

- Teilprojekt C2: **Transferprozesse in offenen molekularen Systemen**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Helmut Gabriel**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Theoretische Physik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 3582 Fax: 0049 30 838 6081  
E-Mail: Helmut.Gabriel@physik.fu-berlin.de  
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~gabriel>
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Jürgen Bosse**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Theoretische Physik,  
Arnimallee 14, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 6170 Fax: 0049 30 838 6081  
E-Mail: Juergen.Bosse@physik.fu-berlin.de  
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~bosse/index.html>
- Fachgebiet und  
Arbeitsrichtung **Theorie der Energie-/Teilchen-Transferprozesse und  
photochemischen Reaktionen, Theorie der Flüssigkeiten  
(insbesondere des Flüssig-Glas Übergangs)**
- Keywords **Photochemical Reactions, Chaos , Mode Coupling, Fluid  
-Glass Transition**

## Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

**I. Nichtlineare Exzitonendynamik in molekularen Aggregaten:** Das Holstein-Modell war Untersuchungsgegenstand für den Exzitonentransfer in molekularen Ketten mit Ankopplungen des Exzitons an intramolekulare Freiheitsgrade und zugleich Ausgangspunkt für die Einführung der diskreten nichtlinearen Schrödingergleichung (DNLS-Gleichung) und ihrer Verallgemeinerungen, auf deren Basis u.a. das Auftreten von Selbstlokalisierung exzitonischer Energie sowie die Bildung und Stabilität von Breatherlösungen nachgewiesen werden konnte. Letztere erlauben die gezielte Konstruktion lokalisierter Anregungszustände vorgegebener räumlicher Muster. Im Rahmen des Holstein-Modells wurden der Austausch zwischen Exzitonen- und Schwingungsenergie als Funktion der Kopplungsstärke studiert und Aussagen über das Auftreten polaronischer Lokalisation gewonnen. Interessante Ergebnisse ergaben sich beim Studium einer modifizierten DNLS-

Gleichung mit Dämpfung und parametrischer Erregung, unter ihnen das Auftreten chaotischer Breather.

## **II. Photoinduzierte Energie- und Teilchentransferprozesse in Clustern und kristalliner Umgebung:**

Bei der Photodissoziation matrixisolierter Moleküle werden hohe kinetische Energien freigesetzt, die zu lokalen "thermal spikes" führen. Die Folgeprozesse hängen u.a. davon ab, wie schnell und effizient diese lokale Überschussenergie in die Festkörperumgebung abtransportiert wird. Dazu wurden in Edeltgaskristallen detaillierte Untersuchungen durchgeführt. Sie zeigten: Der Wärmetransport erfolgt im Kurzzeitbereich bevorzugt längs kristallographischer Richtungen mit dichtester Packung in Form von Schockwellen. Sie lassen sich als solitonenartige Anregungen interpretieren, die mit den Solitonen eines Toda-Gitters verwandt sind.

Im Rahmen einer Dissertation wurde die temperaturabhängige Tunnelrate für den Teilchentransfer in einem zweidimensionalen Modellpotential, in dem die Reaktionskoordinate an eine transversale Schwingungsmode gekoppelt ist, berechnet. Die Ergebnisse erlauben Aussagen über die Abhängigkeit der Rate von der transversalen Schwingungsfrequenz insbesondere bei tiefen Temperaturen und im Bereich des Umschlags vom quantenmechanischen zum klassischen Verhalten.

In die Gruppe der Untersuchungen zu Teilchentransferreaktionen gehört die Beeinflussung der Photodissoziation eines zweiatomigen Moleküls durch den Käfigeffekt verursacht durch die Anlagerung von schwach gebundenen Edelgasatomen. Mittels einer klassischen Simulation wurden die verantwortlichen Prozesse für  $I_2Rg_n$ -Cluster ( $Rg = Ar, Kr, Xe$ ) analysiert und Aussagen zum Fluoreszenzspektrum gewonnen und mit dem Experiment verglichen. Weitere Untersuchungen galten den Exziton- und Ladungstransferzuständen in festen Edelgasen sowie —als theoretischer Beitrag zu Experimenten im TP B1— der resonanten Ramanstreuung an  $J_2$  in flüssigem Xenon.

## **III. Dynamik molekularer Aggregate in ungeordneter Matrix:**

Am Modell einer stark unterkühlten binären Flüssigkeit aus Teilchen sehr unterschiedlicher Größe wurde das dynamische Verhalten wechselwirkender Teilchen studiert, die durch die Hohlräume einer glasartigen Matrix diffundieren. Die Theorie sagt ein schwach zeitabhängiges, stark nicht-gaußsches korreliertes, effektives Potential ('Zufallspotential') voraus, das 'anoma-

le Diffusion' verursacht. Bei der Ausdehnung der Untersuchungen auf Coulomb-Systeme fanden wir die überraschende Vorhersage eines Glasübergangs in Coulomb-Fluiden sehr geringer Dichte. Die Erkenntnisse aus der Theorie zum Glasübergang wurden in Zusammenarbeit mit dem TP B7 zur Modellbildung bei der Interpretation von Lichtstreuexperimenten an unterkühlten Flüssigkeiten herangezogen.

## **Summary of results in the period 1995 - 1998**

**I. Nonlinear exciton dynamics in molecular aggregates:** The Holstein model was the basis for the investigation of exciton transfer in molecular chains with coupling of the exciton to intramolecular degrees of freedom. It also served to introduce the discrete nonlinear Schrödinger (DNLS) equation and its generalizations on the basis of which the existence of self-localization of excitonic energy as well as the formation and the stability of breather solutions could be proven. The latter allowed for the construction of localized excitation states of selected spatial patterns. The exchange between the excitonic and vibrational energies, respectively, was studied in the context of the Holstein model, and depending on the coupling strength, the occurrence of polaronic localization was established. Interesting findings, among them the appearance of chaotic breathers, resulted from the study of a modified DNLS equation with damping and parametric excitation.

**II. Photoinduced transferprocesses of energy and particles in clusters and crystalline surrounding:** The photodissociation of molecules in matrices can produce high kinetic energies of the fragments, leading to local "thermal spikes". The subsequent processes depend on the speed and efficiency of the transfer of the local excess energy to the surrounding. This transport was studied in detail for rare gas crystals. The main results were: in the very-short time domain the heat transport is dominated by shock-waves in directions with dense crystallographic package. They can be considered as soliton-like excitations, which are related to solitons in a Toda lattice.

As part of a thesis a temperature-dependent tunneling rate was calculated for the particle transfer in a two-dimensional model-potential, in which the reaction coordinate couples to a transverse vibrational mode. Results are given for the dependency of the tunnelling rate on the transverse vibrational frequency, especially at low temperatures and near the transition from quantum-mechanical to classical behaviour.

Within the studies of particle transfer reactions the influence of the cage effect on the photodissociation was investigated in a model system, consisting of a diatomic molecule with one or few weakly bound rare-gas atoms. By a classical-trajectory simulation, the relevant processes for a  $I_2 - Rg_n$  cluster ( $Rg - Ar, Kr, Xe$ ) were analyzed and theoretical fluorescence spectra were compared with experiments.

Further investigations were made for excitonic and charge-transfer states in rare-gas crystals as well as for resonant raman scattering of  $I_2$  in fluid xenon - the latter being a theoretical contribution to experiments in TP B1.

**III. Dynamics of molecular aggregates in disordered matrices:** The dynamic properties of interacting particles diffusing through the voids of a glassy matrix were studied for a model of a strongly supercooled disparate-size binary liquid. Our theory predicts a weakly time-dependent effective potential which exhibits strongly non-gaussian correlations responsible for anomalous diffusion. Extending the theory to Coulomb systems we found a surprising result: a transition of a low-density ionic fluid into a 'Wigner glass'. In cooperation with TP B7, the results of the theory of the glass transition were used to develop simple models interpreting the intensity of scattered light from glass-forming liquids.

