Vierwellenmisch-Techniken zugänglich sind. So wurde z.B. die Femtosekunden-zeitaufgelöste transiente Gitter-Spektroskopie angewandt, um die Pump-Wellenlängenabhängigkeit der ultra-schnell ablaufenden strahlungslosen Primärprozesse in Phycocyanobilin (PCB), einem Modellchromophor des Enzyms Phytochrom, zu charakterisieren. Ein kinetisches Modell der in PCB ablaufenden elektronischen Relaxationsprozessen nach Photoanregung bei 610 nm konnte bestätigt werden. Die Femtosekunden-zeitaufgelöste kohärente anti-Stokesche Raman-Spektroskopie (CARS) erlaubt es, selektiv einzelne Normalmoden abzufragen. Diese Technik wurde angewandt, um die Umverteilung von überschüssiger Schwingungsenergie zwischen verschiedenen Moden in Stilben 3 nach Anregung mit einem UV-Puls zu beobachten.

Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass die verwandten Vierwellenmisch-Prozesse durch die Ausnutzung von elektronischen und Raman-Resonanzen ein hervorragend geeignetes Werkzeug für die Untersuchung und Charakterisierung von photoinduzierten Prozessen in polyatomaren Molekülen darstellen.

## Die Struktur und Konformation großer Zwei-Ring-Moleküle studiert mit zeitaufgelöster rotationsselektiver Spektroskopie

*C. Riehn, V. V. Matylitsky, B. Brutschy*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Johann  
Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a. M., Marie-Curie-Str.  
11, 60439 Frankfurt a. M.

Die Konformationen von Cyclohexylbenzol (CHB), p-Cyclohexylanilin (pCHA) und Nicotin (3-(N-methyl-2-pyrrolidinyl)pyridin) wurden in der Gasphase mit rotationsauflösender Spektroskopie in der Zeitdomäne untersucht. Bei diesen Aryl-Cycloalkyl-Systemen stellt sich die Frage nach der Konformation der Cycloalkylgruppe sowie des Torsionswinkels zwischen beiden Ringen. Zwei der Systeme (pCHA, Nicotin) zeigen eine biologische Aktivität, die vermutlich auf eine spezifische Konformation (Rotamere des Nicotins) zurückzuführen ist.[1] Unsere Experimente in der Gasphase erlauben die störungsfreie Konformations-Untersuchung und den direkten Vergleich zum Ergebnis der ab initio Geometrieoptimierung. Ein Vergleich zum Verhalten in Lösung wird ebenfalls vorgestellt. Die Experimente wurden in einer heat-pipe-Zelle bei Temperaturen von 300-450 K mit der Methode des Femtosekunden zeitaufgelösten entarteten Vierwellenmischens (Degenerate Four-Wave Mixing, DFWM) durchgeführt. Die DFWM Spektren zeigen periodisch wiederkehrende Signale (Rekurrenzen), die mit den charakteristischen Rotationszeiten der untersuchten Substanzen korrelieren. Durch angepaßte Simulationen der Spektren, basierend auf dem Modell eines nicht-starren symmetrischen Rotators, erhält man die Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten der Moleküle. Diese stimmen gut mit den Resultaten von theoretischen Strukturberechnungen überein. Unterstützend werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen der Teilstrukturen des Cyclohexans [2] und des Pyrrolidins herangezogen.

[1] T. Takeshima, R. Fukumoto, T. Egawa, S. Konaka, J. Phys. Chem. A, 106 (2002), 8734.

[2] C. Riehn, V. V. Matylitsky, W. Jarzeba, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, J. Am. Chem. Soc., Web release 05 December 2003.

## Structural analysis of the equatorial and axial conformers of pyrrolidine from femtosecond degenerate four wave mixing spectroscopy

Victor Matylitsky, , Christoph Riehn

J. W. Goethe-Universität Frankfurt Main, Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie, Marie-Curie-Str.11,  
60439 Frankfurt Main, 069/798-29434

Time-resolved femtosecond degenerate four wave mixing (fs DFWM) classified as a precise method for structural investigation of medium sized and large molecules under various experimental conditions. Molecular species without permanent dipole moment and chromophore can be studied with high precision. [1,2] Here we report about an approach of the fs DFWM method for structural investigation of the equatorial and axial conformers of pyrrolidine (PRL). This molecule characterized by almost free pseudorotation and has attracted the interest of experimentalists and theoreticians. Besides twistedbent conformers the pseudorotation pathway in PRL can generate equatorial and axial species.[3] PRL is the structural part of some biological molecules like proline and nicotine, and therefore subject of the interest for our laboratory. The intention of our investigation is to demonstrate that the fs DFWM method also works for “non-rigid“ molecules as PRL with several conformations at room temperature. A rotationally resolved spectrum of PRL has been recorded in a gas cell at room temperature (10mbar, 298K). The fs DFWM spectrum of PRL exhibits rotational recurrences from equatorial and axial conformers. A fitted simulation for non-rigid asymmetric rotor gives values of the rotational and centrifugal distortion constants of both species. Moreover, the relative concentration of the two conformers was obtained from the fitting procedure. From this, we can conclude that time-resolved fs DFWM spectroscopy could be used not only for obtaining of high-precision structural parameters, but also for investigation of equilibrium mixture of different species.

[1] V. V. Matylitsky, C. Riehn, M. F. Gelin, B. Brutschy, J. Chem. Phys., 2003, 119, 10553. [2] C. Riehn, V. V. Matylitsky, W. Jarzeba, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, J. Am. Chem. Soc., Web release 05 December 2003. [3] B. Velino, A. Millemaggi, A. Dell’Erba, W. Caminati, J. Mol. Struct., 2001, 599, 89.

## **IR-Spektroskopie zur Analyse von Protonentransferkoordinaten im elektronisch angeregten und ionischen Zustand**

*M. Gerhards, A. Gerlach, H. Fricke, A. Jansen*

H.-Heine Universität Düsseldorf, Institut für Physikalische Chemie I, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf

o-Hydroxycarbonsäuren sind bedeutende Modellsubstanzen, um Protonen- bzw. H-Transferreaktionen im elektronisch angeregten sowie auch im ionischen Zustand zu analysieren. Es werden hier Untersuchungen in Molekularstrahlexperimenten an 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) – die als Matrixsubstanz für MALDI Messungen eingesetzt wird – und seinem Cluster mit Wasser vorgestellt. Detaillierte Informationen über die Geometrieänderungen der „Transfer-“ (Tautomerisierungs-) Koordinate  $C=O \cdots H-O$  können über die charakteristischen OH bzw. C=O Streckschwingungsfrequenzen erhalten werden. Um OH Streckschwingungen im  $S_0$ -Zustand zu untersuchen, wird vielfach die IR-Spektroskopie mit der massen- und isomere selektiven resonanten 2-Photonen Ionisation gekoppelt. Mit der Entwicklung eines neuen Nanosekunden-Lasers zur Erzeugung von IR-Licht im Bereich von  $6 \mu m$  ist es uns erstmals gelungen, auch C=O Streckschwingungen mittels dieser Spektroskopie nachzuweisen. Wir haben nun verschiedene massen- und isomere selektive IR/UV Doppel- bzw. Tripelresonanz-Techniken (3 resonante Anregungen, zwei UV, eine IR) zur Analyse der C=O und OH Schwingungen auch auf den  $S_1$  und den ionischen Grundzustand übertragen. Im Fall des DHB und des  $DHB(H_2O)_1$  werden verschiedene Isomere erhalten, wobei die Veränderung der Tautomerisierungsordinate sowie der Einfluss des Wassers direkt über die IR-Frequenzen des  $S_0$ ,  $S_1$  und Ionenzustands ermittelt werden. Die Geometrieänderungen werden mit theoretischen Vorhersagen verglichen und diskutiert.

## Stark-Abbremsung und Kühlung von großen Molekülen

Jochen Küpper<sup>1</sup>, Jacqueline van Veldhoven<sup>2</sup>, Hendrick L. Bethlem<sup>2</sup>, Gerard Meijer<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Molekülphysik, Berlin

<sup>2</sup> FOM Instituut voor Plasmafysica "Rijnhuizen", Nieuwegein, Die Niederlande

Die Untersuchung von Biomolekülen in der Gasphase ist ein wichtiger Ansatz zu einem detaillierten Verständnis der *Bausteine des Lebens*. In den letzten Jahren wurden große Fortschritte bei der Untersuchung der intrinsischen Eigenschaften von Biomolekülen mit Hilfe von Gasphasenspektroskopie gemacht [1].

Die Erzeugung ultrakalter, isolierter Biomoleküle erlaubt weitgehende Untersuchungen mittels hochauflösender Spektroskopie und Streuexperimenten. In unserer Arbeitsgruppe haben wir Methoden entwickelt um neutrale, polare Moleküle mit Hilfe zeitlich variierender hoher elektrischer Felder abzubremesen und zu kühlen [2]. Zur Demonstration der Möglichkeiten spektroskopischer Untersuchungen an langsamen Molekülen haben wir MW-UV-Doppelresonanzspektroskopie am Inversionsübergang von abgebremsten Ammoniakmolekülen im  $|1_1\rangle$ -Zustand durchgeführt.

Wir demonstrieren wie diese Methoden auf große organische und biologisch relevante System übertragen werden können und stellen ein neues Experiment zur Abbremsung und Kühlung von Biomolekülen vor.

1. Sonderausgabe „Biomoleküle in der Gasphase“ *Eur. Phys. J. D* **20**(3), 309–626 (2002)
2. H.L. Bethlem und G. Meijer, *Int. Rev. Phys. Chem.* **22**, 73–128 (2003)

## Thermal Corrections to Transition Metal NMR Chemical Shifts

*Michael Bühl, , Sonja Grigoleit*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr

Significant progress is being made in the theoretical description of NMR spectra of transition metal compounds [1]. The chemical shifts of the metal nuclei are particularly sensitive to the computational details (such as the particular density functional employed). One way to model the actual experimental conditions more realistically is to go beyond static calculations for equilibrium geometries at absolute zero. This can be done by estimating thermal effects on the property of interest via averaging over a number of snapshots from a molecular dynamics simulation [2]. Alternatively, zero-point vibrational corrections can be included via a perturbational approach [3].

Both methods are applied to magnetic shielding constants and chemical shifts of transition metal nuclei (such as  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{51}\text{V}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ , and  $^{57}\text{Fe}$ ) in a number of compounds. Qualitative similarities as well as quantitative differences between the two approaches are discussed. While inclusion of thermal effects can be beneficial for individual  $\delta(\text{metal})$  values in selected cases, the metal shifts in general do not seem to be significantly improved.

[1] M. Bühl, in: *Calculation of NMR and EPR Parameters. Theory and Applications* (Eds.: M. Kaupp, M. Bühl, and V. G. Malkin), Wiley-VCH, in press.

[2] See for instance: a) M. Bühl, M. Parrinello, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4487; b) M. Bühl, F. T. Mauschick, *PCCP* **2002**, *4*, 5508.

[3] M. Bühl, P. Imhof, M. Repisky, *ChemPhysChem*, in press.

## Complete chemical transformation of a molecular film by subexcitation electrons ( $< 3\text{eV}$ )

Richard Balog

Freie Universität Berlin, Institut für Chemie-Physikalische und  
Theoretische Chemie, Takustrasse 3

Complete chemical transformation of a molecular film by sub-  
excitation electrons ( $\leq 3\text{eV}$ )

Richard Balog and Eugen Illenberger Freie Universität Berlin,  
Institut für Chemie-Physikalische und Theoretische Chemie Ta-  
kustrasse 3, D-14195 Berlin

The potential of slow electrons to act as a soft tool to control a chemical reaction in the condensed phase is demonstrated. By setting the energy of a well defined electron beam to values below 3 eV, the surface of a thin film of 1,2-C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> molecules can completely be transformed into molecular chlorine (and byproducts, possibly perfluorinated polymers). At higher energies (above the threshold for electronic excitation,  $\approx 6\text{eV}$ ) some equilibrium state between product and educt composition can be achieved, however, accompanied by a gradual overall degradation of the film. The effect of complete transformation is based on both the selectivity and particular energy dependence of the initial step of the reaction which is dissociative electron attachment (DEA) to C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> [1,2] but also the fact that the initial molecule is efficiently decomposed by subexcitation electrons while the product Cl<sub>2</sub> is virtually unaffected. This is due to the fact that s wave electron attachment is symmetry forbidden to ground state Cl<sub>2</sub> [3]. The progress of the reaction during electron irradiation is followed by electron stimulated desorption of Cl<sup>-</sup> as a probe for the concentration of Cl<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> at the surface the irradiated area.

1. Balog, Richard; Illenberger, Eugen. Complete Chemical Transformation of a Molecular Film by Subexcitation Electrons ( $\leq 3\text{eV}$ ). Physical Review Letters (2003), 91(21), 213201/1-213201/4
2. R. Balog, N. M. Hedhili, F. Bournel, M. Penno, M. Tronc, R. Azria, E. Illenberger, Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP) 4 (2002) 3350-3355.
3. S. Barsotti, M.-W. Ruf and H. Hotop, Phys. Rev. Letters 89 (2002) 083201-1.

## Strukturbestimmung isolierter Metallcluster mittels Ferninfrarot-Spektroskopie

*André Fielicke*<sup>1</sup>, *Christian Ratsch*<sup>2</sup>, *Jörg Behler*<sup>3</sup>, *Matthias Scheffler*<sup>3</sup>, *Gert von Helden*<sup>3</sup>, *Gerard Meijer*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Nieuwegein,  
The Netherlands

<sup>2</sup> Department of Mathematics, University of California, Los  
Angeles, USA

<sup>3</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

Wir präsentieren eine Methode zur Strukturbestimmung isolierter Metallcluster in der Gasphase. Dabei werden die Ferninfrarot(FIR)-Schwingungsspektren der Metallcluster mittels resonanter Mehrphotonen-Dissoziation von Komplexen der Cluster mit Edelgasatomen gemessen. Der Vergleich dieser experimentellen Spektren mit durch Dichte-Funktional-Theorie(DFT)-Methoden berechneten Schwingungsspektren erlaubt die Bestimmung der Struktur der Cluster. Für Vanadium- und Niobclusterkationen mit bis zu 23 Atomen haben wir die experimentellen FIR-Spektren im Bereich von 140-450  $\text{cm}^{-1}$  bestimmt und Strukturen für kleine Vanadiumcluster berechnet. Wir finden große Ähnlichkeiten zwischen den FIR-Spektren von Vanadium- und Niobclustern mit gleicher Zahl von Atomen, was auf strukturelle Gemeinsamkeiten hindeutet.



## Subfemtosecond Quantum Interference of Protons revealed with Neutron and Electron Compton scattering

Tyno Abdul-Redah<sup>1</sup>, , C. Aris Chatzidimitriou-Dreismann<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory,  
Chilton/Didcot, OX11 0QX, UK.

<sup>2</sup> Inst. of Chemistry, Stranski Laboratory, TU Berlin, Str. d. 17.  
Juni 112, D-10623 Berlin, Germany.

Quantum entanglement (QE) and its dynamics (decoherence) is a new and fast developing research topic due to its fundamental relevance for the realisation of Quantum Computers. The survival time of QE states in condensed matter is generally expected to be very short due to the fast and effective decoherence due to interaction with the environment. However, it is indeed possible to access QE effects if the experimental technique is fast enough, e.g. using neutron Compton scattering (NCS) or electron Compton scattering (ECS) with scattering times  $< 10^{-15}$ s. Due to its low mass hydrogen (H) is particularly suitable to be involved in QE states. We did various NCS [1-3] and very recently ECS [4] experiments on various H containing materials. The QE effect manifests itself by a strong anomalous decrease of the scattering cross section of H. This anomaly is dependent on the fraction of added deuterons, the scattering time, and in certain cases on temperature. The time regime of the protonic QE is comparable to that of the rearrangement of the electronic charges in a molecule during the formation and breaking of bonds. These effects can not be explained in that way that the protons scatter as individual entities. The experimental results along with their violation of the conventional expectation suggest the breakdown of the Born-Oppenheimer scheme within the time window of the experiment. We present new experimental results and outline the importance of these effects for condensed matter physics and for chemistry.

[1] C. A. C.-Dreismann, T. Abdul Redah, R.M.F. Streffer, J. Mayers, Phys. Rev. Lett. **79**, 2839 (1997).

[2] C. A. C.-Dreismann, T. Abdul-Redah, R.M.F. Streffer, J. Mayers, J. Chem. Phys. **116**, 1511 (2002).

[3] E. B. Karlsson, T. Abdul Redah, R. M. F. Streffer, B. Hjörvarsson, J. Mayers, C. A. C.-Dreismann, Phys. Rev. B **67** 184108 (2003).

[4] C. A. C.-Dreismann, M. Vos, C. Kleiner, T. Abdul Redah, Phys. Rev. Lett. **91**, 057403 (2003).

## Elektrochemische Präparation und Charakterisierung von farbstoffsensibilisierten ZnO Filmen

*Thomas Loewenstein*<sup>1</sup>, *Kazuteru Nonomura*<sup>1</sup>, *Tsukasa  
Yoshida*<sup>2</sup>, *Derck Schlettwein*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universität Oldenburg, Physikalische Chemie, Carl v.  
Ossietzky Str. 9-11, 26129 Oldenburg

<sup>2</sup> Gifu University, ERES Division, Yanagida 1-1, Gifu  
501-1193, Japan

Aus wässrigen Zinksalzlösungen in Gegenwart von Oxidationsmitteln und organischen Farbstoffen werden kathodisch Filme von sensibilisiertem ZnO erhalten [1]. Hier wurden Lösungen von Zinkchlorid, Sauerstoff und dem Xanthinfarbstoff Eosin verwendet. Dieser wurde wieder aus dem Film herausgelöst. So erhält man eine hochporöse kristalline Zinkoxid Struktur, die befähigt ist, in einem nachfolgenden Adsorptionsschritt erneut Farbstoffe aufzunehmen. Dieses Readsorptionsverfahren wurde mit dem Ru-Komplex N3 durchgeführt. N3 ist auf Grund seiner breiten Absorptionsbanden ein sehr effektiver Photosensibilisator und ermöglicht die berichteten hohen Wirkungsgrade am TiO<sub>2</sub> der Grätzel Zelle [2]. In unseren hier beschriebenen Experimenten wurden photoelektrochemisch recht aktive Elektroden erhalten, die in ihrem Wirkungsgrad deutlich über ZnO/N3-Elektroden liegen, die unter direkter Zugabe von N3 zur Depositionslösung erhalten wurden [3]. Der Einfluss von Filmstärke, Porosität, Beladung mit N3 und der Abscheidungsbedingungen auf die photoelektrochemischen Charakteristika der Filme wird diskutiert.

[1] T. Yoshida, K. Terada, D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Sugiura, H. Minoura, *Adv. Mater.* 12, 1214 (2000). [2] M. Grätzel, *Nature* 414, 338 (2002). [3] K. Nonomura, T. Yoshida, D. Schlettwein, H. Minoura, *Electrochim. Acta*, 48, 3071 (2003).

## **Interaction between Coadsorbed Adenine, Thymine, Bromouracil and Guanine on Au(111)**

*Ana Paula M. Camargo, , Constanze Donner*

Free University Berlin, Institute of Chemistry, Physical and Theoretical Chemistry, Takustrasse 3, 14195, Berlin

Interaction between Coadsorbed Adenine, Thymine, Bromouracil and Guanine on Au(111)

A. P. M. Camargo, C. Donner Free University Berlin, Institute of Chemistry, Physical and Theoretical Chemistry Takustrasse 3, D-14195, Berlin-Germany

DNA consists of four nucleic acid bases, thymine(T), cytosine(C), adenine(A) and guanine(G).Between A/T and C/G, Watson-Crick hydrogen bonds are formed in the DNA. But the formation of hydrogen bonds not restricted to this complementary base pairs only. 5-bromouracil, a mimic of thymine, binds adenine in DNA duplexes without structural alterations<sup>1</sup>. Additionally, with guanine it forms hydrogen bonds suggested as the basis for mutagenicity.On the other hand,if 5BrU replaces thymine in a genetic sequence,it leads to a greater sensitivity to ionizing radiation,an advantage in cancer therapy<sup>2</sup>.Then we asked:a)Is it possible to obtain in an electrochemical way an interaction between these base pairs? b)Is it possible to distinguish between them? We investigated the coadsorption behaviour of the A/T,A/BrU as well as G/BrU base pairs on Au(111).From SERS experiments is known<sup>3</sup> that in a negative potential region adenine forms a charge transfer complex between the  $\pi^*$ -orbital of adenine and d-orbital of the Au(111),which is strongly influenced by the interaction between thymine and adenine,that favors the formation of the charge transfer complex<sup>4</sup>. In contrast to adenine, guanine forms in the cathodic potential a physisorbed condensed film. The chemisorption is not possible due to the high energy of the  $\pi^*$ -orbital of guanine in comparison to adenine. Additionally, an interaction between bromouracil and guanine could not be found. [1] M. Orozco, B. Hernandez, F. J. Luque, J. Phys. Chem. B, 102, (1998), 5228. [2] H. Abdoul-Carime, M. A. Huels, E. Illenberger, L. Sanche, J. Am. Chem. Soc., 123, (2001), 5354. [3] Y. J. Xiao, Y. F. Che, Spectrochem. Acta A, 55, (1999),1209. [4] A. P. M. Camargo, H. Baumgärtel, C. Donner, Phys. Chem. Comm.,5,(2002),22, 151.

**ATR-SEIRAS - AN APPROACH TO PROBE  
THE ELECTROCATALYTIC ACTIVITY OF  
Pd-MODIFIED Au(111-20nm) THIN FILM  
ELECTRODES**

*Thomas Wandlowski, Sergey Pronkin, Ilya Pobelov*

ISG 3, Research Centre Juelich, 52425 Juelich, Germany

ATR-SEIRAS is a recently established powerful vibrational spectroscopy in situ technique for probing the structure and dynamics of electrochemical interfaces [1]. The strong enhancement of surface signals by coinage metal films and the absence of limitations of the 'conventional' thin-layer configuration in IRAS provide high surface sensitivity and access to dynamic studies with a time resolution up to 50  $\mu$ s. In this presentation we will discuss results on the electrochemical and spectroscopic characterisation of Au(111-20nm) film electrodes modified by potentiostatically deposited ultrathin Pd-films. The Pd-films grow epitaxially on Au(111-20nm), rather similar as previously reported for massive Au(111) single crystal electrodes [2]. Pd deposits of different coverage/thickness (submonolayer, mono- and multilayer) were obtained by the deposition of controlled amounts of Pd. Subsequently, we carried out in-situ SEIRAS experiments to explore the potential-dependent properties of interfacial water and anion adsorption on these SEIRAS-active Pd - modified Au(111-20nm) film electrodes. Based on the IR-background signal we also suggest a new approach to estimate the potential of zero charge of the catalytically active bimetallic electrodes. Subsequently, we deposited CO, as a model reactant, on x ML Pd-Au(111-20nm). We present further a combined spectroelectrochemical study on the time-resolved electrooxidation of CO on Pd-Au(111-20nm) film electrodes, which illustrate the powerful potential of our ATR-SEIRAS approach to obtain direct and new information on important kinetic aspects of electrocatalytical reactions [3]. Finally, we will focus on a comparative discussion of results obtained with (i) bimetallic thin film electrodes and (ii) Pd single crystal bead electrodes fabricated according to Clavilier's methods [4].

[1] M. Osawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 70 (1987) 2861; [2] L. A. Kibler, M. Kleinert, D. M. Kolb, J. Electroanal. Chem. 467 (1999) 249; [3] S. Pronkin, Th. Wandlowski, Surface Science, in press, 2003; [4] Th. Wandlowski, U. Linke, S. Pronkin, in preparation

## **Geometric and Electronic Effects in Electrocatalysis: Palladium Monolayers**

*L.A. Kibler, A.M. El-Aziz, R. Hoyer, D.M. Kolb*

Abteilung Elektrochemie, Universität Ulm, 89069 Ulm

Thin metal films have attracted considerable interest in catalysis and electrocatalysis. Epitaxially grown Pd overlayers on well-defined noble metal surfaces have been used as ideal model systems to study various electrochemical reactions, involving hydrogen adsorption and evolution as well as oxidation of small organic molecules relevant for fuel cell reactions. Systematic changes in the activity of Pd overlayers have been observed for these reactions. Both the nature and crystallographic orientation of the substrate and the Pd coverage, i.e. the overlayer film thickness, are important parameters. The preparation of pseudomorphic Pd overlayers on Au, Pt, Ru and Rh single crystal surfaces allows for a tuning of lateral strain, which in combination with electronic perturbation by the foreign substrate reveals substantial modifications of the electrochemical behaviour as compared to massive Pd electrodes. Altered electrocatalytic activities can be explained on the basis of changes in adsorption properties.

**Ionen- und Elektronentransfer-Reaktionen an  
Koernern und Korngrenzen**

*J.W. Schultze, , A. Schreiber*

AGEF eV-Institut an der Heinrich-Heine-Universität  
Düsseldorf, Universitätsstr.1, 40225 Düsseldorf

Die Reaktivitaet von Koernern und Korngrenzen polykristalliner Metalle bildet ein zentrales Thema der Katalyse, Oberflaechentechnik und Korrosion. Die kristallographische Orientierung der Koerner kann dabei ueber die Oberflaechenkonzentration der Metallatome und die Elektronendichte die Reaktionen direkt oder indirekt ueber die Struktur von Deckschichten beeinflussen. Die Kornorientierung technischer Eisenproben wurde mit Electron Back Scattering Diffraction (EBSD) bestimmt. AFM-Messungen an chemisch und elektrolytisch polierten Proben ergeben die Rauigkeit der Koerner und die Topographie von Korngrenzen. Auf Grund starker Unterschiede der Kornreaktivitaet werden auch nach dem Polieren Hoehenunterschiede von 10-100 nm festgestellt. An den Korngrenzen werden Aetzgraeben oder Waele mit Hoehendifferenzen bis zu 100 nm beobachtet. Die Korngrenzen zwischen gleich oder verschieden orientierten Koernern zeigen unterschiedliche Profile, die auf die orientierungsabhaengige Ionen-Transfer-Reaktionen zurueckgefuehrt werden. Kornabhaengige Elektronen-Transfer-Rektionen und Photoreaktionen werden am Beispiel oxidbedeckter Titanelektroden diskutiert. Die Experimente zeigen, dass die Reichweite der Korngrenzeneffekte fuer Ionen-Transfer-Reaktionen bis zu 100 nm betragen kann. Dagegen klingen elektronische Effekte in halbleitenden Deckschichten - wie am Titan - erst nach mehreren Mikrometern ab.

## **Nanostrukturierte Fullerenschichten für organische FETs**

*Denny Deutsch, Matthias Krause , Lothar Dunsch*

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung  
Dresden, Helmholtzstr. 20, 01069 Dresden

Durch Vakuumbedampfung (PVD) hergestellte geordnete C<sub>60</sub>-Schichten auf HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) und Glimmer wurden elektrochemisch in wässrigen Lösungen und ionischen Flüssigkeiten reduziert. Der Einfluss der Zusammensetzung der ionischen Flüssigkeit (Variation von Anion bzw. Kation) und unterschiedlicher Gegenionen (Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>) auf die Clusterstruktur und die elektronischen Eigenschaften der Schichten wurden untersucht. Der Elektrolyteinfluss auf die elektrochemische Dotierung und die Veränderung der Fullerenschichten wurde mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) analysiert. So wird für 250 nm dicke C<sub>60</sub>-Schichten auf HOPG gezeigt, dass die Morphologie der Schicht durch die elektrochemische Dotierung vollständig verändert wird und Cluster mit zehnfacher Größe im Vergleich zur Reduktion in wässrigen Lösungen in 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumtetrafluoroborat erhalten wurden [1,2]. Durch Zugabe von Li<sup>+</sup> konnten homogene Schichten mit definierter Clustergröße (300nm Durchmesser) hergestellt werden.

- [1] P. Janda, T. Krieg, L. Dunsch, Adv. Mater. 10, 1434 (1998)
- [2] D. Deutsch, J. Tarabek, M. Krause, P. Janda and L. Dunsch, Carbon EMRS 2003 special issue, accepted for publication

**Quantenausbeute der  $\cdot\text{OH}$ -Radikalbildung an  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln in wäßriger Suspension**

Ronald Pagel, J. K. Dohrmann

Freie Universität Berlin, Institut für Chemie / Physikalische und Theoretische Chemie, Takustr. 3, 14195 Berlin

Die Untersuchung der photokatalytischen Aktivität von Titandioxid-Suspensionen mit Hilfe der laserpulsinduzierten optoakustischen Kalorimetrie (LIOAC) wird vorgestellt. LIOAC ist für das Studium von lichtinduzierten Prozessen in Suspensionen von nanokristallinen Halbleitern eine neue Methode. Sie beruht auf der Auswertung transientser Wärmebeiträge zur Enthalpiebilanz eines optisch angeregten Reaktionssystems und ergänzt damit bewährte Methoden wie z. B. kinetische Spektralphotometrie.

Im System  $2,4 \text{ nm-TiO}_2 \mid \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}^+$  wurde mittels LIOAC die Enthalpieänderung lichtinduzierter Reaktionen mit der im System deponierten Photonenenergie verglichen. Auf der Grundlage des Energieerhaltungssatzes und tabellierter Einelektronen-Reduktionspotentiale ließ sich damit die kontrovers diskutierte Bildung von quasi-freien Hydroxylradikalen an beleuchteten  $\text{TiO}_2$ -Partikeln mit energetischen Argumenten erhärten. Die Quantenausbeute der Hydroxylradikalbildung wurde erstmals in sonst substratfreier  $\text{TiO}_2$ -Suspension ermittelt. Als weiteres wichtiges Resultat zeigte sich, daß  $\text{TiO}_2$ -Partikelaggregate bei Laserpuls-Anregung mit einem Photon pro Partikel deaggregieren. Implikationen aus der nachfolgenden Adsorption an dadurch freigelegten Oberflächenplätzen blieben bisher in der Literatur unbeachtet.

Das Anwendungspotential der LIOAC ist noch nicht erschöpft. Gigahertz-Verstärkertechnik ermöglicht die Auswertung von transienten Signalen, die durch einen einzelnen Laserpuls erzeugt werden. Dadurch können Laserfluenz-abhängige und -unabhängige Wärmebeiträge isoliert und Teilschritten der Gesamtreaktion zugeordnet werden. In den untersuchten  $2,4 \text{ nm-TiO}_2$ -Suspensionen war erst durch diese Technik eine getrennte Betrachtung der Energetik von photoinduzierten Prozessen bzw. Adsorptionsvorgängen durchführbar. Die Grundlagen des erweiterten Meßprinzips und Aufbaus einer optoakustischen Apparatur werden erläutert.



## **Thermodynamische und elektrochemische Untersuchungen an Übergangsmetalloxidbronzen**

*Juliane Gabel, Winfried Vonau, Ulrich Guth*

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V.  
Meinsberg, Fabrikstraße 69, D-04720 Ziegra-Knobelsdorf

Übergangsmetalloxidbronzen der allgemeine Formel  $A_xMO_3$  (A = Alkali- o. Erdalkalimetall, M = Übergangsmetall,  $0 \leq x \leq 1$ ) sind seit langer Zeit bekannt und weisen aufgrund ihrer speziellen Struktur einige interessante Eigenschaften auf. Sie besitzen unter anderem eine hohe chemische Beständigkeit, auch in heißen konzentrierten Säuren und Basen und sind elektrochemisch aktiv. Deshalb werden sie beispielsweise als Material für ionensensitive Sensoren aber auch für Referenzelektroden verwendet [1, 2].

Diese Materialien wurden in den vergangenen Jahren bereits intensiv hinsichtlich ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften untersucht, jedoch bisher fast ausschließlich im Temperaturbereich zwischen 5 und 300 K [3]. In der vorliegenden Arbeit werden nun erste Ergebnisse von thermodynamischen und elektrochemischen Untersuchungen an verschiedenen Wolfram- und Molybdänbronzen in einem Temperaturbereich von 280 bis 900 K dargestellt und diskutiert. Dazu wurden unter anderem Impedanz-Messungen am Festkörper und DTA in Luft sowie in inerter Atmosphäre durchgeführt. Aus den Impedanzmessungen wurde die Aktivierungsenergie der elektrischen Leitfähigkeit  $E_A$  für eine Reihe von Wolfram- und Molybdänbronzen ermittelt. Diese bewegen sich in einem Bereich zwischen 5 und 35 kJ/mol. Die Impedanzspektren zeigen ein sehr vielfältiges Verhalten der verschiedenen Oxidbronzen. So konnte bei einigen Verbindungen starke Hystereseeffekt oder ein Übergang vom Kationenleiter zum metallischen Leiter bei Temperaturen um 600 K beobachtet werden. Aus den DTA Untersuchungen geht hervor, dass die Bronzen an Luft nur bis ca. 700 K stabil sind. Unter inerten Bedingungen ist die thermische Beständigkeit wesentlich erhöht. Potentiometrische Untersuchungen haben gezeigt, dass elektrochemische Sensoren aus den Oxidbronzen eine Temperaturabhängigkeit von bis zu 20 mV/K aufweisen.

[1] P. Shuk, U. Guth, M. Greenblatt; J. Solid State Electrochem. 6 (2002) 374-383

[2] J. Gabel, W. Vonau, U. Guth; Ionics. 9 (2003) 176 - 181

[3] M. Greenblatt; Chem. Rev. 88 (1988) 31 - 53

**Heterogeneous doping of non-aqueous  
Lithium-salt solutions: Novel electrolytes for  
Lithium-ion batteries**

Aninda Bhattacharyya, Mickael Dolle, Joachim Maier

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung  
Heisenbergstrasse 1, D-70569

We discuss here electrochemical characterization of a new class of electrolytes [1] composites typically consisting of a mixture of liquid non-aqueous Lithium salt solutions (e.g.  $\text{LiPF}_6$  in EC:DMC, THF, etc.) and solid insulating oxide particles (e.g.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  etc) suitable for application in Lithium-ion batteries. At high oxide contents the above composite system shows significantly enhanced ion conductivity ( $\sigma_m = 1.2 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$ ;  $\sigma_m$  from ac impedance studies) compared to the non-aqueous solution (up to one order of magnitude) and several known polymeric electrolyte systems (by several orders). In the regime of high conductivity the composites possess a structural morphology similar to that of "soggy sand". The variation of conductivity with oxide fraction shows a percolation type behavior typical for interfacial conductivity. The enhancement in composite conductivity is attributed to increased  $\text{Li}^+$  ion concentration resulting from anion adsorption on oxide-surface, interaction being higher for acidic oxide surfaces (zeta potential measurements). The present system gives an ideal opportunity to demonstrate the hypotheses for conductivity enhancement solely due to charge concentration effect, which otherwise is very difficult to apply for a polymeric system because of the complications arising from the polymer matrix.

The performance of the electrolyte having a composition corresponding to the "soggy sand" regime has been tested in a newly designed home-built battery consisting of well known cathode ( $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ) and anode (graphite) electrodes for Lithium-ion batteries. The beneficial soft matter state of the electrolyte has allowed elimination of the polymer separator (Celgard<sup>TM</sup>) typically used with a liquid electrolyte in the construction of a Lithium-ion battery.

[1] A.J Bhattacharyya and J. Maier, submitted (2003)

## **Amperometrische NO-Festelektrolytsensoren mit Platinlegierungselektroden**

P. Schmidt-Zhang<sup>1</sup>, WF. Zhang<sup>1</sup>, F. Gerlach<sup>1</sup>, K. Ahlborn<sup>1</sup>  
, U. Guth<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Technische Universität Dresden Institut für Physikalische  
Chemie und Elektrochemie

<sup>2</sup> Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V.  
Meinsberg  
Fabrikstrasse 69, D-04720 Ziegra-Knobelsdorf  
guth@ksi-meinsberg.de

Amperometrische Festelektrolyt-Gassensoren auf der Basis von YSZ (Yttriumoxid stabilisiertes Zirkondioxid) werden zur NO-Messung in heißen Abgasen verwendet. Eine Schlüsselaufgabe bei der Entwicklung einfach aufgebauter Sensoren ist die Verringerung der Querempfindlichkeit der NO-sensitiven Elektrode gegenüber Sauerstoff.

Zur Lösung dieses Problems wurden das sauerstoffsensitive Elektrodenmaterial Platin durch Zusätze von Gold sowie von Gold und Rhodium modifiziert. Die elektrochemischen Eigenschaften von Pt/YSZ-, PtAu/YSZ- und PtAuRh/YSZ-Elektroden wurden in O<sub>2</sub>- und NO-haltigen Gasgemischen bei Temperaturen von 550°C und 600 °C mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) und der Linear Sweep Voltammetrie (LSV) untersucht. An beiden Legierungselektroden ist die kathodische O<sub>2</sub>-Reduktion im Bereich  $0 \text{ V} > U > -0,2 \text{ V}$  stark gehemmt; dagegen wird die NO-Reduktion katalysiert. Für die Ladungsdurchtrittswiderstände der elektrochemischen O<sub>2</sub>-Reduktion ergibt sich die Reihenfolge:  $R_{ct}(\text{Pt}) \downarrow R_{ct}(\text{PtAu}) \downarrow R_{ct}(\text{PtAuRh})$ . Die PtAuRh/YSZ-Elektrode ist elektrochemisch für die NO-Reduktion aktiver als die PtAu/YSZ-Elektrode. PtAuRh- Legierungen sind deshalb als Elektrodenmaterial für amperometrische NO-Gassensoren geeignet. Solche Sensoren, die im Gegensatz zu den in der Literatur meist beschriebenen nur ein Elektrodenpaar aufweisen, zeigen Sensitivitäten von etwa 10 nA/ppm NO und 25 pA/ppm O<sub>2</sub>.

**Space-charge layers at the surfaces of ionic solids**

Roger De Souza

Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen,  
Templergraben 59, 52056 Aachen.  
desouza@pc.rwth-aachen.de

In this contribution we present work on mass transport through space-charge layers at the gas–solid interface in Fe-doped  $\text{SrTiO}_3$ . This material serves as a model mixed ionic and electronic conductor and is also discussed for use in various electronic and electrochemical applications.

In order to probe space-charge layers at surfaces, we require a non-contact method that is able to separate the effects of space charge from those due to the chemical reactions between the surface and the gas phase. Here we demonstrate that oxygen tracer diffusion measurements provide a means to analyse space-charge layers at surfaces. Experimental measurements on (001) single crystals with high resolution Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) are presented. Numerical modelling of the diffusion problem indicates that the experimental results are consistent with the existence of space charge region that is depleted of oxygen vacancies.

## **Luminescent materials: an applied view from a theoretical perspective**

*Cees Ronda*

<sup>1</sup> Philips Research Aachen, Postfach 500145, D-52085 Aachen

<sup>2</sup> Utrecht University, Debye Institute, Postbox 80000, 3508 TA  
Utrecht, the Netherlands

In this talk, general concepts in luminescence will be discussed, showing both physical possibilities and limitations. It will be shown how the physical properties of luminescent materials determine the performance of the devices in which they are applied. Subsequently, some possible new ways to enhance the performance of devices based on luminescent materials will be elucidated. Examples to be discussed are quantum cutting materials for Hg-free fluorescent lamps and luminescent materials for application in LEDs. Apart from physical mechanisms, also the influence of chemical properties like covalency and local coordination on the optical properties of luminescent materials will be dealt with.

Finally, material science aspects and some results of recent work on scintillating materials to be used for radiation detection in medical equipment will be shown.

**Hybrid-LED mit elektrolumineszierenden  
Nanokristallen als Emissionsquelle**

*Ch. Gimmler, , H. Weller*

Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Bundesstraße 45, D-20146 Hamburg

Es wird ein Multi-Layer-System mit elektrolumineszierenden Nanokristallen - sogenannte core-shell-Partikel - als Lichtquelle präsentiert. Die LED besteht aus einem lochleitenden Polymer und den Nanokristallen als emittierende Struktur. Diese Materialien werden in einer inerten Atmosphäre auf ein Indiumzinnoxid (Indium Tin Oxide, ITO)-Glassubstrat aufgebracht. Im Anschluss wird im Ultrahochvakuum der metallische Rückkontakt aufgedampft. Bei dem fertigen Bauteil handelt es sich daher um eine Hybridstruktur. Mit Hilfe dieser Methode können, unter Verwendung von Lösungen unterschiedlicher Nanokristalle, die in verschiedenen Bereichen des elektromagnetischen Spektrums emittieren, Hybridstrukturen hergestellt werden. Das opto-elektronische Bauteil zeigt sowohl eine hohe Stabilität an Luft als auch eine hohe Quantenausbeute. In weiterführenden Experimenten wurde durch Einbau zusätzlicher Schichten untersucht, in wieweit diese den Ladungsträgerfluss und damit das Emissionsverhalten beeinflussen.

Der Ladungsträgertransport durch die Schichten wird mit Hilfe elektrochemischer Techniken, wie zum Beispiel Cyclovoltammographie und Impedanzspektroskopie, untersucht. Damit erhält man ein Modell, basierend auf einem Ersatzschaltbild, welches die Prozesse vereinfacht simuliert, sowie Aussagen über RedOx-Vorgänge in den Schichten zulässt. Die gezeigten Ergebnisse deuten auf die entscheidenden Faktoren des Ladungsträgertransportes durch die Hybridstruktur hin, welche im weiteren Verlauf der Optimierung kontrolliert werden müssen. Weiterhin werden Strom-Spannungskennlinien gezeigt, die ein diodenhaftes Verhalten der Hybridstruktur zeigen und auf die Stabilität des Bauteils hinweisen.

## **Photosensitised polymerisation of Oxetanes - mechanistical aspects and application in OLEDs**

*David Müller*<sup>1</sup>, *Nina Reckefuß*<sup>1</sup>, *Paula Rudati*<sup>1</sup>, *Klaus Meerholz*<sup>1</sup>, *Markus Rojahn*<sup>2</sup>, *Erwin Bacher*<sup>2</sup>, *Steffen Jungermann*<sup>2</sup>, *Oskar Nuyken*<sup>2</sup>, *Aurelie Falcou*<sup>3</sup>, *Heinrich Becker*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Phys. Chemie der Universität Köln,  
Luxemburgerstr.116, D-50939 Köln

<sup>2</sup> Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, TU München,  
Lichtenbergstr.4, D-85747 Garching

<sup>3</sup> Covion Organic Semiconductors GmbH, D-65926 Frankfurt

It has been shown before, that oxetane derivatives of hole conductors as well as electroluminescent polymers can be crosslinked photochemically without deterioration of their electrical and electrooptical properties. This allows for the fabrication of efficient multilayer OLEDs by solution processing. Oxetanes are commonly polymerised cationically. Therefore, to initiate the crosslinking process a photoacid e.g. iodonium-salt was added. The initiator decomposes upon UV-illumination, generates protons and starts the polymerisation by opening the oxetane ring.