## **Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995 - 31.12.1998)**

### **I. Nichtlineare Exzitonendynamik in molekularen Aggregaten**

(D. Hennig, H. Gabriel, A. Bülow)

Das UPI beschäftigte sich mit dem Transfer von Anregungsenergie in und zwischen Molekülen bzw. molekularen Aggregaten, der Lokalisation und Delokalisation von Energie und Elektronentransferprozessen. Die Untersuchungen wurden vornehmlich an zwei Modellsystemen durchgeführt. Zum einen wurde das Holstein-Modell herangezogen, um die Exzitonentransferdynamik entlang einer molekularen Kette unter Berücksichtigung von Ankopplungen an intramolekulare Schwingungsfreiheitsgrade zu beschreiben /Hen 98a/, /Hen 98b/. Desweiteren wurde zur Modellierung von Selbstlokalisierungseffekten exzitonischer Energie eine nichtlineare diskrete Schrödingergleichung (DNLS-Gleichung) benutzt, die sich aus dem Holstein-Modell durch adiabatische Eliminierung der Schwingungsfreiheitsgrade ableiten läßt /HGJ 95/, /HeG 95/. Für letztere Differenzen-Differential-

gleichung wurden die Bildung und Stabilität sogenannter Breatherlösungen, d.h. zeitlich oszillierender, aber räumlich lokalisierter Zustände, untersucht /HRT 95/, /HRG 96/, /HeG 98/. Physikalisch entsprechen die Breatherzustände der polaronischen Lokalisation der Exzitonenergie an einigen wenigen Gitterbausteinen der molekularen Kette. Bei diesen Untersuchungen kamen moderne Methoden der Theorie der dynamischen Systeme wie etwa Symmetriereduktion, Mittelungstechniken, multidimensionale Melnikovanalyse, Normalformen mit verbessertem Konvergenzverhalten, der anti-integrable Limes und Kolmogorov-Arnold-Moser-(KAM) bzw. Nekhoroshev-Verfahren zur Anwendung /Hen 97/, /BHG 98/.

In den Arbeiten /HSG 95/, /HRG 96/ wurde gezeigt, daß die Resultate der Analyse eines zugehörigen stationären DNLS-Systems genutzt werden können, um lokalisierte Zustände gewünschten Musters zu konstruieren. Zu diesem Zweck wird das (zeitunabhängige) stationäre DNLS-System als eine zweidimensionale Abbildung interpretiert. Die homoklinen bzw. heteroklinen Verbindungen instabiler Fixpunkte dieser Abbildung werden mit solitonartigen Lösungen des DNLS-Gitters in Verbindung gebracht. Mittels der Normalformberechnung ermittelten wir homokline Orbits analytisch und nutzten diese dann als Anfangsbedingungen für das zeitabhängige DNLS-System, um Breather zu erzeugen.

Für die ungeordnete DNLS-Gleichung konnte streng bewiesen werden, daß die Kombination von Unordnung und Nichtlinearität in den Systemparametern zu exponentiell lokalisierten Lösungen führt. Dieser Umstand zeigt uns, daß die Anderson-Lokalisation, die in ungeordneten linearen (harmonischen) Systemen auftritt, auch unter Berücksichtigung von Nichtlinearitäten Bestand hat - ein Fakt, der eines exakten Beweises bedurfte. Der Beweis, daß fast alle Lösungen der ungeordneten DNLS-Gleichung exponentiell lokalisiert sind, beruht auf einer modifizierten KAM-Technik in einem Phasenraum beliebiger (einschließlich unendlicher) Dimension. Dabei stellte gerade die Behandlung einer unendlich ausgedehnten Kette eine große mathematische Herausforderung in Bezug auf die Erweiterung der KAM-Methode auf einen unendlich-dimensionalen Phasenraum dar.

Im Rahmen des Holstein-Modells wurde der Austausch zwischen Exzitonenergie und Schwingungsenergie diskutiert /Hen 98a/, /Hen 98b/. Schwache Kopplung der exzitonischen und vibronischen Freiheitsgrade gestattet eine Behandlung der gekoppelten dynamischen Gleichung

chungen mit störungstheoretischen Methoden. Insbesondere können Ideen und Techniken der klassischen Mechanik genutzt werden. Der Energieaustausch im Holsteinmodell kann als ein Stabilitätsproblem im Sinne Nekhoroshev's formuliert werden, und es ist möglich Zeitintervalle abzuschätzen, innerhalb derer der Exzitonen-Schwingungsenergieaustausch gering ist. Im Falle schwacher Exzitonen-Schwingungskopplung konnte mittels eines Nekhoroshev-Arguments bewiesen werden, daß der Energieaustausch bis auf exponentiell lange Zeiten unterdrückt ist, wenn die exzitonischen und vibronischen Schwingungsfrequenzen stark differieren.

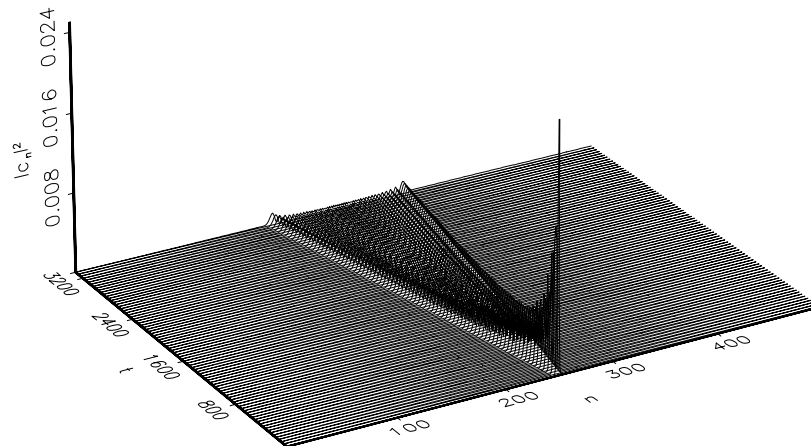


Abb. 1: Profil der exzitonischen Besetzungsamplituden einer Holsteinkette, das die Ausbreitung der exzitonischen Energie über das gesamte Gitter zeigt.

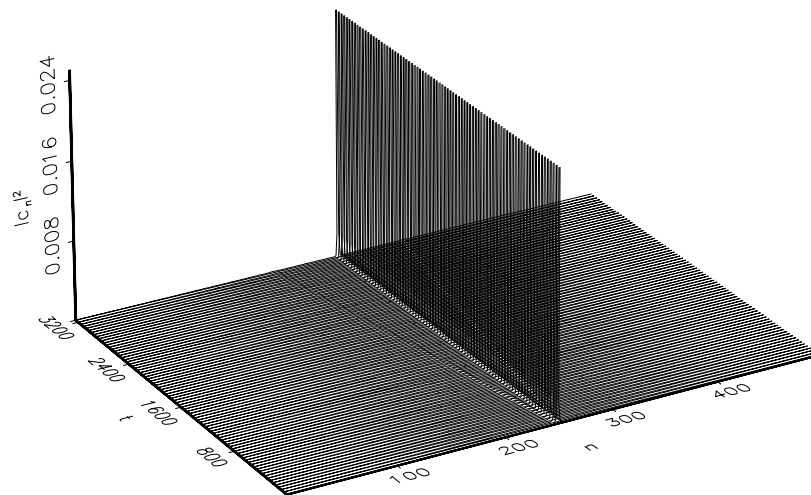


Abb. 2: Lokalisation der exzitonischen Energie.

Obwohl Exzitonen- und Schwingungsenergie jede für sich (nahezu) erhalten bleiben, erfolgt eine Gleichverteilung der Exzitonenenergie über alle Gitterplätze (Abb. 1). Für starke Exziton-Schwingungskopplung beobachtet man jedoch ein 'Einfrieren' der exzitonischen Wirkungsvariablen, was mit der polaronischen Lokalisation der Exzitonenenergie

an einigen wenigen Gitterplätzen einhergeht (Abb. 2). (Im Extremfall erfolgt die Lokalisation an fast einem Gitterplatz.) Dieser Lokalisationseffekt läßt sich als Formation einer stationären solitonenartigen Lösung des Gittersystems verstehen /HRG 96/. Abschließend läßt sich feststellen, daß sich - je nach Parameterkonstellation und Anfangskonfiguration - ganz unterschiedliche dynamische Szenarien im Energieaustausch zwischen den einzelnen Gliedern (Oszillatoren) eines *nichtlinearen* diskreten Systems gekoppelter Oszillatoren einstellen. Diese können von starkem Austausch (Gleichverteilung der Energie) bis hin zum unterdrückten Energieaustausch mit ausgeprägter Energielokalisation reichen. In der Arbeit /Hen 98c/ wurde eine um einen Dämpfungs- und einen parametrischen Erregungsterm erweiterte DNLS-Gleichung betrachtet. Für dieses getriebene und gedämpfte System zeigen sich interessante Lokalisationsphänomene in Abhängigkeit von den Systemparametern. Zum einen existieren stationäre solitonenartige Zustände, aber auch periodisch bzw. quasiperiodisch oszillierende lokalisierte Lösungen treten auf. Ab einer kritischen Erregungsamplitude durchlaufen die quasiperiodischen Breather nur eine transiente Phase der Zeitentwicklung an deren Ende eine dynamische Bifurkation zu räumlich-zeitlichem Chaos einsetzt.