We have shown that in our case the iodonium-salt does not act as a photo acid. It is instead sensitised by the excited state of the semiconductor itself. Consecutively to this photoinduced electron transfer the photo acid generates radical cations (doped states). We therefore deal with a system consisting of up to 99.5 percent sensitizer and a photooxidant. We present here an easy method to further investigate the mechanism of the photosensitised cationic polymerisation of oxetanes and estimate the doping level in semiconducting layers using fluorescence spectroscopy and IV-characteristics. The combination allows for the correlation of the degree of quenching with the doping level. Strong oxidizing agents were used on both crosslinkable materials and analogue materials without oxetane to collect evidence for the proposed mechanism. Further, some of the latest results in the area of crosslinked OLEDs are presented.

**Global Defects, Domains and Unknown Structures in Mesoporous Silica Films, Fibers and Particles**

*Frank Marlow, Denan Konjhodzic, Helmut Bretinger, Ursula Wilczok*

MPI für Kohlenforschung, 45470 Mülheim an der Ruhr

The accepted models of mesoporous substances are based on known phases of micellar liquid crystals that are used as templates for the synthesis of the mesopores. A number of mesoporous systems have, however, been found which deviate significantly from the liquid crystal phases. In this contribution, the non-equilibrium character of the synthesis will be used to explain these deviations. Whereas liquid crystals are mostly studied in or near the thermodynamical equilibrium, states far away from the equilibrium are frozen in the synthesis of silica mesoporous systems. The synthesis is a continuous change of the conditions for the liquid crystals and a simultaneous condensation of a silica framework. This leads to a locking of an intermediate structure state during the synthesis. For fibers and particles grown in some SBA-3 synthesis, global defects have been found controlling the whole macroscopic system. This leads to a replacement of translational symmetry by different types of circular symmetry/<sup>1/</sup> for these micrometer-sized fibers and particles with a typical structure length of 4 nm. In the synthesis of thin mesoporous silica films using a sol-gel process templated by the non-ionic triblock copolymer Pluronic 123, different domains have been found and structures have been observed which are up to now unknown for liquid crystal phases of the template. The typical structure length is 8 nm for these films with a thickness of about 1  $\mu\text{m}$ . The key methods for the structure investigations are SAXS diffraction patterns obtained with an area detector and direction-dependent refractive index determinations.

<sup>1/</sup> F. Marlow, I. Leike, C. Weidenthaler, C. W. Lehmann, U. Wilczok: Mesostructured Silica Fibers: Ring Structures in Reciprocal Space. *Adv. Mater.* 13 (2001) 307.



## **Ungewöhnliches Thermoeffusionsverhalten in wässrigen Polymerlösungen**

*Simone Wiegand*<sup>1</sup>, , *Rio Kita*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> FZ Jülich, IFF - Weiche Materie, D-52428 Jülich

<sup>2</sup> MPI für Polymerforschung, D-55128 Mainz

Viele Prozesse finden unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen statt. Dies gilt für die Herstellung von Materialien aber auch für Prozesse in biologischen Organismen. Die meisten dieser Nicht-Gleichgewichtsphänomene sind noch nicht gut oder gar nicht verstanden. Selbst für den einfachen Fall einer binären Mischung in einem Temperaturgradienten, gibt es bislang keine mikroskopische Theorie zur Beschreibung. Dabei wurde die durch einen Temperaturgradienten hervorgerufene Konzentrationsänderung in einer Salzlösung bereits 1856 das erste Mal von Ludwig beobachtet.

Wir haben das Thermoeffusionsverhalten von Poly(ethylenoxid) [1,2] und poly(N-isopropylacrylamid) in Ethanol und Ethanol/Wassermischungen untersucht. Als Methode haben wir eine holographische Gittertechnik verwendet. In welcher Weise die spezifischen Wechselwirkungen in diesen Systemen zu einem Vorzeichenwechsel des Thermoeffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches führen, wird im Rahmen eines Gittermodells diskutiert [3].

Literatur:

1. B.-J. de Gans, R. Kita, S. Wiegand and J. Luettmer-Strathmann, Physical Review Letters, in print.
2. B.-J. de Gans, R. Kita, B. Müller and S. Wiegand, Journal of Chemical Physics, 118 (2003), p. 8073.
3. J. Luettmer-Strathmann, Journal of Chemical Physics, 119 (2003), p. 2892

**Korrespondierende Zustände der  
Flüssig-Flüssig Phasenübergänge von  
Mischungen mit ionischen Flüssigkeiten**

*W. Schröer, M. Wagner, O. Stanga*

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,  
Universität Bremen, Leobener Str. NWII, 28359 Bremen,  
schroer@uni-bremen.de

Flüssig-flüssig Phasenübergänge von ionischen Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind wegen der damit verbundenen Frage nach der Natur der durch Coulomb Wechselwirkungen bestimmten Phasenübergänge von fundamentaler Bedeutung in statistischer und experimenteller Thermodynamik. Die  $r^{-1}$  Abhängigkeit der Coulomb Wechselwirkungen legt die Frage nahe, ob die für  $r^{-n}$  Wechselwirkungen mit  $5 < n$  bewiesene Hypothese, daß Phasenübergänge von Flüssigkeiten zur Ising Universalitätsklasse gehören, auch für solche Systeme gültig bleibt. Die bei Raumtemperatur bis zu  $-70^\circ\text{C}$  flüssigen Ionischen Flüssigkeiten (RTIL), die seit einiger Zeit wegen möglicher Anwendungen als Lösungsmittel in der Chemie-Technik großes Interesse gefunden haben, stimulieren auch die Forschung über Materialeigenschaften fluider ionischer Systeme. Die bekanntesten RTILs enthalten ein 1-alkyl 3-methyl imidazolium Kation ( $R_n\text{mim}^+$ ) and  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ , oder  $\text{PF}_6^-$  als Anion. Wir berichten über eine systematische Untersuchung der Lage des kritischen Punktes in Mischungen von RTILs mit schwach polaren langkettigen Alkoholen bis hin zu Lösungsmitteln mit hoher DK, wie Methanol und Wasser. Die Ergebnisse werden mit den Vorhersagen für die Modellflüssigkeit geladener harter Kugeln in einem dielektrischen Kontinuum verglichen. Wir finden bei 200 Systemen eine lineare Beziehung zwischen der Dielektrischen Konstanten und der mit den Parametern des Modells berechneten reduzierten kritischen Temperatur -also einen kontinuierlichen Übergang zwischen solvophober und Coulomb-Entmischung. Der Befund deutet auf Fehler des bei den Simulationsrechnungen des Modells angewandten Potentialansatzes in dielektrischen Medien. Erste Messungen der kritischen Eigenschaften einiger Lösungen ergeben Ising Verhalten für die Viskosität, die Koexistenzkurven und die Streuintensität.

## **Hydrophobe Effekte und Wechselwirkungen in reinem Wasser und wässrigen Elektrolytlösungen**

*Dietmar Paschek, , Alfons Geiger*

Physikalische Chemie, Universität Dortmund

Auf Basis von MD Simulationen bestimmen wir die Stärke und Temperaturabhängigkeit der hydrophoben Hydratation und Wechselwirkung der Edelgase und Methan in wässriger Lösung im Bereich zwischen 275 K und 375 K. Hierzu berechnen wir die freie Solvatationsenthalpie der Teilchen für eine Reihe unterschiedlicher Wassermodele (SPC, SPCE, TIP3P, TIP4P, TIP5P). Alle untersuchten Modelle verhalten sich hierbei qualitativ konsistent mit den vorliegenden experimentellen Daten. Die berechneten Solvatationsentropien und Exzess-Wärmekapazitäten zeigen, dass die Modelle, die hierbei näher an den experimentellen Daten liegen, auch eine realistischere Wasserstruktur aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit der Assoziation hydrophober Teilchen wird maßgeblich durch das Profil der Exzess-Wärmekapazität  $c_{P,ex}(r)$  mitbestimmt. Es zeigt sich, dass zuzüglich zu dem Effekt der Minimierung der Solute/Solvens-Grenzfläche, strukturelle Gegebenheiten der Hydrathülle berücksichtigt werden müssen, um das Temperaturverhalten quantitativ zu verstehen. Eine Schlüsselfunktion besitzt hierbei das Vorliegen eines Maximums der Wärmekapazität im Übergangsbereich zwischen Solvens-separiertem und Kontakt-Zustand. Detaillierte energetische und strukturelle Analysen zeigen, dass die Exzess-Wärmekapazität zum großen Teil der Wasser-Seite geschuldet ist. Für das Maximum des  $c_{P,ex}(r)$ -Verlaufs ist dabei die besonders erhöhte Wärmekapazität der Wassermoleküle in der Grube zwischen den beiden hydrophoben Teilchen verantwortlich. Dieser Beitrag auch für den Kontakt-Zustand so stark, dass er den Effekt der verringerten Solute/Solvent-Oberfläche teilweise vollständig kompensiert. Für die untersuchten wässrigen Elektrolytlösungen sämtlicher Alkalihalogenide liegen die berechneten Setchenow Auszählkoeffizienten für Edelgase und Methan in der Größenordnung der experimentellen Daten. Die dabei beobachtete relative Erhöhung der Löslichkeit hydrophober Partikel in Gegenwart der großen Anionen, wie z.B. des Iodids, ergibt sich durch eine spezifische attraktive Wechselwirkung der Anionen mit den hydrophoben Teilchen. Eine Analyse der Struktur offenbart die entropische Natur dieser Wechselwirkung, da sie im Wesentlichen auf einen erhöhten Anteil des freien Volumens, sowohl in der Hydrathülle des apolaren Teilchens, als auch in der Hydrathülle der großen Anionen, beruht.

**Ultrafast relaxation of excess electrons in  
Na-NaBr and Na-NaI melts**

*Chandrasekhar Nese, Helge Brands, Andreas-Neil  
Unterreiner*

Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie der  
Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, 76131 Karlsruhe

Understanding localization processes in disordered systems is of crucial importance in many areas of chemistry and electrochemistry. Due to their relative simplicity, alkali metal/alkali halide systems can be considered as prototype-systems for disordered media. Despite of these efforts, some questions remain in sodium-doped melts. For a better understanding femtosecond spectroscopy can help unravelling some aspects of the electronic nature of these species. However, there has been no direct measurement reported of the ultrafast relaxation of excess electrons with fs time resolution except our previously published pump-probe study of molten K-KCl [1].

We report here the ultrafast relaxation of localized and quasi-localized electrons (polarons, bipolarons and Drude-type electrons) in Na-NaBr and Na-NaI melts at 800 °C. Under these conditions, the formation of various electronic defects is observed. Photoexcitation with a 50 fs laser pulse centred around 800 nm leads to the excitation of these excess electrons indicated by a strong transient bleach at wavelengths between 600 and 1200 nm. We have used a simple model with two time constants to simulate the relaxation dynamics: For the early-time relaxation (polarons) in Na-NaBr and Na-NaI we get 210 fs and 350 fs, respectively. Obviously, diffusional motion of the ions controls the ultrafast dynamics in molten alkali halide mixtures as proposed by theoretical studies [2] and supported by conductivity measurements. The second time constant is of the order of 3 ps and indicates the relaxation dynamics of bipolarons. From the transient response between 550 and 1550 nm we obtained transient absorption spectra that demonstrate the existence of an isosbestic point at ca. 1.3 eV after 700 fs. From this finding, we suggest a dynamic equilibrium between bipolarons and Drude-type electrons on a ps timescale. Model simulations have shown that the position of this isosbestic point should depend on metal concentration and allows for a clear distinction between different excess electronic species.

[1] Stanislav Dogel, Werner Freyland, Horst Hippler, Detlef Nattland, Chandrasekhar Nese and Andreas-N. Unterreiner, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 2934, 2003. [2] E. S. Fois, A. Seloni, M. Parrinello and R. Car, J. Phys. Chem. 92, 3268, 1987.

## Dielectric Spectroscopy of Ion Association in Aqueous $\text{MgSO}_4$ Solutions

Richard Buchner<sup>1</sup>, Ting Chen<sup>2</sup>, Glenn Hefter<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Universität Regensburg, 93040 Regensburg

<sup>2</sup> Chemistry Department, Murdoch University, Murdoch WA  
6150, Australia

Ion association equilibria of aqueous divalent metal sulfate solutions are generally described by Eigen's well known three-step association mechanism involving hydrated free ions combining to form successively doubly solvent-separated (2SIP), solvent-shared (SIP) and contact ion pairs (CIP) with the stability constants  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_3$ . However, understanding of these systems is far from complete. Whereas CIP concentrations obtained from ultrasonic data and Raman spectra are generally in agreement, the contributions of 2SIP and SIP are poorly characterised as such species are invisible to most spectroscopic techniques and the first step is usually too fast to be measured by ultrasonic relaxation. Also, comparison with overall stability constants,  $K$ , as measured by thermodynamic methods or conductivity, is usually not satisfactory.

We have made a high-precision dielectric relaxation study of aqueous  $\text{MgSO}_4$  solutions at 25 °C and concentrations  $\leq 2.4$  mol/L, covering the frequency range  $0.2 \leq \nu/\text{GHz} \leq 89$ . It is shown, that in addition to the usual solvent contribution, the dielectric spectra exhibit three solute relaxation processes which can be assigned to 2SIP, SIP and CIP, respectively. From the dispersion amplitudes (relaxation strengths)  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$  of these processes the corresponding ion-pair concentrations and the stability constants  $K_1$ ,  $K_2$  and  $K_3$  are obtained. The derived standard value of the stability constant,  $K^o = 167 \pm 11$ , and the step-wise stability constants  $K_1^o$ ,  $K_2^o$  and  $K_3^o$  are in good agreement with literature data. In addition, the triple ion  $\text{Mg}_2\text{SO}_4^{2-}$  is detected at  $c > 1$  mol/L and its concentration determined. The results are in quantitative agreement with a recent Raman study [1].

[1] W.W. Rudolph, G. Irmer and G.T. Hefter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5** (2003) 5253.

## Possible Electrical Mechanism of Membrane Protein Regulation in Animal Cell Membranes via Cholesterol

*Thomas Starke-Peterkovic*<sup>1</sup>, *Nigel Turner*<sup>2</sup>, *Paul Else*<sup>2</sup>,  
*Ronald Clarke*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Chemistry, University of Sydney, Sydney NSW  
2006, Australia

<sup>2</sup> Department of Biomedical Science, University of  
Wollongong, Northfields Avenue, Wollongong NSW 2522,  
Australia

The way in which phospholipid membranes influence the activity of ion-transporting membrane proteins (e.g. ion pumps and channels) is presently poorly understood. One interesting mechanism, which has been suggested, is an electrostatic interaction between the transported ions or charged protein residues and dipolar groups of the surrounding lipid. Synthetic lipid membranes, e.g. of phosphatidylcholine, are known to possess an internal electrical potential (dipole potential) of up to 300 mV, positive in the membrane interior. The membrane dipole potential produces a strong electric field strength in the range  $10^8$ - $10^9$   $\text{Vm}^{-1}$ , depending on the membrane's phospholipid and cholesterol constituents. The magnitude of the dipole potential can be quantified in synthetic or natural membranes by using the voltage-sensitive fluorescent probe di-8-ANEPPS. In order to investigate the potential for electrostatic regulation of membrane proteins, we have extracted the lipids from brain and kidney tissue from a range of different warm- and cold-blooded animals, reconstituted them as lipid vesicles and measured the dipole potential in the presence and absence of cholesterol. It was found that cholesterol significantly increased the dipole potential in all animals studied, suggesting that cholesterol may have an important role in maintaining the electrical environment of animal cell membranes.

## **Site specific immunoliposomes for E-selectin targeting: stability and binding properties**

*Udo Bakowsky*<sup>1</sup>, *Carsten Ehrhardt*<sup>2</sup>, *Heike Bakowsky*<sup>2</sup>,  
*Carsten Kneuer*<sup>3</sup>, *Dick Hoekstra*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Philipps University Marburg, Pharmaceutical Technology and Biopharmaceutics, Ketzertbach 63, 35037 Marburg, Germany,

<sup>2</sup> Saarland University, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Geb. 8.1, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>3</sup> Department of Pharmacology, Pharmacy and Toxicology, An den Tierkliniken 15, 04103 Leipzig, Germany

<sup>4</sup> Department of Membrane Cell Biology, University of Groningen, 9700 AV Groningen, The Netherlands

Site-specific drug delivery to cells or organs provides an attractive means to increase the therapeutic effects and reduce drug toxicity. In the last three decades, the use of liposomes as vehicles has been explored extensively. To achieve targeting, specific ligands can be attached to the liposome surfaces. Among various strategies, the coupling of antibodies resulting in immunoliposomes is very popular. In addition to specific targeting, the concept of sterical stabilization by coating of the liposomal surface with amphipathic PEG derivatives (long circulation liposomes) has been developed. In the presented study, we combined the sterical protection effect of PEG with the special recognition properties of antibodies. Here, we report the possibility to use such immunoliposomes to target E-selectin, which is an inflammation related adhesion receptor found on endothelial cell surfaces. In the presented study, special attention was paid to the application of quartz crystal microbalance measurements that allow to follow adhesion, detachment and spreading of the immunoliposomes under flow conditions in a time-resolved manner under physiological conditions. The shape and the surface morphology of the liposomes as well as the adhesion forces between the ligand/receptor pairs were characterized by atomic force microscopy. The physicochemical results were correlated with in vitro cell binding studies using HUVEC and CHO-E cell culture models.

**Antiadhesive surface coatings generated by covalent coupling of monomolecular tetraetherlipid films**

*Heike Bakowsky*<sup>1</sup>, *Carsten Ehrhardt*<sup>1</sup>, *Carsten Kneuer*<sup>2</sup>,  
*Ulrich Rothe*<sup>3</sup>, *Udo Bakowsky*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Saarland University, Biopharmaceutics and Pharmaceutical Technology, Geb. 8.1, 66123 Saarbrücken, Germany

<sup>2</sup> Department of Pharmacology, Pharmacy and Toxicology, An den Tierkliniken 15, 04103 Leipzig, Germany

<sup>3</sup> Martin-Luther-University, Institute of Physiological Chemistry, Hollystraße 1, 06097 Halle, Germany

<sup>4</sup> \* Philipps University Marburg, Pharmaceutical Technology and Biopharmaceutics, Ketzerbach 63, 35037 Marburg, Germany

*Thermoplasma acidophilum* is a thermoacidophilic archaebacterium, which has been isolated by Darland et al. (1970) from a steaming coal refuse pile. These archaea are extremely resistant to acidic pH (of pH 2 and 56°C). This stability may be due to the composition of their membranes, which differs considerably from that of the bilayers found in all other organisms. The general structure of the polar lipids, is a membrane-spanning tetraether lipid consists of two repetitively methyl-branched, saturated C40 hydrocarbon chains, linked to two glycerol moieties by stable ether bonds. The absence of double bonds in the hydrocarbon chain and the ether bonds to the glycerols guarantee the resistance towards hydrolytic, oxidative and other (bio)chemical attack. Because of the high chemical and thermal stability of these membrane forming molecules, the tetraether lipids might be useful for the sealing of all types of vulnerable surfaces. It could be shown, that stable, biologically inert and compatible surface coatings can be produced on a number of various materials. The sealant film could be attached covalently to the surface and is constituted of a highly ordered impermeable monolayer. For the preparation of such supported tetraether lipid films, the self assembly technique and the preorganising Langmuir Blodgett technique were applied. Their physicochemical, biological and mechanical properties were examined by scanning force microscopy, ellipsometry, FT-IR, contact angle measurements and cyclic voltammetry. It was found possible to control the surface morphology in the nanometer scale by choice of the process parameters.



## **Ab-initio-Berechnungen zur Aufklärung der Spektrum-Struktur-Beziehung des**

*Eckhard Koglin, Agnes Cziszar, Erwin Klumpp*

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre: Agrosphäre  
ICG-IV

Ab-initio-Berechnungen zur Aufklärung der Spektrum-  
Struktur-Beziehung des DPPC-Lipidsystems

Eckhard Koglin, Agnes Cziszar und Erwin Klumpp

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre: Agrosphäre  
ICG-IV Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich

Im Rahmen der Schwingungsspektroskopie (FT-IR, FT-Raman) und der Quantenchemie wird das Konformationsverhalten bei der Wechselwirkung von Modell-Biomembranen mit Fremdstoffen (Chloraromate) untersucht. Ziel der Arbeit ist in experimenteller Hinsicht die Weiterentwicklung der Schwingungsspektroskopie zur in situ Bestimmung temperaturabhängiger Phasenumwandlungen des DPPC/Fremdstoffsystems auf molekularer Ebene. Für eine genaue Interpretation der Schwingungssignale werden quantenchemische ab-initio-Rechnungen (HF, DFT) durchgeführt. Der Vergleich der experimentellen Daten mit den Berechnungen liefert räumliche Strukturdaten der Lipid/Fremdstoff-Moleküle. Für diese Spektrum Struktur-Beziehung wurden folgende Aufgaben bearbeitet: (a) Der Beitrag einzelner Molekülsegment-schwingungen zum Gesamtschwingungsspektrum wurde mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem 6-31g\*\*-Basisatz bestimmt. (b) Schwingungsfrequenz- und Intensitäts-Berechnung (1) von Alkylketten (C8-C16-Ketten) mit verschiedener gauche-Defekt-Konformationen beschreiben den Temperaturverlauf des Phasendiagramms speziell im C-C-Streckschwingungsbereich von 1000-1200 cm<sup>-1</sup>. (c) Die verschiedenen Konformationenergien der Kettenmoleküle wurden auf hohem Recheniveau bestimmt (2). (d) Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen der Cholin-kopfgruppe und die Wechselwirkung mit 2,-4-Dichlorphenol (Phenolat) ergeben einen Einblick in den Veränderungen im Verlauf des Phasendiagramms durch Einwirkung dieser Schadstoffe.

(1) E. Koglin, R.J. Meier, Computational and Theoretical Polymer Science, 9(1999)327

**Photoelectrochemical characterization of porphyrin- modified ZnO thin films**

Kazuteru Nonomura<sup>1</sup>, Esther Michaelis<sup>2</sup>, Dieter Wöhrle<sup>2</sup>  
, Derck Schlettwein<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physical Chemistry 1, Institute of Pure and Applied Chemistry, University of Oldenburg, Germany

<sup>2</sup> Institute of Organic and Macromolecular Chemistry, University of Bremen, Germany

A fast electron transport and injection (ps range), and a slow recombination ( $\mu\text{s}$  or ms) are some of the advantages of dye-sensitized solar cells. Time-resolved photoelectrochemical experiments are used to discuss the efficiency of different semiconductor/dye hybrid materials. In the present work, Tetraphenyl porphyrines (TSTPP) and tetrasulfonated phthalocyanines (TSPc) were selected as adsorbed dye on the surface of electrochemically deposited ZnO. We prepared ZnO/TSTPP, ZnO/TSPc and ZnO/TSPc+TSTPP hybrid thin films by one-step electrochemical deposition to investigate the influence for the growth of the films and the photoelectrochemical activity. Moreover, films were prepared in the presence of Eosin, Eosin was removed and in a second step TSTPP or TSPc were readsorbed. Photocurrent transients, IPCE (incident photon to current conversion efficiency) and IMPS (intensity-modulated photocurrent spectroscopy) were measured for photoelectrochemical analysis. In the current transient measurement, the recombination of injected electrons could be seen. However, the interaction between TSPc and TSTPP on the surface of ZnO helped to avoid the recombination, probably by an increased rate of regeneration of the neutral dye molecule. We discuss and compare the photoelectrochemical properties for the films prepared in one-step and those prepared by readsorption. A significant improvement of the photoelectrochemical properties up to an IPCE of 29 % is obtained by the readsorption method.

## **Aktivität von auf spherical polyelectrolyte brushes (SPB) adsorbierten Enzymen**

*Björn Haupt, , Matthias Ballauff*

Physikalische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr.  
30, 95440 Bayreuth

Immobilisierte Enzyme und deren Aktivität sind Gegenstand der aktuellen Forschung und werden für vielfältige industrielle Anwendungen verwendet. Als Trägerpartikel werden oft kolloidale Systeme verwendet, da diese eine große Oberfläche zur Verfügung stellen. Durch kovalente Anbindung wird eine hohe Stabilität der Anbindung erreicht, allerdings führt diese Methode oft zu einem starken Abfall der Enzymaktivität. Die adsorptive Bindung hingegen ist eine einfache und sanfte Methode zur Anbindung des Enzyms. In vorherigen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass Proteine trotz gleichnamiger Ladung auf unseren spherical polyelectrolyte brush-Systemen (SPB) adsorptiv immobilisiert werden konnten.[1] Die Immobilisierung ist auf eine Wechselwirkung der Proteine mit den Polyelektrolytketten zurückzuführen. Weitere Untersuchungen mit CD-, Fluoreszenz- und FTIR-Messungen zeigten, dass die Konformation der adsorbierten Proteine nur wenig beeinflusst wird. In unserem Beitrag wird anhand der Untersuchung immobilisierter Enzyme gezeigt, dass unsere Systeme sich als Nano-reaktoren für Enzyme eignen. Die Enzymaktivität wird mittels Michaelis-Menten-Kinetik bestimmt.

[1] Wittemann, A.; Haupt, B.; Ballauff, M. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 1671.

**Folding and Unfolding of the Elastin-Like  
Oligopeptide GVG(VPGVG): a Molecular  
Dynamics Study**

*Eduard Schreiner*<sup>1</sup>, *Marcel Baer*<sup>1</sup>, *Axel Kohlmeyer*<sup>1</sup>, *Roger  
Rousseau*<sup>2</sup>, *Dominik Marx*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität  
Bochum, 44780 Bochum, Germany

<sup>2</sup> International School for Advanced Studies, Via Beirut 4,  
34014, Trieste, Italy

The temperature-dependent behavior of a solvated oligopeptide, GVG(VPGVG), is investigated. Spectroscopic and thermodynamic measurements, as well as molecular dynamics simulations, find that this elastin-like octapeptide behaves as a two-state system which undergoes the well-known “inverse temperature” folding transition and additionally an unfolding close to the normal boiling point of water. Due to the small size of the system two broad temperature regimes are found: the “ITT regime” (at about 10-60°) and the “unfolding regime” at about  $T > 60^\circ$ , where the peptide has a maximum probability of being folded at  $T \approx 60^\circ$ . A molecular level picture involving a thermodynamic order parameter, or reaction coordinate, for these processes is presented along with a time-correlation function analysis of the hydrogen bond dynamics within the peptide as well as between the peptide and solvating water molecules emphasizing changes in the dynamics of hydrogen bonding at the protein-water interface and the peptide backbone librational entropy.

## Sphärische Polyelektrolytbürsten als Trägerpartikel für Proteine

*C. Czeslik*<sup>1</sup>, *M. Ballauff*<sup>2</sup>, *A. Wittemann*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universität Dortmund, Physikalische Chemie I,  
Otto-Hahn-Str. 6, D-44227 Dortmund

<sup>2</sup> Universität Bayreuth, Physikalische Chemie I,  
Universitätsstr. 30, D-95440 Bayreuth

Die Proteinbindung an sphärische Polyelektrolytbürsten (spherical polyelectrolyte brushes, SPB) wurde mit Hilfe der Fluoreszenz-Fluktuations-Spektroskopie und der Ultrafiltration untersucht [1,2]. Während Fluoreszenz-Fluktuationen üblicherweise zur Berechnung der Autokorrelationsfunktion herangezogen werden, wurde in dieser Studie eine komplementäre Analyse durchgeführt, die Teilchenzahlen eines Mehrkomponentensystems direkt zugänglich macht. So konnte mit dieser Methode der Adsorptionsgrad verschiedener Proteine auf den SPB in situ ermittelt werden, wobei die Proteinkonzentration nur einige nM betrug. Dagegen liefert die Ultrafiltration die Menge an irreversibel adsorbiertem Protein bei Proteinkonzentrationen im  $\mu\text{M}$ -Bereich. Die Messungen wurden in Abhängigkeit der Proteinkonzentration, des pH-Wertes und der Ionenstärke durchgeführt. Es zeigt sich, daß SPB große Mengen an Protein binden, selbst dann, wenn die Proteinmoleküle wie die SPB negativ geladen sind. Erhöht man die Ionenstärke der Lösung jedoch auf etwa 200 mM, erscheinen die SPB für alle untersuchten Proteine weitgehend resistent. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Proteinbindung an SPB weniger durch elektrostatische Kräfte bestimmt wird, sondern vielmehr durch die Gegenionen der Polyelektrolytbürste. Bei niedriger Ionenstärke wirken adsorbierte Proteinmoleküle als multivalente Gegenionen, so daß die Freisetzung einwertiger Gegenionen als entropische treibende Kraft die Proteinadsorption an die SPB bewirkt („counterion evaporation“ [3]). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen charakterisieren den möglichen Einsatz von SPB als neuartige Trägerpartikel für Proteine in biotechnologischen Anwendungen, bei denen ein variabler Adsorptionsgrad der Proteine von Vorteil ist.

[1] C. Czeslik, R. Jansen, M. Ballauff, A. Wittemann, C. A. Royer, E. Gratton, T. Hazlett, *Phys. Rev. E* (2004) im Druck.

[2] A. Wittemann, B. Haupt, M. Ballauff, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1671-1677.

[3] C. Fleck, H. H. von Grünberg, *Phys. Rev. E* 63 (2001) 061804.

## **Herstellung und Charakterisierung von Tensidmonolayern auf akustisch levitierten Wassertropfen**

Rudolf Tuckermann<sup>1</sup>, Sigurd Bauerecker<sup>1,2</sup>, Heiko K. Cammenga<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Küstenforschung, Physikalische und Chemische Analytik, Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Max-Planck-Str. 1, D-21502 Geesthacht

<sup>2</sup> Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Technische Universität Braunschweig, Hans-Sommer-Straße 10, D-38106 Braunschweig

Durch Anreicherung amphiphiler organischer Verbindungen an der Grenzschicht Wasser/Luft kann es zur Ausbildung unlöslicher Oberflächenfilme (Mono-/Bilayer) kommen. Derartige Monolayer, die je nach chemischer Zusammensetzung, Temperatur und Oberflächenkonzentration bzw. -druck unterschiedliche Phasenstrukturen aufweisen, beeinflussen wesentlich die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Grenzschicht wie z. B. Oberflächenspannung, mechanische Viskoelastizität sowie Austausch- und Transportprozesse zwischen flüssiger und gasförmiger Phase.

In diesem Beitrag soll die Herstellung und Charakterisierung von natürlichen und anthropogenen Tensidmonolayern auf der Oberfläche von akustisch levitierten Wassertropfen mit Probenvolumina im Mikroliterbereich demonstriert werden. Diese Methode stellt eine sinnvolle Ergänzung zu etablierten Techniken wie z. B. der Untersuchung molekularer Filme auf LANGMUIR-Trägern dar. Neben der geringeren Kontaminationsmöglichkeit aufgrund fehlender Wandeffekte sind ein erheblicher Zeitgewinn und ein viel geringerer Proben- und Materialverbrauch wesentliche Vorteile der Methode.

Die Dosierung der Amphiphile für reine und Mischmonolayer erfolgt durch piezoelektrische Mikrodispenser. Form und Gestalt des schwebenden Tropfens werden durch eine programmierbare CCD-, seine Oberflächentemperatur durch eine hochauflösende IR-Kamera erfasst. Auf diese Weise werden Filmisothermen, Transportwiderstände und Penetrationseffekte von Biofilmen im Mikromaßstab zugänglich.

## **Ein elektrochemisches Rastermikroskop für die Untersuchung von mikrobiellen Umsätzen in Biofilmen**

*Carolina Nunes-Kirchner, Chuan Zhao, Gunther Wittstock*

Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, Institut f. Reine und Angewandte Chemie und Institut f. Chemie und Biologie des Meeres

Ein elektrochemisches Rastermikroskop wurde speziell für die Untersuchungen von Biofilmen ausgelegt. Auf der Basis eines invertierten Lichtmikroskops wurde ein hochauflösendes piezomechanisches Positioniersystem montiert, das eine amperometrische Ultramikroelektrode (UME) in horizontaler und vertikaler Richtung bezüglich des optischen Fokus bewegen kann. Auf diese Weise ist ein gezieltes Positionieren der UME relativ zu Bestandteilen von Biofilmen möglich. Deren Umsatz kann dann durch ortaufgelöste Messungen redoxaktiver Substrate oder Produkte erfaßt werden. Dabei kommt der Feedback-Modus oder der Generator-Kollektor (GC)-Modus zum Einsatz. Die Möglichkeit die Umsätze durch Vergleich mit digitalen Simulationen der Reaktionen und Transportprozesse zur quantifizieren wird an ersten Testmessungen illustriert. So konnte der Umsatz an oberflächenmodifizierten Polymerpartikel, die als Modellbakterien genutzt wurden, mit dem GC-Modus untersucht werden. Es wurde die Aktivität von Galactosidase gemessen.

**Interactions of cholesterol  
with glycerol- and sphingolipids**

*Alekos Tsamaloukas, , Heiko Heerklotz*

Biozentrum der Universität Basel  
Klingelbergstr. 70, CH-4056 Basel

The affinity of cholesterol for different lipid species is commonly believed to play a key role in the formation of functional domains in biological membranes. In order to quantify the differential interaction of cholesterol with glycerol- and sphingolipids we have investigated its partitioning behaviour into different lipid vesicles by isothermal titration calorimetry. Since cholesterol is virtually insoluble in water, methylated- $\beta$ -cyclodextrin was used to solubilize it in the aqueous phase. The data were interpreted on the basis of a model taking into account the partition coefficient, the enthalpy of membrane insertion, and the stoichiometry of the cholesterol-cyclodextrin complex. The major advantage of the calorimetric approach is enthalpic and entropic contributions could be quantified providing insight into the molecular mechanisms of cholesterol-lipid interactions. The effects of cholesterol on the molecular interactions in lipid bilayers were compared with those on the packing density of the membranes as determined by pressure perturbation calorimetry. It turns out that the affinity of cholesterol for sphingomyelin is only slightly larger than for phosphatidylcholine. The enthalpic and volume effects of cholesterol on the membrane differ however substantially between the lipid species, shedding light on the specific effects governing domain formation in membranes.



## **Volumetric effects of hydration of biomolecular interfaces**

*Heiko Heerklotz, , Alekos Tsamaloukas*

Biozentrum der Universität Basel  
Klingelbergstr. 70, CH-4056 Basel

The interactions of biomolecular surfaces with water are usually discussed in terms of incremental contributions to the heat capacity and free energy. Another very sensitive but much less understood parameter representing solvation properties is the partial volume, since water molecules adjacent to polar or apolar surfaces differ in their packing density from bulk water. Such data were rather difficult to obtain until recently when a new generation of calorimetric instrumentation, pressure perturbation calorimetry (PPC), became available. This method allows one to determine the thermal volume expansion of solutes and colloidal particles in aqueous solution and the volume changes accompanying thermotropic transitions. This information is derived from the measurement of the heat response of a sample to a small pressure jump of  $\pm 5$  bar. PPC data are shown for tendamistat, a small soluble protein, but a quantitative interpretation is not straightforward. Systematic studies of solutions of polar and amphiphilic molecules were carried out to facilitate the understanding of the volume behaviour of proteins and other complex systems. Changes in partial volume were measured also upon self-association of surfactants into micelles of different geometry, and the thermal expansivities of molecules in micelles and vesicles are compared with those of monomers.

**Nanopartikel und Nanopartikel-Schichten mit Biomolekül-bindenden Oberflächen für die Affinitäts-MALDI-TOF-Massenspektrometrie**

*Günter E. M. Tovar*<sup>1,2</sup>, *Jürgen Schmucker*<sup>1,2</sup>, *Kirsten Borchers*<sup>2</sup>, *Thomas Schiestel*<sup>1,2</sup>, *Achim Weber*<sup>1,2</sup>, *Thomas Flad*<sup>3</sup>, *Claudia C. Müller*<sup>3</sup>, *Herwig Brunner*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart,  
Guenter.Tovar@igb.fraunhofer.de

<sup>2</sup> Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität Stuttgart

<sup>3</sup> Medizinische Universitätsklinik und Poliklinik, Universität Tübingen

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie hat sich als physikalisch-chemische Analyseverfahren mit herausragender Bedeutung für die Bio- und Lebenswissenschaften etabliert. [1] Biomoleküle werden dazu in einer dünnen Schicht einer lichtabsorbierenden Matrix eingebettet und durch LASER-Beschuss schonend als intaktes Teilchen desorbiert und zu einem typischerweise einfach geladenen Ion ionisiert. Dieses Ion wird dann massenspektrometrisch analysiert, wobei Strukturdaten bis hin zur Proteinsequenzierung gewonnen werden.

In dem hier vorgestellten neuen Ansatz werden Nanopartikel mit Biomolekül-bindenden Eigenschaften ausgestattet, [2] um spezifische Targetmoleküle „über molekulare Erkennung aus ihrer ursprünglichen Phase abzutrennen, zu reinigen und zu konzentrieren und dann per MALDI-MS zu vermessen. [3] Dazu werden die beladenen Nanopartikel in eine dünne Schicht lichtabsorbierender Matrix eingelagert. Die Flexibilität dieser Methode sowie deren Einflussparameter wie Partikelgröße und -oberfläche werden diskutiert, verschiedene Affinitätssysteme werden dazu vorgestellt. [4]

[1] M. Karas, U. Bahr, A. Ingendoh, F. Hillenkamp, *Angew. Chem.* 1989, 101, 805.

[2] T. Schiestel, H. Brunner, G. E. M. Tovar, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2003, in press.

[3] G. E. M. Tovar, T. Schiestel, C. Hoffmann, J. Schmucker, *Bioforum Intl.* 2001, 5, 235.

[4] T. Flad, T. Schiestel, H. Brunner, J. Tolson, Q. Ouyang, G. Pawelec, G. A. Müller, C. A. Müller, G. E. M. Tovar, H. Beck, *J. Immunol. Methods* 2003, 283, 205.

## Zellmimetische Nanopartikel durch Immobilisierung von Cytokinen zur Stimulation spezifischer Zellantworten

*Günter E. M. Tovar*<sup>1,2</sup>, *Thomas Schiestel*<sup>1,2</sup>, *Susanne Bryde*<sup>3</sup>, *Ingo Grünwald*<sup>3</sup>, *Angela Hammer*<sup>3</sup>, *Peter Scheurich*<sup>3</sup>, *Klaus Pfizenmaier*<sup>3</sup>, *Herwig Brunner*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Fraunhofer-Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik, Nobelstr. 12, 70569 Stuttgart,  
gunter.tovar@igb.fraunhofer.de

<sup>2</sup> Institut für Grenzflächenverfahrenstechnik, Universität  
Stuttgart

<sup>3</sup> Institut für Zellbiologie und Immunologie, Universität  
Stuttgart

Proteine spielen eine Schlüsselrolle bei der Zell-Zell Kommunikation. Dabei unterscheiden sich die Wirkungen membrangebundener oder löslicher Proteine sehr deutlich. Im Falle des Cytokins TNF- $\alpha$  aus der Familie Tumor-Nekrose-Faktor (TNF) ergibt sich das Phänomen, dass dieses Cytokin im menschlichen Körper sowohl in membrangebundener Form vorkommt, als auch nach Enzym-vermittelter Abspaltung von der Zellmembran als lösliche Variante. Die Wirkungsweise beider Varianten auf Zielzellen unterscheidet sich dabei dramatisch: Während das lösliche TNF nur den sogenannten TNF-Rezeptor TNF-R1 ansprechen kann, wirkt das membrangebundene TNF auf beide bekannten Rezeptoren TNF-R1 und TNF-R2. Die zelluläre Antwort wiederum wird durch das Ansprechen der beiden Rezeptoren gesteuert und hängt dabei empfindlich vom Ausmass der Aktivierung der jeweiligen Rezeptoren ab. In dem hier präsentierten Ansatz werden Silica-Nanopartikel mit einem Durchmesser von 100 nm organisch derart modifiziert, dass lösliche TNF-Varianten bioaktiv an der Partikeloberfläche immobilisiert werden können. [1] Mittels DLS, Zetapotenzial- und Partikelladungs-Titrationen und Elementaranalyse werden die Partikel physikochemisch charakterisiert. Die biologische Wirkung wird durch Konfokale Fluoreszenzmikroskopie sowie zelluläre und protein-biochemische Untersuchungen analysiert. [2] Die TNF-Hybridpartikel zeigen dabei eine klare Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der funktionalen Partikelschale. Insbesondere gelang mit dem hier diskutierten Hybridsystem erstmalig die Simulation zellanaloger Signaleigenschaften für das membrangebundene TNF.

[1] T. Schiestel, H. Brunner, G. E. M. Tovar, J. Nanosci. Nanotechnol. 2003, (im Druck). [2] G. E. M. Tovar, P. Scheurich, Bioworld 2002-1, 6.

**Stability of synthetic lipid bilayers under the influence of antihypertensive lipophilic drugs, accessed via calorimetry and pipette aspiration**

*T. Breitenbach, A. Rosenkranz, D. Taubert, R. Berkels, R. Rösen*

Dept. of Pharmacology, University of Cologne, Gleueler Str.  
24, 50931 Cologne, Germany

Reactive oxygen species are believed to contribute to the genesis and progression of atherosclerotic lesions. Therefore, the antioxidative properties of antihypertensive drugs may play an important role in addition to their well known main mechanisms of action. Recently, we described that dihydropyridine type calcium antagonists (DHP-CA) scavenge superoxide anions ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) in the presence of synthetic bilayers in a nanomolar therapeutical range. We also found that the octanol/water partition coefficient ( $\log p$ ) underestimated the concentration proportions in the lipid (dimyristoyllecithin, DMPC) versus the water phase.

Therefore, we investigated the thermotropic properties of DMPC-bilayers under the influence of different lipophilic DHP-CA (nisoldipine, nifedipine) and angiotensin converting enzyme (captopril, enalaprilat, ramiprilat; ACE-Inh.) inhibitors. We determined modification in phase transition by dynamic scanning calorimetry (DSC) and in enthalpy release by isothermal titration calorimetry (ITC). Stability of the membranes against suction pressure was assessed by pipette aspiration technique.