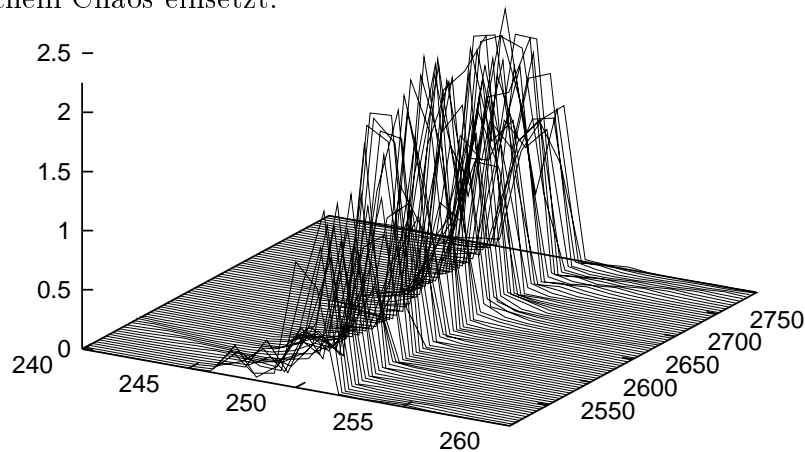


Abb. 3: Chaotischer Breather für eine gedämpfte und getriebene DNLS-Kette.

Interessanterweise bleiben die Lösungen aber weiterhin lokalisiert und formen einen chaotischen Breather. Gerade das letzte Ergebnis zeigt, daß Irregularität in der Dynamik (räumlich-zeitliches Chaos) und das Auftreten kohärenter Strukturen (Breatherlösungen) sich nicht notwendigerweiser ausschließen.

## II. Photoinduzierte Energie- und Teilchentransferprozesse in Clustern und kristalliner Umgebung

### Energietransfer in Festkörpern

( A. Cenian, H. Gabriel, S. Hennig )

Angeregt durch die gemeinsam mit dem TP B1 zu Energiedissipation und Photodissoziation in matrix-isolierten Molekülen durchgeführten Untersuchungen wurde die Energierelaxation einer anfänglich räumlich lokalisierten energetischen Anregung systematisch studiert. Im Zusammenhang mit der Untersuchung des Einflusses der kristallinen Umgebung (Käfigeffekt) auf molekulare Prozesse wie der Photodissoziation, bei denen mit hohen Anregungsenergien der Fragmente zu rechnen ist, ist die Frage wichtig, wie effizient ein "thermal spike" durch Energietransport in die kristalline Umgebung abgebaut wird. Ist dieser Prozeß behindert, so kann lokales Schmelzen erfolgen, wodurch ein diffusionsartiger Wärmeausgleich begünstigt werden könnte. Diese Vorstellung liegt einer im TP B1 durchgeführten Studie /1/ zugrunde, die zu einer recht guten Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für die Dissoziationsraten führt. Andererseits ist zu fragen /CeG 96/, ob es nicht andere auf kurzer Zeitskala effizient ablaufende Transferprozesse gibt, die ein lokales Schmelzen gar nicht zulassen und die entscheidend vom kristallinen Charakter der Matrix geprägt sind. In /CHG 95/ wurden mit Hilfe moleküldynamischer Methoden gezeigt, daß der Transfer von Überschußenergie, anfänglich deponiert in einem Atom eines Ar-Kristalls, ein ballistischer Vorgang ist. Letzterer kann als eine Folge von Schockwellen-Pulsen aufgefaßt werden, die sich wiederum als in einem dissipativen Medium propagierende Toda-Leibfried-Solitonen /2/ interpretieren lassen.

*Energierelaxation lokalisierter Anregungen in reinen Ar-Kristallen:* Der Untersuchung liegt ein 3-dimensionales Modellsystem bestehend aus etwa 3000 Atomen mit nächster-Nachbar-Wechselwirkung über ein empirisch bestimmtes Paar-Potential zugrunde, dessen Dynamik klassisch durch selbstkonsistente Lösung der Hamilton-Gleichungen numerisch bestimmt wird. Es konnte nachgewiesen werden, daß der Energietransfer besonders effektiv entlang Gittergeraden dichtester Packung erfolgt (im kubisch-flächenzentrierten Gitter die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung) und zwar in Form von Schockwellen. Aufgrund eines wirksamen Fokussierungseffekts ist das selbst dann der Fall, wenn der Anfangsimpuls des "heißen" Teilchens in eine beliebige andere Richtung zeigt. Da die Schockwellen-



Geschwindigkeit typischerweise viel größer als die Schallgeschwindigkeit ist, ist die für den Transfer der Überschußenergie benötigte Zeit sehr kurz. In festem Ar liegt die Zeit für den Energietransfer zwischen Nachbaratomen in der Größenordnung von ca. 100 fs. Unsere Rechnungen lassen überdies die Abschätzung zu, daß nahezu die gesamte Energie des Schockwellen-Pulses in einigen ns in das Kristallvolumen abgegeben ist und lokale Erwärmung der Nahumgebung nicht die entscheidende Rolle spielt.

Das numerisch gewonnene Ergebnis, daß der Energietransport besonders effizient entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung erfolgt, legt es nahe ein von Leibfried et al. [3] in anderem Zusammenhang vorgeschlagenes 1-dimensionales Modell zu modifizieren und auf die Verhältnisse in festem Ar anzuwenden. Da dieses Modell auf einer Folge binärer Stöße und dem rein repulsiven Born-Mayer-Potential beruht, die numerischen Ergebnisse für den 3-dimensionalen Fall andererseits in guter Übereinstimmung mit den Modellresulta-

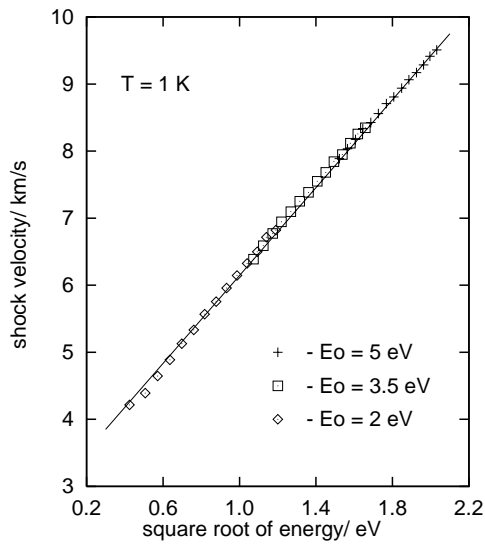


Abb. 4: Schockwellengeschwindigkeit

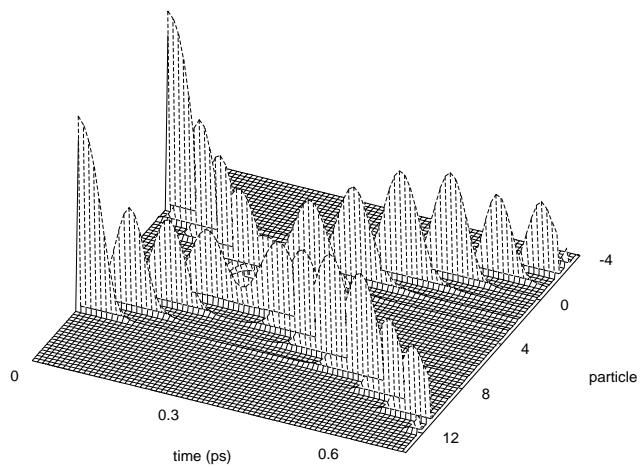


Abb. 5: Stoß zweier solitärer Pulse

ten sind, kann geschlossen werden, daß für die Ausbildung der Schockwellen der repulsive Anteil des empirischen Wechselwirkungspotentials die entscheidende Rolle spielt. Abb.4 zeigt den linearen Zusammenhang zwischen der Schockwellengeschwindigkeit  $U_s$  und Quadratwurzel der übertragenen Energie der stoßenden Atome im Verlaufe einer Stoßfolge entlang der  $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Symbole \* sind die Ergebnisse der 3D-Rechnungen, die durchgezogene Linie beruht auf der Anpassung des 1D-Leibfried-Modells. Dieses Resultat ließ vermuten, daß es sich bei den beobachteten Stoßwellen um solitäre Wellen handelt, die aufgrund der in einem Realsystem auftretenden Dissipationseffekte allerdings eine schwa-

che Dämpfung zeigen. Der solitäre Charakter der Lösungen konnte explizit durch das Verhalten beim Stoß zweier solitärer Pulse nachgewiesen werden. Abb.5 zeigt die Formstabilität zweier Pulse, die mit gleicher Anfangsenergie (2 eV), aber in entgegengesetzter Richtung auf der  $\langle 110 \rangle$ -Gittergeraden angeregt wurden.. Die solitären Pulse durchdringen sich, behalten jedoch - abgesehen von einer schwachen Dämpfung- ihre Gestalt /CGH 96/.

*Zur Dissipation der solitären Pulse:* Für Anfangsenergien von 1, 2, 3.5 und 5 eV wurden für je 30 Trajektorien die Pulsdämpfung entlang der Ausbreitungsrichtung (wiederum die  $\langle 110 \rangle$ -Richtung) berechnet. Abb.6 zeigt den Energieverlust als Funktion der Zeit, die

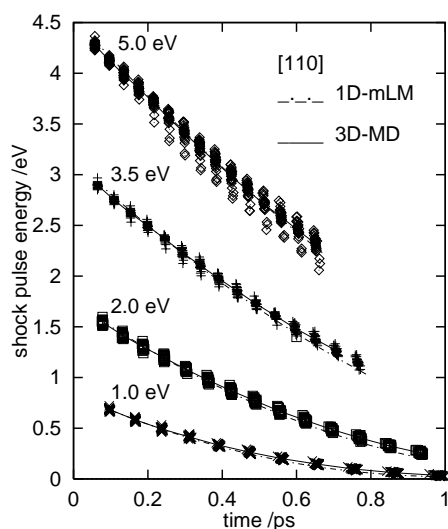


Abb. 6: Energieverlust als Funktion der Zeit

Abhängigkeit von der Anfangsenergie und die Vergrößerung der Stoßzeit bei Fortschreiten der Stoßfolge entlang der Ausbreitungsrichtung. Der Mittelwert über alle Trajektorien (die durchgezogene Linie) stimmt sehr gut mit dem eines modifizierten 1D-Stoßmodells überein, das außer der Wechselwirkung des stoßenden Teilchens am Gitterplatz  $n$  mit den davor und dahinter liegenden Nachbarn zusätzlich die Wechselwirkung mit den 4 Atomen, die in der lateralen Nachbarschaft liegen, berücksichtigt (gestrichelte Kurve). Hierfür

wurde in /CHG 96/ eine einfache Beziehung angegeben.

Es konnte inzwischen nachgewiesen werden, daß die kohärente Anregung mehrerer Atome zur Verlängerung der Lebensdauer der Toda-Leibfried-Solitonen beiträgt.

### Teilchentransfer in zwei Dimensionen

(A.Schindwein, H.Gabriel)

Die Berechnung der temperaturabhängigen Transferrate  $k(T)$  wurde für ein zweidimensionales Modellpotential durchgeführt. Es besteht in Transferrichtung aus einer Eckartbarriere, die nichtlinear mit einem harmonischen Oszillator für die transversale Bewegung gekoppelt ist. Ziel der Untersuchung war, den Einfluß der transversalen Schwingungsmode auf den Teilchentransferprozeß und das temperaturabhängige Verhalten beim Übergang

vom quantenmechanischen Verhalten zum klassischen Arrhenius-Verhalten zu bestimmen. Im Rahmen des Funktionalintegral-Formalismus kann der gesamte Temperaturbereich des Transferprozesses beschrieben werden. Ist die transversale Schwingungsmode linear an die Reaktionskoordinate gekoppelt, so kann diese im zeitimaginären Pfadintegralformalismus ausintegriert werden. Dies führt auf ein effektives eindimensionales Wirkungsintegral mit einem in der Zeit nichtlokalen Anteil, der den Einfluß der transversalen Schwingungsmode enthält. Diese Methode wurde von Caldeira und Leggett /4/ für ein Bad von harmonischen Oszillatoren in der bilinearen Kopplung eingeführt. Das Vorhandensein einer nichtlinearen Kopplung erfordert neue Überlegungen.

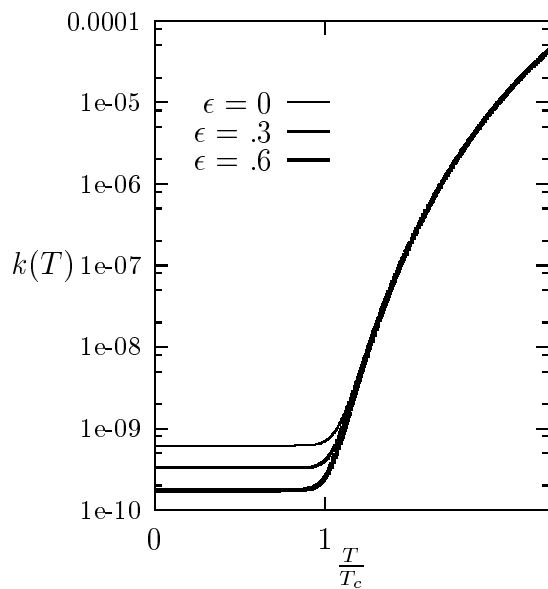


Abb. 7: Die Transferrate  $k(T)$

Die thermische Transferrate verändert sich mit der Stärke der Kopplung. Wird der Kopplungsparameter erhöht, verschiebt sich der Übergang vom klassischen zum quantenmechanischen Verhalten zu tieferen Temperaturen. Ebenso konnte die Abhängigkeit der Transferrate von der transversalen Schwingungsfrequenz gezeigt werden. Ist diese klein gegenüber der Barrierenfrequenz so ist auch die Übergangstemperatur klein. Mit ansteigender transversaler Frequenz nähert sich die Übergangstemperatur einem konstanten Wert, der dem des ungekoppelten Fall entspricht.

Desweiteren wurde eine numerische Methode entwickelt die ebenfalls auf der Funktionalintegralmethode basiert. Sie wurde unter der Bezeichnung "initial value representation" von Heller /5/ eingeführt. Der Transmissionskoeffizient kann durch die Übergangswahrscheinlichkeiten vom Anfangszustand in den Endzustand definiert werden und liefert nach anschließender Boltzmann-Mittelung die thermische Reaktionsrate, deren Verhalten mit der oben erwähnten analytischen Berechnung gut übereinstimmt. Der Vorteil der Methode besteht darin, daß die Reaktionsrate auch für realistischere, in der Regel nicht-lineare Systeme bestimmt werden kann und auch Anregungszustände der transversalen

Schwingungsmode betrachtet werden können. Es konnte nachgewiesen werden, daß beide Methoden die Reaktionsdynamik eines Teilchentransferprozesses in Anwesenheit einer dissipativen Umgebung befriedigend beschreiben.

### Klassische Simulation des Käfigeffekts am $J_2Ar_n$

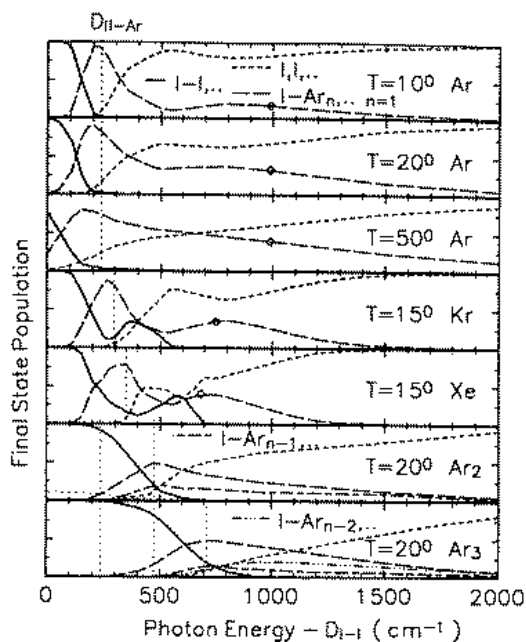
(H.Schröder,H.Gabriel)

Die optische Dissoziation von  $J_2$  Molekülen kann erheblich unterdrückt werden, falls ein Edelgasatom ( $Rg$ ) ans Jod gebunden ist (Käfigeffekt ;  $Rg = Ar, Kr, Xe$ ). Wenn die Photonenenergie  $E_\nu$  die Dissoziationsenergie des freien Jodmoleküls  $D_{J_2}$  nur mäßig übersteigt ( $E_\nu - D_{J_2} \gtrsim D_{J_2-Rg}$ ), d.h. von der Größenordnung der Bindungsenergie des Edelgasatoms ist, ist der Effekt leicht zu verstehen, weil die Dissoziation des  $J_2$  den Bruch zumindest einer  $J - Rg$  Bindung erfordert. Experimente /6/ postulieren den Käfigeffekt bis zu Überschußenergien von mehr als  $3 * D_{J_2-Rg}$ , die unverstanden waren /7/.