In the ITC-experiments the DHP-CA produced a negative enthalpy release, while the ACE-Inh. showed no or a slight positive release. In micro- and nanomolar concentrations only the pre-transition temperature ( $T_p, L_{\beta'} \rightarrow P'_{\beta}$ ) was diminished in the case of nisoldipine, but the main transition ( $T_m, P_{\beta'} \rightarrow L_{\alpha}$ ) remained unchanged as proved by DSC-measurements. The rigidity against suction of the bilayers was not modified here, although a trend to a higher physical resistance was observed. However in millimolar concentrations the lipophilic DHP-CA were found to influence  $T_m$  and the cohesion of membrane.

We hypothesise that the DHP-CA intercalate within the bilayer between the lecithine-molecules to strengthen the membranes. This interaction is not only enthalpy driven as suggested by the ITC experiments but also entropically forced. Therefore, the DHP-CA are orientated with the phenylic substituents to the hydrocarbon core of the bilayer and could react with lipid insoluble ROS e.g.  $\cdot\text{O}_2^-$  at the headgroup interphase.

**Observation of  $L_3$ - and  $L_\alpha$ -phase formation kinetics via  $^2\text{H-NMR}$ -spectroscopy**

*M. Gotter*<sup>1</sup>, *U. Olsson*<sup>2</sup>, *H. Wennerström*<sup>2</sup>, *R. Strey*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln,  
Luxemburger Str. 116, 50939 Köln, Germany

<sup>2</sup> Physical Chemistry 1, Lund University P.O. Box 124,  
S-22100 Lund, Sweden

We have studied the kinetics of phase formation for the spongy  $L_3$ -phase originating in the lamellar  $L_\alpha$ -phase, as well as the reversed process, in the ternary system  $\text{D}_2\text{O}$  -  $n$ -decane -  $\text{C}_{12}\text{E}_5$ . For the first time, the kinetics of the structural change were observed through  $^2\text{H-NMR}$ -spectroscopy. The two types of phases could be discriminated due to the appearance of a doublet, a result of the quadrupolar splitting, in the anisotropic  $L_\alpha$ -phase as opposed to the singlet of the isotropic  $L_3$ -phase. The fraction of the emerging phase can be identified at any point in time by determining the integrals of the signals over all frequencies of the corresponding NMR-spectrum. In a series of experiments, the phase transitions were induced through an increase or decrease of temperature. Throughout the experiments, the bilayer volume fraction  $\Phi_{B+C}$  of the system as well as the magnitude of the temperature change  $\Delta T$ , which can be understood as the driving force for the phase formation, were varied systematically. We discovered a remarkably strong dependence of the relaxation time on  $\Delta T$ . The results suggest a nucleation and growth process in the case of the "crystallisation" of the  $L_\alpha$ -phase, while on the other hand a continuous, non-centrosymmetric transformation seems to dominate the "melting" of the ordered  $L_\alpha$ -structure into the  $L_3$ -phase.

## The Interaction of Cationic Surfactants With Anionic Phospholipids

Katja Beyer, , Alfred Blume

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für  
Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, 06108 Halle/Saale,  
Germany

Supramolecular aggregates (vesicles or micelles) formed by charged amphiphiles can be used for the design of drug delivery systems to improve the bioavailability of cat- or anionic drugs and for the development of drug targeting systems.

The first goal of this study was to characterize the micellization of the cationic surfactants n-dodecyl-, n-tetradecyl-, and n-cetyltrimethylammoniumbromide (DTAB, TTAB, CTAB) by determination of the critical micellization concentration (cmc), the changes in enthalpy  $\Delta H$ , Gibbs energy  $\Delta G$ , and entropy  $\Delta S$  for the demicellization at different temperatures using isothermal titration calorimetry (ITC).

Furthermore we investigated the interaction of these cationic surfactants with negatively charged phospholipid vesicles formed by 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphoglycerol (DMPG). As reference we used the zwitterionic 1,2-dimyristoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DMPC). We studied the influence of the electrostatic attraction between cationic surfactants and anionic phospholipids on the partitioning of the surfactant into the vesicles by calculating the molar transfer enthalpies  $\Delta H^T$ , the partition coefficients ( $P_0, P_{av}$ ), the changes in Gibbs energy  $\Delta G^T$  and entropy  $\Delta S^T$ .

In addition we analyzed the transformation of vesicles into mixed micelles induced by these surfactants by determining the phase boundaries ( $D_t^{sat}$  - saturation of vesicles with surfactant;  $D_t^{sol}$  - complete solubilization) of the vesicle-to-micelle transition using ITC. For further support of the ITC data additional experiments using dynamic light scattering (DLS) and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. The influence of the electrostatic interactions on the partitioning behavior and the solubilization are discussed in detail. The investigation enables a comparison with recently studied systems using non-ionic and anionic surfactants.

## New Lipids for Gene Transfection

*Dagmara Mirska*<sup>1</sup>, *Ingo Schulze*<sup>2</sup>, *Bodo Dobner*<sup>2</sup>, *Andreas Langner*<sup>2</sup>, *Helmuth Möhwald*<sup>1</sup>, *Gerald Brezesinski*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, D-14476  
Golm/Potsdam, Germany

<sup>2</sup> Institute of Pharmaceutical Chemistry,  
Martin-Luther-University, D-06120 Halle, Germany

The success of gene therapy relies on the ability of gene transfection systems to deliver therapeutic genes into a sufficient number of cells yielding high expression levels. The lipids currently used for gene transfection have a common chemical structure: a small polar headgroup with at least one basic residue. Actually, lipids with two hydrocarbon chains are more efficient in gene transfer than the similar single-chain molecules. Novel lipids with free base functions have been synthesized, characterized and tested for gene delivery. The rationale for our synthesis strategy is the combination of small polar basic head groups with two hydrophobic tails. The key intermediate of our synthesis is a carboxy functionalized lipid. Tris(2-aminoethyl)amine was used as basic headgroup and introduced using 1,3-dicyclohexylcarbodiimid coupling chemistry. The monolayer behavior of the resulting N-[2-[bis(2-aminoethyl)amino]ethyl]-N',2-dihexadecylpropanediamide at the air/water interface has been investigated by film-balance and grazing incidence X-ray diffraction experiments. The isotherms show strong pH and temperature dependence. At pH values below 5, the head groups are protonated leading to the appearance of a liquid-expanded (LE) phase and a first-order phase transition into a condensed phase during compression. At pH values above 6, only condensed phases are observed at room temperature. The thermodynamics of the monolayers will be discussed as function of pH and temperature. On compression, the oblique lattice of the condensed monolayer transforms into a non-tilted structure with hexagonal symmetry. Adsorption of DNA to the lipid leads to a fluidization of the monolayer. Only above 20 mN/m a condensed phase is observed. This condensed phase has a larger tilt angle compared to the one on pure water and the tilt angle is much less pressure dependent. An additional Bragg peak is observed at small  $Q_{xy}$  values indicating an ordered adsorption of DNA. The spacing  $d = 2\pi/Q_{xy}$  is much larger than observed for a monolayer of methylTriOctaDecylAmmoniumBromide (TO-DAB).

## **Clustering and percolation of water at hydrophilic surfaces**

*A. Oleinikova<sup>1</sup>, I. Brovchenko<sup>2</sup>, A. Geiger<sup>2</sup>*

<sup>1</sup> Ruhr-Universität Bochum, Pc II, Universitätsstraße 150,  
D-44780 Bochum

<sup>2</sup> Universität Dortmund, PC2a, Otto-Hahn-Str. 6, D-44221  
Dortmund

The formation of a percolating water network at the surface of proteins at low hydration level coincides with the onset of their biological activity. The investigation of this phenomenon needs systematic studies of the clustering and percolation of water at various model hydrophilic surfaces. We studied water clustering at planar surfaces, near spherical objects and in mixtures of water with hydrophobic and hydrophilic solutes. For planar surfaces a line of 2D percolation transitions meets the 2D layering transition close to its critical point. The distortion of the percolation and layering transition at isolated as well as randomly packed spherical objects is analysed. In aqueous solutions a 2D percolation transition appears at some level of solute hydrophilicity.



## **CONFORMATIONAL CHANGES OF PROTEINS ADSORBED TO PLANAR SURFACES - AN EPR STUDY**

*K. Jacobsen*<sup>1</sup>, *T. Risse*<sup>1</sup>, *W.L. Hubbell*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

<sup>2</sup> Jules Stein Eye Institute and Department of Chemistry and  
Biochemistry, UCLA, Los Angeles, CA 90095, USA

There is currently intense interest in the interaction of proteins with surfaces, and in the properties of surfaces that determine the interaction. However, little is known about the structure and dynamics of the adsorbed proteins, because the number of experimental techniques to address this issue is limited.

In this work, electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy is used to determine the secondary and tertiary structure of spin-labeled proteins adsorbed on planar surfaces. The technique, commonly called site directed spin labeling (SDSL), involves the mutation of a native amino acid into a cysteine followed by a selective coupling of a nitroxide spin label to that residue.

In a previous study the conformation of a well ordered assembly of the protein T4 Lysozyme (T4L) selectively tethered to a lipid bilayer was investigated. T4L is a globular protein of 20 kDa involved in the cleavage of bacterial cell walls. It could be shown that EPR spectra can be used to extract the secondary and tertiary structure as well as the orientation of the proteins with respect to the planar surface.

In a second step the conformational changes that T4L undergoes as adsorbing to quartz surfaces were investigated. T4L consists of two domains of different thermodynamic stability and polarity. By introducing spin probes at a variety of sites covering both domains the structure of the adsorbed proteins could be elucidated. At physiological pH and high ionic strength a partial unfolding takes place leaving the thermodynamically more stable but also more polar domain intact whereas the other domain collapses. The proteins assemble on the surface in a completely random orientation. A detailed description of the unfolding behavior as a function of the electrostatic conditions will be given.

**Bio Surface-Engineering von Titanoberflächen  
mit Biomolekül-Nukleinsäure-Konjugaten**

R. Beutner<sup>1</sup>, U. Hempel<sup>2</sup>, J. Michael<sup>3</sup>, D. Scharnweber<sup>1</sup>,  
B. Schwenzer<sup>3</sup>, H. Worch<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Max-Bergmann-Zentrum für Biomaterialien, Institut für  
Werkstoffwissenschaft, TU Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physiologische Chemie, Medizinische Fakultät  
"Carl Gustav Carus", TU Dresden

<sup>3</sup> Institut für Biochemie, TU Dresden

Der Beitrag zielt auf die Entwicklung einer Methode zur Immobilisierung modifizierter DNA-Einzelstränge auf Implantatoberflächen, welche die Möglichkeit für ein modulares System zur Einstellung definierter biochemischer Eigenschaften eröffnet. Die Modularisierung wird erreicht durch Hybridisierung der immobilisierten Oligonukleotide mit komplementären Gegensträngen, die mit biologisch aktiven Molekülen gekoppelt sind. Die Immobilisierung der Oligonukleotide basiert auf der anodischen Verdickung der Oxidschicht, gekoppelt mit einem partieller Einbau in der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt über die terminalen funktionellen Gruppen physisorbierter DNA-Einzelstränge. In den Experimenten wurde als Substratmaterial  $TiAl_6Nb_7$  und als Ankerstrang ein 5'-phosphorylierter 60mer DNA-Einzelstrang mit  $c = 40$  bis  $800$  nmol/l in Acetatpuffer  $pH = 4,0$  verwendet. Die Immobilisierung erfolgte potentiostatisch sowie galvanostatisch im Potentialbereich bis  $14,5 V_{SCE}$ , die Hybridisierung bei  $pH = 7,5$  in TRIS-HCl-Puffer. Die DNA-Stränge waren wahlweise  $^{32}P$ -markiert. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen erfordert die stabile Immobilisierung der Ankerstränge ein Mindestpotential von  $4 V_{SCE}$ . Höhere Potentiale beeinflussen die Stabilität der Immobilisierung nicht signifikant. Hybridisierungsexperimente mit komplementären und Nonsense-Einzelsträngen zeigen, dass eine Hybridisierung möglich ist und eine bis zu 6-fach höhere Stoffmenge des Gegenstrangs im Vergleich zum Nonsensestrang bindet. Die Hybridisierung folgt ähnlichen Gesetzen wie in Lösung. Erste Untersuchungen zur Kopplung eines RGD-Peptids als Modell für biologisch aktive Moleküle am Komplementärstrang sowie die zellbiologische Charakterisierung eines solchen Systems werden vorgestellt.

## DNA charge transfer: an atomistic perspective

*Thorsten Koslowski, Tobias Cramer, Sebastian Krapf*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg,  
Albertstrasse 23a, D-79104 Freiburg im Breisgau

In this work, we address the phenomenon of charge transport in DNA using a simple, but chemically specific approach intimately related to the Su-Schrieffer-Heeger model. The emerging potential energy surface for hole transport is analyzed using Marcus' theory of charge transfer. We find positive charges that are strongly localized on guanine, whereas other bases can not operate as charge traps once a C-G base pair is present. We have computed hopping rates between C-G neighbours and pairs separated by A-T entities, leading to reaction coefficients comparable to experiments and to a Marcus-Levich-Jortner parameter of  $1.38 \pm 0.20$  Å for the DNA B form. Our results are fully compatible with the conjecture of long-range charge transfer in DNA via a hopping mechanism, and the computations provide its basic parameters – the interbase hopping rates – as the output of an atomistic theory. Finally, the model allows the computation of the transport properties of systems containing modified bases and of more complex arrangements of base pairs as an additional element of verification.

## Damaging Biological Molecules by Slow Electrons

*Abdoul - Carime Hassan, Gohlke Sascha, Illenberger Eugen*

Institut für Chemie -Physikalische und Theoretische Chemie-,  
Freie Universität Berlin, Takustrasse 3, D-14195 Berlin,  
Germany

Ionizing radiation can induce irreversible damage in living cells leading to cancers. On the other hand, high energy radiation is also applied in cancer treatment, often in combination with the use of radiosensitizers. Although many phenomenological results have been published over the last decades, there is still a fundamental lack in describing radiation damage at a molecular level. It has been demonstrated, that electrons with energies below 15 eV are able to induce severe lesions to plasmid DNA (1). The alteration arises from the fragmentation of the nucleic acid building blocks, e.g., nucleobases (2). Since ballistic, low-energy electrons are by far the most predominant secondary species generated when radiation interacts with biological medium ( $4 \times 10^4$  MeV)(3), the reactions of low energy electrons with the material is considered an important initial step in radiation damage. To understand in detail the degradation of molecules of biological interest by slow electrons, we have started a program to investigate electron initiated reactions in biological relevant systems including gas phase experiments. Here, we present measurements of dissociative electron attachment (DEA) to selected gaseous molecules of biological interest. We will show that at subexcitation energies (i.e., below the first electronic state of the molecule), electrons are able to effectively decompose nucleobases and nucleosides (a nucleobase bound to a sugar moiety) (4). Furthermore, the ability of slow electrons to induce inter-conversion of amino-acids, transformation of cysteine into alanine, will be also demonstrated (5). We will discuss these results within the context of the work on damage to plasmid DNA and proteins induced by low-energy electrons.

References: (1) B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M.A. Huels, L. Sanche, *Science* 287, 1658 (2000) (2) H. Abdoul-Carime, P. Cloutier, L. Sanche, *Radiat. Res.* 155 625 (2001); S. Gohlke, E. Illenberger, *Europhys. News*, 33 207 2002 (3) ICRU Report Vol. 31, International Commission on Radiation Units and Measurements, Washington, DC (1979) (4) H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, submitted (2003) (5) H. Abdoul-Carime, S. Gohlke, E. Illenberger, *PCCP* (to be published in *PCCP* 2004)

## **Patterned neural cell adhesion on artificial substrates and platinum electrodes**

*Axel Blau*<sup>1</sup>, *Wendy Franks*<sup>2</sup>, *Wibke Hartleb*<sup>1</sup>, *Barbara Kochte-Clemens*<sup>1</sup>, *Christiane Ziegler*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Physics and Biophysics, Kaiserslautern University of Technology, Erwin-Schroedinger-Str. 46, 67663 Kaiserslautern, Germany

<sup>2</sup> Physical Electronics Laboratory, ETH Zurich, Hoenggerberg HPT-H6, 8093 Zurich, Switzerland

For recording electrical activity extracellularly from natural neural networks, neurons have to be brought into tight contact with non-biological materials, among them the recording electrodes. However, without proper cell adhesion mediators, the neurons will usually not accept the substrates and form local clusters or even die. In addition, the distance between the cell membrane and a recording electrode will essentially determine the quality of the recordable signals. Therefore, it would be best to coat the electrodes and the substrate with a thin neural cell adhesion mediator to render the substrate biocompatible, and to ensure a tight coupling of the neurons to the electrodes.

We are presenting results on electrochemically generated adhesion monolayer films based on phenol derivatives with biologically functional side chains. Their thickness of several ten nanometers is well below common adhesion mediating polymer layers generally used for supporting neural cell adhesion (like laminin, polylysine, polyethyleneimine or polyornithine). Furthermore, because those films are exclusively deposited onto the conductive areas, they allow localized neuronal attachment to the electrodes only.

In addition, we present results on micro-stamped patterns of adhesion layers to direct and restrict neural growth and differentiation to predefined areas on a substrate. On a long term perspective, this will allow designing natural neural networks with more predictable connectivity, thus opening a path to functionally predefined neural modules.

Cyclovoltammetry (CV) was used to generate and to electrically characterize the adhesion layers. Scanning force microscopy (SFM) and light microscopy were used to determine their thickness and their biological effects on dissociated brain cultures originating from embryonic chicken.

**Bindungsmodus von Chinonen in bakteriellen Reaktionszentren: Eine Analyse mittels FTIR-Differenzspektroskopie und Ligand-Dockingrechnungen**

*Andreas Labahn, Marc Bornmann, Oliver Hucke*

Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Physikalische Chemie, Albertstr. 23 A, 79104 Freiburg

Ein zentraler Schritt der Lichtreaktionen der Photosynthese, die Umsetzung von Lichtenergie in chemische Energie, findet in Bakterien im photosynthetischen Reaktionszentrum statt. Der funktionelle Austausch des primären Ubichinons ( $Q_A$ ) im bakteriellen Reaktionszentrum aus *Rhodospira rubra* mit synthetischen methylsubstituierten 1,4-Naphthochinonderivaten hat sich als leistungsfähiges Werkzeug erwiesen, um den Mechanismus von Elektronentransferreaktionen zu untersuchen. Mittels Ligand-Dockingrechnungen wurden für diese Verbindungen die Protein-Ligand Komplexe mit der  $Q_A$ -Bindungstasche vorhergesagt und die zugehörigen Freien Bindungsenthalpien abgeschätzt. Der Bindungsmodus aller bindenden Naphthochinone entsprach der des natürlichen Liganden Ubichinon. Die Freien Bindungsenthalpien stimmten mit einer Standardabweichung von 4 kJ/mol mit den entsprechenden experimentellen Werten überein. Um die Wechselwirkung zwischen der Bindungstasche und den verschiedenen Naphthochinonderivaten zu untersuchen, wurde die Methode der lichtinduzierten FTIR-Differenzspektroskopie angewendet. Diese  $Q_A^-/Q_A$ -Differenzspektren zeigten in den Spektralbereichen, die frei von den Beiträgen der Chinone sind, keine signifikanten Unterschiede. Daraus kann geschlossen werden, dass die Struktur der  $Q_A$ -Bindungstasche unabhängig ist von der Struktur des gebundenen Chinons. Der Einsatz isotope markierter Verbindungen erlaubte darüber hinaus die Zuordnung der verschiedenen Absorptionsbanden zu bestimmten Schwingungsmoden der Chinone. Diese Ergebnisse liefern die Basis für den Einsatz von zeitaufgelöster FTIR Differenzspektroskopie zur Aufklärung des Kopplungsmechanismus von Elektronen-, Protonentransfer und Konformationsänderungen.

## **Influence of water structure on the acetylcholinesterase kinetics**

*A.S.F. Ramos, , S. Techert*

Department of Spectroscopy and Photochemical Kinetics,  
Max Planck Institute for Biophysical Chemistry,  
Am Fassberg 11, 37077 Göttingen, Germany

Acetylcholinesterase (AChE) is a diffusion-controlled enzyme with a high effective bimolecular rate constant ( $k_{cat}/K_m$ ). The contribution of the electrostatic steering is considered to be not decisive for the encounter between the substrate and the enzyme [1, 2]. In this way, we have investigated the water influence and its importance for the bimolecular rate constant. In order to observe this influence we have modified the solvents properties by adding different ions or ethanol to the enzymes solution and investigated the changes in AChE kinetics. For different ionic solutions, different bimolecular rate constants ( $k_{cat}/K_m$ ) were found. The water structure in these solutions was investigated by NIR spectroscopy. In this work, we compare the kinetic results with the structure of the H-bonding network and how they change as a function of the different ions. We have found that the water structure play a important role in the AChE-substrate association.

Circular dichroism and fluorescence experiments have shown that the structure of AChE keeps unchanged in all investigated solutions, therefore conformational alteration of the enzyme as an explanation for the observed results was excluded.

[1] Shafferman A., Ordentlich A., Barak D., Kronman C., Ber R., Bino T., Ariel N., Osman R., Velan B. EMBO Journal 13: 3448-3455 (1994). [2] Raic Z., Kirchhoff P.D., Quin D.M., McCammon G., Taylor P. JBC. 272: 23265-23277 (1997).

A. R. thanks the DAAD (PKZ: A/01/16759) and S. T. is grateful to DFG support TE 347/1-2.

**Studie zur Reaktivität von Nitrat-Radikalen gegenüber substituierten Phenolen in wässrigen Lösungen**

D. Hoffmann, P. Barzagli, H. Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15,  
04318 Leipzig, hoffmann@tropos.de, herrmann@tropos.de

Das  $\text{NO}_3$ -Radikal spielt neben dem OH-Radikal und dem Ozon eine wichtige Rolle für die Atmosphärenchemie. Aufgrund der schnellen Photolyse des  $\text{NO}_3$ -Radikals am Tage, ist es allerdings nur für die Chemie der Nachtstunden von Bedeutung. Da  $\text{NO}_3$ -Radikale starke Oxidationsmittel darstellen, tragen ihre Reaktionen zum Abbau organischer Verbindungen in der Atmosphäre bei. Dabei können sie in Abhängigkeit vom jeweiligen Reaktionspartner ähnlich reaktiv wie das OH-Radikal sein. Diese Arbeit untersucht die Reaktivität des  $\text{NO}_3$ -Radikals in wässriger Phase gegenüber verschiedenen ortho- und para-substituierten Phenolen (Kresole, Methoxyphenole, Benzoesäuren, ●), da diese aufgrund ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften von besonderem Interesse sind. Diese Verbindungen werden entweder direkt emittiert oder sie entstehen durch Oxidationsreaktionen in der Atmosphäre. Mit Hilfe einer Laserphotolyse-Langwegabsorptionsanordnung (LP-LPA) wurden für die einzelnen Reaktionen Geschwindigkeitskonstanten bestimmt. Des Weiteren wurde für einige Verbindungen (p-Kresol, p-Methoxyphenol und p-Hydroxybenzoesäure) auch die Temperatur- und Ionenstärkeabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten untersucht. Die erhaltenen kinetischen Daten werden dann in das troposphärische Multiphasenmodell CAPRAM (Chemical Aqueous Phase Radical Mechanism) eingebunden.



## **Reaktivität von Dieselruß - ein Vergleich unter Anwendung temperaturprogrammierter Methoden**

*Harald Muckenhuber, , Hinrich Grothe*

Technische Universität Wien, Institut für Materialchemie,  
Veterinärplatz 1/GA, A-1210 WIEN

Die neueste Generation der Dieselmotoren erfüllt bereits die Euro IV Abgasnorm, die ab 2005 in ganz Europa gültig sein wird. Untersuchungen zur Struktur der Rußpartikel, die aus diesen Motoren emittiert werden, zeigen deutliche Abweichungen zu Rußpartikeln aus älteren Motoren (Euro III Norm). Damit stellt sich die Frage, ob sich mit den strukturellen Veränderungen auch die Reaktivität dieser Partikel verändert?

Ruße, die bei definierten Betriebsbedingungen von unterschiedlichen Motoren gesammelt wurden, werden mit der Methode der temperaturprogrammierten Desorption mit anschließender Massenspektroskopie (TPD-MS) charakterisiert. Dabei werden die desorbierten Molekülfragmente in Temperaturabhängigkeit aufgezeichnet. So lassen sich Rückschlüsse auf die funktionellen Gruppen ziehen, die an der Rußoberfläche vorhanden sind. Zur Ermittlung der Reaktivität werden die verschiedenen Rußproben mit  $\text{NO}_2$  bei Temperaturen bis  $400^\circ \text{C}$  umgesetzt. Durch die Bestimmung der funktionellen Gruppen vor und nach der Reaktion läßt sich zusätzlich eine Aussage über den Reaktionsmechanismus an den einzelnen Rußproben formulieren, und es kann die Frage beantwortet werden, ob Ruße aus Euro IV Motoren generell reaktiver als solche aus Euro III Motoren sind. Ergänzende Informationen liefern die thermogravimetrische Analyse, die Bestimmung der spezifischen Oberfläche und die DRIFT Spektroskopie.

**A Laser Flash Photolysis Kinetic Investigation  
of Bromine Atoms in Aqueous Solution**

*K. Parajuli, A. Donati, H. Herrmann*

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15,  
04318 Leipzig, parajuli@tropos.de

The reactions of halogen atoms with atmospheric trace compounds are in the focus of current research as these atoms could affect the budget of ozone and hydrocarbons. Model calculation suggests that halogen atoms and related species could play a role not only in gas phase but also in cloud water and in aerosol particles. Maximum halogen atom concentration calculated in different scenario from a box model (the CAPRAM halogen model) are, in marine cloud case  $10^3 \text{ cm}^{-3}$  (Cl) and  $7.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  (Br), in marine aerosol case  $3.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Cl) and  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Br) and in the urban cloud case  $8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$  (Cl) and  $8 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (Br). Thus in the present study, a laser flash photolysis long path laser absorption (LP-LPLA) experiment was applied to study the Br-kinetics of oxidation of aliphatic acids and acid anions in aqueous solution. The temperature dependencies of the rate constants for the reactions of Br with the acids and their respective anions have also been studied. The main goal of these investigations is the application of the results in atmospheric multiphase models.

**Two-dimensional supramolecular assemblies of trimesic acid on potential - controlled Au(hkl)/electrolyte interfaces**

*Bo Han, Zhihai Li, Thomas Wandlowski*

Institute of Surfaces and Interfaces (ISG 3), Research Center Juelich, 52425 Juelich

In the present work we employed in-situ surface enhanced infrared reflection absorption spectroscopy (SEIRAS) and scanning tunneling microscopy (STM) in combination with electrochemical techniques to explore the adsorption and phase formation of trimesic acid (TMA) at Au(hkl)/0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [1]. TMA is a prototyp material for supramolecular self-assemblies via stereospecific hydrogen-bridge bonding between neighboring molecules. Depending on the applied electric field, TMA forms three distinctly different, highly ordered adlayers on Au(111). At low potentials, between -0.10 V (SCE) and 0.30 V, unprotonated TMA molecules are planar oriented and form a honeycomb structure I composed of six-fold rings of trimesic acid interconnected via 'perfect' hydrogen bonds ('chicken-wire motif'). At slightly higher potentials this adlayer transforms into a more compressed 'ribbon-like' hydrogen bonded structure II. Further increase of the electrode charge triggers finally the interfacial deprotonation of TMA accompanied with an orientation change of the molecule from planar to perpendicular. Comparative SEIRAS - experiments with benzoic, terephthalic and isophthalic acids revealed that a bidentate gold - carboxylate bond, which involves only one of the three carboxyl groups, is formed. The lateral organization of this high coverage phase II is determined by the competitive interaction of substrate - adsorbate co-ordination and lateral hydrogen bonding between the non-coordinated carboxyl groups directed towards the electrolyte. We will describe and analyze, based on in-situ STM and SEIRAS investigations, molecular details of the steady state structures as well as of the dynamic processes occurring during the order/order phase transitions. Specific attention will be given to the role of the substrate surface morphology onto the potential induced phase transitions of TMA on massive electrodes and quasi single crystalline Au(111-20nm) films.

[1] B.Han, Z.Li, G.J.Sun, L.J.Wan, Th.Wandlowski, Can. J. Chem., in preparation

## **Cu- UPD an einer thyminmodifizierten Oberfläche**

Carsten Meyer, Ercan Avci , Constanze Donner

Carsten Meyer

Kupferunterpotentialabscheidung an einer thyminmodifizierten Au (111)- Elektrode

Die anioneninduzierte Cu- UPD verläuft über zwei Stufen, die Ausbildung einer ( Kupfermonolage, welche durch adsorbierte Anionen ( Cl- bzw. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) stabilisiert wird und die Ausbildung einer 1 - Monolage. Sind keine adsorbierenden Ionen an der Oberfläche vorhanden, ist die Unterpotentialabscheidung von Kupfer auf Au (111) kinetisch gehemmt. Bezüglich dieser Anionenkonzentrationen existiert eine optimale Konzentration. Zwei Elektrolyteffekte beeinflussen die Cu- UPD. Zum einen führt eine grosser Bedeckungsgrad adsorbierter Sulfationen zu einer kinetischen Hemmung der Cu- UPD durch eine energetisch ungünstigere Desorption der Sulfationen. Zum anderen erniedrigt eine kleinere Leitelektrolytkonzentration das effektive Reduktionspotential unmittelbar vor der Elektrodenoberfläche. In unserem Beitrag zeigen wir den Einfluss einer kondensierten physisorbierten Thyminschrift auf die Cu- UPD. Entgegen den Ergebnissen zur vollständigen Inhibierung von Redoxreaktionen durch kondensierte Schichten organischer Moleküle an der Quecksilberelektrode, konnte an der Au (111) zwar eine Inhibierung der Volumenabscheidung, nicht jedoch eine Inhibierung der Kupfer- UPD beobachtet werden. Diskutiert wird, ob Thyminmoleküle, ähnlich wie adsorbierte Anionen die Kupfer-UPD initiieren. Die Struktur des Cu- Thymin- Adsorbates an der Oberfläche wird durch STM Experimente aufgeklärt.

## Nano-Elektrochemie des Kupfers und Kobalts an selbstorganisierten und elektronenstrahlvernetzten Biphenylthiol-Templaten auf Gold

*W. Kautek*<sup>1</sup>, *M. Sahre*<sup>1</sup>, *M. Handrea*<sup>1</sup>, *A. Conradi*<sup>2</sup>, *B. Völkel*<sup>2</sup>, *C.T. Nottbohm*<sup>2</sup>, *A. Götzhäuser*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Laboratorium für Dünnschichttechnologien, Unter den Eichen 87, D-12205 Berlin

<sup>2</sup> Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, Universitätsstrasse 25, D-33615 Bielefeld

Elektrochemische Templatverfahren auf der Basis von Polymermembranen [1], biologischen Proteinkristallschichten [2] oder durch Rastersondentechniken elektrochemisch generierten Oberflächenstrukturen [3] erlauben die Herstellung geordneter metallischer Nanostrukturen. In jüngster Zeit konnte gezeigt werden, dass durch Elektronenstrahlen strukturierte selbstorganisierte 1-1-Biphenyl-4-Thiol-Monoschichten als negative Resist-Templates für die elektrochemische Abscheidung von Cu [4,5,6] oder Co [6] dienen können. Die elektrochemische Mikrowaage (QMB) erbrachte Einblicke in die potentialabhängige Struktur der inneren und äußeren Helmholtzschicht von Au [7], sodass in dieser Arbeit die Funktionsweise der teilweise mit Elektronenstrahlen vernetzten Biphenylthiol-Monoschichten auf Au-Elektroden mit QMB, AFM, REM und FTIR molekular erfasst werden konnte. Co und Cu zeigen in diesem Kontext ein sehr unterschiedliches elektrochemisches Verhalten. Es wird gezeigt, welche Rolle Metallliganden im elektrochemischen Blockierungsverhalten der Templatschichten spielen.

[1] W. Kautek, S. Reetz, S. Pentzien, *Electrochimica Acta* 40 (1995) 1461. [2] M. Handrea, M. Sahre, A. Neubauer, U.B. Sleytr, W. Kautek, *Bioelectrochemistry* 61 (2003) 1. [3] T. Solomun, W. Kautek, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 679. [4] T. Felgenhauer, C. Yan, W. Geyer, H.T. Rong, A. Götzhäuser, M. Buck, *Appl. Phys. Letters* 79 (2001) 3323. [5] G. Kaltenpoth, B. Völkel, C.T. Nottbohm, A. Götzhäuser, M. Buck, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20 (2002) 2734. [6] B. Völkel, G. Kaltenpoth, M. Handrea, M. Sahre, C.T. Nottbohm, A. Küller, A. Paul, W. Kautek, W. Eck, A. Götzhäuser, *Electrochim. Acta*, in Publikation. [7] W. Kautek, M. Sahre, D.M. Soares, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 99 (1995) 667.

## **Untersuchungen zur Kinetik der Oxidschichtbildung auf Vanadium und Vanadiumlegierungen**

*Torsten Bachmann, Winfried Vonau, Ulrich Guth*

Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V.  
Meinsberg, Fabrikstraße 69, D-04720 Ziegra-Knobelsdorf,  
Germany, [www.ksi-meinsberg.de](http://www.ksi-meinsberg.de)

In umfangreichen elektrochemischen, physikalischen und strukturaufklärenden Untersuchungen [1, 2] wurde die Grundidee von Habermann [3], Metalle der 4. bis 6. Gruppe des PSE (z. B. V, Ti, W) als elektrochemische Sensoren einzusetzen, weiterentwickelt und verifiziert. Zum Beispiel wurde ein Wasserstoffperoxid-Sensor für den Einsatz in der Galvanotechnik entwickelt, welcher aus einer Vanadiumlegierung aufgebaut ist. Diese Legierung wird vor dem Einsatz in 5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oberflächlich elektrochemisch passiviert und zeigt ihr vorteilhaftes Messverhalten nach einem weiteren Formierungsschritt über mindestens sechs Monate [4].

Zur weiteren Aufhellung des Verständnisses über die an der funktionellen Oxidschicht stattfindenden chemischen und elektrochemischen Prozesse diskutieren wir neue Resultate kinetischer und topographischer Studien. Als Untersuchungsmaterialien wurden verschiedene hochreine Vanadiumlegierungen eingesetzt. Zur Aufklärung des Oxidwachstums benutzen wir die Messung von Strom-Transienten während des anodischen Wachstums der Oxidschichten. Die Ergebnisse zeigen einen hauptsächlich diffusionskontrollierten Wachstumsprozess mit Variationen in Abhängigkeit vom Legierungsbestandteil. Die ex-situ durchgeführten Messungen mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM) und die in-situ Studien mit einem Rastertunnelmikroskop (STM) ermöglichen Rückschlüsse auf die Wachstumsgesetze der passiven Oxidschichten.

[1] T. Bachmann, W. Vonau, P. John: Anal. Bioanal. Chem. 374 (2002) 715

[2] T. Bachmann, U. Guth, W. Vonau: Ionics 7 (2002) 172

[3] W. Habermann, P. John, M. Matschiner, H. Spähn: Fresenius J. Anal. Chem. 356 (1996) 182

[4] T. Bachmann, W. Vonau, P. John: Wasserstoffperoxid-Konzentration in sauren Ätzbädern. GIT Labor Fachzeitschrift 47 (2003) 252

## **Bestimmung von Ionenaktivitätskoeffizienten mit Hilfe ionenselektiver Elektroden**

*A. C. Schneider, Ch. Pasel, M. Luckas, K. G. Schmidt, J.-D. Herbell*

Universität Duisburg-Essen, Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik, Lotharstr. 1-21, 47048 Duisburg, 0203/379-2535

Die Kenntnis von Ionenaktivitäten anstelle der Konzentrationen ist in vielen Anwendungsfällen von großer Bedeutung. Zur Darstellung physikalischer und chemischer Gleichgewichte werden nur die mittleren Aktivitätskoeffizienten benötigt, die auf vielfältige Weise aus thermodynamischen Gleichgewichtsdaten ermittelt werden können. Dagegen ist zur Beschreibung von Transportprozessen in Elektrolytsystemen sowie zur Beurteilung der Reaktivität (Aktivität) einzelner Spezies die Kenntnis der Einzelionenaktivitätskoeffizienten erforderlich, deren Messung nur mit Hilfe ionenselektiver Elektroden (ISE) möglich ist.

Es wird eine Methode vorgestellt, um Aktivitätskoeffizienten einzelner Ionenarten in wässriger Lösung bis zu Konzentrationen von 1 bzw. 3 mol/kg zu ermitteln. Hierzu werden das Standardpotential  $E^0$  und die Elektrodensteigung  $S$  im erweiterten Debye-Hückel-Konzentrationsbereich (bis 0,01 mol/kg) an die gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode gemessenen Potentiale angepasst (interne Kalibration). Mit diesen Werten können dann aus den Potentialmessungen die Einzelionenaktivitätskoeffizienten bei höheren Konzentrationen berechnet werden. Die für die Salze KCl, NaCl und CaCl<sub>2</sub> vorgelegten Ergebnisse zeigen für die mittleren Ionenaktivitätskoeffizienten eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten. Die Richtigkeit der berechneten Einzelionenaktivitäten ist von der Genauigkeit des Diffusionspotentials an der Referenzelektrode abhängig, das mit einer Näherung nach Henderson-Bates bestimmt werden kann.

## Elektrochemische Untersuchung der Stickstoffelektrode auf YSZ ( $\text{ZrO}_2 + n\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) und des Stickstoffeinbaus

*Ilia Valov, Frank Schneider, Carsten Korte, Jürgen Janek*

Physikalisch-Chemische Institut, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, D-35392 Gießen

Die Kinetik des elektrochemischen Stickstoffeinbaus in dünnen, mittels gepulster Laserdeposition (PLD) hergestellten Oxidschichten wurde mit potentiostatischen und potentiodynamischen Methoden untersucht. Der Einbau wurde mit SIMS-Untersuchungen bewiesen. Die zykelvoltammetrischen und linear voltammetrischen Kurven (linear sweep) deuten auf einen komplizierten Prozess mit wahrscheinlich mehreren Adsorptionzuständen hin. Bei Temperaturen bis  $700^\circ\text{C}$  beträgt die Summe der Aktivierungsenergien fast  $2,2\text{ eV}$ . Bei Temperaturen ab  $700^\circ\text{C}$  deuten negative Werte für die Aktivierungsenergien auf eine Desorption von Stickstoffmolekülen von der Oberfläche. Die Zunahme der Doppelschichtkapazität bei dieser Temperatur entspricht einer höheren Konzentration von Ladungsträgern auf der Oberfläche. Auch nach den Ergebnissen der potentiodynamischen Experimente besitzt die Oberfläche, verglichen mit dem Volumen, eine Überschussladung.

Unter Stickstoffgas erreicht man an YSZ mit einer Konzentration von  $7\text{ Mol-}\% \text{Y}_2\text{O}_3$  höhere Einbaustromdichten als an YSZ mit  $9,5\text{ Mol-}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , obwohl bei letzterer  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -Konzentration eigentlich die höchste Leerstellenkonzentration bzw. Volumenleitfähigkeit zu erwarten ist. Dies deutet auf eine für den Stickstoffeinbau optimale Leerstellenkonzentration hin. Silber ist aufgrund seiner hohen Sauerstoffüberspannung ein besseres Kathodenmaterial als Platin und Gold für die Stickstoffeinbaureaktion.

Photolumineszenzuntersuchungen zeigen bei elektrochemisch reduzierten Proben neben dem bekannten Maximum um  $550\text{ nm}$  vier neue Lumineszenzsignale zwischen  $380\text{ nm}$  und  $470\text{ nm}$  [1, 2]. Das ursprüngliche Signal nimmt proportional zum Reduktionsgrad ab. Mehrere Tage lang unter Stickstoff reduzierte Proben zeigen eine Restlumineszenz um  $550\text{ nm}$ .

Die Kinetik des Einbaus und der Charakter der eingebauten Stickstoffdefekte werden diskutiert.

[1] D.I. Torres, J. Llopis, W. Pérez, G. Morell, R.S. Katiyar, *Journal of Luminescence* **83-84** (1999) 481-485

[2] D.I. Torres, S.E. Paje, J. Llopis, G. Morell, R.S. Katiyar, *Journal of Luminescence* **72-74** (1997) 724-725



## **Elektrokristallisation von Silber auf Silberbromid-Einkristalloberflächen an Mikroelektroden**

*Klaus Pepler, Bernd Sickenius, Timo Best, Marcus Rohnke, Jürgen Janek*

Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, D-35392 Gießen

Die kathodische Metallabscheidung ist einer der wichtigsten Elektrodenprozesse und im Falle fester Elektrolyte bisher nur unzureichend experimentell untersucht. In der Literatur gibt es Berichte über verschiedene Formen der Abscheidung, von dendritischen Abscheidungen, einkristallinen Whiskerbildungen bis zu Abscheidungen im Elektrolyten. Spangenberg et al. haben in einer kürzlich erschienen Arbeit die Abscheidung von Silber auf AgCl-Substraten untersucht und als "elektrochemisches Schreiben", bezeichnet [1].

Im diesem Beitrag werden die Ergebnisse von kathodischen Wachstumsexperimenten an Elektroden verschiedener Größe zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die Morphologie der Metallabscheidung stark von der Größe der Elektrode abhängt. Die Größe der Elektrode – insbesondere bei kleiner werdenden Durchmessern im Mikrometerbereich – hat starken Einfluss auf die elektrische Feldverteilung im Elektrolyten und damit Einfluss auf die Wachstumsformen. Um eine Korrelation zwischen Elektrodengeometrie und Wachstumsform abzuleiten, haben wir Finite-Elemente-Rechnungen durchgeführt, deren Ergebnisse wir im Vergleich mit den Experimenten diskutieren.

Ein besonders interessantes Phänomen ist die Abscheidung von fadenförmigen Whiskern [2]. Die Eigenschaften dieser Whisker und die Korrelation von Whiskerdichte, -länge und Durchmesser mit den experimentellen Bedingungen wurden untersucht. Insbesondere wurde versucht, eine Korrelation zwischen Oberflächenstruktur und Versetzungsdichte mit den Kristallisationsprozessen abzuleiten. Hier ergeben sich allerdings erhebliche Schwierigkeiten, u.a. aufgrund der großen Plastizität des Elektrolyten. Abschließend berichten wir über erste Versuche, das Whiskerwachstum kontrolliert stattfinden zu lassen.

[1] A. Spangenberg, J. Fleig und J. Maier, Electromechanical Writing on Silver Ion Conductors, *Adv. Mater.*, **13** (2001) 1466

[2] T. Ohachi, Solid State Ionics of Silver Compounds – Ionic and Electronic Properties of the High-Temperature Phase of Silver Compounds and their Technological Applications, Ph.D. Thesis, Doshisha University, Doshisha 1974

## Electrochemical adjustment of the work function of a conducting polymer

*A. Petr, F. Zhang, H. Peisert, M. Knupfer, L. Dunsch*

Leibniz-Institute for Solid State and Materials Research  
Dresden, D-01069 Dresden, Germany

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDT) as a blend with poly(styrenesulfonate) (PSS) dispersed in water (PEDT:PSS) has been commonly used as a buffer layer in organic devices such as polymeric light-emitting diodes (PLED) and solar cells. The doping level of spin-coated poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) (PEDT:PSS) films was adjusted quantitatively by an electrochemical doping/de-doping process using p-toluenesulfonic acid in acetonitrile as supporting electrolyte. Higher oxidation states relative to as-prepared layers remain stable under dry condition, and the electrochemical treatment does not affect the surface morphology and homogeneity of the polymer film.

The work function of spin cast films of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene-sulfonate) (PEDOT:PSS) was adjusted by electrochemical oxidation/reduction. The electrochemical equilibrium potential of these films was compared to the absolute values of the work function measured at dry films in ultra high vacuum by UV photoemission spectroscopy and X-ray photoemission spectroscopy. A linear relationship between work function and equilibrium potential was found. It is shown that the redox state of the films is not changed by transferring the films into the dry state. The increase of the work function leads to a further reduction of the hole-injection barrier at the contact of polymeric anode/hole transport layers, and ohmic behavior is nearly achieved at anode/NPB interfaces for a PEDT:PSS anode with very high doping level ( $E_{eq}$  of up to 0.59 V vs. Ag/AgCl).

**SPECTROELECTROCHEMISTRY OF  
FULLERENE FILMS**

*Matthias Krause, Denny Deutsch, Lothar Dunsch*

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung  
Dresden, D - 01069 Dresden

Highly ordered fullerene layers [1, 2] have considerable potential as materials for microelectronic devices and as templates for metal deposition. Their electrochemical reduction in aqueous electrolytes and ionic liquids was studied by in situ Raman spectroelectrochemistry. In addition, Vis-NIR, Raman, FTIR and mass spectroscopic techniques were used ex situ to analyse in more detail structural properties of  $C_{60}$  films before and after charge injection. For reduction in aqueous alkali solution, an irreversible electrochemical behaviour and a completely changed microscopic film structure were found. Chemically substituted  $C_{60}$  cages are the main fullerene structures in the reduced film. They are described by the general formulae  $C_{60}R_n$ , where  $R = C_{60}$  or H and  $n \geq 1$ . No significant contributions of charged  $A_xC_{60}$  species ( $x = 1, 3, 6$ ) have been found. The content of nonreacted  $C_{60}$  can be estimated to be in the order of 5% or less. In ionic liquids the ordered  $C_{60}$  films exhibited a significantly different redox behaviour. After a complete reduction-oxidation-cycle covering the first reduction wave, a considerable amount of non-transformed pristine  $C_{60}$  was found by ex situ vibrational methods. In situ Raman spectroelectrochemical measurements showed that this observation is partly due to the re-oxidation of reduced  $C_{60}$  species. However, hydrogenation of  $C_{60}$  was observed even in this electrolyte.

[1] P. Janda, T. Krieg, L. Dunsch, Adv. Mater. 10, 1434 (1998)

[2] D. Deutsch, J. Tarábek, M. Krause, P. Janda, L. Dunsch, Carbon EMRS 2003 special issue, in press

## **Einfluß eines homogenen Magnetfeldes auf die Elektropolymerisation von Pyrrol**

*S. Koehler, A. Bund, W. Plieth*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU  
Dresden, D-01062 Dresden

Potentiostatische und dynamische (Cyclovoltammetrie) Messungen an einer Reihe von homogenen und heterogenen Redoxsystemen in einem homogenen Magnetfeld bis 1T, welches parallel zur Elektrodenoberfläche angeordnet wurde, zeigten eine Anfachung des Massentransportes durch Lorentzkräfte (MHD). Ein Einfluß auf den Ladungsdurchtritt, konnte an diesen Systemen bisher nicht nachgewiesen werden [1].

Als neues interessantes Modellsystem wird die Elektropolymerisation von Pyrrol aus wäßrigen Elektrolyten untersucht. Bei der Bildung dieses leitfähigen Polymers treten radikalische Zwischenstufen auf, so dass deutliche Magnetfeldeffekte zu erwarten sind. Des Weiteren soll hier der Einfluß des Magnetfeldes auf die Struktur und Eigenschaften der abgeschiedenen Polymerschichten betrachtet werden. Erste Messungen mit der Elektrochemischen Quarzmikrowaage (EQCMB) zeigten eine deutliche Zunahme der Grenzstromdichten im Falle eines Magnetfeldes von 0,7T. Gleichzeitig erhöhte sich die Rauigkeit der Schichten, was vermutlich auf ein verstärktes Dendritenwachstum zurückzuführen ist [2].

Ein weiterer Aspekt der Untersuchungen stellt die Charakterisierung des Anioneneinbaus während der Oxidation des Polypyrrols und dessen mögliche Beeinflussung durch ein externes Magnetfeld dar. Entsprechende Experimente mit Elektrochemischer Impedanzspektroskopie (EIS) sollen diskutiert werden.

### **Lit.:**

- [1] A. Bund, S. Koehler, H.H. Kuehnlein, W. Plieth; *Electrochimica Acta* **49** (2004), 147-152
- [2] I. Mogi, M. Kamiko; *Bull. Chem. Soc. Jpn* **69** (1996), 1889-1892

## Magnetic fields effects on Ni electrodeposition

*Adriana Ispas, Andreas Bund, Waldfried Plieth*

Dresden University of Technology, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Mommsenstr.13, D-01062 Dresden, Germany

One of the effects that a magnetic field produces in an electrochemical cell is the fluid motion (magneto hydrodynamic or MHD effect), due to the Lorentz forces that act on the moving ions. Qualitatively, this effect is similar to that produced by a rotating disk electrode. The magnetic field can induce a preferential flow pattern. If the deposited layer is magnetised (like Nickel), magnetic dipolar forces will be induced, that can also influence the deposition.

Nickel electrodeposition ( $i = -0.01$  to  $-5$  A/dm<sup>2</sup>) from a Nickel sulfamate bath was investigated in the presence of a static magnetic field ( $B$  from 0 mT to 740 mT), which was parallel with the surface of the working electrode. The measurements were made with EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance), in order to study the current efficiency in situ. The characterisation of the morphology of the deposited layer was made with SEM (Scanning Electron Microscopy) and AFM (Atomic Force Microscope). We observed changes in the morphology of the deposited layer. The roughness increased with the value of  $B$ , which is in agreement with literature [1].

An interesting result was obtained for the hydrogen that appears on the cathode surface during the deposition. For small current densities applied, the amount of hydrogen seems to increase with the increasing of the  $B$ , but opposite behaviour is observed for the high current densities applied. The EQCM experiments showed that the current efficiency increased by approximately 5% for current densities in the order of  $\approx 5$  A/dm<sup>2</sup>, and decreased by 5-10% for current densities of approximately  $-0.01$  A/dm<sup>2</sup>.

Magnetisation measurements (magnetic hysteresis) of the deposited layers obtained in the presence of a magnetic field and without, were made with VSM (Vibrating Sample Magnetometer). No in-plane magnetic anisotropy was observed if the magnetic field was applied parallel with the working electrode.

[1] T. Z. Fahidy, Progress in surface science 68 (2001) 155-188.

**Die quantitative Bestimmung der Ausrichtung  
in orientierten Keramiken mittels Infrarot-  
Reflexionsspektroskopie**

Thomas Mayerhöfer<sup>1</sup>, Ralf Keding<sup>2</sup>, Zhijian Shen<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, FSU Jena, Lessingstr. 10,  
07743 Jena, Thomas.Mayerhoefer@uni-jena.de

<sup>2</sup> Otto-Schott-Institut für Glaschemie, FSU Jena,  
Fraunhoferstr. 6, 07743 Jena

<sup>3</sup> Department of Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory,  
Stockholm University, S-106 91 Stockholm, Sweden

Die Infrarot-Reflexionsspektroskopie erlaubt neben der Untersuchung des Phasenbestandes gleichzeitig auch die Detektion von Ausrichtung in kompakten Festkörpern [1]. Bislang wurde angenommen, dass sich dabei lediglich die mittlere Orientierung der Kristallite, nicht aber der Orientierungsgrad ermitteln lässt. Außerdem schien die Empfindlichkeit der Methode abhängig von der Orientierung der Kristallite relativ zum Polarisationsvektor der einfallenden Strahlung zu sein [1]. Diese Nachteile können jedoch mittels eines neuen Ansatzes vermieden werden. Dazu wird in einen Formalismus, der unlängst zur Modellierung der Spektren von zufällig orientierten polykristallinen Materialien (Kristallitdurchmesser  $d > \lambda/10$ ) entwickelt wurde [2-3], eine Ausrichtungsverteilungsfunktion integriert. Der Formalismus selbst basiert auf einem Algorithmus der auch die Berechnung der Kreuzpolarisationsterme erlaubt [2-3]. Anhand von Simulationen und Messungen lässt sich zeigen, dass sich letztere gerade dann stark ändern, wenn die Änderung der übrigen Terme besonders gering ausfällt. Des Weiteren erlaubt die Messung der Kreuzpolarisationsterme die Unterscheidung der Verkipfungswinkel  $\theta$  und  $-\theta$  bei nicht senkrechtem Lichteinfall ( $\theta$  ist bei optisch einachsigen Kristalliten der Winkel zwischen der optischen Achse und der Oberflächennormalen der Probe). Die Methode weist weiterhin diverse Vorteile auf. So lassen sich nicht nur geringe Ausrichtungsgrade vergleichsweise präzise bestimmen, sondern es kann auch eine eventuell vorhandene Orientierung in amorphen oder glasigen Bereichen detektiert werden [1].

[1] T. G. Mayerhöfer, H. H. Dunken, R. Keding, C. Rüssel, Phys. Chem. Glasses 42, 353-357 (2001).

[2] T. G. Mayerhöfer, J. Opt. A: Pure Appl. Opt. 4, 540-548 (2002).

[3] T. G. Mayerhöfer, Z. Shen, R. Keding, T. Höche, Optik 114, 351-359 (2003).

## **Structure of Plain and Stepped BaTiO<sub>3</sub> Surfaces**

*Walter Alsheimer, Sibylle Gemming, Gotthard Seifert*

TU Dresden, Institut fuer Physikalische Chemie und  
Elektrochemie, Mommsenstr. 13, D-01062 Dresden

In the framework of miniaturization of semiconductor devices ferroelectric compounds in the perovskite structure attract much interest. For example one of our aims is to deliver a density-functional based understanding of an organic field effect transistor on a ferroelectric template like BaTiO<sub>3</sub>.

Because of the low computational costs the density-functional based tight binding (DFTB) method allows one to study complex and large structures. Therefore in a first step we chose this technique to perform calculations on the relaxation of plain and stepped surfaces with a slab model geometry. Trends for the interplanar spacings and the local coordination at the step edge are discussed for vicinal (10n) surfaces.

In a further step by analyzing the distribution of the charge density and the polarizability we investigated possible positions for adsorbing organic molecules representing the switching element of the FET.

**O/N-Substitution in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  und  $\text{LaMnO}_3$  mittels PLD - Einfluß auf die galvanomagnetischen Transporteigenschaften**

*Carsten Korte*<sup>1</sup>, *Bernhard Franz*<sup>1</sup>, *Marc von Kreutzbruck*<sup>2</sup>,  
*Gertrud Giereld*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, 35392 Gießen

<sup>2</sup> Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, 35392 Gießen

Materialien mit großen Magnetowiderstandseffekten (MR) spielen eine wachsende Rolle in der Sensorik. Im Gegensatz zum (gigantischen) GMR- und (Tunnel) TMR-Effekt mit Widerstandsänderungen von einigen 10% tritt der (kolossale) CMR-Effekt erst bei hohen Magnetfeldern, dann aber mit viel größeren Widerstandsänderungen auf. In den erdalkaliodotierten Seltenerd-manganaten wird dieser Effekt auf einen Metall/Isolator-Übergang zurückgeführt, der von Doppelaustauschwechselwirkungen zwischen den  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ -Kationen abhängt. Ladungszustand der Kationen als auch der Bindungswinkel Mn-Anion-Mn beeinflussen die Wechselwirkungen. Der Austausch von Oxidionen gegen Anionen mit anderer Ladung und anderem Radius bietet sich daher als eine neue Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der MR-Eigenschaften an [1-2].

Bei der gepulsten Laserdeposition (PLD) wird das abzuschleifende Material mit einem Laser unter vermindertem Druck verdampft. Das entstehende Plasma kann mit einem vorgelegten Gas reagieren. N/O-substituierte Dünnschichten aus  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  und  $\text{LaMnO}_3$  konnten durch Ablation in  $\text{N}_2$  hergestellt werden. TOF-SIMS und XPS-Messungen zeigen den Einbau von N in das Perowskitgitter. Im Fall des  $\text{LaMnO}_3$  zeigen XPS-Messungen erwartungsgemäß N in nitridischer Form.

In beiden Systemen zeigen sich große Auswirkungen auf den magnetischen Austausch und damit auf den CMR- bzw. einfachen MR-Effekt. Im  $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.30}\text{MnO}_3$  nimmt mit der N/O-Substitution die elektrische Leitfähigkeit ab. Gleichzeitig verschwindet der für dieses CMR-Material typische Metall/Halbleiter-Übergang bei 170 K. Das Material zeigt aber weiterhin einen negativen MR-Effekt.

[1] Y. Guo, X. Zhang und R. Wäppling, J. Alloys Comp. **306**, 133-140 (2000)

[2] Y. Guo, S. Roy and N. Ali, J. Phys.: Condens. Matter **14**, 181-191 (2002)



## Herstellung und Charakterisierung irregulärer Kohlenstoffnanostrukturen mittels Hochenergiemahlen

*M. Francke<sup>1</sup>, R. Wenzel<sup>2</sup>, H. Hermann<sup>1</sup>, G. Seifert<sup>2</sup>, K. Wetzig<sup>1</sup>, W. Gruner<sup>1</sup>, M. Uhlemann<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Institut für Festkörper und Werkstoffforschung Dresden,  
Helmholtzstr. 10, 01069, Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie  
TU-Dresden, Bergstr. 66b, 01062, Dresden

Das Interesse an Kohlenstoffnanostrukturen ist spätestens seit der Entdeckung der Fullerene (1985) und dann später der Kohlenstoffnanoröhren (1991) stetig gewachsen. Die Herstellung solcher Nanostrukturen ist auf unterschiedlichen Wegen möglich, und auch die Anwendungen variieren von Struktur zu Struktur. In den letzten Jahren stieg vor allem das Interesse, Kohlenstoffnanostrukturen als Wasserstoffspeicher zu nutzen.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, durch Hochenergiemahlen von Graphitpulver definierte Kohlenstoffnanostrukturen in ausreichend großen Mengen für Experimente zur Wasserstoffspeicherung herzustellen. Die produzierten Kohlenstoffnanoteilchen werden mittels Röntgenbeugung und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) auf ihre strukturellen Eigenschaften untersucht. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche, der Verbrennungstemperatur und des angelagerten Wasserstoffs dienen zur näheren Charakterisierung der Eigenschaften der Nanostrukturen. Der Übergang von kristallin bis zu stark amorph lässt sich kontinuierlich durchführen. Die Zwischenzustände mit Korrelationslängen im Bereich weniger Nanometer erweisen sich für das genannte Ziel als besonders interessant. Unter anderem werden Nanopartikel beobachtet, die aus gestapelten graphitischen Schichten bestehen und in einer Matrix ohne erkennbare Struktur eingebettet sind. Länge und Breite sowie Verformungsgrad dieser Partikel hängen von den Mahlbedingungen ab. Auch die mittlere spezifische Oberfläche kann mit diesen Strukturen und den Mahlbedingungen in Zusammenhang gebracht werden. Mit dem Übergang von Argon- zu Wasserstoffatmosphäre im Mahlprozess wird die Armorphisierung des Graphits verzögert. Vermutlich werden freie Kohlenstoffbindungen durch Wasserstoffatome abgesättigt. Auf diese Art der Wasserstoffanlagerung (Chemisorption) werden Wasserstoffanteile in den Proben bis 3,6 mass % erreicht. Damit ergeben sich weitere Möglichkeiten der Strukturierung von Kohlenstoffnanoteilchen, die sich zur Wasserstoffspeicherung mittels Physisorption eignen könnten.

**Magnetoresistance (MR) in nonstoichiometric silver chalcogenides**

*Marc von Kreutzbruck*<sup>1</sup>, *Boris Mogwitz*<sup>2</sup>, *Carsten Korte*<sup>2</sup>,  
*Frederike Gruhl*<sup>1</sup>, *Jürgen Janek*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Angewandte Physik, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, D-35392 Gießen

<sup>2</sup> Physikalisch-Chemisches Institut, Justus-Liebig-Universität  
Gießen, D-35392 Gießen

Recently it was shown that for heterogeneous  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se one finds both a positive MR effect with linear field dependence and a negative MR effect, which saturates at higher fields [1]. A change from one effect to the other is observed on thermal treatment and is most probably due to a change in the microstructure and defect concentrations. We investigate  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se and found large MR-changes and complicated MR-properties for high silver excess ranging from  $\delta = 0.1$  to 0.4. Results from these experiments are presented.

In order to separate the influence of microstructure from other parameters we prepared thin films of Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se. We investigate the influence of decreasing film thickness on the galvanomagnetic transport properties. Thin films of Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se with high silver excess of up to „Ag<sub>2.3</sub>Se“ were prepared by means of Pulsed Laser Deposition (PLD) ranging from 9 nm to 2300 nm. Contrary to Damodara Das et al., who estimated the electronic mean free path of  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>Se to be 128 nm, we found only a rough accordance with the classical size-effect. We therefore assume that either the electronic mean free path in our  $\beta$ -Ag<sub>2+ $\delta$</sub> Se -films is distinctly lower than determined by [2] or surface electron scattering is neglected by mirror-like surface reflection.

However, a strong magneto size effect was observed. Films with a thickness of larger than 1  $\mu$ m results in a MR-effect of more than 50 %, whereas in the low nm-regime the MR-values are decreased to a few 0.1 %. The results were confirmed by MR-measurement with a variation of the angle between the applied field and the sample of about 20 °. The results show identical MR-properties (isotropic MR) for thick samples but differ significantly for thin samples. This MR-behaviour can not be described by classical magneto size theories and further approaches such as 2D weak localisation- and anti-localisation must be used to explain the vanishing MR-effect.

[1] G. Beck and J. Janek, *Physica B* **308-310** (2001) 1086-1089

[2] V. Damodara Das and D. Karunakaran, *J. Appl. Phys.* **67** (2) (1989) 878-883

## Thermodynamic stability of nano-sized anatase versus rutile

*Palani Balaya, Martin Ahrens, Joachim Maier*

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung,  
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart

Thermodynamic data show that microcrystalline anatase is metastable with respect to rutile under all conditions of temperature and pressure<sup>[1]</sup>. Based on the phenomenological estimation of the surface energies for anatase and rutile phases, Banfield et al. predicted reversal of the phase stability when the particle size is reduced to nanosize and claimed that below 15 nm anatase is thermodynamically stable against rutile at ambient conditions<sup>[2]</sup>. However, there is no direct experimental evidence available to elucidate the phase stability of nano-sized anatase and rutile.

We present here results on the thermodynamic stability of anatase and rutile based on e.m.f. measurements (250 - 450°C) made on different particle sizes (1.2  $\mu\text{m}$  - 5 nm). Both electrodes of the cell consist of a composite of  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , anatase/rutile and gold powder separated by Na- $\beta''$  alumina as electrolyte<sup>[3]</sup>. The e.m.f. directly reflects the difference of the Gibbs free energies of formation of the titania crystals on both sides.

The results clearly show that the relative stability of anatase versus rutile indeed changes sign if the crystal size is reduced down to the nano-regime. We discuss the critical size of the Wulff crystal as well as the respective surface tensions. The electrochemical experiments are complemented by temperature dependent XRD measurements.

### References

1. A. Navrotsky and O.J. Kleppa, J. Amer. Ceram. Soc, 50 (1967) 626; I. Barin, Thermochemical Data of Pure Compounds, VCH, 1989.
2. H. Zhang and J.F. Banfield, MRS Proceedings, 481 (1998) 619.
3. M. Holzinger, J. Maier and W. Sitte, Solid State Ionics, 86 (1996) 1055.

**Atomic Force and Scanning Tunneling  
Microscopy Imaging of Ultrathin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on  
NiAl(110) at Low Temperatures**

*Markus Heyde, Maria Kulawik, Hans-Peter Rust,  
Hans-Joachim Freund*

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg  
4-6, D-14195 Berlin, Germany

Atomic force and scanning tunneling microscopy (AFM/STM) are the most important tools for the investigation of surfaces on the atomic scale in real space. While the STM is sensitive to the local density of states and requires a conductive surface, the AFM can be used also on insulating samples. Essential for achieving atomic resolution with an AFM is a force-detector with a low noise performance and enhanced sensitivity to short-range forces. For a detailed analysis and interpretation of surface structures, an image sensor with the capability to record AFM and STM image at the same surface area is highly desirable. A double quartz tuning fork sensor for low temperature ultra-high vacuum atomic force and scanning tunneling microscopy is presented. The features of the new sensor are discussed. First atomic force measurements are shown, allowing for atomic resolution of different domains on a thin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film on NiAl(110), which provides support for previous scanning tunneling microscopy studies.

## Untersuchungen des CVD-Abscheidungsprozesses dünner Silberschichten

*Th. Haase*<sup>1</sup>, *N. Bahlawane*<sup>1</sup>, *K. Kohse-Höinghaus*<sup>1</sup>, *H. Lang*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Physikalische Chemie 1, Universität Bielefeld,  
Universitätsstr. 25, 33615 Bielefeld

<sup>2</sup> Anorganische Chemie, Technische Universität Chemnitz, Str.  
der Nationen 62, 09111 Chemnitz

Silber besitzt die größte elektrische Leitfähigkeit aller Edelmetalle und ist daher besonders interessant für Anwendungen als Kontaktierungsmaterial in der Mikroelektronik. Die Chemical Vapour Deposition (CVD) ist eine gute Methode, dünne Silberschichten zu erhalten. Allerdings existieren nur wenige Vorläufermoleküle des Silbers, die sich hierzu einsetzen lassen. Von besonderem Interesse für das Verständnis und die Optimierung des Abscheidungsprozesses sind Kenntnisse über den Zersetzungsmechanismus.

Die beiden flüchtigen Silberkomplexe ( ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>AgO<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> und ( ${}^n\text{Bu}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>AgO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>Ph wurden synthetisiert und anhand ihrer spektroskopischen Daten charakterisiert [1]. Von diesen Komplexverbindungen und der kommerziell erhältlichen Substanz AgO<sub>2</sub>CCF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub> wurden mit der Methode der Direct Liquid Injection-CVD in einem Kaltwandreaktor dünne Silberschichten auf den Substraten Glas und Silizium abgeschieden und mit den Methoden der Elektronenmikroskopie (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) charakterisiert. Über die Röntgendiffraktometrie (XRD) kann die Kristallitgröße und Mikrospannung der Schichten bestimmt und verglichen werden.

Der Zersetzungsmechanismus wurde unter den gleichen Bedingungen massenspektrometrisch untersucht [2]. Dafür wurde aus der Zersetzungszone ein Molekularstrahl entnommen und in einem Flugzeitmassenspektrometer unter milden Ionisierungsbedingungen analysiert. Mehrere silberhaltige Fragmente konnten nachgewiesen werden, aus denen sich Rückschlüsse auf die Zersetzungswege der Precursoren ableiten lassen.

[1] H. Schmidt, Y. Shen, M. Leschke, Th. Haase, K. Kohse-Höinghaus und H. Lang, *J. Organomet. Chem.* 669, 25-31, 2003

[2] Th. Haase, K. Kohse-Höinghaus, B. Atakan, H. Schmidt und H. Lang, *Chem. Vap. Deposition* 9(3), 144-148, 2003.

**$^{17}\text{O}$  NMR Studies of ionic conductors**

*Klaus Müller, , Tillmann Viefhaus*

Institut für Physikalische Chemie

Variable temperature  $^{17}\text{O}$  NMR investigations are performed on solid ionic conductors in order to examine the oxygen mobility in such systems. The investigations comprise  $^{17}\text{O}$  NMR line shape studies, spin-spin and spin-lattice relaxation experiments on both static and rotating samples in a temperature range between 293 K and 1000 K. The present work is focussed on the oxygen dynamics in yttria-doped  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ ). For this reason experiments are performed on samples with different  $\text{Y}_2\text{O}_3$  concentrations which are 4, 6.9 and 8 mol%. These samples were enriched with gaseous  $^{17}\text{O}_2$  in a quartz tube during heating at 973 K for 3 hours. The influence of the grain boundaries on the oxygen mobility is examined by comparative  $^{17}\text{O}$  NMR measurements on crystalline as well as on nanocrystalline yttria-doped  $\text{ZrO}_2$ . For comparison, results are presented from temperature dependent  $^{17}\text{O}$  NMR studies on pure  $\text{ZrO}_2$  as well as on  $\text{CeO}_2$  samples. In general, it is found that actual sample composition and simple constitution has a strong impact on the  $^{17}\text{O}$  spin relaxation and thus on the oxygen dynamics in such solid ionic conductors. All investigated compounds show temperature dependent line widths as well as a strong temperature dependence of the  $T_1$  data, reflecting both the mobility of the oxygen ions in these systems. The present results are discussed in the framework of other studies on other ionic conductors.

## Investigation of the Phase Diagram and the Defect Structure of Nonstoichiometric Li-Mn-O Spinel

*Chunhui Luo, , Manfred Martin*

Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen,  
Templergraben 59, 52056 Aachen

Lithium manganese oxide has been studied extensively as a potential cathode material for lithium rechargeable batteries, due to its low cost, limited environmental impact and excellent voltage profile characteristics. In our work the phase diagram and the defect structure of nonstoichiometric Li-Mn-O spinel were investigated. A series of Li-Mn oxide samples ( $0.410 \leq n_{\text{Li}}/n_{\text{Mn}} \leq 0.756$ ) were prepared by the Pechini method, and the composition was determined using ICP-OES. The single phase conditions of the samples were determined by *in situ* X-ray diffraction (XRD) and by thermogravimetry (TG). The diffraction patterns and the mass changes were measured as a function of increasing and decreasing temperature (TG: 1 °C/min, *in situ* XRD: 50 °C intervals) and of partial pressure of oxygen  $p(\text{O}_2)$ . It was found that the Li-Mn oxide forms a spinel structure in a certain temperature and  $p(\text{O}_2)$  region, even for the oxide with lithium deficiency. In the single spinel phase region determined in this work the changes of the oxygen nonstoichiometry,  $\Delta\delta$ , for the spinel  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$  were carried out as a function of  $p(\text{O}_2)$  for different temperatures by TG. The experimental results of  $\Delta\delta$  are discussed in terms of possible defect chemical models of the Li-Mn-O spinel. The temperature and the correspondent  $p(\text{O}_2)$  are estimated for a stoichiometric spinel.

## Kinetic demixing of Yttria-doped Zirconia

*D. Samuelis, M. Martin*

RWTH Aachen, Institute of Physical Chemistry I,  
Templergraben 59, 52056 Aachen,  
samuelis@pc.rwth-aachen.de

Yttria-doped Zirconia (YSZ) is extensively used as a membrane material for oxygen ion conducting high temperature fuel cells (SOFC). Under operating conditions, it is exposed to an electrochemical potential gradient while being electronically short-circuited. While these conditions lead to the desired oxygen transport, they also cause a small cation transport towards the cathode side of the sample. If the cation sublattice consists of more than one component, and if the components show different mobilities<sup>[1,2]</sup>, kinetic demixing can occur. Theoretical calculations<sup>[3]</sup> have shown that kinetic demixing can have severe influence on the material's long term stability, especially for very thin membranes.

Demixing experiments were carried out on YSZ single crystals of  $100\mu\text{m}$  thickness at temperatures of  $1300^\circ\text{C}$  with electric fields ( $0.25\text{V} < U < 0.5\text{V}$ ) as driving forces. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) was used for characterization of the surface-near demixing process. Our SIMS results show good evidence for the presence of kinetic demixing. Besides the demixing, strong morphological changes on the anode side took place. Pore formation in the vicinity of the anodic  $\text{O}_2|\text{Pt}|\text{YSZ}$  triple phase boundary led to an increase of anodic exchange surface and there to a current rise. Morphology changes and pore formation are interpreted by means of appropriate theoretical models.

- [1] H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin, C. Monty, *Ceram. Trans.* 1991, **24**, 175-184.
- [2] M. Kilo, G. Borchardt, B. Lesage, S. Weber, S. Scherrer, M. Martin, M. Schroeder, *Electrochem. Soc. Proc.* 2001, **16**, 275-283.
- [3] M. Martin, *Electrochem. Soc. Proc.* 1999, **99**, 308-316.



## **Röntgenspektroskopische Analyse (XANES, RIXS) der Valenzelektronenkonfiguration von ZnO und $Zn_xMn(1-x)O$ - bzw. $Zn_xFe(1-x)O$ -PLD-Filmen**

*Daniel Wett*<sup>1</sup>, *Rüdiger Szargan*<sup>1</sup>, *Heidemarie Schmidt*<sup>2</sup>,  
*Michael Lorenz*<sup>2</sup>, *Marius Grundmann*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universität Leipzig, Wilhelm-Ostwald-Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie, Linnestraße 2, 04103  
Leipzig

<sup>2</sup> Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik II,  
Linnestraße 3, 04103 Leipzig

Zinkoxid (ZnO) ist aufgrund seiner besonderen optischen, elektronischen und piezoelektrischen Eigenschaften ein vielversprechendes Material. Für die Herstellung von (Photo-) Katalysatoren und Sensoren, für optoelektronische Anwendungen im UV-Spektralbereich sowie für transparente und leitfähige Fenster von Solarzellen. Von besonderem Interesse ist auch die Realisierung und Steuerung von Spintransport mit Hilfe von ferromagnetischen ZnO-Schichten, die durch Dotierung mit Übergangsmetallen hergestellt werden können.

Die vorliegenden Untersuchungen hatten das Ziel, Veränderungen der Valenzelektronenkonfiguration (Oxidationszustand, partielle Zustandsdichte, Valenzelektronenhybridisierung, CT- und d-d-Anregungsenergien) in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen in ZnO und dotiertem ZnO-Dünnschichtmaterial nachzuweisen.

Aus Versuchsreihen zur Herstellung von ferromagnetischen halbleitenden Materialien wurden PLD-Filme der Zusammensetzung  $Zn_{95}Fe_5O_{100}$  (Target bestehend aus ZnO und  $Fe_2O_3$ ),  $Zn_{95}Mn_5O_{100}$  (Target: ZnO und MnO) bzw.  $Zn_{88}Mn_{12}O_{100}$  (Target: ZnO und  $MnO_2$ ) mittels Röntgenabsorption (XANES) und resonanter inelastischer Röntgenstreuung (RIXS) analysiert. Die Experimente wurden mit der Spektroskopieanlage ROSA im Synchrotronstrahlungslabor von BESSY II ausgeführt.

Der Oxidationszustand der Übergangsmetalle zeigte sich von den Herstellungsbedingungen der Schichten abhängig. Bei einem Sauerstoffpartialdruck um  $1 \times 10^{-3}$  mbar erscheinen die im Target eingesetzten Metalloxide  $Fe_2O_3$  und  $MnO_2$  in der Schicht im reduzierten Zustand. Veränderungen der Valenzelektronenhybridisierung ( $Zn\ 3d-O\ 2p$  Orbitalmischung) wurden mit Hilfe von Röntgenemissions- und Valenzband-Photoelektronenspektren nachgewiesen und mittels Dichtefunktionalrechnungen aufgeklärt.

## Transport Properties and Structural Investigation of Lanthanum Nickel Oxide

*Mirela-Anca Dragan, , Michael Schroeder*

Institute of Physical Chemistry, RWTH-Aachen

Solid-state oxide materials with high ionic and electronic conductivity has attracted considerable attention for their application in Solid Oxide Fuel Cells, oxygen generators, catalytic membrane reactor, and for their fundamental interest on the defect chemistry and the transport properties. Our study is focused on systematic investigation of oxygen transport on Mixed Ionic Electronics Conductors, MIEC oxides with perovskite-related  $K_2NiF_4$  structure.

$La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , examined by us has a layered structure. This structure may be described as an intergrowth of rocksalt  $La_2O_3$  layers and perovskite  $LaNiO_3$  layers. The rocksalt layers accommodate interstitial oxygen, whereas the perovskite layers host oxygen vacancies [1].

Experimental data of the deviation of stoichiometry [3],[4], indicate that  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  may be either oxygen deficient or may exhibit oxygen excess, depending on  $p(O_2)$  and dopant concentration.

In this work, we investigate a) the structure of  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$  depending on  $p(O_2)$  by X-ray diffraction patterns and b) the contribution of vacancies and oxygen interstitials to the overall oxygen transport process in  $La_{2-x}Sr_xNiO_{4+\delta}$ , by means of oxygen permeation experiments. The preliminary results indicate that the permeation process is dominated by an interstitial mechanism, however, model calculation with a defect chemical model suggest that, at low oxygen partial pressure, transport via vacancies becomes significant.

### References:

- [1] Licia Minervini, et al.; J. Mater. Chem. (2000) 2349-2354
- [3] V. V. Vashook et al. ;Solid State Ionics 110 (1998) 245
- [4] V. V. Vashook et al.;Solid State Ionics 119 (1999) 23

## Lumineszenz von $\text{Eu}^{2+}$ in Thiocyanaten

Claudia Wickleder

Institut für Anorganische Chemie, Greinstr. 6, 50939 Köln,  
claudia.wickleder@uni-koeln.de

Die Lumineszenz von  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen variiert stark mit der Koordinationssphäre. Bei der Dotierung in Sulfiden und Nitriden zeigt sich meist eine rote Emission, die in den neuen, extrem hellen LEDs als Leuchtstoff benutzt werden soll. In diesem Zusammenhang sind Thiocyanate als Wirtsgitter interessant, weil die Koordinationssphäre auch hier aus Schwefel- und Stickstoffatomen besteht, jedoch ist die Kovalenz geringer als in Sulfiden und Nitriden. Somit sind Thiocyanate gut geeignet, um den Einfluß der Kovalenz auf die Lumineszenzeigenschaften zu untersuchen.

Aus diesem Grund haben wir große Einkristalle von  $\text{Sr}(\text{SCN})_2$  und  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$  gezüchtet und mit  $\text{Eu}^{2+}$ -Ionen dotiert [1]. Beide Verbindungen zeigen eine giftgrüne, überaus intensive Lumineszenz bei tiefen Temperaturen [2, 3]. Das Emissionsmaximum ist dabei um bis zu  $4500 \text{ cm}^{-1}$  gegenüber den Sulfiden verschoben, was den starken Einfluß der Kovalenz widerspiegelt. Die Emission wird mit steigender Temperatur gequenchet und ist oberhalb 220 K ( $\text{Sr}(\text{SCN})_2$ ) bzw. 270 K ( $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ ) nicht mehr zu detektieren. Auch die Lebensdauer von  $\text{Sr}(\text{SCN})_2$  ist mit 453 nsec bei 12 K extrem klein. Dieses Verhalten kann mit einer partiellen strahlungslosen Relaxation erklärt werden. Dabei ist der  $4f^7$ -Grundzustand von  $\text{Eu}^{2+}$  in der Bandlücke lokalisiert, und der unterste angeregte  $4f^6 5d^1$ -Zustand befindet sich dicht unterhalb des Leitungsbandes, wobei der Abstand ca.  $1100 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Nach Anregung findet man eine thermische Besetzung des Leitungsbandes. Die Elektronen relaxieren entweder von dort strahlungslos in den Grundzustand, oder es findet ein strahlender  $4f^6 5d^1$ - $4f^7$ -Übergang statt. Dieser Mechanismus ist vergleichbar mit dem des Röntgenspeicherstoffs  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$ . Auch aus diesem Grund ist die Untersuchung der Thiocyanate interessant, da das Lumineszenzverhalten von  $\text{BaFBr:Eu}^{2+}$  nicht in allen Einzelheiten verstanden ist.

[1] C. Wickleder, Z. Anorg. Allg. Chem. 627 (2001) 1693.

[2] C. Wickleder, Chem. Mater., angenommen.

[3] C. Wickleder, J. Alloys Compds., im Druck.

## Überprüfung der Anwendbarkeit von Mischungsregeln auf nicht-bindende Wechselwirkungen

*Oliver Konrad, , Timm Lankau*

Universität Hamburg, Institut für Physikalische Chemie,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

Das Kraftfeld OPLS-UA von JORGENSEN *et. al* [1] eignet sich besonders für Biomoleküle. Seine Parameter sind überwiegend durch Monte Carlo-Simulationen parametrisiert und so gewählt, dass dieses Kraftfeld mit den Wassermodellen TIP4P, TIP3P oder SPC kombiniert werden kann, um Simulationen in wässriger Phase durchzuführen. Die Ergebnisse solcher, in der Literatur beschriebener Simulationen sind bei Standardbedingungen (298 K, 1 Bar) im Vergleich mit experimentellen Werten meistens sehr gut.

Wir haben das OPLS-UA Kraftfeld mit verschiedenen Wasser-Potenzialen kombiniert und *Thermodynamic Integration* Simulationen durchgeführt, um daraus die Henry-Konstanten für Methan in Wasser im Temperaturbereich von 250 K - 450 K zu berechnen.

Im Vergleich mit experimentellen Werten aus der Literatur zeigt sich, dass bei einer Temperatur von 300 K eine sehr gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert erreicht wird. Weicht die Temperatur davon ab, kann der Unterschied der Ergebnisse aus Experiment und Simulation beträchtlich werden. Die Anwendung weiterer, in der Literatur propagierter, Mischungsregeln für die nicht-bindende Wechselwirkung zwischen den Wasser- und Methanmolekülen ergibt keine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Nur bei der Verwendung eines durch Simulationen mit Hilfe eines Simplex-Algorithmus parametrisierten Potenzials für die nicht-bindende Wechselwirkung zwischen den Methan- und Wassermolekülen konnte über den gesamten untersuchten Temperaturbereich eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt werden.

1. W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 1657-1666.

## **Optical and rheological investigations of periodic structure changes in aqueous alumina suspensions**

*Bodo Böhme, Frank Bagusat, Peter Schiller, Hans-Jörg Mögel*

TU-Bergakademie Freiberg, Institut für Physikalische Chemie,  
Leipziger Str. 29, 09596 Freiberg

Rheologic investigations of concentrated aqueous alumina suspensions indicate a particular non-newtonian time dependent flow behavior. Time dependent measurements at constant shear rate by means of a Searle type rotational viscometer with concentric cylinders show an oscillating apparent viscosity. The oscillations have a period of several hundred seconds. It is assumed that the periodic viscosity changes are caused by shear induced agglomeration and deglomeration processes. In order to detect changes of the agglomerate size during the shear process an optical particle analysis system is used. It is based on the focused beam reflectance measurement technique (FBRM). This particle analysis system is combined with the rotational viscometer. A significant correlation between measured agglomerate sizes as a function of time and the viscosity oscillations is observed.

## Hydrogen storage by Physisorption on Nanostructured Graphite Platelets

*Lyuben Zhechkov, Thomas Heine, Gotthard Seifert*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, TU  
Dresden, D-01069 Dresden, Germany

The physisorption energy of molecular hydrogen on a series of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) is calculated at the MP2 level at the basis set limit. Entropy effects are included using the measured vibrational modes of molecular hydrogen on graphene.

We derived the potential energy surface of H<sub>2</sub> normal to the benzene plane from the MP2 level calculations using different basis sets.

The graphene-hydrogen physisorption energy is found to consist of three, essentially independent, contributions: A constant contribution from the weakly overlapping densities and a London-type dispersion attraction. The binding energy can be parameterised using the following expression:  $E = E_{over} + C_6 \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{R_i^6}$ , where  $N$  is the number of rings in the PAH, and  $n_i$  is the number of equivalent rings, which have all the same distance  $R_i$  to the molecular centre of H<sub>2</sub>.

The interaction of H<sub>2</sub> with PAHs depends only on the absorption site. If more H<sub>2</sub> molecules are physisorbed, the binding energy is additive if no adjacent rings of the PAHs are occupied with H<sub>2</sub>.

The total physisorption free energy of H<sub>2</sub> on graphene is estimated using entropy contributions determined from experimental data. We find an attractive interaction energy of about 2.4 kJ/mol for 90 K and 1.5 kJ/mol for room temperature.

## **Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten durch Messung hochauflösender Konzentrationstiefenprofile an Flüssigkeitsoberflächen**

*G. Andersson, T. Krebs, H. Morgner*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie Universität  
Leipzig, Linnestr.3, 04103 Leipzig

Aktivitäten werden aus Volumeneigenschaften durch Kryoskopie oder Dampfdruckänderungen abgeleitet. Für Lösungen mit oberflächenaktiven Substanzen ist die Konzentration der Tenside jedoch oft so klein, dass die Änderungen der Volumeneigenschaften nicht messbar sind und damit auch die Aktivität nicht bestimmt werden kann.

Mit der Gibbs Gleichung wird der Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung, dem Oberflächenexzess und dem chemischen Potential hergestellt. Ist der Exzess und die Oberflächenspannung experimentell bekannt, kann die Aktivität mit der Gibbs Gleichung bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist insbesondere geeignet, die Aktivität von Tensiden zu bestimmen. Der Exzess selber ist in der Regel jedoch nicht Gegenstand von experimentellen Untersuchungen. Eine der wenigen Methoden, Tiefenprofile und damit den Oberflächenexzess an Flüssigkeitsoberflächen zu bestimmen, ist Neutral Impact Collision Ion Scattering Spectroscopy (NICISS). Mit NICISS können Tiefenprofile an Flüssigkeitsoberflächen bis in eine Tiefe von 200 Å und einer Tiefenauflösung von wenigen Å aufgenommen werden.