Eine klassische Simulation des Dissoziationsprozesses /ScG 96/ ergab, daß für das leichte Edelgasatom Argon der Käfigeffekt nur bis zu Überschußenergien  $\sim D_{J_2-Rg}$  auftrat, wohingegen für Krypton und Xenon Bahnbewegungen existieren, die den Käfigeffekt bis zu  $\sim 2 * D_{J_2-Rg}$  wirksam werden lassen (s. Abb. 8)

Als interessanten Nebeneffekt erkennt man aus Abb. 8, daß bei mittleren Photonenergien

Abb. 8: Relativer Anteil von Endprodukten (undissoziiertes  $J_2$ , völlig dissoziiert [ $J, J, Rg$ ], teilweise dissoziiert [ $J, JRg...$ ]) für Photonenergien über der Dissoziationsenergie des freien Jodmoleküls  $D_{J_2}$ . Anfängliche Clustergröße und Temperatur rechts in der Abbildung.



ein erheblicher Anteil an  $J - Rg_n$  Fragmenten gebildet wird. Einen Käfigeffekt bei noch höheren Energien findet man in diesen Simulationen, wenn man zu größeren Clustern geht, oder wenn man  $J - Rg$  Potentiale einführt, die zu linearen Molekülen mit endständigen

Edelgasatomen führen.

Zum Vergleich mit den Experimenten /6/ wurden auch die  $J_2$  Spektren nach der Anregung simuliert und eine gute Übereinstimmung gefunden, wenn man annimmt, daß im Experiment nicht  $J_2Rg_1$  sondern  $J_2Rg_3$  vorlag. Als Fitparameter wurden nur die Population  $N(J_2Rg_n)$  und der Skalenfaktor der Spektren benutzt.

Mit einem kürzlich vorgeschlagenen Potential, das zu einem linearen  $J_2 - Ar$  Isomer /7/ führt, lassen sich im Prinzip Spektren simulieren, die mit dem Experiment verträglich sind, wenn zusätzlich das Potential  $V(J^* - Ar)$  im angeregten Zustand stärker abstoßend ist als im Grundzustand. Allerdings sind die Hinweise auf das lineare  $J_2 - Ar$  Isomer sehr indirekt und sollten sich auch in der Form der Fluoreszenz Spektren nachweisen lassen, wofür es experimentell bisher keine Anhaltspunkte gibt.

### **Exzitonen- und Ladungstransferzustände in festen Edelgasen**

(H.H. v.Grünberg, H. Gabriel)

Die Berechnung der Energieniveaus von Exzitonen und Ladungstransferzuständen um Akzeptor - Störstellen in Edelgaskristallen erfolgte mit Hilfe der DIM ("diatomics in molecules") - Methode. Beide Arten von Zuständen sind mittelstark gebunden und lassen sich daher nur in Extremfällen durch einfache Modelle beschreiben (fast-freie Elektronen bzw. wenige lokalisierte Zustände).

Das Verfahren zur Berechnung solcher mittelstark-gebundenen Niveaus stützt sich - wie im Frenkel-Fall - auf eine Basis lokaler Zustände, die jedoch nicht auf einen einzigen Gitterplatz beschränkt, sondern auf bis zu 350000 Plätze eines Clusters mit fcc-Geometrie ausgedehnt ist und daher erlaubt, auch ausgedehnte Zustände zu beschreiben. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators des ungestörten Kristalls lassen sich aus den Slater-Koster(SK)-Parametern einer Bandstruktur ableiten (so für die RG-Leitungsbandstruktur) bzw. können mit DIM - Potentialen angenähert werden. Die lokalisierten Niveaus ergeben sich dann aus der Diagonalisierung der hochdimensionalen Hamiltonmatrix. Um diese durchführen zu können, mußte eine Symmetriezerlegung der gewählten Basis durchgeführt werden, was angesichts der Größe der Basis eine Aufgabe ganz eigener Qualität bedeutete.

Das Modell für die exzitonenischen Zustände von Ar und Ne berücksichtigt desweiteren

SO-Kopplung, Austauschwechselwirkung, eine über eine klassische Rechnung der Selbstenergie abgeschätzte, dielektrische Funktion und ein der Literatur entnommenes Potentialmatrixelement des Elektron-Loch-Potentials. Die verschiedenen in die Rechnung eingeflossenen Parameter wurden hinsichtlich ihres Einflusses auf die Energielage der Exzitonniveaus untersucht und dabei der nicht zu vernachlässigende Einfluß der Valenzbänder festgestellt. Es ergab sich gute Übereinstimmung mit den experimentellen Bindungsenergien, in Ar sogar ohne Rückgriff auf freie Fitparameter (/vGG 95/)

Die Erweiterung dieser Methode zur Berechnung von Ladungstransferzuständen in festen Edelgasen erfordert die Änderung der Basis und Matrixelemente um das Akzeptoratom. (/vGG 96/) Die Variation des kurzreichweitigen Core-Potentials (mit diagonalem Matrixelement  $U_0$ ) ergab einen starken Einfluß auf die Anregungsenergien nur für den Fall großer Parameter  $U_0$  und gleichzeitiger Beschränkung auf die untersten Niveaus (s. Abb. 9).

Bei der Berechnung der Ladungstransferzustände stellte sich eine gute Bandapproximation

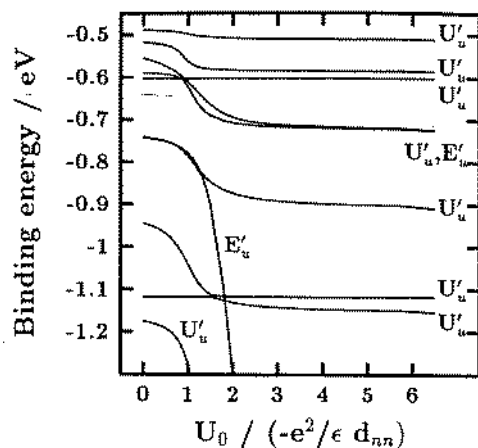


Abb. 9: Energie von Ladungstransferzuständen in Xe mit  $E'_u$ - bzw.  $U'_u$ -Symmetrie als Funktion des Potentialparameters  $U_0$ . Für  $U_0 \rightarrow \infty$ , ergibt sich das Energieschema des reinen Coulombpotentials.

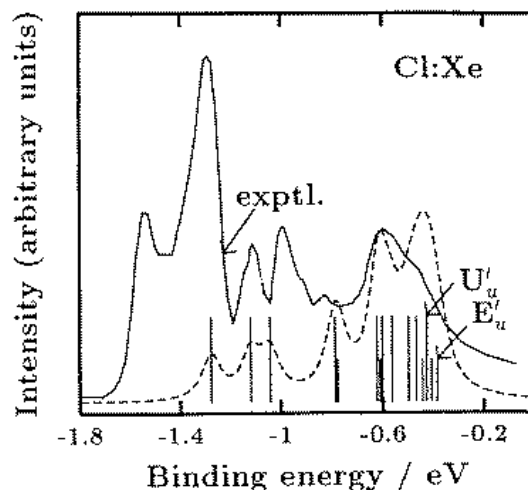


Abb. 10: Vergleich experimenteller Anregungsspektren von Chlor in Xenon (/8/ , durchgezogene Kurve) mit berechneten Bindungsenergien (gestrichelt), die zum besseren Vergleich mit einem Lorenzprofil endlicher Breite gefaltet wurden. Die berechneten Bindungsenergien sind getrennt nach Symmetrie zusätzlich angegeben (vertikale Linien : kurz =  $E'_u$ , lang =  $U'_u$  Symmetrie).

als wesentlich heraus. Dies konnte durch eine schrittweise Approximation der Bandstruktur gezeigt werden, woraus sich ergab, daß die Energien der gebundenen Lochzustände