Um das Vorgehen, mit der Gibbs Gleichung Aktivitäten zu bestimmen, zu prüfen, sind besonders Systeme geeignet, bei denen die gelöste Substanz einerseits oberflächenaktiv ist und andererseits die Konzentration so hoch ist, dass auch aus der Änderung der Volumeneigenschaften Aktivitäten bestimmt werden können. Wegen der nicht vernachlässigbaren Volumenkonzentration wird eine experimentelle Technik benötigt, mit der die Tiefenprofile aller Komponenten mit hoher Tiefenauflösung experimentell bestimmt werden können.

Wir haben 0.01 bis 1.8 molale Lösungen von Bu<sub>4</sub>PBr in Formamid untersucht. In diesem Konzentrationsbereich ändert sich der Exzess von Bu<sub>4</sub>PBr von sehr kleinen Werten bis zum Maximum und die Volumeneigenschaften ändern sich messbar. Aus den Tiefenprofilen und der Messung der Oberflächenspannung haben wir die Aktivitätskoeffizienten bestimmt.

## Struktur und Dynamik von BaF<sub>2</sub>(111)- und CaF<sub>2</sub>(111)-Einkristalloberflächen

*Jochen Vogt, Jörn Henning, Helmut Weiss*

Chemisches Institut der Otto-von-Guericke-Universität  
Magdeburg, Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg

Für die (111)-Oberflächen der technisch bedeutsamen Erdalkalihalogenide BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub> werden geringe Relaxationen der oberflächennahen Ionen und im Vergleich zum Volumen deutlich erhöhte Schwingungsamplituden erwartet [1]. Experimentell wurde die Relaxation dieser Oberflächen bislang nicht untersucht, sie ist mit Beugung langsamer Elektronen (LEED) prinzipiell meßbar, wenn die Aufladung dieser *wide band-gap* Isolatoren im Experiment durch die Verwendung sehr geringer Primärelektronenströme verhindert wird [2]. An (111) Einkristallspaltflächen beider Materialien wurden jetzt LEED-Untersuchungen über den Energiebereich von 100 bis 360 eV bei Temperaturen zwischen 20 und 300 K durchgeführt. Die Analyse von energieabhängigen Beugungsreflexintensitäten im Rahmen der *Automated Tensor LEED*-Methode (ATLEED) ergibt eine Kontraktion des Abstandes der obersten Fluor-Ionen zu den Kationen, die an der BaF<sub>2</sub>(111)-Oberfläche  $0.12 \pm 0.07$  Å beträgt, während sie für CaF<sub>2</sub>(111) mit  $0.03 \pm 0.06$  Å nicht signifikant nachweisbar ist. Wir zeigen, daß die Berücksichtigung der Lagenabhängigkeit thermischer Schwingungen der Ionen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der Strukturanalyse hat und weisen darüber nach, daß die gegenüber dem Volumen veränderte Dynamik der Oberfläche in beiden Verbindungen auf das erste F-Metall-F Lagentripel beschränkt ist.

[1] A. Jockisch, U. Schröder, F. W. de Wette, W. Kress, J. Phys. Condens. Matter **5**, 5401 (1993)

[2] J. Vogt, H. Weiss, Surf. Sci. **501**, 203 (2002)



## Heliumstrahlinduzierte Desorption des Adsorbats $H_2/MgO$

F. Traeger<sup>1,2</sup>, J. G. Skofronick<sup>2</sup>, J. P. Toennies<sup>2</sup>, H. Weiß<sup>3</sup>

<sup>1</sup> IWV-1, Forschungszentrum Jülich, 52425 Jülich,  
f.traeger@fz-juelich.de

<sup>2</sup> MPI für Strömungsforschung, Bunsenstr. 10, 37073  
Göttingen

<sup>3</sup> Chemisches Institut, Universität Magdeburg,  
Universitätsplatz 2, 39106 Magdeburg

Für fast alle Systeme stellt Heliumatomstrahlstreuung eine nicht-destruktive Untersuchungsmethode dar, da neutrale Teilchen mit nur thermischen Energien zwischen 10 und 80 meV eingesetzt werden. Allerdings wird in dem schwach gebundenen Adsorbat  $H_2/MgO$ , für das eine Adsorptionenergie von 25 meV pro Molekül gemessen wurde, Desorption von  $H_2$ -Molekülen durch einfallende He-Atome beobachtet, wenn deren Energie etwa 40 meV überschreitet. Die strahlinduzierte Desorption lässt sich durch zwei Effekte nachweisen: (a) Der  $H_2$ -Druck, der im Adsorption-Desorption-Gleichgewicht benötigt wird, um eine bestimmte  $H_2$ -Bedeckung aufrechtzuerhalten, ist abhängig von der He-Strahlenergie und vom He-Fluss. (b) Der Verlauf der spekularen Intensität während der Adsorption (Adsorptionskurve) weist bei gleichzeitiger strahlinduzierter Desorption eine andere Steigung auf. Die strahlinduzierte Desorption wird in einigen Experimenten untersucht und mit Hilfe eines kinetischen Modells und semi-klassischen Rechnungen zum Energieübertrag zwischen He und  $H_2$  interpretiert.

## Glycine on a Wet Pyrite Surface at Extreme Conditions

*Eduard Schreiner, Christian Böhme, Dominik Marx*

Chemie, Ruhr-Universität Bochum, 44780 Bochum, Germany

The recently proposed “iron-sulfur world” (ISW) scenario [1] is an intriguing contribution to the controversial field of “Origin of Life” research. At the very heart of the ISW is the idea that prebiotic chemistry might have taken place near deep sea volcanoes (hydrothermal vents) at extremely high pressures and temperatures. In particular, the interface between hot pressurized water and Fe/S minerals, such as pyrite,  $\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ , is crucial to this scenario. A key step for building *proteins* is the formation of the peptide bond. It has been demonstrated that this reaction, which is usually unfavorable in water, can be carried out in the presence of FeS,  $\text{H}_2\text{S}$ , and CO in aqueous solution at elevated temperature and pressure [2]. While this is a major success for the ISW, the mechanism of this unusual reaction is not yet understood.

In an effort to contribute to this discussion we present ab initio molecular dynamics (MD) simulations [4] of the simplest amino acid, glycine (GLY) at the pyrite / water interface under ISW conditions. Our aim is to understand the very first step of pyrite-assisted peptide bond formation, which is the adsorption of GLY on the pyrite surface and its possible activation. The results are not only interesting in the context of the ISW, but also explore unusual chemistry.

The simulations show that GLY easily desorbs from a pyrite / water interface, and that the desorption process is water-assisted. However, we have found indications of a GLY activation due to the interaction with the surface. This might open an avenue into the experimentally observed peptidization and is the subject of ongoing research.

- [1] Wächtershäuser, G. *Prog. Biophys. Molec. Biol.* **1992**, 58, 85 – 201.
- [2] Huber, C.; Wächtershäuser, G. *Science* **1998**, 281, 670 – 672.
- [4] Marx, D.; Hutter, J. Ab initio molecular dynamics: Theory and Implementation. In *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, Vol. 1; Groten-dorst, J., Ed.; John von Neumann Institute for Computing: Jülich, 2000. <http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/cprev.html>.

## **Ellipsometrische Untersuchungen von Grenzflächenphasenübergängen an fluiden Bi-Ga Legierungen**

*Stanislav Dogel, Kai Bartel, Detlef Nattland, Werner Freyland*

Universität Karlsruhe, Institut für Physikalische Chemie,  
Physikalische Chemie Kondensierter Materie,  
Fritz-Haber-Weg 4, D-76128 Karlsruhe

An der Oberfläche von fluiden, galliumhaltigen Legierungen können Grenzflächenphasenübergänge bei relativ niedrigen Temperaturen vergleichsweise leicht untersucht werden. In diesen Systemen ist die genaue Charakterisierung des Benetzungsphasenübergangs im Bereich der flüssig-flüssig Mischungslücke (wetting transition) und des Oberflächenerstarungsübergangs in der Nähe der Liquiduskurve unterhalb der monotektischen Temperatur (surface freezing transition) von besonderem Interesse. Im Unterschied zu organischen oder wässrigen Flüssigkeiten werden die Wechselwirkungen in metallischen Legierungen durch abgeschirmte und daher kurzreichweitige Coulombpotenziale beschrieben. Für die Entwicklung der Dicke der Benetzungsfilme als Funktion der relevanten Zustandsvariablen wird in diesem Fall ein charakteristischer funktionaler Zusammenhang vorhergesagt.

Zur Detektion der Grenzflächenphasen setzten wir die spektroskopische Ellipsometrie ein, die aufgrund des guten optischen Kontrasts der reinen Randkomponenten Erkenntnisse über die Zusammensetzung der Filme als auch über deren Dicke liefert. Im Bereich der Mischungslücke wird die galliumreiche Volumenphase durch einen 30 Å dicken Film aus der dichteren bismutreichen Phase vollständig benetzt [1]. Das kontinuierliche Anwachsen dieses Films in der homogenen Phase bei Annäherung an die Mischungslücke kann quantitativ verfolgt werden. Wie theoretisch vorhergesagt, erfolgt das Filmwachstum asymmetrisch nur auf der Ga-reichen Seite der Mischungslücke.

Im Zustandsbereich unterhalb der monotektischen Temperatur kann das Phänomen des surface freezing beobachtet werden, das an der Oberfläche dieser Legierung zum ersten Mal für ein metallisches System beschrieben wurde [2]. Wir zeigen erste spektroskopische Untersuchungen der Zusammensetzung dieser Filme und charakterisieren sie in Hinblick auf ihre Dicke als Funktion von Konzentration und Temperatur.

[1] S. Dogel, D. Nattland, W. Freyland, Thin Solid Films, accepted (2004). [2] A. Turchanin, D. Nattland, W. Freyland, Chem. Phys. Lett. 337, 5 (2001).

**Nanoscale Electrodeposition of Zn on Au(111)  
from an Ionic Liquid: 2D Phase formation,  
Spinodal Decomposition and Surface Alloying**

*J. Dogel, R. Tsekov, W. Freyland*

Institute of Physical Chemistry, University of Karlsruhe (TH),  
D-76128 Karlsruhe, Germany

The initial stages of electrochemical phase formation of Zn on Au(111) in a solution of  $10^{-3}$  mole of Zn(II) in AlCl<sub>3</sub>-MBIC (58:42) have been studied in the UPD and OPD range by in-situ electrochemical STM- and STS-measurements, see also [1]. In this contribution we focus on the 2D phase formation and dissolution at UPD conditions. A layer-by-layer growth mechanism is found with up to three monolayers which are completed at deposition potentials of 300, 100 and 10 mV vs. Zn(II)/Zn, respectively. During formation and dissolution of the single monolayers coherent interconnected structures (labyrinth patterns) are observed typical of spinodal decomposition. They have been studied as a function of time at different constant potentials. These results will be compared with simple model calculations based on the spinodal decomposition mechanism [2] including diffusion controlled transport. Finally, the problem of Zn-Au surface alloying will be briefly touched, which has been probed by STM of the Au(111) substrate after complete dissolution of the Zn-deposits.

[1] J. Dogel and W. Freyland, Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 2484 [2] J. W. Cahn, J. Chem. Phys. 42 (1965) 93

## **Formulierung von Mikroemulsionen für die Verbrennung**

*Klaus Rottländer, Axel Nawrath, Thomas Sottmann, Reinhard Strey*

Institut für Physikalische Chemie der Universität zu Köln

Das Beimengen von Wasser zu Treibstoffen führt zu einer Absenkung der Verbrennungstemperatur im Motor. Hierbei wird der Ausstoß von Stickoxiden, Rußpartikeln und anderen Schadstoffen reduziert. Des weiteren erhöht sich die Effizienz des Kraftstoffes. Ziel unserer Forschung ist es Gemische aus Treibstoff und Wasser zu entwickeln, die über weite Bereiche von Temperatur, Druck und Zusammensetzung einphasig bleiben. Im Gegensatz zu Emulsionen, die nach einiger Zeit phasenseparieren, sind Mikroemulsionen thermodynamisch stabil und können daher diesen Zweck erfüllen. Die wichtigste Anforderung an diese Mikroemulsionen ist, dass sie über einen großen Temperaturbereich einphasig sind und die Emulgatorkonzentration sehr niedrig ist. Auch dürfen zum Schutz der Umwelt und des Motors nur Verbindungen eingesetzt werden, die ausschließlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff enthalten, d.h. Elemente, die auch sonst an dem Verbrennungsprozeß beteiligt sind. Bei der Entwicklung dieser brennbaren Mikroemulsionen wird ausgenutzt, dass Mikroemulsionen aus einer Mischung von ionischen und nichtionischen Tensiden eine geringe Temperaturempfindlichkeit zeigen. So können Mikroemulsionen mit den erwähnten positiven Verbrennungseigenschaften hergestellt werden.

## Das Schwingungsspektrum von Europiumoxid-Nanopartikeln mittels nuklearer inelastischer Streuung

*T. Asthalter*<sup>1</sup>, *V. Krishnan*<sup>1</sup>, *H. Bertagnolli*<sup>1</sup>, *O. Leupold*<sup>2</sup>,  
*H.-C. Wille*<sup>2</sup>, *L. Pasquini*<sup>3</sup>, *E. Bauer*<sup>4</sup>, *P. Müller-Buschbaum*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> IPC Universität Stuttgart, 70569 Stuttgart

<sup>2</sup> ESRF, F-38043 Grenoble

<sup>3</sup> Università di Bologna e INFN, I-40127 Bologna

<sup>4</sup> E13 Physik Department TU München, 85747 Garching

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften nanostrukturierter keramischer Oxide sind sowohl für technische Anwendungen als auch vom theoretischen Verständnis her interessant. Insbesondere wurden die optischen Eigenschaften von Seltenerd-Komplexen in Sol-Gel-Matrices und Oxidcluster im Nanometerbereich intensiv untersucht, da ihre Lumineszenz bei Markierungen in der medizinischen Diagnostik, in optischen Sensoren, Flachbildschirmen u.v.a.m. eingesetzt werden kann. Der energetisch scharfe  $f \rightarrow f$ -Übergang, dessen Wellenlänge im sichtbaren Bereich liegt, eignet sich hierfür hervorragend.

Es ist bekannt, daß die Lumineszenzquantenausbeute von  $\text{Eu}^{3+}$  stark durch die chemische Umgebung des Ions, vor allem durch die Anwesenheit von O-H-Schwingungen, beeinflußt wird [1]. Kürzlich gelang die naßchemische Synthese von mit Triocetylphosphinoxid (TOPO) beschichteten  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -Nanoteilchen, deren Lumineszenzquantenausbeute mit abnehmender Teilchengröße zunahm [2]. Es wurde vermutet, daß dies auf die Passivierung von Defekten im Kristall durch die organische Beschichtung zurückzuführen ist.

Um nun Genaueres über die chemische Umgebung der  $\text{Eu}^{3+}$ -Ionen zu erfahren, wurde das Schwingungsspektrum von Europium in unbeschichtetem und beschichtetem  $n\text{-Eu}_2\text{O}_3$  mittels nuklearer inelastischer Streuung an  $^{151}\text{Eu}$  für verschiedene mittlere Teilchengrößen und Temperaturen untersucht. Im Vergleich zu einer Volumenprobe zeigen bereits die unbeschichteten Nanoteilchen eine deutlich verbreiterte Zustandsdichte der am Europium lokalisierten Schwingungen. Diese Tendenz verstärkt sich in den beschichteten Nanoteilchen, wobei jedoch praktisch keine Größenabhängigkeit zu beobachten ist. Ferner wird mit steigender Temperatur eine deutlich höhere Zustandsdichte bei weichen Gittermoden beobachtet.

[1] B.R. Judd, Phys. Rev. 127, 750 (1962)

[2] G. Wakefield *et al.*, J. Colloid Interf. Sci. 215, 179 (1999)

## Verbrennung von Mikroemulsionen

*Axel Nawrath, Klaus Rottländer, Thomas Sottmann, Reinhard Strey*

Institut für physikalische Chemie, Universität zu Köln

Wir haben brennbare Mikroemulsionen [1] aus Diesel mit variablen Wasseranteilen und geringen Tensidanteilen entwickelt. Erste Verbrennungsversuche in Dieselmotoren zeigen interessante Ergebnisse. So nimmt die Verbrennungstemperatur erwartungsgemäß mit steigendem Wasseranteil aufgrund der Verdampfungsenthalpie des Wassers ab. Diesel-Mikroemulsionen verbrennen abhängig von ihrem Wassergehalt im Vergleich zum reinen Diesel deutlich schadstoffärmer. So werden deutlich weniger  $\text{NO}_x$ , Rußpartikel und CO im Abgas gemessen. Interessanterweise nimmt sogar der Wirkungsgrad zu. Offenbar führen diese Mikroemulsionen zu einem geringeren Wärmeverlust im Verbrennungsprozess. Außerdem steht gegebenenfalls durch die Dissoziation von Wasser für die Verbrennung ein alternatives Gasgemisch zur Verfügung, welches einen deutlichen Einfluss auf Effizienz und Schadstoffbildung zeigt. Durch Variation des Wassergehaltes und der Mikrostruktur sollen diese Nano-Treibstoffe hinsichtlich ökonomischer sowie ökologischer Aspekte optimiert werden.

[1] M. Kahlweit and R. Strey, J. Phys. Chem. 92, 1557 (1988).

## Interaction of Block Copolymers with Phospholipid Monolayers at the Air-Water Interface

*Andreas Kerth*<sup>1</sup>, *Hazrat Hussain*<sup>2</sup>, *Jörg Kressler*<sup>2</sup>, *Alfred Blume*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, 06108 Halle/Saale, Germany

<sup>2</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Bioengineering, Hoher Weg 8, 06120 Halle/Saale, Germany

Amphiphilic block copolymers adsorb at the air/water interface forming monolayers. The polymers are constituted of a hydrophobic block anchoring the copolymer chain at the interface and of a hydrophilic block, which extends into the solution. In this study poly(ethylene oxide) (PEO) and poly(perfluorohexylethyl methacrylate) (PFMA) containing amphiphilic block copolymers have been used. Their respective monolayers have been investigated at the air/water interface on their own and in penetration experiments with 1,2-diphytanoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (DPhPC) monolayers by combined surface balance measurements and infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS).

The pure block copolymer films showed a plateau region in the respective surface pressure/area isotherms at ca. 9 mN/m, which could be attributed to a pancake/brush transition of the PEO chains.

The behaviour of the block copolymer penetrated lipid monolayers during the compression of the film was directly followed by monitoring the intensity of the  $\nu(\text{OH})$  band of the water subphase and the  $\nu(\text{C-O})$  band of the PEO chain in the respective IRRA spectra. The initial increase in intensity of the  $\nu(\text{OH})$  band was attributed to the increase in the film thickness, i.e. more and more PEO chains were stretched into the water subphase. The decrease in the respective intensity with further compression showed the expulsion of the copolymer chains from the lipid monolayer. At high surface pressures only the lipid monolayer remained at the air/water surface and the polymer chains were squeezed out of the lipid film. This could also be shown by the behaviour of the strong  $\nu(\text{C-O})$  band of the block copolymer.



**Polyaniline at the Air-Water Interface Studied by Infrared Reflection-Absorption Spectroscopy**

*A. Kerth*<sup>1</sup>, *M. Ferreira*<sup>2</sup>, *M. Ferreira*<sup>3</sup>, *O.N. Olivera Jr.*<sup>3</sup>,  
*P. Krüger*<sup>4</sup>, *M. Lösche*<sup>4</sup>, *A. Blume*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, 06108 Halle/Saale, Germany

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM/COPPE, Rio de Janeiro/RJ, 21945-970, Brazil

<sup>3</sup> Universidade de São Paulo, IFSC, São Carlos/SP, 13560-970, Brazil

<sup>4</sup> Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik I, 04103 Leipzig, Germany

We used infrared reflection-absorption spectroscopy (IRRAS) to study polyaniline films at the air-water interface. In particular, we wanted to test the possibility to get information on the orientation of the polyaniline molecules from angular dependent IRRAS measurements with polarized light. The pH dependent IRRAS spectra (pH 2 and pH 6) showed large differences in their baseline behavior. This can be seen for measurements with s- as well as p-polarized light and with different angles of incidence. The IRRAS spectra at pH 6 are similar compared to other film forming substances at the air/water interface, whereas the spectra at pH 2 showed huge deviations of the baselines. The spectra at different angles of incidence with s- or p-polarized light showed a large derivative-like band of the OH stretching vibration between 3000 and 3800  $\text{cm}^{-1}$  and large vertical baseline shifts. Measurements of spin-coated polyaniline films with the Internal Reflection Waveguide Coupling Technique in the near IR region (1550 nm) showed a complex refractive index over a range from transparent (pH 7) to highly absorbing films (pH 2), depending on the pH of the respective film [1]. It was possible for the first time to simulate IRRAS baselines for weakly and highly absorbing films taking into account the ordinary and the extraordinary complex refractive indices of the film over the entire infrared region for different angles of incidence and s- or p-polarized light, respectively. Additionally, the tilt angle of the optical axis of the film and the film thickness could be determined. All spectral information indicate, that the polyaniline molecules lie almost flat on the water surface.

[1] T. Liu and R. Samuels, J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 39 (2001) 2481.

**Submonolayer coverage of long chain alkanes at SiO<sub>2</sub>/air interfaces: Nucleation, molecular mobility, and structure formation**

*Ralf Köhler, , Hans Riegler*

MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Abt.  
Grenzfläche, Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam-Golm,  
Germany

Submonolayers of long chain alkanes at SiO<sub>2</sub>/air interfaces show a surprisingly complex ordering behavior. Below surface melting two-dimensional nucleation and structure formation takes place from complete wetting liquid alkane film. Depending on the thickness of the initial fluid alkane film one observes different growth scenarios. The system also shows a reversible (equilibrium)-coexistence of solid domains and fluid film. On-line observations by optical microscopy are presented.

## **A Reactive Interface: Titanium(0001) — Silicon(111)**

Sibylle Gemming<sup>1,2</sup>, , Michael Schreiber<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Technische Universität, D-01062 Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physik, Technische Universität, D-09107  
Chemnitz

The preparation of structurally and electronically well-defined interfaces between metallic Ti and semi-conducting Si is complicated by the formation of crystalline and amorphous binary compounds with a wide compositional range. Molecular-dynamics density-functional calculations [1] are carried out for the prototype interface Ti(0001)—Si(111), where Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, TiSi, and TiSi<sub>2</sub> phases were observed experimentally. In accordance with those results, the first steps of the compound formation show that an amorphous film is accessible at temperatures, for which the crystalline binary compounds do not yet exhibit melting. The interface reaction is accompanied by an equilibration and reduction of the stress tensor components, which are present in the atomically flat interface due to the lattice mismatch between Si(111) and Ti(0001). Thus, the silicide formation is not only driven by the electronegativity difference of Ti and Si, but enhanced by an elastic contribution. [1] [www.abinit.org](http://www.abinit.org)

**Untersuchung der Oberflächeneigenschaften  
strukturierter amphiphiler Netzwerke**

Christine Bilke-Krause

Krüß GmbH, Borsteler Chaussee 89-99, 22453 Hamburg

Untersuchung der Oberflächeneigenschaften strukturierter amphiphiler Netzwerke

In Abhängigkeit ihrer umgebenden Phase werden die oberflächenenergetischen Eigenschaften polymerer Netzwerke untersucht und der Zusammenhang zu den Sorptionseigenschaften biologisch relevanter Polymere hergestellt.

## DFT investigation of a low-energy interface in anatase

Sibylle Gemming<sup>1,2</sup>, Rebecca Janisch<sup>2,3</sup>, Michael Schreiber<sup>2</sup>, Nicola Spaldin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität, D-01062 Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physik, Technische Universität, D-09107 Chemnitz

<sup>3</sup> Materials Research Laboratory, UC Santa Barbara, Santa Barbara, CA 93106, U.S.A.

About two years ago Co-doped TiO<sub>2</sub> anatase has been discovered to exhibit ferromagnetism at and above room temperature, i.e. to be a magnetically robust diluted magnetic semiconductor (DMS). Since then it has attracted considerable interest, but there is still controversy over the origin of the magnetism as well as the influencing factors.

In this work a low-energy  $\Sigma$  5(113)[-110] grain boundary in anatase is studied by density functional band structure calculations employing norm-conserving pseudopotentials and plane waves [1]. The interfacial structure in pure anatase exhibits close structural and electronic similarity to the pure bulk anatase crystal. Yet, the grain boundary acts as a sink for dopant atoms, such as Co. This result confirms the importance of the investigation of grain boundaries in the discussion of DMS' properties. The influence of inner interfaces on the magnetic properties of Co-doped TiO<sub>2</sub> is subject to ongoing investigations the results of which will be shown on the poster. [1] The ABINIT code is a common project of the Université Catholique de Louvain, Corning Inc., and other contributors (URI <http://www.abinit.org>).

## The Influence of Growth Kinetics on Island Morphology for Sb and Bi Diffusion and Aggregation on Graphite

*Bernhard Kaiser*<sup>1</sup>, *Bert Stegemann*<sup>1</sup>, *Shelley Scott*<sup>2,3</sup>,  
*Simon Brown*<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Chemistry, Humboldt-University, Berlin,  
Germany

<sup>2</sup> The MacDiarmid Institute for Advanced Materials and  
Nanotechnology, New Zealand

<sup>3</sup> Department of Physics and Astronomy, University of  
Canterbury, Christchurch, New Zealand

The morphology of antimony and bismuth islands has been studied with scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and atomic force microscopy (AFM). Altering the deposition parameters (particle flux and coverage) shifts the balance between thermodynamics and kinetics. For antimony islands, we observe that for low flux and coverage the islands are compact, but undergo a transition to dendritic morphologies for higher flux and coverage regimes, consistent with previous investigations[1]. The islands also become flatter with increasing flux. For bismuth islands, we find a morphology transition from hexagonal to six-pointed star with increasing kinetic influence. Also, the island height is independent of flux, and vertical growth proceeds via an unusual striped layer growth. Furthermore, for bismuth it is possible to grow nanorods with a well defined diameter of only a few nanometers and a length of several micrometers.

[1] B. Kaiser, B. Stegemann, H. Kaukel, K. Rademann; Surf. Sci. 496, L18 (2002)

## Spektroskopische Untersuchungen zur Palladium CVD-Abscheidung

*Thomas Strunskus, Arno Niklewski, Gregor Witte, Christof Wöll*

Lehrstuhl für Physikalische Chemie 1, Ruhr-Universität  
Bochum, Universitätsstr. 150, 44801 Bochum

Die Abscheidung von Palladium über einen metallorganischen CVD-Prozeß (MOCVD) stellt eine Alternative zu den physikalischen Abscheidemethoden wie Aufdampfen oder Aufspütern dar. Vorteilhaft herauszuheben sind beim MOCVD-Verfahren die niedrigen Prozeßtemperaturen, die Möglichkeit auch komplexe Oberflächentopologien homogen zu beschichten und die Möglichkeit der chemisch selektiven Abscheidung. Demgegenüber stellen die Reinheit der Palladiumschichten und die Kontrolle über den Abscheideprozeß noch grundlegende Probleme da. In dieser Arbeit sind die Anfangsstadien der Abscheidung einer (Cyclopentadienyl)(allyl)palladium-Vorstufe auf einem Pd(111)-Einkristall mit einer Kombination von thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Nahkantenröntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) untersucht worden. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Pd-Vorstufe bei Kontakt mit Metalloberflächen spontan zersetzt wird und mit konventionellen Aufdampfmethoden nur unstöchiometrische Schichten erhalten werden. Daher musste im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein Verdampfer mit vollständig inerten Oberflächen konstruiert werden. Die Abscheideexperimente zeigen, dass sich damit dann stöchiometrisch intakte Multilagen der Vorstufe auf dem Palladiumsubstrat abscheiden lassen. Beim Erwärmen sublimieren die Moleküle der oberen Lagen unzersetzt, während Moleküle in direktem Kontakt mit der Palladiumoberfläche schon bei Temperaturen unterhalb von 170 K chemisch umgesetzt werden. Hierbei erfolgt zunächst der Übergang von Pd(II) zu Pd(0) und eine stufenweise Abspaltung des Allyl- bzw. Cyclopentadienylliganden vom zentralen Palladiumatom. Die Liganden werden hierbei aber zum Teil auch auf der Pd-Substratoberfläche adsorbiert und lassen sich dann im folgenden nicht mehr unzersetzt desorbieren. Weitere Untersuchungen sollen zeigen, inwieweit die unerwünschte Adsorption der Liganden auf der Palladiumoberfläche (Kohlenstoffverunreinigung!) durch den Einsatz von Wasserstoff im Abscheideprozeß vermieden werden kann.

## **Tuning Aggregation Kinetics and Charging Behavior of Nanoparticles by Polyelectrolytes**

*J. Kleimann, C. Gehin, P. Galletto, M. Borkovec*

Laboratory of Colloid and Surface Chemistry, University of Geneva, 30 Quai E. Ansermet, CH-1211 Geneva, Switzerland, [jorg.kleimann@unige.ch](mailto:jorg.kleimann@unige.ch)

Dispersions of solid nanoparticles represent an important class of chemical products, such as pigments and paints. Most of these products require colloidal particles in the form of stable aqueous dispersions. When suitably chosen, polyelectrolytes provide excellent dispersion agents. An important situation arises when the polyelectrolyte carries a charge opposite to the charge of the particles. In this case, the adsorption of polyelectrolyte to the particles leads to a charge reversal at moderate polymer dose.

The present study focuses on the early aggregation stage of different negatively charged polystyrene latex particles in the presence of several linear cationic polyelectrolytes: poly(vinylamine) of different molecular weights and charge densities.

By using dynamic light scattering, we have systematically studied the effects of polymer dose, ionic strength, and particle surface charge density on the aggregation phenomenon. The colloidal stability is controlled by the overall particle charge, a combination of the bare particles surface charge and the charge of the adsorbed polyelectrolyte. The aggregation rate depends sensitively on ionic strength and can be well correlated with the electrophoretic mobility.



## Determination of Coagulation Rate Constants by Time Resolved Static and Dynamic Light Scattering Experiments: Pushing the Limits

*J. Kleimann, P. Galletto, M. Borkovec*

Laboratory of Colloid and Surface Chemistry, University of Geneva, 30 Quai E. Ansermet, CH-1211 Geneva, Switzerland, [jorg.kleimann@unige.ch](mailto:jorg.kleimann@unige.ch)

Time resolved static and dynamic light scattering have been used to follow aggregation processes of colloidal particles *in situ*. At the early stage of aggregation, the formation of dimers is the predominant process in colloidal suspensions. The corresponding coagulation rate constant can be obtained from the time dependence of either the scattering intensity or the average hydrodynamic radius, incorporating an optical or a hydrodynamic model, respectively. The coagulation rate constant is related to the colloidal stability of the system under investigation. In this way the stability of various nanoparticle systems has been measured and discussed in terms of their dependence on ionic strength, polymer dose, pH, etc.

Generally the particle size has to be suitably chosen for these types of experiments, due to certain limitations for large as well as for small particles. These limitations can however be addressed by employing specific experimental techniques.

In the case of large particles, once the particle size or the particle solvent contrast exceeds a certain range, the optical model applied (Rayleigh-Debye-Gans Theory) no longer holds. In this case we use a fast multiangle scattering technique, which combines both static and dynamic light scattering. With this method one can typically accumulate eight intensity correlation functions of the scattered light simultaneously with a time resolution of seconds to minutes. Such a technique permits detailed angle-resolved static and dynamic information of the aggregation kinetics. Neither an optical nor a hydrodynamic model is needed in order to obtain the coagulation rate constants from these experiments.

For investigating the coagulation of very small particles (typically several nanometers in radius) difficulties occur in the determination of diffusion controlled coagulation rates. The coagulation proceeds very rapidly at the particle number concentrations needed to provide sufficiently high intensity of scattered light. Therefore, in order to follow the coagulation process of small particles at early stages, we have constructed a stopped flow apparatus, which allows us to follow the aggregation immediately after fast mixing.

## Neue kinetische Effekte an nanostrukturierten Katalysatormodellen

*J. Libuda*<sup>1</sup>, *V. Johánek*<sup>1</sup>, *M. Laurin*<sup>1</sup>, *S. Schauer mann*<sup>1</sup>, *J. Hoffmann*<sup>1</sup>, *A. W. Grant*<sup>2</sup>, *B. Kasemo*<sup>2</sup>, *H.-J. Freund*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Abt. Chemische Physik, Fritz-Haber-Institut der

Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

<sup>2</sup> Dept. of Applied Physics, Chalmers Univ. of Technology,  
S-41296 Göteborg, Sweden

Trotz ihrer großen Bedeutung sind Partikelgrößeneffekte in der heterogenen Katalyse auf molekularer Ebene bislang kaum verstanden. Die Gründe hierfür liegen in der komplexen Oberflächenstruktur realer Katalysatoren sowie in experimentellen Problemen bei deren Untersuchung. Wir wenden Molekularstrahlverfahren auf Modellkatalysatoren an, um detaillierte Einblicke in die mikroskopischen Grundlagen dieser Effekte zu gewinnen.

Häufig wird die veränderte katalytische Aktivität kleiner Teilchen auf das veränderte Reaktionsverhalten der reaktiven Zentren zurückgeführt. Daneben gibt es aber auch kinetische Effekte, die allein durch die limitierte Größe eines Katalysatorpartikels hervorgerufen werden. Hier betrachten wir zwei solcher Effekte: Zum einen untersuchen wir die Oberflächendiffusion, die entweder durch die Mobilität des Adsorbats oder durch die Dimensionen des Katalysatorpartikels limitiert sein kann. Mittels winkelaufgelöster Experimente kann gezeigt werden, dass sich auf Partikeln ab einer bestimmten Größe unterschiedliche Reaktionsbedingungen auf einem einzelnen Teilchen einstellen können, wodurch auch die Gesamtkinetik der Reaktion beeinflusst wird. Weiterhin bieten diese Experimente die Möglichkeit, In-Situ-Messungen von Adsorbatmobilitäten durchzuführen. Als zweites größenabhängiges Phänomen betrachten wir Bistabilitäten, wie sie für viele einfache Oberflächenreaktionen beobachtet wurden. Am Beispiel der CO-Oxidation zeigen wir, dass wohldefinierte kinetische Bistabilitäten nur auf hinreichend großen Partikeln auftreten. Mit sinkender Teilchengröße geht dieses Verhalten kontinuierlich in eine monostabile Kinetik über. Auf der Grundlage mikrokinetischer Simulationen kann demonstriert werden, dass dieses Verhalten auf Bedeckungsfluktuationen zurückgeht, die Übergänge zwischen den beiden stationären Zuständen induzieren und mit abnehmender Teilchengröße eine zunehmende Bedeutung gewinnen. Eine entscheidende Rolle spielen hier die auf kleinen Katalysatorpartikeln auftretenden Defektplätze, die die Rate dieser fluktuationsinduzierten Übergänge stark erhöhen.

## Kinetik mittels IR-Spektroskopie: Aktivierung von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> an Ag/SiO<sub>2</sub>-Hydrierkatalysatoren

F.C. Jentoft<sup>1</sup>, J. Kröhnert<sup>1</sup>, K. Klaeden<sup>1</sup>, R. Schlögl<sup>1</sup>, M. Bron<sup>2</sup>, P. Claus<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin

<sup>2</sup> Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, TU Darmstadt, Petersenstr. 20, 64287 Darmstadt

SiO<sub>2</sub>-geträgerte Ag-Katalysatoren können für die Selektivhydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zu ungesättigten Alkoholen eingesetzt werden [1,2]. Es ist noch ungeklärt, an welchen Zentren und auf welche Weise der Wasserstoff aktiviert wird.

Wir haben die Reaktion von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> mit dem reinen Träger SiO<sub>2</sub> und einem 9 Gew.% Ag enthaltenden Katalysator IR-spektroskopisch verfolgt. Freitragende Preßlinge wurden bei 325° C im H<sub>2</sub>-Strom aktiviert, im Vakuum auf Reaktionstemperatur (100-250° C) abgekühlt und 100 mbar D<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>) ausgesetzt. Zeitaufgelöst aufgenommene Transmissions-IR-Spektren zeigten, daß die OH-Gruppen des SiO<sub>2</sub> zu OD-Gruppen austauschten. Der Austausch ging für die Ag-haltige Probe stets schneller vonstatten. Die Kinetik der Reaktion ließ sich aus der am Anfang linearen Zunahme der OD-Banden verfolgen. Aus der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Geschwindigkeitskonstanten errechneten sich Aktivierungsenergien von ca. 28 kJ/mol für Ag/SiO<sub>2</sub> und ca. 38 kJ/mol für SiO<sub>2</sub>.

Der Rücktausch der OD-Gruppen mit H<sub>2</sub> zu OH-Gruppen war erheblich langsamer. Für SiO<sub>2</sub> bei 200° C betrug das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten  $k_D/k_H \approx 2$ . Dieser kinetische Isotopeneffekt weist darauf hin, daß die Spaltung der OH-Gruppe und nicht die Spaltung des Wasserstoffmoleküls geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die Untersuchungen liefern das etwas überraschende Ergebnis, daß Wasserstoff unter den Bedingungen der Hydrierkatalyse an SiO<sub>2</sub> aktiviert (gespalten) werden kann. Der genaue Einfluß des Silbers auf diese Reaktion und die Aktivierung des ungesättigten Aldehyds sind Gegenstand weiterer Untersuchungen.

[1] P. Claus, H. Hofmeister, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 2766-2775.

[2] P. Claus, P.A. Crozier, P. Druska, Fresenius J. Anal. Chem. 361 (1998) 677-679.

## **Adsorption von CO auf isolierten Rhodiumclustern: Einfluß von Clustergröße und -Ladung**

*André Fielicke*<sup>1</sup>, *Gerard Meijer*<sup>1,2</sup>, *Gert von Helden*<sup>2</sup>,  
*Stéphane Dénomée*<sup>3</sup>, *Benoit Simard*<sup>3</sup>, *David M. Rayner*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> FOM Institute for Plasma Physics Rijnhuizen, Nieuwegein,  
The Netherlands

<sup>2</sup> Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

<sup>3</sup> Steacie Institute for Molecular Sciences, NRC, Ottawa,  
Canada

Die Adsorption von CO auf Metallclustern ist eine wichtige Modellreaktion in der Charakterisierung der chemischen Eigenschaften nanodisperser Metallpartikel.

Wir präsentieren hier Untersuchungen zu den strukturellen Eigenschaften von CO-Adsorbaten auf isolierten Rhodiumclustern in der Gasphase. Mittels des Freien-Elektronen-Lasers FELIX werden die Cluster-Adsorbate im Bereich der CO-Streckschwingung angeregt. Die Komplexe können dabei mehrere IR-Photonen resonant absorbieren. Eine nachfolgende Fragmentation des Komplexes wird massenspektroskopisch nachgewiesen. Anhand der IR-Spektren läßt sich das Bindungsverhalten des CO charakterisieren sowie die Struktur des Adsorbates bestimmen. Abhängig von Clustergröße und -ladung finden wir CO-Komplexe mit verschiedener Haptizität, wobei wir für größere Cluster (>14 Atome/Cluster) ausschließlich terminal ( $\mu^1$ ) gebundenes CO identifizieren. Für einzelne kleinere Cluster wird auch  $\mu^2$ - oder  $\mu^3$ -verbrückendes CO gefunden.

## **Adsorption von CO an Pd(111): In-situ XPS-Untersuchungen im Druckbereich von $10^{-8}$ bis 1 mbar**

*D. Borgmann, J. Pantförder, S. Pöllmann, R. Denecke, H.-P. Steinrück*

Universität Erlangen-Nürnberg, Physikalische Chemie II,  
Egerlandstraße 3, D-91058 Erlangen

Im Rahmen eines Verbundprojekts werden die Primärschritte der Methanol-Dampfreformierung an Pd/Zn/ZnO-Katalysatoren untersucht. Ziel der Untersuchungen ist zum einen die Überbrückung des "materials gap" durch den Einsatz unterschiedlichster Substrate von Einkristallen bis zu technischen Katalysatoren, und zum anderen die Überbrückung des "pressure gap" durch den Aufbau und den Einsatz eines in-situ Photoelektronenspektrometers, das Experimente in einem Druckbereich von  $10^{-10}$  bis 1 mbar ermöglicht.

Das Prinzip des "Hochdruck"-Spektrometers beruht auf einer Anordnung von mehreren differentiell gepumpten Blendensystemen zwischen dem Probenraum (1 mbar) und dem Elektrendetektor ( $10^{-8}$  mbar) [1]. Die Leistungsfähigkeit des Spektrometers in höheren Druckbereichen wurde zunächst durch Gaszugaben im mbar-Bereich an einem Pd-Einkristall getestet. Gasphasen-XP-Spektren zeigen deutliche Signalverschiebungen vermutlich durch Aufladungs- und Feldeffekte. Eine wesentliche Verbesserung dieser Ergebnisse kann durch die Verwendung eines Molekularstrahls erzielt werden, der außerdem den Hintergrunddruck um einige Größenordnungen reduziert.

In-situ XPS-Untersuchungen zur Methanol-Dampfreformierung wurden von uns mit CO, Wasser und Methanol sowohl an Pd(111)-Einkristallen als auch an mikrostrukturierten Realkatalysatoren durchgeführt. Die hier präsentierten Ergebnisse zur Adsorption von CO an Pd(111) zeigen einen signifikanten Einfluss des Druckes auf die Population von "on-top"- und "hollow"- bzw. "bridge"-gebundenem CO [2]. Weiterhin wird die Zunahme der Bedeckung mit CO, aber auch der Verunreinigungen auf dem Modellkatalysator über einen Druckbereich von acht Größenordnungen studiert.

[1] H.J. Ruppender et al., Surf. Interface Anal. 15 (1990) 245.

[2] V.V. Kaichev et al., J. Phys. Chem. B 107 (2003) 3522.

**Experimentelle und numerische  
Untersuchungen an einer turbulenten  
Gegenstromflamme als Modellsystem  
technischer Verbrennungsprozesse**

*A. Dreizler, D. Geyer, A. Kempf*

Technische Universität Darmstadt, FG Energie- und  
Kraftwerkstechnik, Petersenstr. 30, 64287 Darmstadt,  
06151/16-2257

Eine Verbesserung technischer Verbrennungsprozesse beruht in zunehmendem Maße auf numerischen Simulationsrechnungen, welche die zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Prozesse hinreichend genau abbilden müssen. Die notwendige Verbesserung von numerischen Modellen seinerseits erfordert den Vergleich mit detaillierten Ergebnissen experimenteller Studien an idealisierten Modellflammen mit möglichst genau bekannten Anfangs- und Randbedingungen. Ziel der hier vorgestellten Studie ist daher, einerseits eine partiell vorgemischte turbulente Methan/Luft Gegenstromflamme als Modellsystem einer Gasturbinenbrennkammer mittels räumlich hoch auflösender laserdiagnostischer Methoden hinsichtlich Skalar- und Geschwindigkeitsfeld zu charakterisieren. Zum Einsatz kommen hierfür die 1D Raman/Rayleigh Streuung, die Laser-induzierte Fluoreszenz Spektroskopie sowie die Laser Doppler Anemometrie. Andererseits wird gezeigt, dass die Grobstruktursimulation als zukunftsweisende Methode zur Beschreibung turbulenter reagierender Strömungen wesentliche Charakteristika wie z.B. die skalare Dissipationsrate und den chemischen Reaktionsfortschritt korrekt wiedergeben kann. Neben dieser eher konventionellen Validierung zugrunde liegender Modelle wird aufgezeigt, wie mittels der Ergebnisse der numerischen Simulation ausgeprägte parametrische Sensitivitäten des Messaufbaus identifiziert werden können, die ihrerseits gezielt für die Auslegung weiterführender Experimente genutzt werden.

## Reaktionsdynamik exothermer nukleophiler Substitutionen

Stefan Schmatz, , Carsten Hennig

Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität  
Göttingen, D-37077 Göttingen

Die  $S_N2$ -Reaktion  $Cl^- + CH_3Br \rightarrow ClCH_3 + Br^-$  in der Gasphase wird mit Hilfe von vierdimensionaler zeitunabhängiger quantenmechanischer Streutheorie untersucht. Auf dem Reaktionspfad minimaler Energie bleibt die  $C_{3v}$ -Symmetrie erhalten; es werden alle zugehörigen Freiheitsgrade betrachtet (C-Cl- bzw. C-Br-Streckschwingung, die Inversionsschwingung und die C-H-Streckschwingung).

Gegenüber der bereits von uns untersuchten symmetrischen Chlor-Austauschreaktion  $Cl^- + CH_3Cl' \rightarrow ClCH_3 + Cl'^-$  weist die Potentialfläche auf Coupled-Cluster-Niveau eine Barriere unterhalb der Energie der Reaktanten auf, wobei das Minimum im Eingangskanal unterhalb der Produktsymptote liegt. Dadurch sind gebundene Zustände im Eingangskanal und Resonanzen sowohl vom *Feshbach*- als auch vom *Shape*-Typ möglich.

Die stark exotherme Reaktion hat eine um drei Größenordnungen höhere Geschwindigkeitskonstante als die Chlor-Austauschreaktion. Die zusätzliche Unterscheidbarkeit von Produkten und Edukten ermöglicht einen leichteren Vergleich mit dem Experiment. Die fehlende Symmetrie bedingt allerdings einen erheblich höheren Rechenaufwand, dem mit geeigneten Lanczos-Diagonalisierungsverfahren begegnet werden kann. Auf dem Poster werden erste Ergebnisse zur Modenabhängigkeit von Reaktionswahrscheinlichkeiten sowie Produktverteilungen gezeigt.

## Scaling in homogeneous nucleation

*Jan Wedekind, Judith Wölk, Reinhard Strey*

Universität zu Köln, Institut für Physikalische Chemie,  
Luxemburger Str. 116, 50939 Köln, Germany

In principal, scaling behavior of homogeneous nucleation has been known theoretically for quite some time [1,2]. However, apart from simulation results close to the critical point, it has not yet been generally validated that scaling can also be applied to experimental data far away from the critical point. Therefore, we applied the scaled model by *Hale* to the well-known results of homogenous nucleation rates for water. The model for water nucleation rates over a range of almost 20 orders of magnitude is very close to the empirical function given by *Wölk et al.* [3], which is the most precise description of water nucleation to date. To further substantiate the scaling approach we decided to closely reexamine the homologous series of 1-alcohol vapors using the same nucleation pulse chamber. We present new extended measurements of homogeneous nucleation rates  $J$  for ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-pentanol in the range of  $10^5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1} < J < 10^9 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  for  $235 \text{ K} < T < 265 \text{ K}$  and discuss the applicability of the scaled model for the description of homogeneous nucleation of the entire homologous series.

[1] K. Binder, *J. Phys. C* 4, 51 (1980).

[2] B. N. Hale, *Metall. Trans. A* 23A, 1863 (1992).

[3] J. Wölk, R. Strey, B. E. Wyslouzil, and C. H. Heath, *J. Chem. Phys.* 117 (10), 4954 (2002).



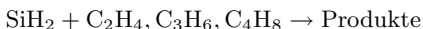
## Zeitaufgelöste Cavity-Ringdown- Untersuchungen der Reaktionen von Silylen mit Ethen, Propen und Buten

*M. Fikri, Y. Q. Guo, G. Friedrichs, F. Temps*

Institut für Physikalische Chemie,  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel,  
Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel

Die Cavity-Ringdown-Spektroskopie (CRDS) ist eine relativ neue Methode zum spezifischen und hochempfindlichen Nachweis reaktiver Teilchen [1,2]. Als Absorptionsverfahren wird sie im Gegensatz zu Emissionstechniken wie der Laser-Induzierten Fluoreszenz (LIF) nicht durch Löschprozesse beeinträchtigt. Sie eignet sich daher auch zur Untersuchung druckabhängiger Reaktionen. Bei schnellen Reaktionen kommt es dabei zu einer zeitlichen Überlagerung des Ringdown-Profiles und des chemischen Verbrauchs bzw. der Bildung der nachgewiesenen Spezies. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen erfolgt durch Anpassung der erhaltenen nichtexponentiellen Ringdown-Profile nach dem sog. eSKaR (extended Simultaneous Kinetics and Ringdown) Modell [3]. Dabei wird auch der "Bandbreiteneffekt" berücksichtigt, der durch die Überlagerung des Linienprofils von Nachweislaser und Absorptionslinie hervorgerufen wird.

In diesem Beitrag wird über Untersuchungen der Kinetik der Additionsreaktionen von Silylen ( $\text{SiH}_2$ ) an Ethen, Propen und *trans*-Buten



mittels CRDS bei Drücken im Bereich zwischen 4 mbar  $\leq p \leq$  300 mbar berichtet. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten der Assoziationsreaktionen, die ohne Energiebarrieren verlaufen, liegen im Fall-Off-Bereich. Die experimentellen Daten erlauben zuverlässige Extrapolationen auf die Hochdruckgrenzwerte der Geschwindigkeitskonstanten.

- [1] A. O'Keefe, D. A. G. Deacon, Rev. Sci. Instrum. **59**, 2544 (1988).
- [2] S. S. Brown, A. R. Ravishankara, H. Stark, J. Phys. Chem. A **104**, 7044 (2000).
- [3] Y. Guo, M. Fikri, G. Friedrichs, F. Temps, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 4622 (2003).

**Stoßwellenuntersuchungen zum unimolekularen  
Zerfall des Benzols und des Phenylradikals**

*B. R. Giri, H. Hippler, M. Olzmann, O. Welz*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (TH),  
Kaiserstr. 12, D-76128 Karlsruhe

Die Reaktionen aromatischer Kohlenwasserstoffe und der daraus abgeleiteten Radikale spielen eine zentrale Rolle in der Chemie von Verbrennungsprozessen. Dies resultiert zum einen aus der Tatsache, dass technische Brennstoffe einen beträchtlichen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten und zum anderen daraus, dass aromatische Intermediate in der Flamme gebildet werden. Die Konkurrenz zwischen unimolekularen Abbau- und bimolekularen Aufbaureaktionen der aromatischen Spezies bestimmt dabei insbesondere die Kinetik der Rußbildung.

Im Tagungsbeitrag stellen wir Untersuchungen zum unimolekularen Zerfall des Benzols und des Phenylradikals vor, die in einer Stoßwellenapparatur im Temperaturbereich von 1500 - 2250 K und bei Drücken zwischen 0,25 und 1,2 bar durchgeführt wurden. Als Vorläufer für das Phenylradikal diente Iodbenzol. Die Geschwindigkeitskonstanten wurden aus zeitaufgelösten Messungen der H-Atom-Konzentration mittels Atom-Resonanz-Absorption erhalten.

Durch Vergleich der H-Atom-Profile für den  $C_6H_6$  und den  $C_6H_5$ -Zerfall wird deutlich, dass der Benzol-Zerfall zunächst über die schnelle Sequenz  $C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 + H$  und  $C_6H_5 \rightarrow C_6H_4 + H$  abläuft. Bei Temperaturen über 2000 K beobachteten wir jedoch auf einer Zeitskala von 1,5 ms ein weiteres, langsames Anwachsen der H-Atom-Ausbeute  $[H]/[C_6H_6]_0$  über den Wert 2 hinaus, das mit den gängigen kinetischen Modellen des Benzolzerfalls nicht erklärt werden kann. Die experimentellen Befunde werden durch Modellierung mittels statistischer Theorien unimolekularer Reaktionen sowie durch Hinzunahme kürzlich vorgeschlagener Reaktionswege über o-Benz-in (1,2-Dehydrobenzol) [1,2] kinetisch analysiert.

[1] H. Wang und M. Frenklach, J. Phys. Chem. 98, 11465 (1994).

[2] L. K. Madden, L. V. Moskaleva, S. Kristyan und M. C. Lin, J. Phys. Chem. A 101, 6790 (1997).

## **Charged Interfaces of Colloidal Particles studied by Ellipsometric Scattering**

*Andreas Erbe, Reinhard Sigel, Klaus Tauer*

Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, 14424  
Potsdam

A combination of conventional light scattering equipment with polarization optics can be used to obtain information about the interface between a colloidal particle and the solvent.

Since charge-stabilized colloids are an important class of colloids, we investigate the influence of the salt (NaCl) concentration on the colloid's interface. For this study, we use block copolymer particles with a water-insoluble core of Poly(methylmethacrylate) and a water soluble, negatively charged layer consisting of Poly(styrenesulfonate).

In addition, the behaviour of Poly(styrene) colloids stabilized by the surfactant perfluorooctanoic acid (negatively charged under the chosen conditions) are investigated with low amounts of salt present.

## **Micellization Behaviour of Diblock Copolymers based on 2-(acetoacetoxy)ethyl**

*Reinhard Sigel, Theodora Krasia, Helmut Schlaad*

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung,  
Am Mühlenberg 1, 14476 Golm

Micelles of poly(n-butyl methacrylate)-*block*-poly[2-(acetoacetoxy)ethyl methacrylate] (PBMA-*b*-PAEMA) block copolymers in cyclohexane were investigated by static and dynamic light scattering. A shape transition from spherical micelles to wormlike chains is induced by shortening the soluble BMA block or swelling the AEMA core with the selective solvent 2,2,2-trifluoroethanol. The discussion within a model introduced by Förster and Antonietti [1] connects the occurrence of this shape transition to the high value of the Flory-Huggins interaction parameter  $\chi$ , which is estimated to be  $\chi \approx 0.8$ .

[1] S. Förster, M. Zisenis, E. Wenz, M. Antonietti; J. Chem. Phys. **104**, 9956 (1996)

## W/O-Microemulsions for applications in nanochemistry

*Tobias Foster, Thomas Sottmann, Reinhard Strey*

Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln,  
Luxemburger Straße 116, 50939 Köln, Germany

Nanostructured water-in-oil-microemulsions provide reaction compartments on the length scale 1 – 100 nm which can be utilized for applications in nanochemistry or single-molecule-chemistry. According to recently published theoretical work, in nanostructured reaction environments the effective mutation rates of molecular evolutionary processes are increased compared to those obtained in spatially homogeneous reaction media. To experimentally demonstrate this effect the aim of this work is to perform a DNA-amplification reaction in an inverse microemulsion. In order to be able to perform these experiments microemulsions with sufficiently large water-pools are needed which in addition allow the switching of the compartmentalization by an external parameter like temperature. Therefore we examine the conductivity- and small-angle-neutron-scattering behaviour of oil-rich water – cyclohexane – C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> microemulsions and quantify how droplet size and polydispersity depend on the mixture's water content. The droplet sizes are compared to hydrodynamic radii obtained from dynamic light scattering measurements. In an alternative approach amphiphilic block copolymers of the type poly(ethylenpropylene)-copoly(ethyleneoxide) were added in small amounts to oil-rich water – *n*-decane – C<sub>10</sub>E<sub>4</sub> microemulsions to increase the temperature range in which the one-phase state is found. In this fashion microemulsions with increased water content relative to the polymer-free system are formulated. We found the efficiency of the surfactant to be increased by the addition of the polymer. Thereby structure size and polydispersity of the microemulsion droplets are characteristically influenced by the amount of polymer added to the mixture.

## **Synthese und Charakterisierung von Halbleiternanokristallen und Kern-Schale Nanokristallen**

*D. Dorfs, H. Henschel, A. Eychmüller*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstrasse 45, 20146 Hamburg

CdTe Nanokristalle (3 - 5 nm) mit einer Ligandenhülle aus Trioctylphosphin, Trioctylphosphinoxid, Hexadecylamin und Tetradecylphosphonsäure wurden mittels „hot injection“ Prozedur synthetisiert. Der Wachstumsprozess der Nanokristalle wurde mittels UV/VIS-Absorptions- und Emissionsspektroskopie verfolgt.

Die erhaltenen Nanokristalle sind in unpolaren organischen Lösungsmitteln löslich und zeigen eine enge Größenverteilung und hohe Kristallinität (bestimmt mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (HR-TEM) und Pulverröntgendiffraktometrie (XRD)) sowie hohe Fluoreszenzquantenausbeuten. Aufgrund der Festkörperbandlücke von Cd-Te von 1,5 eV (827 nm) und des Größenquantisierungseffektes eignen sich die Nanokristalle als Emittier im roten und nahen infraroten Spektralbereich (600 - 800 nm).

Des Weiteren werden erste Ergebnisse von Kern-Schale Nanokristallen präsentiert, bei denen Cadmiumtellurid Nanokristalle von einer dünnen Schicht eines anderen Halbleitermaterials (CdS bzw. CdSe) umgeben sind. Insbesondere für die Materialkombination CdTe / CdSe sind interessante Eigenschaften zu erwarten, da aufgrund der relativen Lagen der Valenz- und Leitungsbänder dieser beiden Materialien zueinander eine räumliche Trennung der Ladungsträger (Elektron und Loch) im angeregten Zustand zu erwarten ist. Hierzu werden Modellrechnungen im Rahmen des Teilchen-im-Kasten-Modells mit der Näherung der effektiven Masse präsentiert, das sich bereits zur Beschreibung anderer Halbleitermaterialkombinationen im nanoskaligen Bereich bewährt hat.

## Polymorphism of Asymmetric Bipolar Phospholipids Derived from Experimental and Simulated WAXS Data

*Annette Meister*<sup>1</sup>, *Ina Zimmermann*<sup>1</sup>, *Günter Förster*<sup>1</sup>,  
*Thomas Reihls*<sup>1</sup>, *Ulrich F. Heiser*<sup>2</sup>, *Bodo Dobner*<sup>2</sup>, *Alfred Blume*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie, Mühlpforte 1, 06108 Halle, Germany

<sup>2</sup> Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Pharmazeutische Chemie, Wolfgang-Langenbeck-Str. 4, 06120 Halle/Saale, Germany

Asymmetric single-chain bipolar phospholipids PEme<sub>x</sub>-Cn-Y (x = 2, 3; n = 22, 32; Y = -OH, -O-COH-CHOH) were characterized by SAXS and WAXS in aqueous dispersions with different water content. Temperature dependent WAXS showed four gel phases differing in short spacings, intensities, and widths. The number of gel phases corresponds to the number of minima in the van der Waals energy hyper-surface of symmetry Pbnm. The scattering of different subcells along the van der Waals energy coordinate was simulated for comparison with the experimental data. The aim of this study is to get a deeper insight into the sequence of gel phases in long-chain alkyl compounds with extended polymorphism. For the assignment of the scattering to the subcells in the order  $L\beta_C - L\beta_E - L\beta_A - L\beta_{C'}$  with increasing temperature (minima), two conflicts emerge: At the phase transitions large displacements of the chains would be necessary to reach the respective packing, and no symmetry change would occur at the different first order phase transitions. The conflicts can be resolved by the assumption that another energy hyper-surface is included in the polymorphism for the orthorhombic subcells, namely that of symmetry Pnam. Now the symmetry is changing in the sequence  $L\gamma_C - L\beta_E - L\gamma_A - L\beta_{C'}$ , where  $\gamma$  denotes subcells of symmetry Pnam. This sequence is energetically favored because this sequence ends up in a packing with a relative energy minimum, whereas the sequence with reversed symmetry would end on a saddle point. If one follows the energy path along the temperature dependence on the energy hyper-surfaces, it appears that only small lateral displacements in the subcells are necessary at the transitions to satisfy a new phase structure. In comparison with the simulated short spacings in the WAXS some of the measured spacings are broadened due to a characteristic chain tilt. With the knowledge of the influence of tilt on the width and intensity of reflections it is possible to correlate the measured and simulated WAXS profiles quite well.

**Dynamic Scanning Calorimetry (DSC) as a suitable method for qualifying the structural change of globular to cylindrical topology of surfactants**

*T. Breitenbach*<sup>1</sup>, *T. Sottmann*<sup>2</sup>, *S. Engelskirchen*<sup>2</sup>, *R. Strey*<sup>2</sup>, *R. Rösen*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Dept. of Pharmacology, University of Cologne, Gleueler Str. 24, 50931 Cologne, Germany

<sup>2</sup> Department of Physical Chemistry, University of Cologne, Luxemburgerstr. 116, 50939 Cologne, Germany

Mixtures of non-ionic surfactants (e.g. C<sub>12</sub>E<sub>6</sub>, alkyl polyglycol ether) and water show structural transitions in the 0.1 to 10 %wt. range. By increasing the temperature or the surfactand concentration the originally globular micelles begin to coalesce and form long cylindrical micelles. As the temperature is increased further the cylindrical stuctures began to branch and eventually form connected network. At still higher temperature the system become unstable and separates into a dense connected network in equilibrium with a dilute phase. First insights on these transitions werd obtained from light-scattering, temperature jump experiments<sup>1</sup> and viscosity<sup>2</sup>.

The aim of this study was to determine these structural phase transitions via DSC and to quantify the transition enthalpy as a function of the surfactant concentration and the number of ethylene oxide groups *j* for selected concentrations. In all studies DSC-upscans were performed from 2°C to the temperature of the upper miscibility gap at a heating rate of 30°C/h.

For the system H<sub>2</sub>O-C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> (60mmol/l) we reproduced the transition temperature given by *Grell et al.*<sup>2</sup>. Decreasing *j* we observed a decrease in transition temperature and enthalpy-change. Varying the surfactant concentration in the H<sub>2</sub>O-C<sub>12</sub>E<sub>6</sub> system we found a correlation of the beginning of the DSC-transition peaks with the formation of cylindrical micelles observed by the other methods mentioned above. Recent theoretical interpretations attribute the structural transitions to changes in bending energy.

Our findings suggest that the change in bending energy for the micelle to network transition may be estimated from the transition enthalpy via DSC.

<sup>1</sup> R. Strey, Ber. Bunsenges. Phys. Chem, **100**, 182 (1996)

<sup>2</sup> E. Grell et al., J Therm. Anal. Cal. **68**, 469 (2002)



## Physical Properties of Ionic Liquids and their Influence on Free Radical Polymerization of Methacrylates

*V. Strehmel*<sup>1</sup>, *H. Kraudelt*<sup>2</sup>, *H. Wetzel*<sup>3</sup>, *E. Görnitz*<sup>3</sup>, *A. Laschewsky*<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> University of Potsdam, Institute of Chemistry, Applied Polymer Chemistry, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, 14476 Golm-Potsdam

<sup>2</sup> University of Potsdam, Institute of Geocology, Karl-Liebknecht-Str. 24-25, 14476 Golm-Potsdam

<sup>3</sup> Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research, Geiselbergstr. 69, 14476 Golm-Potsdam

Ionic liquids have received great potential as solvents for free radical polymerization processes because of their outstanding solution properties, vanishing vapor pressure, and recycling capability. Physical properties of ionic liquids, such as thermal properties and viscosity are important for polymer formation by free radical polymerization. We have focused on thermal properties and viscosity of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts substituted either with a methyl group or without substituent at the second position of the imidazolium ring having tetrafluoroborate, hexafluorophosphate, and tosylate as anion, respectively. 1-Alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates exhibit lower glass transition temperature as compared to those with hexafluorophosphate as anion. Imidazolium hexafluorophosphates, and 1-ethyl-3-methylimidazolium tosylate exhibit a more complex thermal behavior including particular glass transition, crystallization and melting. Imidazolium hexafluorophosphates with longer alkyl chains at the third position are liquid crystalline. Furthermore, imidazolium hexafluorophosphates possess higher viscosity in comparison with the corresponding tetrafluoroborates. This is important for free radical polymerization.

Poly(n-butylmethacrylate) formed using imidazolium salts as solvents possesses higher molecular weight as compared to materials made in common solvents. Differences in molecular weight and polydispersity of the polymers exist if various imidazolium salts with distinct substitution at the heterocyclic ring and nature of the anion are used as solvents. The higher molecular weight of the polymers results in a slight increase of the glass transition temperature of the polymers. In addition, poly(n-butylmethacrylate) swollen by ionic liquid exhibits various transition temperatures. One is attributed to the polymer and the other to the ionic liquid. Phase separation between polymer and ionic liquid can explain these results.

## One and Two-Photon Photochemistry and Photophysics of Poly(arylenevinylene)s Containing a Biphenyl Moiety

*Veronika Strehmel*<sup>1</sup>, *Ananda M. Sarker*<sup>2</sup>, *Paul M. Lahti*<sup>3</sup>,  
*Frank E. Karasz*<sup>2</sup>, *Matthias Heydenreich*<sup>1</sup>, *Hendrik Wetzel*<sup>4</sup>  
*, Sophie Haebel*<sup>5</sup>, *Bernd Strehmel*<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> University of Potsdam, Institute of Chemistry, Karl  
Liebknecht Str. 24/25, 14476 Golm-Potsdam

<sup>2</sup> Department of Polymer Science and Engineering, University  
of Massachusetts at Amherst, Amherst, MA01003, USA

<sup>3</sup> Department of Chemistry, University of Massachusetts at  
Amherst, Amherst, MA01003, USA

<sup>4</sup> Fraunhofer Institute for Applied Polymer Research,  
Geiselbergstr. 69, 14476 Golm

<sup>5</sup> Interdisciplinary Research Center for Biopolymers, Karl  
Liebknecht Str. 24/25, 14476 Golm-Potsdam

<sup>6</sup> Kodak Polychrome Graphics, Research and Development,  
An der Bahn 80, 37520 Osterode

Excited state behavior was investigated for poly[(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylenevinylene)-*alt*-(4,4'-dihexyloxy-3,3'-biphenylenevinylene)] (**1**), poly[(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylenevinylene)-*alt*-(2,2'-dihexyloxy-3,3'-biphenylenevinylene)] (**2**), and poly[(2,5-dihexyloxy-*p*-phenylenevinylene)-*alt*-(2,2'-biphenylenevinylene)] (**3**) applying one-photon (**OP**) and two-photon (**TP**) excitation. Intramolecular cyclization was observed as excited state photo-reaction particular for **3** whereas **1** and **2** can be considered as photostable materials. Their structural motifs suggest further design directions for such polymers, depending on whether photochemical transformation is desired or not. Photochemistry occurs either by **OP** or **TP** excitation though the first excited singlet state is the photoactive state. The higher excitation energy of the **TP** excited state favors indirect population of the  $S_1$  by electronic coupling between the **TP** and **OP** excited state ( $\lambda_{max}^{TPE}$  (nm): 726;  $\delta$  ( $10^{-50}$  cm<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>): **1** = 470, **2** = 405, **3** = 730). This has a broad potential impact for prospective applications using **TP** excitation. Photochemical processes occurring from the lowest **OP** excited state ( $S_1$ ) can therefore be indirectly induced by **TP** excitation as well. Overall, we consider **1-3** as useful examples of **TP** excitation photochemistry. Their excellent film formation property makes them as attractive candidates for applications where either **OP** or **TP** excitation is desired in the solid state.

## Excitonenkopplung in Ammoniakpartikeln

*Martin Jetzki, , Ruth Signorell*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen,  
Tammannstr. 6, 37077 Göttingen

Molekülaggregate unterschiedlicher Größe liegen im Grenzbereich zwischen dem ausgedehnten Festkörper und dem isolierten Molekül. Die Größe aber auch die Form dieser Partikel haben einen entscheidenden Einfluss auf die spektralen Eigenschaften, was sich z. B. in den Bandenformen in Infrarotspektren äußert.

Im vorliegenden Beitrag werden Partikel aus Ammoniak, deuteriertem Ammoniak sowie den partiell deuterierten Spezies mittels Fouriertransform-Infrarotspektroskopie untersucht. Die Partikelerzeugung und die spektroskopische Untersuchung erfolgt in einer kühlbaren Langwegzelle, die mit einer WHITE-Optik ausgestattet ist. Die Größen der untersuchten Partikel liegen typischerweise zwischen etwa 10 und 100 nm. Die Schwingungsspektren zeigen insbesondere für die  $\nu_2$ -Bande eine starke Abhängigkeit der Bandenform von den äußeren Bedingungen, die bei der Teilchenbildung herrschen (Konzentration, Druck, Temperatur,...). Die verschiedenen Bandenformen können auf unterschiedliche Formen der Partikel zurückgeführt werden [1]. Mit Hilfe eines geeigneten mikroskopischen Modells lassen sich diese Effekte erklären. Das sogenannte Excitonenmodell betrachtet die resonante Kopplung zwischen den oszillierenden Dipolen der einzelnen Moleküle im Partikel [2,3].

[1] M. Jetzki, A. Bonnamy, R. Signorell, in Vorbereitung, **2003**

[2] R. Signorell, M. K. Kunzmann, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 371, 260.

[3] R. Signorell, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 2707.

**Struktur elementarer Reaktionsintermediate:  
IR Spektroskopie protonierter Aromaten unter  
kontrollierten Solvatationsbedingungen**

*Otto Dopfer, Nicola Solca, Horia-Sorin Andrei*

Universität Würzburg, Institut für Physikalische Chemie, Am  
Hubland, 97074 Würzburg

Protonierte aromatische Moleküle ( $AH^+$ ) spielen eine zentrale Rolle für viele Prozesse der Chemie und Biologie. Beispielsweise treten sie als kurzlebige Intermediate in elektrophilen aromatischen Substitutionen auf (Wheland Intermediate,  $\sigma$  oder  $\pi$  Komplexe), dem wohl bedeutendsten Reaktionsmechanismus aromatischer Moleküle. Weitere wichtige Beispiele für das Auftreten von  $AH^+$  sind Kohlenwasserstoffplasma (Verbrennung, interstellare Medien) und biomolekulare Mustererkennung. Trotz ihrer grossen Bedeutung sind Energetik und Strukturen von  $AH^+$  Ionen spektroskopisch bisher nur sehr unzureichend untersucht (insbesondere bezüglich der Stelle der Protonierung). Wir berichten in diesem Beitrag über die erstmalige (IR) spektroskopische Charakterisierung von isolierten  $AH^+$  Ionen und deren kontrollierter Mikrosolvatation in Form von  $AH^+-L_n$  Clustern [1]. An einzelnen Prototypen werden die folgenden zentralen Fragestellungen untersucht: (1)  $AH^+$  besitzen in der Regel mehrere günstige Stellen für Protonierung; (2) sie bieten zudem oft mehrere attraktive Bindungsplätze für neutrale Liganden an (z.B. H-Brücken bzw.  $\pi$ -Bindungen); (3) oft ändern sich ihre reaktiven Eigenschaften stark durch die Substitution funktioneller Gruppen; (4) viele der aufgezählten Eigenschaften hängen stark von Art und Anzahl der Liganden ab. Die Analyse der IR Spektren führt im Zusammenspiel mit quantenchemischen Methoden zu einem detaillierten Verständnis dieser elementaren Phänomene auf molekularer Ebene. Die Resultate werden anhand ausgewählter Beispiele diskutiert [2].

[1] O. Dopfer, *Int. Rev. Phys. Chem.* 22, 437 (2003). [2] N. Solca and O. Dopfer, *Chem. Phys. Lett.* 342, 191 (2001); *Angew. Chem.* 114, 3781 (2002); *J. Am. Chem. Soc.* 125, 1421 (2003); *Chem. Eur. J.* 9, 3154 (2003); *Angew. Chem.* 115, 1575 (2003).

**REMPI-Spektren von Anisol und Anisol-Clustern mit CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub>. Einfluss der intermolekularen WW auf die vibronische Struktur von Anisol**

L. J. H. Hoffmann, A. S. Gemechu, S. Marquardt, H. Baumgärtel

Freie Universität Berlin, Institut für Chemie- Physikalische und Theoretische Chemie, Takustr. 3, 14195 Berlin

Verschiedene molekulare Aggregate von Anisol mit kleinen Molekülen wurden mit der seeded-beam-Technik erzeugt. Mit der REMPI-Technik wurden die Absorptionsspektren aufgenommen und mit dem Absorptionsspektrum von Anisol verglichen. Dabei wurden alle 42 Normalschwingungen und zahlreiche Obertöne und Kombinationsschwingungen des isolierten Anisols im S<sub>1</sub>-Zustand erstmals zugeordnet und mit den entsprechenden Moden im Cluster verglichen [1, 2].

Beim Übergang vom Grundzustand S<sub>0</sub> in den angeregten Zustand S<sub>1</sub> stellt man erhebliche Frequenz-Verschiebungen der intramolekularen Schwingungsmoden des Anisols fest. Dagegen erweisen sich die Verschiebungen aufgrund intermolekularer Wechselwirkungen bei den hier gezeigten Clustern als wesentlich geringer. Dies wird an ausgewählten Schwingungen von Anisol und Anisol-1:1-Clustern mit CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und NH<sub>3</sub> als „Liganden“ dargelegt.

Von besonderem Interesse erscheint der Vergleich zwischen CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>O-haltigen Clustern des Anisols. Bei beiden „Liganden“ handelt es sich um dreiatomige, lineare Moleküle, die isoelektronisch zueinander sind, wobei N<sub>2</sub>O gegenüber CO<sub>2</sub> jedoch ein Dipolmoment von 0,17 D aufweist. Das Auftreten des Dipolmomentes im „Ligand“ N<sub>2</sub>O führt auch dazu, dass im Vergleich zu CO<sub>2</sub> mehrere Konformere des 1:1-Komplexes gebildet werden. Zum Vergleich zwischen den beiden Clustersystemen wird ein Konformer von Anisol/N<sub>2</sub>O mit der gleichen Struktur wie im Anisol/CO<sub>2</sub> 1:1-Cluster herangezogen.

[1] C. G. Eisenhardt, A. S. Gemechu, H. Baumgärtel, R. Chelli, G. Cardini, S. Califano, PCCP, 2001, 3, 5358-5368

[2] A. S. Gemechu, L. J. H. Hoffmann, S. Marquardt, C. G. Eisenhardt, H. Baumgärtel, R. Chelli, G. Cardini and S. Califano, Z. Phy. Chem., 2004, in press

## Spektroskopische Charakterisierung von (protonierten) Imidazol Clusterionen

*Otto Dopfer, Nicola Solca, Horia-Sorin Andrei*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am  
Hubland, 97074 Würzburg

Imidazol ( $\text{Im}=\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_4$ ) ist ein heterozyklischer, stark basischer aromatischer Fünfring von zentraler Bedeutung in der Biochemie, da Im ein Baustein der beiden DNA Basen Adenin und Guanin darstellt. Zudem werden H-brückengebundene Ketten der Form  $\text{Im}_m$  als aussichtsreiche Kandidaten für effektive Protonenleiter in modernen Brennstoffzellen diskutiert. Daher sind Studien zu den geladenen bzw. protonierten Imidazolketten und deren Solvatationsverhalten von grundlegendem Interesse. In diesem Beitrag berichten wir über die spektroskopische Charakterisierung von Clustern der Form  $\text{Im}^+-\text{L}_n$  und  $\text{Im}_m\text{H}^+-\text{L}_n$  mit Hilfe der IR Photodissoziation [1]. Dabei stehen folgende Fragestellungen im Vordergrund: (1) Im und  $\text{ImH}^+$  bieten mehrere attraktive Bindungsplätze für neutrale Liganden L an (z.B. H-Brücken bzw.  $\pi$ -Bindungen), deren Bindungsstärke vom Grad der Protonierung und der Anzahl der Im Einheiten (m) im Cluster abhängt; (2) die Azidität der N-H Bindungen in  $\text{Im}_m\text{H}^+-\text{L}_n$  hängt ebenfalls von der Kettenlänge m und der Art und Anzahl der Liganden ab. Die Analyse der IR Spektren führt im Zusammenspiel mit quantenchemischen Methoden zu einem detaillierten Verständnis dieser elementaren Phänomene auf molekularer Ebene.

[1] O. Dopfer, Int. Rev. Phys. Chem. 22, 437 (2003).

## Untersuchung der Partikelbildung bei der Expansion überkritischer CO<sub>2</sub>-Lösungen

*Dana Hermsdorf, Anthony Bonnamy, Martin Suhm, Ruth Signorell*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen,  
Tammannstr. 6, 37077 Göttingen

Die schnelle Expansion überkritischer Lösungen (RESS: Rapid Expansion of Supercritical Solutions) eignet sich zur Erzeugung von Mikro- und Nanopartikeln nichtflüchtiger Substanzen. Man nutzt dabei die Lösungseigenschaften von überkritischen Lösungsmitteln (oft CO<sub>2</sub>) bei hohen Drücken und mäßigen Temperaturen für nichtflüchtige Substanzen. Das RESS-Verfahren kann beispielsweise zur Mikronisierung von Pharmazeutika eingesetzt werden [1,2].

Zur Untersuchung der zugrundeliegenden Partikelbildungsprozesse haben wir eine spezielle RESS-Apparatur aufgebaut. Als Lösungsmittel wird CO<sub>2</sub> bei Drücken bis zu 40 MPa und Temperaturen bis zu 500 K eingesetzt. Die Expansion erfolgt gepulst (auch ins Vakuum) durch Lochdüsen mit Durchmessern oberhalb von 20 µm. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Partikel werden mit Infrarotspektroskopie und Elektronenmikroskopie untersucht. Die mittlere Größe der erzeugten Partikel liegt zwischen 0.1 - 10 µm. Als Modellsubstanzen verwenden wir unter anderem kleine Kohlenhydrate wie etwa Dihydroxyaceton [3,4]. Diese Substanzen zeigen abhängig von den experimentellen Bedingungen auch interessante chemische Veränderungen.

[1] B. Helfgen, P. Hils, Ch. Holzknicht, M. Türk, K. Schaber; "Simulation of particle formation during the rapid expansion of supercritical solutions", *Aerosol Science*, 32, 295-319, (2001)

[2] M. Türk, P. Hils, B. Helfgen, K. Schaber, H.-J. Martin, M.A. Wahl; "Micronization of pharmaceutical substances by the Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS): a promising method to improve bioavailability of poorly soluble pharmaceutical agents", *Journal of Supercritical Fluids*, 22, 75-84, (2002)

[3] M. Jetzki and R. Signorell; "The competition between hydrogen bonding and chemical change in carbohydrate nanoparticles", *J. Chem. Phys.*, 117, 8063-8073, (2002)

[4] R. Signorell and D. Luckhaus; "Aerosol spectroscopy of dihydroxyacetone: gas phase and nanoparticles", *J. Phys. Chem. A*, 106, 4855-4867, (2002)

## Anwendung genetischer Algorithmen zur automatisierten Zuordnung rotationsaufgelöster Spektren des Fluorophors 7-Azaindol

*Michael Schmitt*<sup>1</sup>, *Christian Ratzer*<sup>1</sup>, *Leo Meerts*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf; Institut für Physikalische Chemie; D-40225 Düsseldorf

<sup>2</sup> Department of Molecular and Laser Physics; University of Nijmegen; NL-6500 GL Nijmegen

Die Zuordnung und Simulation rotationsaufgelöster UV-Spektren wird mit zunehmender Molekülgröße durch die starke Zunahme der Liniendichte immer schwieriger. Automatisierte Fitverfahren zur Simulation dieser Spektren und zur Extraktion der molekularen Parameter besitzen den Nachteil, dass das globale Minimum oft verfehlt wird. Einen Ausweg bieten die genetischen Algorithmen, die den Prozess der natürlichen Evolution imitieren, um zu besseren Lösungen eines Optimierungsproblems mit vielen Dimensionen zu gelangen. Hierzu werden die anzupassenden molekularen Parameter binär verschlüsselt ('Gene') und die resultierenden Vektoren aller Parameter ('Chromosomen') einer selektierenden Reproduktion ('Cross-over') beziehungsweise spontanen Mutationen unterzogen. Nach jeder Generation wird über eine Kostenfunktion die Fitness der Chromosomen beurteilt und nur die besten Lösungen einer weiteren Reproduktion zugeführt. Als Kostenfunktion wird eine normierte Kreuzkorrelation zwischen experimentellem Spektrum und der Simulation verwendet, die herkömmlichen Kostenfunktionen, wie zum Beispiel der Minimierung der Fehlerquadrate, deutlich überlegen ist. Die Methode eignet sich hervorragend um sehr komplexe Spektren einzelner Spezies, oder auch vollkommen überlappende Banden mehrerer verschiedener Spezies sicher zuzuordnen. Im Vortrag wird die Methode diskutiert und ihre Anwendung auf die Anpassung der molekularen Parameter an die Spektren verschieden isotopierter Azaindole gezeigt. Es konnte auf diese Weise die Struktur von 7-Azaindol im elektronischen Grund- und im ersten angeregten Singlettzustand ermittelt werden. 7-Azaindol findet als Fluorophor in der DNA-Untersuchung Verwendung, da es das nichtfluoreszierende Adenin durch seine ähnliche Struktur ersetzen kann. Die automatisierte Zuordnung von Spektren mit Hilfe genetischer Algorithmen eröffnet den Weg zur Interpretation der sehr komplexen Gasphasenspektren von Biomolekülen, bzw. ihrer konstituierenden Subeinheiten.



## Excited state tautomerism of the DNA base guanine

*Nikos Doltsinis*

Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universität Bochum,  
44780 Bochum

Up to six tautomeric forms of guanine (G) coexist in IR-UV molecular beam experiments, however only the N9H-keto tautomer is present in healthy DNA. We have investigated the photophysical properties of various G tautomers using a density functional restricted open-shell Kohn-Sham approach [1] in an attempt to both interpret recent experimental IR-UV measurements and possibly obtain clues as to the special role of the biologically relevant N9H-keto tautomer. Geometry optimization in the  $S_1$  ( $\pi\pi^*$ ) state reveals large out-of-plane distortions for the keto tautomers, whereas the enol forms are essentially planar [2]. Methylation of N9H-keto leading to 9Me-keto G is found to induce surprising and dramatic changes in the  $S_1$  potential landscape [3]. Photoexcited 7Me G, on the other hand, behaves very similarly to the unmethylated N7H. Excited state Car-Parrinello molecular dynamics simulations of 9Me-keto G show that in the first roughly 10 fs after vertical excitation a local minimum is populated which then decays on the time scale of 100 fs to a heavily distorted global minimum. Due to the vastly increased structural differences between ground and excited state structures compared to N9H-keto G, we predict very low intensity for this excitation and thus explain the absence of a 9Me-keto G signal in the experimental IR-UV spectra. Furthermore, nonadiabatic Car-Parrinello surface hopping trajectory calculations [4,5] demonstrate that the large structural changes in 9Me-keto G also result in significantly shorter internal conversion times compared to 7Me-keto G. Small absorption cross section and fast radiationless decay of 9Me-keto G may have been important aspects in the evolutionary selection process in order to reduce UV genetic damage.

- [1] I. Frank, J. Hutter, D. Marx, and M. Parrinello *J. Chem. Phys.*, **108**, (1998), 4060
- [2] H. Langer and N. L. Doltsinis, *J. Chem. Phys.*, **118**, (2003), 5400
- [3] H. Langer and N. L. Doltsinis, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, (2003), 4516
- [4] N. L. Doltsinis and D. Marx, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 166402 (2002)
- [5] N. L. Doltsinis and D. Marx, *J. Theor. Comp. Chem.* **1**, 319 (2002)

## **Photophysikalische Eigenschaften push-pull-substituierter Anthracenderivate als Ionensonden**

*Ulrich Rösch, Mark Goebel, Bernhard Witulski, Rüdiger  
Wortmann*

Technische Universität Kaiserslautern, Physikalische Chemie,  
Erwin Schrödinger Str., 67663 Kaiserslautern

Die seit einigen Jahren bekannte selektive Komplexierung von Alkali-Ionen<sup>[1]</sup> durch Kronenether hat zum Aufbau neuartiger, teils supramolekularer Architekturen<sup>[2]</sup> geführt, die in der Lage sind sowohl neutrale als auch kationische oder anionische Substrate, unter Ausbildung definierter Wirt-Gast-Verbindungen, zu erkennen. Ein entscheidender Anstoß kam hierbei von der Biochemie<sup>[3]</sup>, denn dort spielen Alkali- und Erdalkalimetallkationen eine fundamentale Rolle. Zur weitergehenden Klärung der Wirkungsweise und Selektionsmechanismen wurde erstmalig 9-(Aza-12-Krone-4)-10-cyano-Anthracen<sup>[4]</sup> als Vertreter für die Aza-Coronate herangezogen. Die spektroskopischen Messungen offenbarten jedoch ein zunächst unerwartetes Bild: Die für diese Verbindung vorhergesagte TICT-Fluoreszenz unterbleibt vollständig. Vielmehr werden zwei unabhängige Banden sowohl für den elektronischen Grund- als auch für den Anregungszustand beobachtet. Diese lassen sich eindeutig anhand der charakteristischen Bandenform identifizieren. Entgegen den ersten Erwartungen greift hier nicht der klassische TICT-Mechanismus, sondern es muss ein Konformerengleichgewicht zugrunde gelegt werden. Für eine systematische Reihe von weiteren aminosubstituierten 9-Cyanoanthracenderivaten konnte dieser Befund durch Messung der stationären Fluoreszenz, der Fluoreszenzlebensdauer (Frequenz-Domäne), von temperatur- und lösungsmittelabhängigen UV/Vis Spektren und mit Hilfe von elektrooptischen Absorptionmessungen (EO-AM) belegt werden. Weiterhin wurden für alle Derivate ab initio und DFT-Rechnungen im Hinblick auf Strukturen und Übergangszustände beider Konformere vorgenommen.