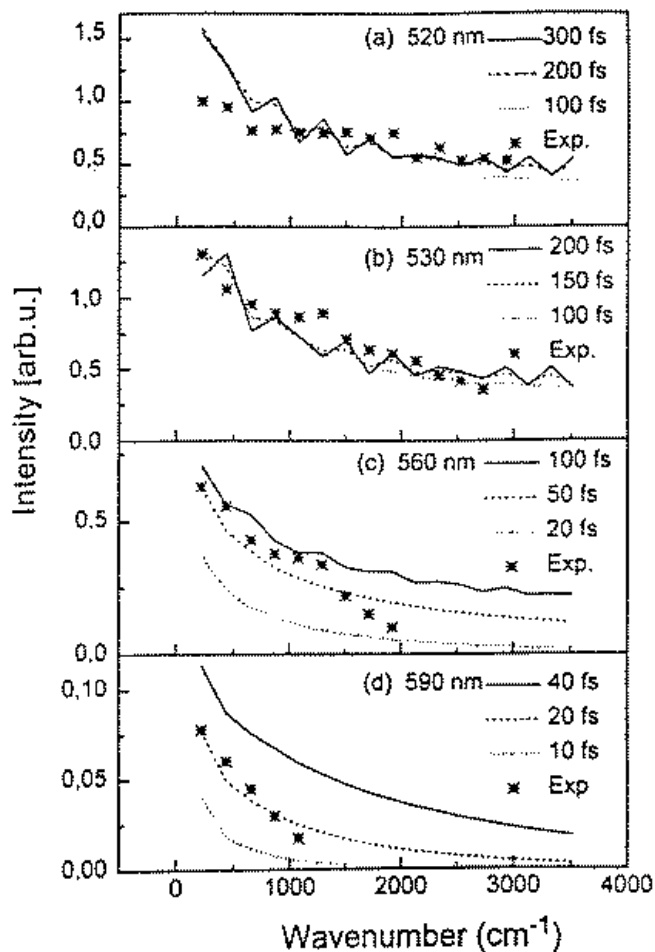
in erster Linie durch die Aufspreizung des 3/2-Valenzbandes bestimmt werden. Durch Anpassung des kurzreichweitigen Core-Potentials konnte ein Energiespektrum berechnet werden, das befriedigend mit dem experimentellen Anregungsspektrum einer Cl-dotierten Xe-Matrix übereinstimmte. Damit wurde ein konsistentes Modell zur Beschreibung von charge-transfer-Zuständen vorgelegt.

### Resonante Ramanstreuung an $J_2$ in flüssigem Xenon

(S. Hennig)

Um zur Deutung der im TP B1 durchg (X-B) in flüssigem Xe beizutragen, wurden die Beobachtungsgrößen numerisch simuliert /XSH 95/.

Abb. 11: Vergleich von experimentellen und theoretischen Obertonintensitäten für resonante Ramanstreuung an  $J_2$  in flüssigem Xe. Für jede Anregungswellenlänge wurden mehrere Simulationen mit verschiedenen Dämpfungen  $1/\Gamma$  durchgeführt.



In der zeitabhängigen Darstellung der Raman-Streuung von Lee und Heller /9/ ist die Raman-Amplitude  $\alpha_{fi}$  bzw. Raman-Intensität  $I(E_s, E_i)$  durch

$$\alpha_{fi}(E_i) = \int_0^\infty e^{i(\epsilon_i + E_i + i\Gamma)t} \langle \phi_f | \phi_i(t) \rangle dt \quad ; \quad I(E_s, E_i) = E_i E_s^3 |\alpha_{fi}(E_i)|^2 \quad (1)$$

gegeben, wobei  $E_i$  die Anregungsenergie,  $\epsilon_i$  die Vibrationsenergie im Grundzustand,  $E_s$  die Energie des emittierten Photons und  $1/\Gamma$  eine phänomenologische Lebensdauer im elektronisch angeregten Zustand bezeichnet. Das Wellenpaket  $\phi_i(t)$  beschreibt die Dynamik des Systems im angeregten Zustand nach einem Franck-Condon Übergang aus dem X-Zustand bei  $t = 0$ ,  $\phi_f$  gibt den jeweiligen (Vibrations-)Endzustand an. Mit Hilfe der

FFT-Methode /10/ wurde  $\phi_i(t)$  entlang der  $J_2$ -Vibrationskoordinate berechnet und über Gl. (1) die Raman-Amplitude  $\alpha_{fi}$  bestimmt. Das Wellenpaket startet (bei  $t=0$ ) auf dem repulsiven Ast des B Potentials und überstreicht den Bereich, in dem die Eigenfunktionen  $\phi_f$  des X-Zustands lokalisiert sind. Nur in diesem Bereich sind Beiträge zu den Überlappintegralen in (1) und damit zur Raman-Amplitude  $\alpha_{fi}$  zu erwarten. Dämpft man nun durch geeignete Wahl des Parameters  $\Gamma$  in (1) das Wellenpaket so stark, daß es nicht mehr zu Reflektionen am attraktiven Teil des B-Zustands kommen kann, erhält man ein Spektrum, das in Richtung wachsender Obertöne monoton abfällt, wie es nach Anregung in Kontinuumszustände typisch ist. Wählt man den Dämpfungsparameter  $\Gamma$  dagegen so, daß reflektierte Anteile des Wellenpakets wieder das Franck-Condon Gebiet erreichen können, wird dies zu einer im allgemeinen irregulären Abfolge der Obertonintensitäten führen. Da die Experimente im TP B1 mehr oder weniger monoton abfallende Spektren lieferten, konnte geschlossen werden, daß das Wellenpaket im B-Zustand eine Lebensdauer von weniger als 300 fs haben muß, was mit Prädissoziation über andere elektronische Zustände (B'', a, a') erklärt werden konnte. Durch geeignete Anpassung des Dämpfungsparameters wurde eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Spektren erreicht (s. Abb. 11 ).

In jüngster Zeit wurden im TP B1 und in Zusammenarbeit mit M.Chergui von der Universität Lausanne Messungen mit verbesserter Auflösung durchgeführt, die ebenfalls gute Übereinstimmung mit unseren Simulationen zeigen /11/.

### III. Dynamik molekularer Aggregate in ungeordneter Matrix

Ein besonderes Anliegen dieses Unterprojekts war die Entwicklung einfacher Modelle zur Interpretation von Lichtstreuexperimenten an unterkühlten Schmelzen, was in enger Zusammenarbeit mit dem experimental-physikalischen TP B7 verfolgt wurde. Ein aus der weiter unten geschilderten Theorie abgeleitetes, einfaches Relaxations-Modell wurde in einer gemeinsamen Publikation /SRM 98/ vorgestellt (vgl. Bericht des TP B7).

Die Dissertation zur Frage der strukturellen Phasenübergänge in matrixisolierten Aggregaten wurde durch den Weggang von Herrn J.-U. Sedler nicht vollständig bearbeitet. Die Voruntersuchungen zu diesem Unterprojekt warfen aber interessante Fragen auf, deren Lösung —insbesondere im Zusammenhang mit dem Glasübergang bei Coulombwechsel-



wirkung— zu neuen Ergebnissen führte. Dazu präsentieren wir im folgenden drei Beispiele:

1. Anomale Frequenzabhängigkeit der Diffusivität als Folge von charakteristischen Potentialfluktuationen in der glasartigen Matrix./KaB 96/,/BoK 97/
2. Wigner–Glas, amorphes Pendant zum klassischen Wigner–Kristall?/BoW 98/,/WiB 98/
3. Gläser sehr hoher Permittivität durch besseres Verständnis des “Struktur–Eigenschaften–Zusammenhangs”?/CWB 98/

### 1. Diffusion in ungeordneter Matrix

(J. Bosse, Y. Kaneko)

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist eine binäre Flüssigkeit aus zwei Teilchensorten sehr unterschiedlicher Größe. Die wechselwirkenden Teilchen werden durch kleine und große harte Kugeln modelliert. Bei Unterkühlung bis nahe an den Glaspunkt verlangsamt sich die Diffusionsbewegung der großen; sie bilden eine ungeordnete Matrix von hoher Viskosität, in der die Dynamik der kleinen Teilchen studiert wird./BOK 95/ Im Hinblick auf das Unterprojektthema ist das beschriebene Modell dem bekannten Lorentzmodell in zwei entscheidenden Punkten überlegen: (i) Hier ist das effektive Potential, dem die kleinen Partikeln ausgesetzt sind, kein ad hoc postuliertes, zeitunabhängiges externes Potential, sondern es entsteht als Folge aller Wechselwirkungen im System. Die räumlichen Fluktuationen dieses ‘Zufallspotentials’ und deren Zeitabhängigkeit werden im Rahmen der Theorie berechnet./KaB 96/ Im Gegensatz zum Lorentzmodell wird ein Energietransfer zwischen Partikeln und Matrix hier *nicht* unterbunden. (ii) Unser Modell berücksichtigt nicht nur den Matrixeinfluß auf die Partikel sondern auch deren Wechselwirkung untereinander. Damit erhalten wir Aussagen über die Dynamik auch bei hoher Konzentration diffundierender Teilchen /KaB 96a/, eine im Hinblick auf molekulare Aggregate unerläßliche Eigenschaft des Modells.

Bei der Diffusion durch die Hohlräume der glasartig erstarrten Matrix ‘sieht’ das kleine Teilchen ein räumlich fluktuierendes, effektives Potential, das sich bei nicht vollständig erstarrter Matrix auch mit der Zeit verändert. In stark vereinfachten Modellen nimmt man zur Beschreibung solcher ‘Zufallspotentiale’ manchmal an, daß sie zeitunabhängig

und räumlich gaußisch korreliert seien,  $\int d^3 r' \langle \Delta u(\mathbf{r}') \Delta u(\mathbf{r}' + \mathbf{r}) \rangle \propto \exp(-r^2/a^2)$ . Unsere Rechnungen zeigen, daß diese Annahme zwar für ein großes Matrixteilchen realistisch ist, für die beweglichen kleinen Teilchen aber nicht zutrifft (Fig.2 in Ref./KaB 96/).

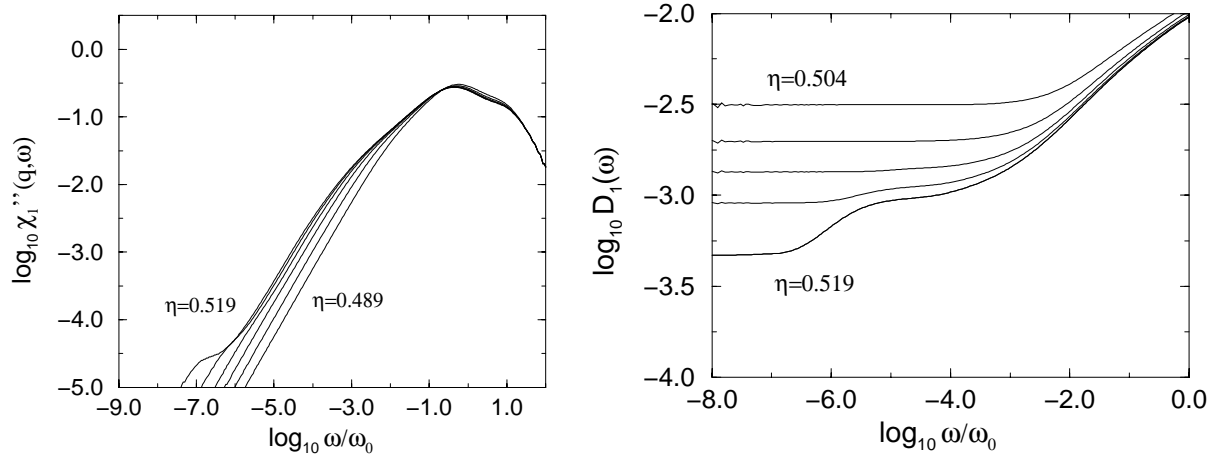


Abb. 12: (a) Einteilchen-Suszeptibilität und (b) Diffusivität wechselwirkender, klassischer Teilchen in amorpher Matrix. Das Verhalten  $\chi(q_0, \omega) \propto \sqrt{\omega}$  sowie die Diffusivität  $D(q_0, \omega) \propto \omega^{3/2}$  im Bereich  $-3.5 \leq \log(\omega/\omega_0) \leq -1$  werden durch starke Potentialfluktuationen bei  $q \approx q_2$  hervorgerufen (siehe Text).

Vielmehr zeigen die Potentialfluktuationen für letztere deutliche, von der Struktur der Matrix verursachte Oszillationen, die sich in der fouriertransformierten Korrelationsfunktion  $\langle |\Delta u(\mathbf{q})|^2 \rangle$  als dominierender Peak bei  $q=q_2 \approx 2\pi/\sigma_2$  ( $q_2$  Lage des Strukturfaktor-Maximums,  $\sigma_2$  Durchmesser der großen Matrixteilchen) bemerkbar machen. Außerdem zeigt Fig.5 in Ref./KaB 96/, daß die Größe der Potentialfluktuationen im Laufe der Zeit langsam abnimmt. Das Zufallspotential zerfällt auf der Zeitskala der  $\alpha$ -Relaxation der stark unterkühlten Matrix. Es gibt aber ein früher gelegenes Zeitfenster, das sog.  $\beta'$ -Relaxationsbereich, in dem die Fluktuationen des Potentials nahezu konstant in der Zeit sind und das oben beschriebene scharfe Maximum bei  $q_2$  aufweisen. Auswirkungen dieser charakteristischen Potentialfluktuationen zeigen sich in unseren numerischen Ergebnissen im Frequenzbereich der  $\beta'$ -Relaxation (Abb. 12):  $\chi''(q_2, \omega) \propto \omega^{1/2}$  für das Response-Spektrum eines kleinen Teilchens, und als Folge daraus:  $D(q_2, \omega) \propto \omega^{3/2}$  für die frequenzabhängige Diffusivität. Diese nichtanalytische Frequenzabhängigkeit läßt sich im Rahmen eines exakt lösaren Modells auf die räumlich oszillierenden Potentialfluktuationen zurückführen.

Unter der vereinfachenden Annahme  $\langle |\Delta u(\mathbf{q})|^2 \rangle \propto \delta(q - q_2)$  ergibt sich nämlich die bereits

in der Literatur /12/ diskutierte Bewegungsgleichung

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega^2 \phi(t) + \Gamma \dot{\phi}(t) + \lambda \Omega^2 \int_0^t dt' \phi(t-t') \dot{\phi}(t') = 0 \quad (1)$$

mit einer die Stärke der Potentialfluktuationen kennzeichnenden Kopplungskonstanten  $\lambda$ . Mit den Anfangsbedingungen  $\phi(0) = 1$ ,  $\dot{\phi}(0) = 0$  ist die Lösung dieser Gleichung einfach durch Fouriertransformation zu gewinnen, und sie zeigt in der Nähe des kritischen Wertes  $\lambda_c = 1$  (Lokalisierung des kleinen Teilchens für  $\lambda \geq \lambda_c$ ) das oben gefundene Verhalten für kleine Frequenzen.

## 2. Glasübergang in Coulomb-Systemen

(J. Bosse, S. D. Wilke)

Die durch das Modell harter Kugeln simulierte kurzreichweitige Wechselwirkung zwischen Teilchen wird jetzt ergänzt durch die Betrachtung geladener Kugeln /BoW 98/, /WiB 98/, /CWB 98/, /BKS 98/, /Wil 98/, zwischen denen zusätzlich zu der kurzreichweitigen Abstoßung langreichweitige Coulombkräfte wirken.

Für eine symmetrische Mischung aus positiv und negativ geladenen harten Kugeln (RPM, 'Restricted Primitive Model') und für ein Fluid aus gleichartig geladenen harten Kugeln vor einem homogenen, Ladung neutralisierenden Hintergrund (HSJ, 'Hard-Sphere Jellium') führten unsere Rechnungen auf ein überraschendes Flüssigkeit-Glas-Phasendiagramm (Abb. 13). Die Modenkopplungstheorie sagt nämlich nicht nur den erwarteten, von Systemen mit kurzreichweitiger Wechselwirkung bekannten Glasübergang bei hoher Dichte (kritische Packungsdichte  $\eta_c \approx 0.5$ ) voraus, sondern sie gibt auch für sehr kleine Packungsdichten des Fluids noch einen Glasübergang, wenn die Temperatur  $T^* := 2\eta^{1/3}\Gamma^{-1}$  genügend klein —bzw. der Plasmamparameter  $\Gamma$  genügend groß— gewählt wird.

Die Grenze im  $(\eta, T^*)$ -Diagramm zwischen fluider und Glasphase wird für kleine Dichte  $\eta$  asymptotisch durch  $\eta = \text{const.} (T^*)^3$  gegeben. Für das RPM ist die Proportionalitätskonstante  $\approx 125$ , m.a.W. wird ein RPM kleiner Packungsdichte ( $\eta < 10^{-5}$ ) mit  $\Gamma < 10$  fluid und mit  $\Gamma \geq 10$  glasartig vorliegen /BoW 98/. Die Theorie wurde mit ähnlichen Ergebnissen für das Phasendiagramm auch für ein Einkomponentensystem mit ladungsneutralisierendem Hintergrund (HSJ)/WiB 98/ und für Mischungen aus Teilchen ungleich großer Ladungen /CWB 98/ ausgearbeitet. Daraus ziehen wir den Schluß, daß es sich bei dem beschriebenen Verhalten um eine allgemeine Eigenschaft von Coulomb-Fluiden handelt. Diese Vorhersage der (idealisierten) Modenkopplungstheorie ist in zweifacher Hinsicht von großem Interesse. (i) Auf der Suche nach dem von Wigner vorhergesagten