[1] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1053.

[2] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* 108 (1996) 1243.

[3] L. Tschugaeff, *Z. Anorg. Chem.* 46 (1905) 144.

[4] B. Witulski, C. Alayrac, *Angew. Chem.* 114 (2002) 3415.

## Nichtlinear-optische Chromophore mit dreizähliger Symmetrie

*Mark Goebel*<sup>1</sup>, *Marc Jacobs*<sup>1</sup>, *Boris Traber*<sup>2</sup>, *Alex Wagener*<sup>1</sup>, *Jens J. Wolff*<sup>2</sup>, *Rüdiger Wortmann*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Technische Universität Kaiserslautern, Physikalische Chemie, Erwin-Schrödinger Strasse 52, 67663 Kaiserslautern

<sup>2</sup> Organisch-Chemisches Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg

Organische Kristalle stellen eine wichtige Alternative zu anorganischen Kristallen für nichtlinear optische Anwendung zweiter Ordnung dar. Ein Hauptaspekt zur Erhöhung der Effizienz solcher Systeme ist die Optimierung des Übergangsdipolmoments und der Dipoldifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand der verwendeten Chromophore. Gleichzeitig muss eine hinreichende Transparenz im Bereich der frequenzverdoppelten Welle gewährleistet sein. In diesem Zusammenhang sind insbesondere Donor-Akzeptor-substituierte aromatische Systeme von Interesse. Eine systematische Reihe solcher Moleküle wurde zur Ermittlung der signifikanten Tensorelemente der Polarisierbarkeit zweiter Ordnung  $\beta$  mittels konzentrationsabhängiger Hyper-Rayleigh-Streuung (HRS) untersucht. Es wurde einer der grössten bisher gemessenen Werte für die Polarisierbarkeit zweiter Ordnung gemessen und so der Erfolg neuer Synthesekonzepte für NLO-Chromophore bestätigt.

[1] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, Adv.Mat. 9(1997) 138.

[2] R. Wortmann, C. Glania, P. Krämer, R. Matschiner, J. J. Wolff, S. Kraft, B. Treptow, E. Barbu, D. Längle, G. Görlitz, Chemistry A European Journal 3(1997) 1765.

[3] J. J. Wolff, F. Siegler, R. Matschiner, R. Wortmann, Ang.Chem. 112(2000) 1494.

## **Photorefraktive organische Gläser mit hoher Transparenz**

*A. Gebhard, , R. Wortmann*

Physikalische Chemie, Technische Universität Kaiserslautern,  
Erwin-Schrödinger-Strasse, 67663 Kaiserslautern

Die Leistungsfähigkeit amorpher organischer Materialien in photorefraktiven Anwendungen hängt stark von der Konzentration nicht-linear optisch aktiver Moleküle (Chromophore) sowie der Wellenlänge des verwendeten Lasers ab. Zwei Chromophore mit glasbildenden Eigenschaften wurden zur Herstellung photorefraktiver Gläser mit Glasübergangstemperaturen in der Nähe der Raumtemperatur verwendet [1]. Durch Optimierung der jeweiligen Anteile wurde ein transparentes Material hohen Chromophorgehalts mit einer Glasübergangstemperatur in der Nähe der Raumtemperatur erhalten. Die verwendeten Chromophore besitzen aufgrund ihrer in Richtung des Cyaninlimits optimierten elektronischen Eigenschaften eine hohe Anisotropie der Polarisierbarkeit erster Ordnung und ein hohes Grundzustandsdipolmoment [2]. Beide Chromophore absorbieren im Kurzwelligen mit einer schmalen Elektronenanregungsbande bei 377 nm, wodurch eine Untersuchung des dispersiven Verhaltens der photorefraktiven Eigenschaften ermöglicht wurde. Hierzu wurden die beiden holographischen Standardtechniken der Vierwellenmischung und der Zweistrahlkopplung [3] mit Diodenlasern der Wellenlängen 780 und 680 nm sowie einem Ar-Ionenlaser der Wellenlängen 514, 488 und 457 nm durchgeführt.

[1] P. M. Lundquist, R. Wortmann, C. Geletneky, R. J. Twieg, M. Jurich, V.Y. Lee, C. R. Moylan, D. M. Burland, *Science* 274 (1996) 1182.

[2] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, *ChemPhysChem* 3 (2002) 17-31.

[3] F. Würthner, S. Yao, J. Schilling, R. Wortmann, M. Redi-Abshiro, E. Mecher, F. Gallego-Gomez, K. Meerholz, *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (2001) 2810-2814.

## Dynamische Rumpflochlokalisierung in van der Waals-Clustern organischer Moleküle

R. Flesch<sup>1</sup>, I. Bradeanu<sup>1</sup>, A. Wirsing<sup>1</sup>, A. A. Pavlychev<sup>2</sup>,  
E. Rühl<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

<sup>2</sup> Institute of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg 198904, Russische Föderation

Cluster bilden eine Brücke zwischen isolierten Molekülen und der kondensierten Materie. Die Innerschalenspektroskopie ermöglicht eine elementselektive und ortsspezifische Untersuchung ihrer elektronischen Struktur. Hochauflösende Strahlrohre an Elektronenspeicherringen der dritten Generation erlauben es, die Schwingungsstruktur bei der Rumpfniveauanregung von Clustern zu studieren.

Homogene Benzol-  $((C_6H_6)_n)$  und Pyridin  $((C_5H_5N)_n)$ -Cluster wurden am Undulatorstrahlrohr UE-52-SGM des Speicherringes BESSY im Bereich der Rumpfniveauanregung  $((C_6H_6)_n: C\ 1s \rightarrow \pi^*$ ;  $(C_5H_5N)_n: N\ 1s \rightarrow \pi^*$ ) untersucht.

Die für die isolierten Moleküle beobachtete Schwingungsstruktur bleibt auch in Clustern erhalten. Für Benzol-Cluster wird eine *Rotverschiebung* des  $C\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Überganges um  $-50 \pm 2.5$  meV relativ zum isolierten Molekül gefunden, während für den  $N\ 1s \rightarrow \pi^*$ -Übergang in Pyridin-Clustern eine *Blauverschiebung* um  $+60 \pm 5$  meV gemessen wird.

Zur Erklärung der Verschiebungen der  $1s \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in Clustern wird die dynamische Stabilisierung durch Lokalisation des  $C\ 1s$ -Rumpfloches und die Polarisation in den Clustern diskutiert. Dieses Konzept ist in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten an Clustern zweiatomiger Moleküle.

## **Isotopenselektive Kohlendioxidbestimmung in Bodengasen mittels NIR-Diodenlaserspektroskopie**

*Gerald Hörner*<sup>1</sup>, *Zoltan Kantor*<sup>2</sup>, *Steffen Lau*<sup>1</sup>, *Hans-Gerd Löhmannsröben*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Chemie, Universität Potsdam, Karl-Liebknecht Str. 24-25

<sup>2</sup> Institut für Physik, Universität Veszprem, Egyetem u. 10, 8200 Veszprem, Ungarn

Die Isotopensignatur bodenbürtigen Kohlendioxids erlaubt wichtige Rückschlüsse auf die Umsatzraten und relativen Verweildauern der organischen Bodenbestandteile. Diese sind als chemisch gebundene Äquivalente des atmosphärischen Kohlendioxids entscheidende Kenngrößen für die Pufferwirkung der Böden. Exakte Messungen der Isotopenverhältnisse, die auch die Interpretation kleiner Effekte noch zulassen, stellen erhebliche Anforderungen an die Empfindlichkeit und Stabilität der Analysenmethode. Optische Messverfahren, die Isotopeneffekte schwingungsspektroskopisch abfragen, versprechen prinzipiell insoweit eine Alternative zur etablierten Massenspektrometrie, als auch fast massengleiche Spezies wie  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$  und  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  bequem unterschieden werden können.

Unser Beitrag widmet sich dem Aufbau und der Optimierung eines NIR-Diodenlaserspektrometers, mit dem zeitnahe Simultanbestimmungen mehrerer Bodengasbestandteile durchgeführt werden. Das Messprinzip basiert auf Oberwellendetektion mit abgeglichener Empfangselektronik. Als Messzelle findet eine Multirefleksionskammer mit einem effektiven Lichtweg von 100 m Verwendung. Die damit erreichten Nachweisempfindlichkeiten erlauben die quantitative Bestimmung der Gesamtkohlendioxidmenge innerhalb des für Bodengase relevanten Konzentrationsbereichs (10 bis 30.000 ppm) bei einer Messzeit von 15 Sekunden. Isotopenselektive Messungen ( $^{13}\text{C}:^{12}\text{C}$ ) erreichen eine Auflösung von 0.1 % in  $\delta^{13}\text{C}$ -Einheiten ab Konzentrationen von 3.000 ppm. Neben der Beobachtung der mikrobiologischen Aktivität realer Bodenkörper wird die Leistungsfähigkeit des Spektrometers anhand von Diffusionsversuchen an Bodensäulen über Isotopenaustauschreaktionen demonstriert.

## **Hochempfindlicher In-situ-Nachweis von CO mit 2300nm-DFB-Diodenlasern**

*Volker Ebert, , Holger Teichert*

Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg

Die Verbrennung fossiler Brennstoffe wird auch mittelfristig einen entscheidenden Beitrag zur Energieerzeugung liefern. Im Sinne eines wirtschaftlichen und ökologischen Betriebes der Anlagen muß sich daher zum Ziel gesetzt werden, den Kohlendioxidausstoß und die Schadstoffemissionen zu minimieren und die Standzeiten der Anlagen zu erhöhen. Ein Schlüsselparameter bei der Optimierung der Verbrennungsprozesse ist dabei die Kohlenmonoxidkonzentration im Brennraum. Mit herkömmlichen Verfahren sind keine hochempfindlichen probennahmefreien Messungen innerhalb des eigentlichen Verbrennungsprozesses möglich. Erstmals konnte auf Basis neuartiger, erst seit kurzen verfügbarer Distributed-Feedback (DFB) Diodenlaser bei 2300 nm ein Absorptionsspektrometer zur hochempfindlichen In-situ-Messung von CO in technischen Brennräumen demonstriert und auch an industriellen Feuerungsanlagen erfolgreich getestet werden. Durch die Entwicklung robuster Korrekturverfahren auf Basis eines schnellen Digitalen Signalprozessors (DSP) gelang es, die bei einer In-situ-Messung unvermeidbaren Störungen durch Transmissions- und Emissionschwankungen effizient zu kompensieren. Damit konnte bei einer Zeitauflösung von 3.8 s, Brennraumtemperaturen im Bereich von 800-1000 ° C und 2.5m Absorptionslänge erstmals eine In-situ-Nachweisgrenze von 13ppm CO erreicht werden. Im Vergleich zum vorherigen CO-Spektrometer (bei 1560nm) gelang es damit die spezifische Nachweisgrenze um einen Faktor 150 auf 33ppm x m zu steigern.

## **Collision Energy dependent properties of the H + H<sub>2</sub> system**

*Florian Ausfelder*<sup>1</sup>, *Andrew Pomerantz*<sup>1</sup>, *Richard Zare*<sup>1</sup>,  
*Stuart Althorpe*<sup>2</sup>, *Luis Banares*<sup>3</sup>, *Javier Aoiz*<sup>3</sup>, *Jesus  
Castillo*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> S. G. Mudd Bldg., Department of Chemistry, Stanford  
University, Stanford CA 94305 USA

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Exeter, Exeter EX4  
4QD, UK

<sup>3</sup> Departamento de Química Física, Facultad de Química,  
Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

The collision energy dependence in the range of 1.3-1.9 eV of both inelastic and reactive scattering in the H + H<sub>2</sub> system was studied experimentally and the results compared with the most recent time-dependent and time-independent quantum mechanical theories. The HD(v'=2,3,j') rotational product state distributions agree very well with the theoretical results for low collision energies. For increased energy the HD(v'=2) product continues to agree well with the theoretical predictions, while the HD(v'=3) product starts to deviate in a systematic manner, mainly the experimental distribution becoming more statistical with increasing collision energy than the theoretical one. The inelastic collisions show also an interesting behaviour and agree very well with the time-independent calculations.



## New Chromophores with Large Two-Photon Absorption: Substituted (4-Ethynyl-phenyl)-diphenyl-amines

Bernd Strehmel<sup>1,3</sup>, Stephan Amthor<sup>2</sup>, Jürgen Schelter<sup>2</sup>,  
Christoph Lambert<sup>2</sup>

<sup>1</sup> University of Potsdam, Institute of Chemistry,  
Karl-Liebknecht Str. 24-25, 14476 Golm

<sup>2</sup> University of Würzburg, Institute of Organic Chemistry, Am  
Hubland, 97074 Würzburg

<sup>3</sup> Kodak Polychrome Graphics, Research and Development,  
An der Bahn 80, 37520 Osterode

Two-photon (TP) absorption of 4,4'-[(2,5-dimethyl-1,4-phenylene)di-2,1-ethynediyl]bis[*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)]benzenamine (**1**), 4,4'-(9,10-anthracenediyldi-2,1-ethynediyl)-bis[*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)]benzenamine (**2**), 4,4'-(9,10-anthracenediyldi-2,1-ethynediyl)bis[*N,N*-bis(4-chlorophenyl)]benzenamine (**3**), and 4,4'-[(2,2]paracyclophanediyl)di-2,1-ethynediyl]bis[*N,N*-bis(4-methoxyphenyl)]benzenamine (**4**) was studied using fs-excitation between 710-960 nm. Large TP absorption cross section ( $\delta$ ) was found for **1-4** ( $\delta$  ( $10^{-50}$  cm<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>): **1** = 980, **2** = 400, **3** = 550, **4** = 280). Interestingly, the central benzene ring in **1** is a more appropriate structural pattern as the anthracene moiety in **2** in order to increase  $\delta$ . Comparison with **1** and the ethynyl substituted analogue **5** (1,4-bis(phenyl-p-tolyl-(4-vinylphenyl)-amine)-benzene) shows that introduction of ethynyl groups results in slight increase of  $\delta$  ( $\delta$  for **5**:  $850 \cdot 10^{-50}$  cm<sup>4</sup> s<sup>-1</sup>). Excitation energy for TP excited state is higher in comparison with excitation energy for OP excited state particular for **1-3** ( $\lambda_{max}^{TP}$  (nm): **1** = 714, **2** = 842, **3** = 809;  $\lambda_{max}^{OP}$  (nm): **1** = 389, **2** = 491, **3** = 474). Electronic coupling between the TP and OP excited state results finally in the release of one photon as documented by the strong emission of **1-3**. This has a deep impact for prospective applications in photoscience since the photoactive S<sub>1</sub> can be populated either indirectly by TP or directly by OP excitation. Surprisingly the cyclophane compound **4** possess nearly the same excitation energy for both OP and TP excitation. The large TP absorptivity of **4** is particularly a result of the linkage of two unsaturated moieties through the cyclophane structure. Overall, **1-4** are considered as promising TP chromophores due to their redox potentials and large  $\delta$ -values.

## **Schwingungsspektroskopische Charakterisierung von pharmazeutischen Wirkstoffen und deren Wechselwirkungen mit biologischen Zielstrukturen**

*Torsten Frosch*<sup>1</sup>, *Ute Neugebauer*<sup>1</sup>, *Jürgen Popp\**<sup>1</sup>,  
*Michael Schmitt*<sup>1,2</sup>, *Ute Uhlemann*<sup>1</sup>, *Wolfgang Kiefer*<sup>2</sup>,  
*Adriana Szeghalmi*<sup>2</sup>, *Ulrike Holzgrabe*<sup>3</sup>, *Tanja  
Schirmeister*<sup>3</sup>, *Gerhard Bringmann*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Jena,  
Helmholtzweg 4, 07743 Jena

<sup>2</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am  
Hubland, 97074 Würzburg

<sup>3</sup> Institut für Pharmazie, Universität Würzburg, Am Hubland,  
97074 Würzburg

<sup>4</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Würzburg, Am  
Hubland, 97074 Würzburg

Trotz der großen Bedeutung von Infektionskrankheiten (so sind beispielsweise weltweit mehr als 300 Millionen Menschen an Malaria infiziert), ist der Reaktionsmechanismus von Wirkstoffen auf molekularem Niveau in infizierten Zellen weiterhin nicht verstanden. Mittels Raman- und IR-spektroskopischer Untersuchungen sollen die Wechselwirkungen von pharmazeutischen Wirkstoffen mit den biologischen Zielstrukturen aufgeklärt werden. Im ersten Schritt muss hierfür *in vitro* eine genaue schwingungsspektroskopische Charakterisierung der reinen Wirkstoffe vorgenommen werden. Mit Hilfe von DFT-Rechnungen können diese, mittels Raman- und IR-Spektroskopie beobachteten, Schwingungsmoden den berechneten Wirkstoffstrukturen zugeordnet und so ein exakteres molekulares Verständnis entwickelt werden. In den sich anschließenden Schritten muß zum einen der Wirkstoff in der biologischen Umgebung (z.B. in der Bakterienzelle) *in vivo* lokalisiert und strukturelle Veränderungen, hervorgerufen durch die molekularen Wechselwirkungen mit den biologischen Zielstrukturen, charakterisiert werden.

Fragestellungen der bisherigen Betrachtungen betreffen u.a. inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. von Aziridinylpeptid, das als Cysteinproteaseinhibitor wirken kann), Untersuchungen von Gyrasehemmstoffen und Antimalariawirkstoffen in verschiedenen Modellumgebungen und mit verschiedenen Methoden (IR-, Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie) und Wechselwirkungen von Antimalariawirkstoffen mit Hämatin.

## **REMPI-Spektroskopie von $\text{NH}_2\text{D}$ und $\text{NHD}_2$**

Moana Nolde<sup>1</sup>, Colin M. Western<sup>2</sup>, Karl-Michael Weitzel<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Phillips-Universität Marburg, Institut für Physikalische Chemie, Hans-Meerwein-Str., 35032 Marburg

<sup>2</sup> School of Chemistry, Cantock's Close, Bristol BS8 1TS, UK

Die REMPI-Spektroskopie ist eine hochselektive Nachweismethode, die die Unterscheidung von Isotopomeren gestattet. In diesem Beitrag werden die Spektren der Ammoniak-Isotopomere  $\text{NH}_2\text{D}$  und  $\text{NHD}_2$  vorgestellt.

Diese Moleküle werden durch H-/D-Austausch aus den isoto-penreinen Molekülen  $\text{NH}_3$  und  $\text{ND}_3$  dargestellt. Die REMPI-Spektren des  $\text{NH}_2\text{D}$  und  $\text{NHD}_2$  wurden ausführlich im Bereich der  $\tilde{C}'$ -Rydbergserie untersucht. Die Spektren wurden mit dem asymmetrischen Kreisellmodell analysiert. Daraus können erstmals die spektroskopischen Parameter des  $\tilde{C}'$ -Zustandes von  $\text{NH}_2\text{D}$  und  $\text{NHD}_2$  bestimmt werden.

## **LASKIN: A tool for the simulation of fluorescence spectra affected by energy transfer**

*Andreas Bülter, Ulrich Lenhard, Michael Letzgus, Ulrich Rahmann, Katharina Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke*

Physikalische Chemie I, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Collisionally-induced processes (quenching, RET and VET) significantly alter fluorescence spectra of small radicals. Since the strength of these processes depends on the quantum state, the chemical environment and the temperature, they seriously affect LIF methods for minor species concentration measurements and may introduce errors up to 30%. Time- and wavelength-resolved spectroscopy is an ideal tool to investigate these processes, since the two-dimensional images contain information about the simultaneous population development in many adjacent states. Analysis of the temporal decay curves allows determination of state-specific rate constants [1].

In this contribution, we present a rate equation model (LASKIN) that can be used to predict the shape and temporal evolution of spectra affected by energy transfer in OH, CH and NO [2]. Besides its use for a better understanding of the physical processes governing VET and RET (single- vs. multi-quantum transfer, scaling laws, etc.), LASKIN can be used to design experiments and to estimate the influence of energy transfer on minor species concentration measurements using conventional laser systems. Numerical calculations are compared with experimental results using a picosecond time-resolved laser system [3,4].

- [1] A. Brockhinke, M.A. Linne. In: Applied Combustion Diagnostics, Taylor and Francis, New York, 128–154 (2002)
- [2] U. Rahmann, A. Bülter, U. Lenhard, R. Düsing, D. Markus, A. Brockhinke and K. Kohse-Höinghaus, Internal Report, Physikalische Chemie I Universität Bielefeld, <http://pc1.uni-bielefeld.de/laskin>
- [3] A. Brockhinke, W. Kreutner, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, T.B. Settersten, M.A. Linne, Appl. Phys. B **69**, 477–485 (1999)
- [4] A. Bülter, U. Rahmann, K. Kohse-Höinghaus, A. Brockhinke, Study of energy transfer processes in CH as prerequisite for quantitative minor species concentration measurements, Manuscript submitted to Applied Physics B (2003)

## Study of Ignition in Hydrogen/Air Mixtures by Hot Exhaust Jets Using High-Speed Laser/Schlieren Imaging and Detailed Numerical Simulations

*R. Sadanandan*<sup>1</sup>, *D. Markus*<sup>1</sup>, *M. Spilling*<sup>1</sup>, *R. Schiessl*<sup>2</sup>,  
*U. Maas*<sup>2</sup>, *J. Olofsson*<sup>3</sup>, *H. Seyfried*<sup>3</sup>, *M. Richter*<sup>3</sup>, *M. Aldén*<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100,  
38116 Braunschweig

<sup>2</sup> Universität Karlsruhe, Institut für Technische  
Thermodynamik, 76128 Karlsruhe

<sup>3</sup> Lund Institute of Technology, Division of Combustion  
Physics, S-22100 Lund, Sweden

The ignition of fuel/air mixtures by impinging hot gas jets is of large practical and theoretical interest in several fields, ranging from explosion protection to application in pulsed-jet ignition engines. It is desirable to develop numerical tools that can predict technical processes that are based on this type of ignition.

In our work, we have studied ignition phenomena in nearly stoichiometric hydrogen/air mixtures induced by hot exhaust jets, using a combined experimental approach (planar laser induced fluorescence (PLIF) and Schlieren techniques) and detailed numerical simulations. The hot exhaust gas produced in an ignition chamber expands through a nozzle into another chamber. The temporal development of the hot jet penetration into the unburned mixture and OH-radical formation were observed by a combined PLIF and high-speed Schlieren technique. A high-speed multiple-pulse laser and detection system was used to obtain time-resolved OH-PLIF images. The influence of jet velocities and temperature on gas expansion and ignition distance were studied. The PLIF images of the OH radical located points where ignition had occurred in time and space, while the Schlieren image sequence helped in studying the temporal evolution of the jet structure. A comparison of the PLIF and Schlieren images shows that the ignition happens at the tip of the jet, indicating the strong influence of mixing processes for ignition phenomena. This behaviour is also observed in one-dimensional numerical simulations of the jet. From the simulations, theoretical re-ignition limits for jet-ignition in the stoichiometric H<sub>2</sub>/air system are determined in dependence of hot-jet temperature and velocity; a comparison of these theoretical limits to the experimental observations provides insight into the role of nozzle diameter and ignition distance on the re-ignition process.

## **Cavity Ring-down Spektroskopie zur quantitativen Bestimmung des ASE-Anteils von schmalbandigen Lasern**

*Alexander Schocker, Michael Kamphus, Katharina  
Kohse-Höinghaus, Andreas Brockhinke*

Physikalische Chemie I, Universität Bielefeld,  
Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld

Die spektrale Reinheit ist neben der Bandbreite ein entscheidender Parameter, der die Anwendbarkeit von Lasern für verschiedenste diagnostische Anwendungen in der physikalischen Chemie begrenzt. Ursache für einen breitbandigen Untergrund ist dabei in erster Linie die Verstärkung der spontanen Emission (ASE = Amplified Spontaneous Emission).

In diesem Beitrag stellen wir eine neuartige Methode zur quantitativen Bestimmung des ASE-Anteils im Laserlicht von schmalbandigen Lasern mittels Cavity Ring-Down Spektroskopie (CRDS) vor.

Ein Vorteil der ASE-Bestimmung mit CRDS ist, dass die erforderliche biexponentielle Anpassung der Ring-down Kurven auch im Einzelschuss-Betrieb erfolgen kann und lediglich geringe Laserenergie benötigt wird. Damit sind sogar Echtzeit-Messungen während einer Laserjustage möglich, so dass eine Reduzierung der ASE bereits bei der Oszillator/Vorverstärker-Optimierung durchgeführt werden kann.

Auswirkungen eines breitbandigen Untergrundes durch ASE auf Konzentrations- und Temperaturmessungen werden am Beispiel der Detektion des OH-Radikals in atmosphärischen Flammen diskutiert.

[1] K. Kohse-Höinghaus, M. Kamphus, G. González Alatorre, B. Atakan, A. Schocker, A. Brockhinke, C. R. Acad. Sci. - Series IV - Physics 2, 973-982 (2001).

[2] A. Schocker, A. Brockhinke, K. Bultitude, P. Ewart, Appl. Phys. B, 77 (1), 101-108 (2003).

[3] A. Schocker, M. Kamphus, A. Brockhinke, Manuscript prepared for submission to Applied Physics B (2003).

## IR-Spektroskopische Untersuchungen zur Isomerie in Alkoholdimeren

*Corinna Emmeluth, , Martin A. Suhm*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen,  
Tammannstr. 6, 37077 Göttingen

Wenn zwei unterschiedliche Alkoholmoleküle über eine Wasserstoffbrücke miteinander verknüpft werden, stellt sich sofort die Frage, welcher der Alkohole die Donorrolle einnimmt. In einer Überschallstrahlexpansion können dabei sowohl thermodynamische als auch kinetische Aspekte eine Rolle spielen. In beiden Fällen müssen repulsive und attraktive Wechselwirkungen betrachtet werden. Eine Reihe von Alkoholpaaren wurde mit Hilfe der Ragout-Jet FTIR-Technik [1] untersucht. Bei Ethanol führen gauche- und trans-Konformere zu einer Reihe von unterschiedlichen Dimeren [1,2]. Hier kann durch Relaxationsstudien in Ar und N<sub>2</sub> erstmals die OH-Streckschwingung des stabilsten Dimers zugeordnet werden. Methanol, t-Butylalkohol, fluorierte Alkohole, Silanole, Phenol [3] und Kresole werden in verschiedenen Paarungen ebenfalls hinsichtlich Ihrer Donor/Akzeptorpräferenz charakterisiert. Dabei zeigt sich, dass im Überschallstrahl häufig nicht bevorzugt das thermodynamisch günstigere Isomer gebildet wird. Quantenchemische Rechnungen unterstützen diesen Befund.

[1] Th. Häber, U. Schmitt, M.A. Suhm, Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 5573

[2] M. Ehbrecht, F. Huisken, J. Phys. Chem. A, 101 (1997) 7768

[3] D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, Ch. Janzen, K. Kleiner-manns, J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 5918

## **Aussagen aus der Hochtemperatur-Mößbauerspektroskopie**

*K. Nagorny, T. Pickardt , R. Rüffler*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

Metallisches Eisen mit einem relativ hohen Schmelzpunkt von  $1539^{\circ}\text{C}$  und auch Eisenlegierungen sind sehr gut für mößbauer-spektroskopische Untersuchungen bei hohen Temperaturen geeignet. Über die messtechnischen Probleme beim Aufbau und Betrieb eines Wolframstrahlungs-ofens zum Einsatz in der  $^{57}\text{Fe}$ -Mößbauerspektroskopie ist bereits in einem früheren Poster berichtet worden (Bunsentagung 2000). Die Spektrenparameter wie Isomerieverschiebung, magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung und Halbwertsbreite sind stark temperaturabhängig. Es ist nun möglich, aus dieser Temperaturabhängigkeit Phasenumwandlungspunkte, Debye-Temperaturen etc. zu bestimmen. Theoretische Anpassungen an die Hyperfeinfeld-Temperaturkurven erlauben die Bestimmung des Curie-Punktes und des universellen kritischen Exponenten gemäß der Theorie von Heisenberg.



## Photoinduzierter Elektronentransfer in Carbonsäureamiden: Stereochemische Kontrolle durch Wasserstoffbrückenbindungen

*Bernd Strehmel*<sup>1,3</sup>, *Carsten Dosche*<sup>1</sup>, *Hans-Gerd Löhmannsröben*<sup>1</sup>, *Frieder Gnad*<sup>2</sup>, *Karl Röckl*<sup>2</sup>, *Oliver Reiser*<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Chemie, Universität Potsdam, Karl Liebknecht Str. 24-25, 14476 Potsdam-Golm

<sup>2</sup> Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 1, 93053 Regensburg

<sup>3</sup> Kodak Polychrome Graphics, Research and Development, An der Bahn 80, 37520 Osterode

Photoinduzierte Elementarprozesse in Carbonsäureamiden sind aufgrund des Vorkommens solcher Strukturen in Peptiden von grundlegendem Interesse. Amide von *trans*- und *cis*- $\beta$ -Aminocyclopropancarbonsäuren wurden bezüglich des photoinduzierten intramolekularen Elektronentransfers (**PIET**) mit zeitaufgelöster Fluoreszenz untersucht. Diese Modellsubstanzen enthalten den Anthracenchromophor als Elektronendonator, ein in *p*-Stellung substituiertes Benzoessäureamid als Akzeptor und eine Cyclopropancarbonsäureeinheit als Abstandshalter. Die Elektronenübertragungseigenschaften werden durch Variation der Akzeptorstärke des *p*-Substituenten der Benzoessäureamideinheit (CN, NO<sub>2</sub>) verändert. Intensive Fluoreszenz wurde bei Modellderivaten beobachtet, welche nur die Anthraceneinheit und die Cyclopropanstruktur enthalten. Bei den *trans*- und *cis*-Nitroderivaten und dem *trans*-Cyanoderivat findet ausgeprägte Fluoreszenzlöschung statt. Die Fluoreszenzabklingzeiten wurden um mehr als eine Größenordnung reduziert, was die Effizienz des Ladungstransfers unterstreicht. Dagegen findet keine signifikante Fluoreszenzlöschung und somit kein **PIET** beim *cis*-Cyanoderivat statt, obwohl diese Verbindung eine ähnliche Energetik für **PIET** wie die *trans*-Cyanoverbindung besitzt. Diese Beobachtung wird auf die Ausbildung wasserstoffbrückenbildender Konformere zurückgeführt, welche durch die unterschiedlichen Geometrien der *trans*- bzw. *cis* Isomere im angeregten Zustand zustande kommen. Diese Aussage wird unterstützt durch Modellderivate, in welchen die Wasserstoffbrückenbindung blockiert wurde. Die vorliegenden Ergebnisse sind ein überzeugendes Beispiel für die effiziente stereochemische Kontrolle von **PIET** durch Wasserstoffbrückenbindungen.

**Rovibrational Overtone Spectroscopy of  
CHCl<sub>2</sub>F**

*Andreas Steinlin, Sieghard Albert, Martin Quack*

Physical Chemistry, ETH Zuerich, CH-8093 Zuerich,  
Switzerland

An understanding of intramolecular vibrational and rotational energy redistribution<sup>1</sup> in small molecules in the gas phase can be obtained with high resolution rovibrational spectroscopy. In particular, the identification of anharmonic and Coriolis resonances yields extensive information about the coupling of different modes.

We have recorded and analysed the overtone spectra of several fluorochlorohydrocarbons (CHClF<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>F<sup>2</sup> and CDBrClF<sup>3</sup>) up to 3500 cm<sup>-1</sup>. The effective instrumental resolution of the spectra obtained with the Zürich Bruker 2001 prototype spectrometer is better than the Doppler limit, about 0.0017 cm<sup>-1</sup> even at 3000 cm<sup>-1</sup>.

In this paper we present an analysis of the CF stretching mode of the first ( $\tilde{\nu}_c = 2140.085400$  cm<sup>-1</sup>,  $A = 0.23144671$  cm<sup>-1</sup>,  $B = 0.11035005$  cm<sup>-1</sup>,  $C = 0.07823100$  cm<sup>-1</sup>) and second overtone ( $\tilde{\nu}_c = 3182.36298$  cm<sup>-1</sup>,  $A = 0.23067401$  cm<sup>-1</sup>,  $B = 0.11036004$  cm<sup>-1</sup>,  $C = 0.078146819$  cm<sup>-1</sup>) of CHCl<sub>2</sub>F. A rich array of complex resonance systems involving global and local perturbations has been identified. In addition, we present results for the reanalysed fundamental CF stretching band at 1079.42 cm<sup>-1</sup> first investigated in ref.[4].

---

<sup>1</sup>M. Quack *Ann.Rev.Phys.Chem.*, **41**, 839-874 (1990), M. Quack *Chimia*, **57** 147 (2003)

<sup>2</sup>S. Albert and M. Quack, to be published

<sup>3</sup>S. Albert, K.K. Albert, and M. Quack, *FTS OSA Technical Digest* 177 (2003)

<sup>4</sup>M. Snels and M. Quack, *J. Chem. Phys.*, **95**, 6355-6361 (1991)

## Cluster Spectroscopy and Photochemistry in Superfluid Helium Droplets

*Alkwin Slenczka, , Rudolf Lehnig*

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie,  
Universität Regensburg, 93040 Regensburg

Emission spectroscopy of molecules embedded into superfluid helium droplets opened a variety of interesting possibilities. The advantages of emission spectra of organic molecules in superfluid helium droplets demonstrated recently for some phthalocyanine compounds [1,2] as well as tetracene and pentacene [3] will be applied to the analysis of the sharp lines of the excitation spectrum of van der Waals clusters of phthalocyanine and Ar atoms. Thereby, the emission spectra upon excitation at the various transitions of isomeric clusters allow for distinguishing isomeric compounds from transitions coupled to excitation of the van der Waals bond. This is of advantage for the investigation of solvent effects on intramolecular processes. As an example the tautomerization of 3-hydroxyflavone and its dependence on water molecules investigated in superfluid helium droplets will be discussed.

[1] R. Lehnig, A. Slenczka, J. Chem. Phys., 2003, **118**, 8356.

[2] R. Lehnig, A. Slenczka, J. Chem. Phys., 2003, in print. [3]

R. Lehnig, A. Slenczka, J. Chem. Phys., 2003, submitted.

**Struktur und Dipolmoment von Corannulen,  
 $C_{20}H_{10}$** 

*J.-U. Grabow*<sup>1</sup>, *R. L. Kuczkowski*<sup>2</sup>, *F. J. Lovas*<sup>3</sup>, *R. J. McMahon*<sup>4</sup>, *M. Schnell*<sup>1</sup>, *L. T. Scott*<sup>5</sup>, *J. Stanton*<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Universität Hannover, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, 30167 Hannover

<sup>2</sup> National Science Foundation, Arlington, VA 22230, USA

<sup>3</sup> National Institute of Standards and Technology, Optical Technology Division, Gaithersburg, MD 20899, USA

<sup>4</sup> University of Wisconsin, Department of Chemistry, Madison, WI 52706, USA

<sup>5</sup> Boston Colledge, Chestnut Hill, MA 20467, USA

<sup>6</sup> The University of Texas, Department of Chemistry and Biochemistry, Austin, TX 78712, USA

Die Einführung eines Fünfecks in ein Mosaik von Sechsecken verursacht ein Aufwerfen der Oberfläche. Eine geschlossene Oberfläche, wie im Buckminsterfulleren, erhält man schließlich durch eine Anordnung von 12 Fünfecken. Corannulen,  $C_{20}H_{10}$ , ist mit einem Fünf- und fünf Sechsringen der einfachste Vertreter von solchen gewellten Fullerenfragmenten. Neben dem generellen Interesse an solchen polyzyklischen Ringsystemen, die als sogenannte Bucky-bowls ein Übergangsglied zu den Buckytubes darstellen, wird auch ihre Präsenz im interstellaren Medium diskutiert.

Da das Corannulen keine ebene Struktur mehr besitzt, wird ein permanentes Dipolmoment entlang der Symmetrieachse möglich. Somit ist es dem rotationsspektroskopischen Nachweis zugänglich. Die Aufnahme des Spektrums ist jedoch schwierig, da das als Festkörper vorliegende Corannulen zunächst intakt in die Gasphase überführt werden muss. Zudem besitzt die Spezies ein beträchtliches Trägheitsmoment, d.h. Übergänge mit niedrigen J-Quantenzahlen, deren Messung zur Bestimmung des Dipolmomentes über den Rotationsstarkeffekt notwendig sind, liegen bei schwerer zugänglichen, niedrigen Frequenzen.

Die Messung des rotatorischen Spektrums gelang mit einem *Coaxially Oriented Beam-Resonator-Arrangement* (COBRA) Mikrowellenspektrometer in Verbindung mit einer Hochtemperaturmolekularstrahldüse. Insbesondere zeichnet sich dieses Spektrometer durch die neuartige *Coaxially Aligned Electrodes for Stark effect Applied in Resonators* (CAESAR) Anordnung aus, welche die sehr genaue Bestimmung des Dipolmomentes erst ermöglicht.

## Laser-based on-line optical detection of organic particles formed by RESS of carbon dioxide

*T. Lenzer*<sup>1,2</sup>, *K. Oum*<sup>1</sup>, *J.J. Harrison*<sup>1</sup>, *C. Lee*<sup>1</sup>, *D.A. Wild*<sup>2</sup>, *K. Luther*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie, Universität Göttingen,  
Tammannstr. 6, D-37077 Göttingen

<sup>2</sup> Max-Planck-Institut für biophysikalische Chemie, Abteilung  
010, Am Fassberg 11, D-37077 Göttingen

The rapid expansion of supercritical solutions (RESS) is a well-established technique for the micronization of organic substances in the gas phase. Although the technique has already been applied in a few industrial processes up to pilot plant scales and progress in understanding the expansion processes has been achieved, the complete a priori control of parameters like the particle size is still missing. Furthermore, the morphology of the particles and their size often have to be determined by time-consuming product analysis using electron microscopy techniques like SEM or TEM. The drawback of such methods is the possible coagulation, evaporation and chemical modification of the particles before the actual off-line characterization. In this contribution we explore different laser-based detection techniques, like laser-based shadowgraphy (LABS) and three-wavelength extinction measurements (3-WEM) which can monitor particles directly in the expansion. This yields information on the size distribution and shape of the particles. Among others, solid particles of cholesterol, trans-stilbene, naphthalene and benzoic acid have been studied as well as n-undecane droplets[1]. Future directions including molecular beam type RESS expansions for bringing fragile biomolecules into the gas phase will be discussed.

[1] K. Oum, J.J. Harrison, C. Lee, D.A. Wild, K. Luther and T. Lenzer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 5467 (2003)

## **Neues lasergestütztes Verfahren zur In-situ-Bestimmung der Verweilzeitverteilung von Produktgasen in Hochtemperaturprozessen**

*Volker Ebert<sup>1</sup>, Eric Schlosser<sup>1</sup>, Bernhard Oser<sup>2</sup>, Helmut Seifert<sup>2</sup>, Jürgen Wolfrum<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut, Im Neuenheimer Feld 253, 69120 Heidelberg

<sup>2</sup> Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Institut für Technische Chemie, Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Die Verweilzeit der Edukt- und Produktgase im Reaktor ist für viele chemische Prozesse, aber insbesondere auch für Verbrennungsanlagen, z.B. im Hinblick auf einen vollständigen Umsatz von zentraler Bedeutung. Experimentell wird die Verweilzeitverteilung vor allem über Tracerverfahren bestimmt, die auf der zeitlich wohl definierten Zugabe eines als Markierung dienenden Stoffes (Tracer) und dessen anschließender hoch zeitaufgelöster Erfassung beruhen. Für Hochtemperaturprozesse, wie z.B. industrielle Feuerungsanlagen, kommen als Tracer bisher nur radioaktive Stoffe in Frage. Wegen des damit verbundenen finanziellen und sicherheitstechnischen Aufwandes, ist eine regelmässige Überprüfung der Verweilzeitverteilung nicht praktikabel, so dass sich Änderungen, z.B. durch Verengung des Reaktorquerschnittes infolge von Ablagerungen, nicht unmittelbar diagnostizieren lassen. Daher wurde auf Basis der diodenlasergestützten In-situ-Absorptionsspektroskopie ein neues Verfahren entwickelt, das billige Alkaliverbindungen (z.B. KCl) als Tracer verwendet, die über Alkaliatome aus der thermischen Dissoziation der Verbindungen nachgewiesen werden. Der In-situ-Atomnachweis erfolgt mit kostengünstigen Raumtemperatur-Diodenlasern im Bereich zwischen 670nm und 850nm (D-Linien). Bei der erfolgreichen Erprobung des Verfahrens an einer technischen 3MWth-Drehrohrfeuerungsanlage reichten, dank der extremen Nachweisgrenze von 0.08 ppt Kalium im Abgas bei 1s Messzeit, bereits 100mg des Tracers zur Bestimmung der Verweilzeitverteilung der Anlage. Damit erscheint erstmals die permanente online Erfassung der Gasverweilzeit machbar. Wie am Beispiel eines binären K/Rb-Tracers gezeigt wurde, lässt sich durch die Injektion multinärer Alkalitracer und simultane Detektion an verschiedenen Orten sogar die simultane Charakterisierung der Verweilzeitverteilung mehrerer Anlagenabschnitte erreichen.

## **A new mean-field approach to extended Su-Schrieffer-Heeger models**

*Matthias Rateitzak, , Thorsten Koslowski*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Freiburg,  
Albertstrasse 23a, D-79104 Freiburg im Breisgau

In this work, we present a new approach to the numerical solution of the Su-Schrieffer-Heeger model [1]. It is based on a polaron transformation that decouples nuclear and electronic degrees of freedom and a mean-field approach to the resulting electronic Hamiltonian. The emerging self consistent field procedure allows the simultaneous computation of the microscopic and electronic structure of Su-Schrieffer-Heeger models that are extended by explicitly taking electron-electron interactions into account. As examples, we apply the scheme to models of carbon nanotubes and systems of interacting polymer chains.

[1] M. Rateitzak, Th. Koslowski, Chem. Phys. Lett. 377, 455 (2003)

**Mixed-Valence vs. Trapped-Valence Transition  
Metal Complexes. A DFT Case Study.**

*Michael Bühl, , Walter Thiel*

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim/Ruhr

The way how transition metal centers in dinuclear complexes interact with each other is of fundamental interest. An unusual case of mixed-valence/trapped-valence dichotomy has been reported for  $[(\text{fulvalenyl})\text{Mn}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-dppm})^+$  ( $\mathbf{1}^+$ ) (dppm = bis(diphenylphosphino)methane) [1]: While delocalization of the unpaired electron over both Mn centers is suggested by ESR results, IR spectroscopy affords evidence for localization of this electron at one of the two centers on a shorter time scale [1].

Modern density functional theory (DFT) has matured to a point where spectroscopic properties, including vibrational frequencies, can be reliably computed. We have applied gradient-corrected DFT methods to calculate structures and IR bands of  $\mathbf{1}$ ,  $\mathbf{1}^+$ , and  $\mathbf{1}^{2+}$ . For neutral  $\mathbf{1}$  and dicationic  $\mathbf{1}^{2+}$ , the DFT-derived observables are in good accord with experiment. The electronic structure of the title compound  $\mathbf{1}^+$  predicted by DFT is clearly that of a mixed-valence compound with the spin density symmetrically delocalized over both metal centers. Unfortunately, the finer details of the IR spectrum, that have led to the suggestion of valence trapping, are not reproduced. Thus, it is not clear at this point whether the DFT method employed offers a wrong description of the system or whether the experimental results are in need of reinterpretation.

[1] C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477.



## Theoretical investigations on the electronic structure of the $Ga_{84}$ -cluster

*Johannes Frenzel, Sibylle Gemming, Gotthard Seifert*

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
TU-Dresden, 01062 Dresden

Semi-conducting and metal clusters as building blocks for organised structures are potential candidates for devices in nano electronics. In this field various aluminum and gallium clusters were synthesized with  $[Al_{77}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{2-}$  and  $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{4-}$  as the largest of this kind.

In this study the Density Functional Theory (DFT) is employed to describe the electronic structure of a single cluster  $[Ga_{84}(N(SiMe_3)_2)_{20}]^{4-}$  as well as the crystal structure within band structure calculations. In agreement with the experimental data the single cluster offers metalloid properties: The electronic states are delocalised over the hole cluster and the gallium atoms exhibit no significant charge. The band structure calculations of the crystal structure results no dispersion of the electronic bands.

## Density functional based calculations for $\text{Fe}_n$

Christof Köhler<sup>1,2</sup>, Gotthard Seifert<sup>1</sup>, Thomas Frauenheim<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TU Dresden, Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, 01062 Dresden

<sup>2</sup> Universität Paderborn, Fachgebiet Theoretische Physik, 33095 Paderborn

We investigate magnetic and structural properties of iron cluster up to  $\text{Fe}_{32}$  which is well into size range accessible by experiment. A density-functional based tight-binding scheme fully incorporating the effects of spinpolarization and charge transfer in a self-consistent manner[1,2] has been used. The potential hypersurfaces have for the first time been scanned with a genetic algorithm [3]. Results are validated against *first principles* results for clusters up to  $\text{Fe}_{17}$  confirming their reliability. Our data for the magnetic moments shows that a strong change involving non-ferromagnetic spin ordering around  $\text{Fe}_{13}$  [4] is unique in this size range. A smooth decrease of the clusters average spin magnetic moments for the larger sizes has been found in good agreement with experimental data.

- 1 Th. Frauenheim, G. Seifert, M. Elstner, T. Niehaus, C. Köhler, M. Amkreutz and M. Sternberg, *J. Phys.: Cond. Matter* **14** (2002) 3015
- 2 P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, C. Köhler and G. Seifert, *J. Chem. Phys* **116** (2002) 3576
- 3 I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, Th. Frauenheim and K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000) 546
- 4 P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas and M. Horoi, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 195402

## **Properties of Discotic Monomers**

*Sibylle Gemming*<sup>1,2</sup>, *Michael Schreiber*<sup>2</sup>, *Werner Thiel*<sup>3</sup>,  
*Thomas Heine*<sup>1</sup>, *Gotthard Seifert*<sup>1</sup>, *Heitor Avelino de*  
*Abreu*<sup>1,4</sup>, *Helio Anderson Duarte*<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie,  
Technische Universität, D-01062 Dresden

<sup>2</sup> Institut für Physik, Technische Universität, D-09107  
Chemnitz

<sup>3</sup> Institut für Chemie, Technische Universität, D-09107  
Chemnitz

<sup>4</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas  
Gerais, 31.270-901 Belo Horizonte MG, Brasil.

Derivatives of 1,3,5-trispyrazolylbenzene (TPB) have been studied by density-functional and semi-empirical methods to assess their potential as building blocks for discotic liquid crystals. Structural and vibrational data provide evidence that TPB derivatives exhibit properties which favour the desired columnar stacking and allow the tuning of the side chains. The molecules are planar and have a three-fold rotational symmetry. According to a vibrational analysis all investigated molecules exhibit sufficient rigidity for columnar stacking. Yet, they are also flexible enough in order to tolerate small deformations which may occur as packing effects. In addition, the dipole moments of the most stable conformers are directed perpendicular to the molecular plane, thus they favour the stacking to three-fold symmetric columns. It is therefore concluded that TPB derivatives fulfill the necessary prerequisites for the formation of a discotic-columnar phase with lateral order.

## **Molecular dynamics study of astrochemically relevant reactions**

*R. Barthel, , G. Seifert*

Institut für Physikalische Chemie, TU Dresden, D-01062  
Dresden

Since a few decades small molecules are known to be part of interstellar and circumstellar environments [1]. Even though complex molecules in interstellar clouds have not yet been unequivocally identified, different types of them, e. g. polyaromatic hydrocarbons (PAHs), are considered to be present [2]. Moreover the elementary steps in the evolution of complex interstellar matter are widely unknown. Simulating molecular dynamics considering astrophysical conditions could help to understand the named problem much better.

First of all we focused our molecular dynamics study on astrochemically relevant ion-molecule reactions. For studying the dynamics of such ion-molecule reactions we applied an approximate density functional approach [3]. Varying the initial conditions of every molecular dynamic simulation randomly provides the data in order to determine reaction cross sections versus kinetic energy and thermal rate coefficients. Different to other common methods no initial guess of the potential energy surface is needed.

Our analysis of the results gives new insights of possible mechanisms of the reactions as well shows that the calculated thermal rate coefficients are comparable with that from other methods. Additionally we provide with the methods applied very good starting points for optimisation of minimum energy paths using high-level ab initio methods.

- [1] D. Smith, *Chem. Rev.*, **92**, 1473, 1992.
- [2] D. K. Böhme, *Chem. Rev.*, **92**, 1487, 1992.
- [3] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, *Int. J. Quant. Chem.*, **58**, 185, 1996.

## **Eduard-Job-Stiftung für Thermo- und Stoffdynamik**

*R. Rüffler, T. Lankau, G. Job, K. Nagorny*

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

Die im Jahr 2001 neu gegründete Eduard-Job-Stiftung für Thermo- und Stoffdynamik ([www.job-stiftung.de](http://www.job-stiftung.de)) mit Sitz in Hamburg hat sich die Förderung von Lehre und Forschung auf den Gebieten der Thermo- und Stoffdynamik zum Ziel gesetzt. Die Begriffe Thermo- und Stoffdynamik schließen dabei die physikalische, chemische und technische Thermodynamik im üblichen Sinne sowie die Kinetik chemischer Prozesse und verwandte Gebiete mit ein, soweit ihre Methoden zur Ermittlung stoffdynamischer Kenngrößen herangezogen werden.

Neben eigenen Arbeiten will die Eduard-Job-Stiftung dieses Ziel durch ideelle Förderung und durch Zuwendung projektbezogener Personal- und Sachmittel verwirklichen. Unterstützt werden insbesondere Programme, die zur Reform der Ausbildung an Universitäten und Fachhochschulen sowie zur Vereinfachung und Neugestaltung des naturwissenschaftlichen Unterrichts führen, insbesondere nach Konzepten wie sie in [1] und [2] vorgeschlagen wurden.

Die Eduard-Job-Stiftung möchte die Bunsentagung 2004 nutzen, um als eines der Resultate aus dem Bereich Lehre das detaillierte Skript einer Experimentalvorlesung zur Physikalischen Chemie (Teilgebiet Thermodynamik) vorzustellen. Basis ist eine entsprechende Vorlesung für Studierende im Grundstudium, die über lange Jahre an der Universität Hamburg gehalten und weiterentwickelt wurde. Integriert sind weit über fünfzig sehr anschauliche, aber dennoch einfach zu handhabende Demonstrationsexperimente mit ausführlichen Versuchsanleitungen (unter Berücksichtigung der Gefahrstoffverordnung).

[1] G. Job: „Neudarstellung der Wärmelehre“, Akademische Verlagsgesellschaft: Frankfurt am Main, 1972

[2] H.U. Fuchs: „The Dynamics of Heat“, Springer: New York, 1996

**Analysis of exhaust gases by NDIR spectroscopy applied in a new state-of-the-art reference gas calorimeter**

*A. Pramann*<sup>1</sup>, *A. Benito*<sup>2</sup>, *P. L. Cremonesi*<sup>3</sup>, *J.-R. Filtz*<sup>4</sup>, *F. Haloua*<sup>4</sup>, *B. Hay*<sup>4</sup>, *M. Jaeschke*<sup>5</sup>, *S. Loubat*<sup>6</sup>, *S. M. Sarge*<sup>1</sup>, *P. Ulbig*<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig, Germany, axel.pramann@ptb.de

<sup>2</sup> ENAGAS, POB 354, 50080 Zaragoza, Spain

<sup>3</sup> SNAM RETE GAS, Viale de Gasperi 2, 20097 S. Donato Milanese, Italy

<sup>4</sup> Bureau National de Metrologie-Laboratoire National D'Essais, 29 Av. Roger Hennequin, 78197, Trappes Cedex, France

<sup>5</sup> Ruhrgas AG, Halterner Str. 125, 46284 Dorsten, Germany

<sup>6</sup> Gaz de France, 361 Av. de President Wilson, BP 33, 93211 La Plaine St Denis, France

A new state-of-the-art reference gas calorimeter setup is in progress for the determination of the superior calorific value of pure hydrocarbons as well as for fuel gas mixtures within an expanded uncertainty of 0.05%. The precursor of the presented calorimeter has been originally developed by Rossini<sup>a</sup> in the 1930s. The presented calorimeter exhibits substantial improvements of both technological aspects as well as in accuracy of metrological research.

The generated exhaust gas components (e. g. CO, NO, methane) are analyzed in situ by a series of NDIR (non-dispersive-infrared-radiation) spectrometers with a sensitivity in the ppm-range. The correct determination of the waste gas amount in these combustion processes is of highest importance, because even smallest amounts of unburnt hydrocarbons as well as side-products will influence the determination of the calorific value strongly. Therefore, a detailed study of the spectroscopic analysis is presented with special regard to the combustion process, flow rates, calibration, and the influence of gas compositions.

<sup>a</sup>F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Stand. 6 (1931) 37.

## Thermodynamische Simulationsexperimente

*T. Lankau, O. Konrad, K. Nagorny*

Job-Stiftung, c/o Institut für Physikalische Chemie, Universität  
Hamburg, Bundesstr. 45, 20 146 Hamburg

Die abstrakte Einführung des Begriffs Entropie in den meisten Lehrbüchern der physikalischen Chemie erschwert vielen Studenten den Zugang zur chemischen Thermodynamik. Ein didaktisch einfacherer Zugang ist über die direkte Metrisierung des Begriffs Entropie möglich.

Eine Flasche, die mit einer Mischung aus Wasser und Eis gefüllt wurde (Eis-Wasser-Kalorimeter), ermöglicht die Messung der zugeführten Entropiemenge über das Mengenverhältnis von Eis zu Wasser (Füllhöhe der Flasche). Im Prinzip können so beliebig kleine Entropiemengen bestimmt werden.

Wenn solch ein Versuch jedoch als Laborexperiment aufgebaut werden soll, schränkt der zur Vermeidung von Fehlmessungen nötige apparative Aufwand den didaktischen Nutzen ein, während in der Computersimulation die Klarheit des Experiments erhalten bleibt.

Auf dem Poster wird die frei verfügbare Java-Simulation dieses Experiments vorgestellt. Als Entropiequelle dient hier die Kompression eines idealen Gases. Da die Geschwindigkeit, mit der das Gas komprimiert wird, frei wählbar ist, kann in der Simulation der fließende Übergang von der isothermen zur adiabatischen Kompression und umgekehrt untersucht werden. Das Verbindungsstück zwischen dem Gas im Kolben und dem Eis-Wasser-Kalorimeter kann aus einer Liste von zehn Materialien mit unterschiedlichen Wärmeleitwerten (Diamant bis Styropor) gewählt werden, so dass die Simulation auch die Beobachtung von Wärmeleitungseffekten ermöglicht. Die simulierte Maschine arbeitet zyklisch, so dass auch die Diskussion von Kreisprozessen und verwandter Themengebiete möglich ist.

Die Zeiten für eine Demonstration der Software werden am Standort des Poster bekanntgegeben. In diesen Zeiten stehen wir Ihnen gerne für weitere Fragen zur Verfügung.

**Fermi-Dirac-, Bose-Einstein- und  
Boltzmann-Verteilung  
klassisch-thermodynamisch hergeleitet**

Georg Job

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

Die Beschreibung des Verhaltens von Fermionen und Bosonen gilt als Domäne der Quantenstatistik. So ungewöhnlich dieses Verhalten auf den ersten Blick auch scheinen mag, so gehorcht es dennoch den Gesetzen der klassischen Thermodynamik. Daher muss es nicht überraschen, dass neben gewissen Beziehungen, welche die spezifischen Merkmale der betrachteten Systeme kennzeichnen, zur Herleitung aller sonstigen Eigenschaften der Apparat der klassischen Thermodynamik ausreicht. Überraschen wird aber, wie einfach die dazu nötigen Mittel sind, sowie der Umstand, dass kein einziges statistisches Argument dazu erforderlich ist. Ferner zeigt sich, dass Fermi-Dirac- oder Bose-Einstein-Verteilungen auch bei Systemen vorkommen, die zum klassischen Repertoire der Chemiker gehören.



## Wirkungsgrade bei der Nutzung chemischer Energiequellen

Georg Job

Institut für Physikalische Chemie, Universität Hamburg,  
Bundesstr. 45, 20146 Hamburg

Ein Großteil der technisch genutzten Energie stammt aus chemischen Quellen. Kohle, Erdöl, Erdgas, Holz usw. zusammen mit dem Luftsauerstoff sind hierbei die Energieträger. Wieviel Energie tragen sie und welchen Anteil davon gelingt es zu nutzen in Öfen, Motoren, Brennstoffzellen? Die Standardantwort auf die erste Frage lautet, die bei der Verbrennung entwickelte Wärme  $Q$ . Das scheint plausibel bei einer exothermen Reaktion. Mit einer nachgeschalteten Wärmekraftmaschine lässt sich ein Teil von  $Q$  als Arbeit nutzen, im Idealfall bekanntlich der Anteil  $(T - T^*)/T$ , wenn  $T$  und  $T^*$  die Temperaturen sind, bei der die Wärme zu- bzw. abfließt. Gelingt es, genügend hohe Reaktionstemperaturen zu erreichen,  $T \gg T^*$ , dann lässt sich  $Q$  fast vollständig als Arbeit nutzen. Das stützt die Auffassung, dass  $Q$  als Bezugsgröße für die Angabe eines Wirkungsgrades sinnvoll gewählt ist. Was aber bei Reaktionen mit  $Q < 0$  oder  $Q = 0$ ? Darauf bezogen, würden die Wirkungsgrade negativ oder gar unendlich werden. Auch solche Vorgänge können Energie liefern, aber auf wessen Kosten und mit welchem Wirkungsgrad? Es wird gezeigt, dass sich darauf eine einheitliche Antwort geben lässt - für exotherme und endotherme Vorgänge gleichermaßen.

**A New Automated Moisture Sorption  
Apparatus:  
A fast Way to Study Interactions of Water with  
Drug Substances**

*U. J. Griesser<sup>1</sup>, J. Dillenz<sup>2</sup>, E. Marti<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Institute of Pharmacy, University of Innsbruck, A-6020

Innsbruck

<sup>2</sup> Projekt-Messtechnik, Ulm, Germany

<sup>3</sup> APCh Marti Consulting, CH-4057 Basel

The water-induced behavior of drug substances and drug products is an important issue for the research and development as well as for the processing, packaging, and storage. In research, the basic characteristics of a drug substance can be elucidated by such water interaction studies. There is a chance to find new chemical entities with properties different to the starting material. Water and temperature induced chemical and physical changes may also occur during the shelf life of the pharmaceutical product. The investigation of the stability of a drug substance should be performed in an early stage of the development. The choice of an unstable drug substance or an unstable drug product could lead to a poor bioavailability. The fully automated SPS 11 Moisture Sorption Apparatus is able to measure up to 11 samples simultaneously under identical conditions. The system is equipped with an auto sampling device and a climate chamber with process control of all basic instrumental conditions like air circulation, relative humidity, and temperature. The instrument allows measuring samples up to 80 grams. The lower limit of the sample mass in the 30 mg range is given by the precision of the balance, which is about 20  $\mu\text{g}$  and the mass change of the sample investigated at a selected temperature caused by the change of the relative humidity. Experiments are defined in a straightforward procedure. Results are displayed online in an Excel<sup>TM</sup> worksheet. Examples are presented.

# Index

Šepelák V., **E97**

AbdHamid S.B., D82

Abdul-Redah T., **C127**

Abdullah N., D82

Abel B., C69

Ahlborn K., D137

Ahrens M., P46

Al-Shamery K., D30

Albert S., P117

Aldén M., P112

Alsheimer W., **P42**

Althorpe S., P107

Amthor S., P108

AndersonDuarte H.,  
P126

Andersson G., **P58**

Andra J., **B61**

Andrei H.-S., P95,  
P97

Aoiz J., P107

Arlinghaus H.F., **E42**

Asthalter T., **P65**

Attard G., A46

Ausfelder F., **P107**

Avci E., P31

AvelinodeAbreu H.,  
P126

Börsch M., **B63**

Bacher E., E141

Bachmann T., **P33**

Baer M., P7

Bagus P., D34

Bagusat F., P56

Bahlawane N., **D83**,  
P48

Bakowsky H., A10, P2,  
**P3**

Bakowsky U., A10, **P2**,  
P3

Balaj O.P., B56

Balaya P., **P46**

BalcıS., A7

Ballauff M., A103,  
A104, P6, P8

Balog R., **C125**

Balteanu I., B56

Banares L., P107

Bartel K., P62

Bartels R., B61

Barthel R., **P127**

Barzaghi P., P27

Basher Q., D82

Bassarab S., **E43**

Bauer E., P65

Bauer M., **D38**

Bauerecker S., P9

Baumgartel H., C118,  
P96

Bechtold-Peters K.,  
**E41**

Becker H., E141

Becker K.D., E97

Beernink G., D34

Behler J., C126

Behr P., **B15**

Behrens H., E95

Beitz T., **C74**

Bender H., **A2**

Benito A., P129

Bergmann I., E97

Berkels R., P15

Bernhardt T.M., **D31**

Bertagnolli H., D38,  
P65

Best T., P36

Bethlem H.L., C123

Beutner R., **P21**

Beyer K., **P17**  
 Beyer M.K., **B56**  
 Bhattacharyya A., **D136**  
 Bilke-Krause C., **P71**  
 Bittner A., **A7**  
 Blaaderen A., B114  
 Blau A., **P24**  
 Blume A., A52, P17,  
     P67, P68, P90  
 Boese M., A106  
 Boguslavskiy A.E., C75  
 Bohme B., **P56**  
 Bohme C., P61  
 Bondybey V.E., B56  
 Bonnamy A., P98  
 Borasio M., D87  
 Borchardt G., E90  
 Borchers K., A5, P13  
 Bordag N., A47  
 Borgmann D., **P80**  
 Borkovec M., P75, P76  
 Bornmann M., P25  
 Botan V., C70  
 Boudon V., C66, C68  
 Bracht H., E89  
 Bradeanu I., P104  
 Brandenburg K., B61  
 Brands H., E146  
 Brauchle C., **A1**  
 Bredol M., B115  
 Breitenbach T., **P15,**  
     **P91**  
 Bretinger H., E142  
 Brezesinski G., A9, P18  
 Bringmann G., P109  
 Brockhinke A., **B60,**  
     P111, P113  
 Bron M., P78  
 Brovchenko I., **A101,**  
     P19  
 Brown S., P73  
 Brunner H., A5, A51,  
     P13, P14  
 Brutschy B., C120  
 Bryde S., P14  
 Buchner R., D80, **E147**  
 Buhl M., **C124, P123**  
 Bulter A., **P111**  
 Bund A., P39, P40  
 Cammenga H.K., P9  
 Capek R., **B117**  
 Castillo J., P107  
 Cayli A., **E44**  
 Ces O., A46  
 Chatzidimitriou-  
     Dreisemann  
     C.A., C127  
 Chen T., E147  
 Clarke R., P1  
 Claus P., P78  
 Conradi A., P32  
 Cramer C., **E96**  
 Cramer T., P22  
 Cremonesi P.L., P129  
 Czeslik C., **A103, P8**  
 Cziszar A., P4  
 Dénomée S., P79  
 Daminelli G., D32  
 Decker B., B111  
 Denecke R., P80  
 DeSouza R., **E138**  
 Dettling M., A51  
 Deutsch D., **D133, P38**  
 Diekmann D., B60  
 Dietzek B., C119  
 Diez M., B63  
 Dillenz J., P133  
 Ding H., C75  
 Diwald O., **D84**  
 Dobner B., P18, P90  
 Dogel J., **P63**  
 Dogel S., **P62**  
 Dohrmann J.K., D134  
 Dolle M., D136  
 Doltsinis N., **P100**

- Donati A., P29  
 Donner C., D129, P31  
 Dopfer O., **P95, P97**  
 Dorfs D., **P89**  
 Dosche C., P116  
 Dragan M.-A., **P53**
- Dreizler A., **P81**  
 Dunsch L., D133, P37,  
 P38  
 Dymond M., A46
- Ebert V., **P106, P121**  
 Ehrhardt C., **A10**, P2,  
 P3  
 Eisenhardt C.G., C118  
 El-Aziz A., D131  
 Else P., P1  
 Elsner N., **A54**  
 Emmeluth C., **P114**  
 Engelskirchen S., P91  
 Erbe A., **P86**  
 Eugen I., P23  
 Eychmuller A., B116,  
 B117, P89
- Fagone P., A46  
 Falcou A., E141  
 Ferreira M., P68  
 Fery A., A11, A54  
 Feth M., D38  
 Fielicke A., **C126, P79**  
 Fikri M., **P84**  
 Filtz J.-R., P129  
 Fischer B., **B17**  
 Flad T., P13  
 Flesch R., **P104**  
 Forster G., P90  
 Forstner M.B., A47  
 Foster T., **P88**  
 Fox-Beyer B.S., B56  
 Francke M., **P44**
- Franke R., **C22**  
 Franks W., P24  
 Franz B., P43  
 Fratzl P., **A50**  
 Frauenheim T., P125  
 Frech C., **E39**  
 Frenzel J., **P124**  
 Frerichs H., B16  
 Freund H.-J., D87, E98,  
 P47, P77  
 Freyland W., D78, P62,  
 P63  
 Fricke H., B65, C122  
 Friedrich J., C22  
 Friedrichs G., P84  
 Frosch T., **P109**  
 Fuchs H., E89
- Gabel J., **D135**  
 Galla H.-J., **A8**  
 Galletto P., P75, P76  
 Gao Y., E96  
 Gaponik N., B116,  
 B117  
 Garidel P., **A106**  
 Gavutis M., A4  
 Gebhard A., **P103**  
 Gehin C., P75  
 Geiger A., A101, E145,  
 P19  
 Gemechu A., **C118**  
 Gemechu A.S., P96  
 Gemming S., **C21**, P42,  
**P70, P72,**  
**P124, P126**  
 Gerhards M., **B65,**  
**C122**
- Gericke K.-H., B62  
 Gerlach A., B65, C122  
 Gerlach F., D137  
 Gerritsen H., B114  
 Geyer D., P81  
 Giereld G., P43  
 Gimmler C., **E140**

Girgsdies F., D82  
 Giri B.R., **P85**  
 Gjylaci E., E94  
 Gleitsmann T., D31  
 Gligorovski S., **B14**  
 Gnad F., P116  
 Goebel M., P101, **P102**  
 Goetz M., **B59**  
 Goldbach A., **D86**  
 Golzhauser A., P32  
 Gornitz E., P92  
 Gotter M., **P16**  
 Gottselig M., C28  
 Gräber P., B63  
 Grabow J.-U., C67,  
     **P119**  
 Gradzielski M., **B109**  
 Graf C., **B114**  
 Grampp G., B20  
 Grant A.W., P77  
 Griesser U.J., **P133**  
 Grigoleit S., C124  
 Grillo I., B109  
 Gromelski S., **A9**  
 Grothe H., P28  
 Gruber C., A51  
 Gruhl F., P45  
 Grundmann M., P52  
 Gruner W., P44  
 Grunwald I., P14  
 Guo Y.Q., P84  
 Guth U., D135, D137,  
     P33  
 Guthe F., **C75**  
  
 Haase M., E40  
 Haase T., **P48**  
 Hacke S., **A100**  
 Haebel S., P93  
 Haloua F., P129  
 Hamm P., C70  
 Hammer A., P14  
 Han B., **P30**  
 Handrea M., P32  
  
 Harrison J., P120  
 Hartleb W., P24  
 Hassan A., **P23**  
 Hassel A.W., **D35**  
 Haubitz S., D30  
 Haubold S., E40  
 Haupt B., A104, **P6**  
 Hay B., P129  
 Heerklotz H., **A48**, P11,  
     **P12**  
 Hefter G., E147  
 Hein B., B60  
 Heine T., **C29**, P57,  
     P126  
 Heiser U.F., P90  
 Heitjans P., E95  
 Hempel U., P21  
 Hennig C., **C25**, P82  
 Henning J., P59  
 Henschel H., P89  
 Herbell J.-D., P34  
 Hermann G., C119  
 Hermann H., P44  
 Hermsdorf D., **P98**  
 Herold M., A51  
 Heron A., A46  
 Herrmann H., B14, P27,  
     P29  
 Hess C., **D85**  
 Heyde M., E98, **P47**  
 Heydenreich M., P93  
 Hildenbrand K., E40  
 Hippler H., B19, P85  
 Hippler M., **C68**  
 Hoefelmeyer J.D., D85  
 Hoekstra D., A10, P2  
 Hoffmann D., **P27**  
 Hoffmann J., P77  
 Hoffmann L., C118  
 Hoffmann L.J., **P96**  
 Hoheisel W., E40  
 Hollenstein H., C66  
 Hollerbach M., **B16**

- Holzgrabe U., P109  
Hore P., B20  
Horner G., **P105**  
Horoiu M., C72  
Hoyer R., D131  
Hubbell W., P20  
Hubbell W.L., A105  
Huber K., **B111**  
Hucke O., P25  
Hussain H., P67
- Illenberger E., D36  
Indris S., **E95**  
Ispas A., **P40**
- Jackowski S., A46  
Jacobs M., P102  
Jacobsen K., A105, **P20**  
Jaeschke M., P129  
Jagiella S., **B13**  
Janek J., E88, E90, P35,  
P36, P45  
Janisch R., P72  
Janosch S., A49  
Jansen A., C122  
Janssen S., E93  
Jentoft F., **P78**  
Jentoft R., D82  
Jeske H., A7  
Jetzki M., **P94**  
Job G., P128, **P131**,  
**P132**  
Johánek V., P77  
Jungermann S., E141  
Justinek M., B20
- Körper J., **C123**  
Kab G., **C24**  
Kadri A., A7  
Kaiser B., **P73**  
Kallies B., C74  
Kalwei M., E93
- Kamphus M., **C71**,  
P113  
Kantor Z., P105  
Karasz F.E., P93  
Kas J.A., A47  
Kasemo B., P77  
Kashchiev D., D81  
Kautek W., **D32**, **P32**  
Keding R., P41  
Keil T., **B12**  
Kempf A., P81  
Kern K., A7  
Kersten C., **C76**  
Kerth A., A52, **P67**,  
**P68**  
Kibler L., **D131**  
Kickelbick G., D38  
Kiefer W., C119, P109  
Kilo M., **E90**  
Kita R., E143  
Klaeden K., P78  
Kleimann J., **P75**, **P76**  
Klein M.L., **A3**  
Kleinschmidt V., A102  
Klumpp E., P4  
Kneuer C., A10, P2, P3  
Knez M., A7  
Knoll H., **A53**, **B112**  
Knupfer M., P37  
Koch M.H., B61  
Kochte-Clemens B.,  
P24  
Koehler S., **P39**  
Koglin E., **P4**  
Kohler C., **P125**  
Kohler R., **P69**  
Kohlmeyer A., B64, P7  
Kohse-Hoinghaus K.,  
C71, D83,  
P48, P111,  
P113  
Kolb D., D131  
Koller H., E93

Kompe K., E40  
Konjhodzic D., E142  
Konrad O., **P55**, P130  
Korolkov M.V., C26  
Korte C., **E88**, E90,  
P35, **P43**, P45  
Koslowski T., **P22**,  
P122  
Krapf S., P22  
Krasia T., P87  
Kraska T., B17  
Krustev R., B110  
Krusteva N., **B19**  
Kraudelt H., P92  
Krause M., D133, **P38**  
Krebs T., P58  
Kressler J., P67  
Krishnan V., P65  
Krohnert J., P78  
Kruger J., D32  
Kruger P., P68  
Kuczkowski R.L., P119  
Kulawik M., **E98**, P47  
Kunz W., D80  
  
Labahn A., **P25**  
Ladik J., **C23**  
Lagutschenkov A., B55  
Lahti P.M., P93  
Lambert C., P108  
Lamken P., A4  
Landgraf S., **B20**  
Lang H., P48  
Lang P., **B110**  
Langel W., **D33**  
Langner A., P18  
Lankau T., P55, P128,  
**P130**  
Laschewsky A., P92  
Lata S., A4  
Lau S., P105  
Laudien R., C74  
Laurin M., P77  
Lee C., B58, P120  
  
Lehmann M., A51  
Lehnic R., P118  
Lehr C.-M., A10  
Leist U., D30  
Lenhard U., P111  
Lenzer T., B16, **P120**  
Lerch M., E90  
Letzgus M., P111  
Leupold O., P65  
Li Z., P30  
Libuda J., **P77**  
Link O., C69  
Loëte M., C66  
Loëte M., C68  
Loewenstein T., **D128**  
Lohmannsroben H.-G.,  
C74, P105,  
P116  
Lorenz M., P52  
Losche M., P68  
Lotte K., B60  
Loubat S., P129  
Lovas F.J., P119  
Luckas M., P34  
Luckhaus D., **C27**  
Lukas S., D34  
Luo C., **P50**  
Luther K., B16, B58,  
P120  
  
M.Camargo A.P., **D129**  
Mögel H.-J., B113  
Müller-Buschbaum P.,  
P65  
Maas U., P112  
Maier J., D136, E92,  
P46  
Maier J.P., C75  
Majeti R.K., A10  
Maksimenka R., C119  
Mantooth B., E98  
Markus D., P112  
Marlow F., **E142**  
Marquard S., C118



- Marquardt S., P96  
Marti E., **E45**, P133  
Martin D.S., A47  
Martin M., P50, P51  
Marx D., A102, B64,  
P7, P61  
Mattay J., B111  
Matylitsky V., **C121**  
Matylitsky V.V., C120  
Mayerhofer T., **P41**  
McMahon R.J., P119  
Meerholz K., E141  
Meerts L., P99  
Meijer G., C123, C126,  
P79  
Meister A., **A52, P90**  
Mekis I., B117  
Menzel M., E97  
Merkle R., **E92**  
Meyer C., E40, **P31**  
Michael J., P21  
Michaelis E., P5  
Mirska D., **P18**  
Mogel H.-J., P56  
Mogwitz B., P45  
Mohwald H., P18  
Morgner H., **D79**,  
P58  
Moriyon I., B61  
Morkel M., D87  
Moroz A., B114  
Mroz I., **B115**  
Muckenhuber H., **P28**  
Muller C.C., P13  
Muller D., **E141**  
Muller K., D37, **P49**  
Murugavel S., E89  
  
Nagorny K., E94, **P115**,  
P128, P130  
Narayanan T., B109  
Natruf F., E89  
  
Nattland D., P62  
Nawrath A., P64, **P66**  
Nese C., **E146**  
Neugebauer U., P109  
Nickut P., **D30**  
Nicolini C., **A49**  
Niedner-Schatteburg  
G., **B55**  
Niemeyer D., **D82**  
Niesner R., **B62**  
Niklewski A., P74  
Nolde M., **P110**  
Nolte M., **A11**  
Nonomura K., D128,  
**P5**  
Nottbohm C., P32  
Nunes-Kirchner C., **P10**  
Nuyken O., E141  
  
Olbrich C., A10  
Oleinikova A., A101,  
**P19**  
Olivera Jr. O., P68  
Olofsson J., P112  
Olsson U., P16  
Olzmann M., P85  
Oser B., P121  
Othman D., D82  
Oum K., **B58**, P120  
  
Pagel R., **D134**  
Pancur T., C72  
Pantforder J., P80  
Parajuli K., **P29**  
Paschek D., **E145**  
Pasel C., P34  
Pasquini L., P65  
Pavlychev A.A., P104  
Peisert H., P37  
Peker B., B62  
Penninkhof J., B114  
Peppler K., **P36**  
Peters A., E88  
Petr A., **P37**

Pfeffer B., B55  
 Pfizenmaier K., P14  
 Pickardt T., P115  
 Piehler J., A4  
 Pino T., C75  
 Plessow R., B60  
 Plieth W., P39, P40  
 Pobelov I., D130  
 Pollmann S., P80  
 Polman A., B114  
 Pomerantz A., P107  
 Popp J., A99, C119  
 Popp\* J., P109  
 Pramann A., P129  
 Pronkin S., D130  
 Pyckhout-Hintzen W.,  
     B110  
  
 Quack M., C28, C66,  
     C68, P117  
  
 Rühl E., P104  
 Rahmann U., P111  
 Ramos A., P26  
 Rateitzak M., P122  
 Ratsch C., C126  
 Ratzer C., P99  
 Rayner D.M., P79  
 Reckefus N., E141  
 Reihls T., P90  
 Reimer U., B113  
 Reinhard B., B55  
 Reiser O., P116  
 Renth F., C72, C73  
 Rey M., C66, C68  
 Richter M., P112  
 Riedel J., C73  
 Riegler H., D77, P69  
 Riehn C., C120, C121  
 Risse T., A105, P20  
 Rockl K., P116  
 Rohnke M., P36  
 Rojahn M., E141  
 Roling B., E89  
  
 Ronda C., E139  
 Rosch U., P101  
 Rosen R., P15, P91  
 Rosenkranz A., P15  
 Rotger M., C66  
 Rothe U., P3  
 Rottlander K., P64, P66  
 Rousseau R., A102,  
     B64, P7  
 Ruckerl F., A47  
 Rudati P., E141  
 Ruffler R., E94, P115,  
     P128  
 Rupp W., D38  
 Rupprechter G., D87  
 Rust H.-P., E98, P47  
  
 Saboungi M.-L., D86  
 Sadanandan R., P112  
 Sahre M., P32  
 Samuelis D., P51  
 Sarge S.M., P129  
 Sarker A.M., P93  
 Sartorius I., B59  
 Sascha G., P23  
 Schanz R., C70  
 Scharfenort U., B15  
 Scharnweber D., P21  
 Schaueremann S., P77  
 Scheffler M., C126  
 Schelter J., P108  
 Scheurich P., P14  
 Schiessl R., P112  
 Schiestel T., P13, P14  
 Schild C., E40  
 Schiller P., B113, P56  
 Schimanski A., D36  
 Schirmeisen A., E89  
 Schirmeister T., P109  
 Schlaad H., P87  
 Schlettwein D., D128,  
     P5  
 Schloegl R., D82  
 Schlogl R., P78

- Schlosser E., P121  
 Schmatz S., C25, **P82**  
 Schmidt H., P52  
 Schmidt K.G., P34  
 Schmidt T.W., C75
- Schmidt-Zhang P.,  
**D137**
- Schmitt M., **C119, P99,**  
 P109
- Schmitt U., **A102**  
 Schmucker J., P13  
 Schneider A.C., **P34**  
 Schneider F., P35  
 Schnell M., **C67, P119**  
 Schocker A., **P113**  
 Schrödle S., **D80**  
 Schreiber A., D132  
 Schreiber M., C21, P70,  
 P72, P126  
 Schreiner E., **B64, P7,**  
**P61**
- Schroeder M., **E91, P53**  
 Schroer W., **E144**  
 Schubert U., D38  
 Schultze J., **D132**  
 Schulze I., P18  
 Schwan M., **B108**  
 Schwarzer D., C69  
 Schwenzer B., P21  
 Scott L.T., P119  
 Scott S., P73  
 Sczech R., **D77**  
 Seifert G., C21, P42,  
 P44, P57,  
 P124–P127  
 Seifert H., P121  
 Seisel S., B12  
 Sekiguchi K., B58  
 Selle C., **A47**  
 Seyfried H., P112  
 Sezgin S., A51
- Shavel A., **B116**  
 Shen Z., P41  
 Sickenius B., P36  
 Sigel R., P86, **P87**  
 Signorell R., P94, P98  
 Simard B., P79  
 Skofronick J.G., P60  
 Slenczka A., **P118**  
 Smith A., D35  
 Sohnchen S., D34  
 Solca N., P95, P97  
 Solomun T., **D36**  
 Somnitz H., **B18**  
 Sottmann T., B57,  
 B108, P64,  
 P66, P88,  
 P91
- Spaldin N., P72  
 Spilling M., C76, P112  
 Srinivasan G., **D37**  
 Stanga O., E144  
 Stanton J., P119  
 Starke-Peterkovic T.,  
**P1**
- Stegemann B., D31,  
 P73
- Steinlin A., **P117**  
 Steinruck H.-P., P80  
 Stohner J., C28  
 Stratmann M., D35  
 Strehle M.A., A99  
 Strehmel B., P93, **P108,**  
**P116**
- Strehmel V., **P92, P93**
- Strey R., B57, B108,  
 D81, P16,  
 P64, P66,  
 P83, P88, P91
- Striebel F., B19  
 Strunskus T., **P74**  
 Stubenrauch C., **D81**  
 Studzinski H., C72  
 Suhm M., P98

Suhm M.A., P114  
 Szargan R., P52  
 Szeghalmi A., P109  
  
 Tan K.S., D35  
 Taskiran A., E89  
 Taubert D., P15  
 Tauer K., P86  
 Taylor M.A., E90  
 Techert S., P26  
 Teichert H., P106  
 Templer R., **A46**  
 Temps F., C73, P84  
 Terziyski A., B15  
 Thiel W., P123, P126  
 Thompson T., D84  
 Tilley T.D., D85  
 Timpe O., D82  
 Toennies J.P., P60  
 Torma V., D38  
 Tovar G.E., **A5, A51,**  
                   **P13, P14**  
 Traber B., P102  
 Traeger F., **P60**  
 Trischler H., **A107**  
 Troe J., B58  
 Tsamaloukas A., **P11,**  
                   P12  
 Tsekov R., D78, P63  
 Tuckermann R., **P9**  
 Turchanin A., **D78**  
 Turner N., P1  
  
 Uhlemann M., P44  
 Uhlemann U., P109  
 Ulbig P., P129  
 Unterberg C., B65  
 Unterreiner A.-N., E146  
  
 v.d.Heuvel D., B114  
 Valov I., E90, **P35**  
 vanVeldhoven J., C123  
 Viefhaus T., P49  
 Vogelsberger W., B112  
  
 Vogt J., **P59**  
 Volkel B., P32  
 Vonau W., D135, P33  
 vonBenten R., **C69**  
 vonHelden G., C126,  
                   P79  
 vonKreutzbruck M.,  
                   **P43, P45**  
  
 Wagener A., P102  
 Wagner J., D82  
 Wagner M., E144  
 Wahab M., B113  
 Wandlowski T., **D130,**  
                   P30  
 Weber A., A5, A51, P13  
 Wedekind J., **P83**  
 Wege C., A7  
 Wei J., C73  
 Weis H., P60  
 Weiss H., P59  
 Weiss P.S., E98  
 Weitzel K.-M., **C26,**  
                   P110  
 Weller H., E140  
 Welz O., P85  
 Wen S., A53  
 Wennerstrom H., P16  
 Wenzel R., P44  
 Western C.M., P110  
 Wett D., **P52**  
 Wetzal H., P92, P93  
 Wetzig K., P44  
 Wickleder C., **P54**  
 Wiegand S., **E143**  
 Wielputz T., **B57**  
 Wilczok U., E142  
 Wild D., P120  
 Wilke M., A47  
 Wille A., D30  
 Wille H.-C., P65  
 Willeke M., **C28**  
 Willner L., B110  
 Willumeit R., B61

Wilmer D., **E93**  
Winter R., A49  
Wirsing A., P104  
Witte G., **D34**, P74  
Witte T., B111  
Wittemann A., **A104**,  
P8  
Wittstock G., A6, P10  
Witulski B., P101  
Wohrle D., P5  
Wolff J.J., P102  
Wolfrum J., P121  
Wolk J., P83  
Woll C., D34, P74  
Worch H., P21  
Wortmann R., P101–  
P103  
Woste L., D31  
  
Xantheas S.S., B55  
  
Yates Jr. J., D84  
Yoshida T., D128  
  
Zabel F., B13  
Zare R., P107  
Zarrabi N., B63  
Zehl T., **B113**  
Zellner R., B12, B15  
Zhang F., P37  
Zhang W., D137  
Zhao C., **A6**, P10  
Zhechkov L., **P57**  
Ziegler C., P24  
Zielniok D., E96  
Zimmermann B., B63  
Zimmermann I., P90  
Zorn R., E95