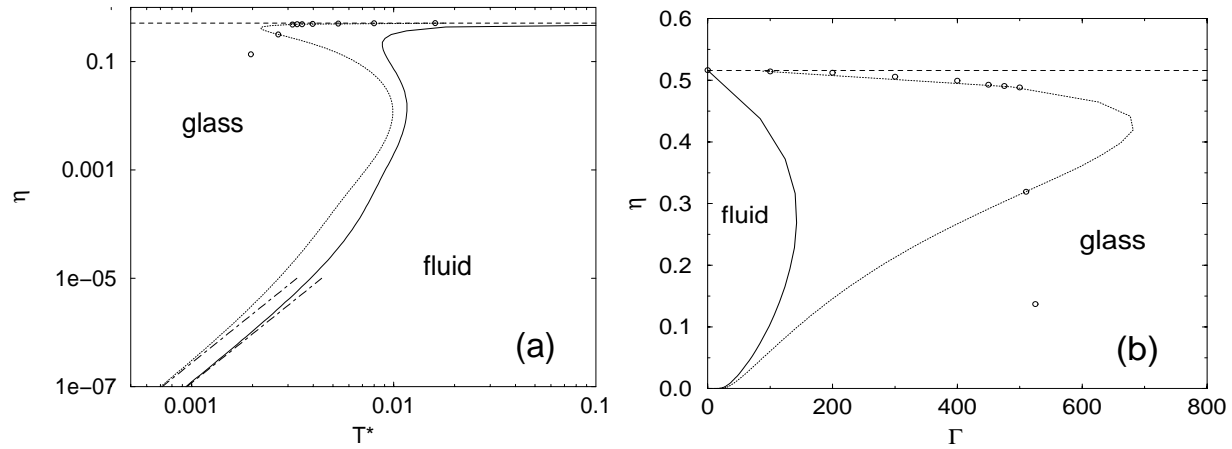


Abb. 13: (a) Phasendiagramm des RPM (durchgezogen), des HSJ (gepunktet) und ungeladener harter Kugeln (gestrichelt). Asymptoten: Iso- $\Gamma$ -Linien für  $\Gamma = 9.8$  and  $\Gamma = 13.0$  (strichpunktiert). Kreise markieren Übergangspunkte aus Ref./13/. (b) Dasselbe wie in (a), aber in linearer Auftragung und unter Verwendung von  $\Gamma$  statt  $T^*$ . Nachdruck aus Ref. /Wil 98/.

Elektronenkristall /14/ wurden in den letzten Jahren nicht nur dieser sondern auch Wigner-kristalle aus *klassischen* Teilchen (Ionen, geladene Kolloidteilchen etc.) experimentell nachgewiesen. Unsere Ergebnisse legen nahe, in Experimenten oder Computersimulationen zu versuchen, die Kristallisation eines Coulomb-Fluids zu umgehen, um es in einen glasartigen Zustand zu unterkühlen. (ii) Bisher wurde der Übergang in den Glaszustand immer mit einem stark ausgeprägten Maximum im statischen Strukturfaktor in Zusammenhang gebracht /15/,/16/. Unsere Ergebnisse zeigen, daß ein solcher Peak dafür keineswegs notwendig ist. Für ein Coulomb-Fluid kleiner Dichte liegt in guter Näherung der Debyesche Grenzfall der Massen- und Ladungsdichtekorrelationen vor, in dem überhaupt kein Strukturfaktormaximum auftritt:  $S_M(q) \approx 1$  und  $S_C(q) \approx q^2 / (q_D^2 + q^2)$ .

### 3. Gläser hoher Permittivität

(H.-C. Chen, S. D. Wilke, J. Bosse)

Die frequenz- und wellenzahlabhängige dielektrische Funktion eines Systems ist durch seine Ladungsdichte-Relaxationsfunktion  $\Phi_C(q; t) := \sum_{ss'} (Z_s e)(Z_{s'} e) \sqrt{n_s n_{s'}} \Phi_{ss'}(q; t)$  bestimmt /17/ und läßt sich damit aus den Dichterelaxationsfunktionen  $\Phi_{ss'}(q; t)$  berechnen. Für das hier betrachtete ionische Fluid ist /18/  $\epsilon(q) := \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon(q, \omega) = \Phi_C(q; 0) / \Phi_C(q; \infty)$ .

Während in der fluiden, durch verschwindende Langzeitlimites der Dichterelaxationsfunktionen gekennzeichneten Phase einer Coulombflüssigkeit die Dielektrizitätskonstante divergiert ( $\epsilon = \infty$ , el. Leiter), ergibt sich in der Glasphase ( $\Phi_{ss'}(q; \infty) > 0$ ) ein *endlicher* Wert für  $\epsilon$  (Dielektrikum). Für verschiedene Mischungen aus geladenen harten Kugeln mit Radien- und Ladungsverhältnis  $\delta := \sigma_1 / \sigma_2$  bzw.  $\zeta := |Z_1 / Z_2|$  (wo Konzentrations- und Massenverhältnis beider Teilchensorten durch Neutralität des Gesamtsystems und die Annahme gleicher Massendichte für alle Teilchen festgelegt sind) wurde die kritische Di-

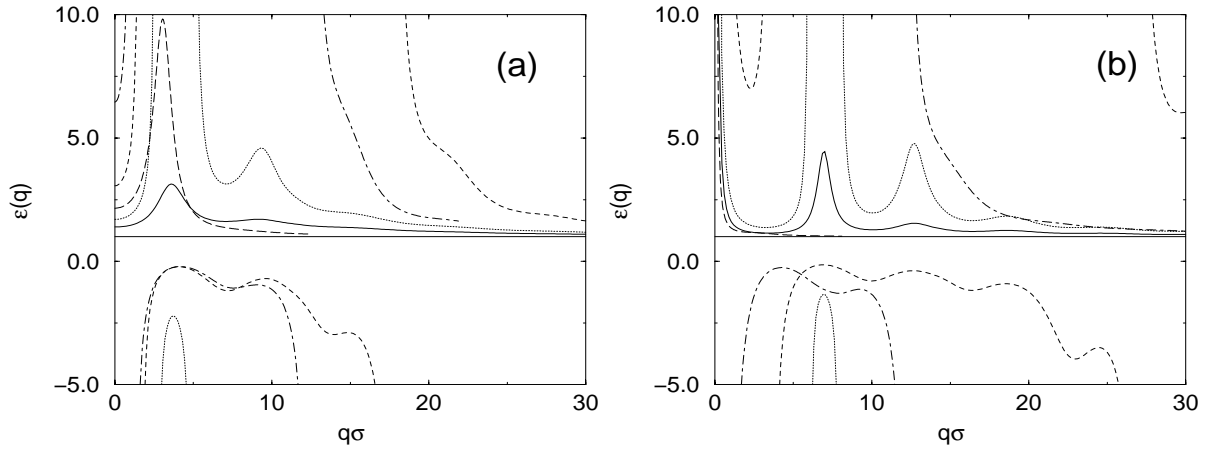


Abb. 14: Statische Abschirmung  $\epsilon(q)$  für RPM (a) und HSJ (b) entlang der Glaspunkt-Phasenlinie: ( $\eta \approx 0.509$ ,  $T^* \approx 0.152$ ) (durchgezogen), ( $\eta \approx 0.503$ ,  $T^* \approx 0.0864$ ) (gepunktet), ( $\eta \approx 0.477$ ,  $T^* \approx 0.0326$ ) (gestrichelt), ( $\eta \approx 0.0743$ ,  $T^* \approx 0.00995$ ) (strichpunktiert), und ( $\eta \approx 0.00702$ ,  $T^* \approx 0.0114$ ) (lang-gestrichelt) für RPM (a) und ( $\eta \approx 0.516$ ,  $T^* \approx 0.169$ ) (durchgezogen), ( $\eta \approx 0.516$ ,  $T^* \approx 0.0751$ ) (gepunktet), ( $\eta \approx 0.514$ ,  $T^* \approx 0.0162$ ) (gestrichelt), ( $\eta \approx 0.0556$ ,  $T^* \approx 0.00806$ ) (strichpunktiert), und ( $\eta \approx 0.334 \cdot 10^{-3}$ ,  $T^* \approx 0.00575$ ) (lang-gestrichelt) für HSJ (b). Nachdruck aus Ref. /Wil 98/

elektrizitätskonstante  $\epsilon_c$  längs der Glas-Flüssigkeit-Phasengrenze berechnet./CWB 98/ Die Werte von  $\epsilon_c$  variieren beträchtlich entlang der Phasengrenze und von einem zum anderen System in einem Wertebereich:  $1.15 \leq \epsilon_c \leq 4000$ . Die Ergebnisse lassen sich in zwei allgemeinen Aussagen zusammenfassen, die physikalisch höchst plausibel erscheinen: (i) Die größten Werte der Dielektrizitätskonstanten für ein System findet man jeweils im Phasenraumbereich ( $0.05 < \eta < 0.5$ ;  $0.005 < T^* < 0.05$ ). Dies ist das Übergangsgebiet, in dem die dominanten, zwischen Teilchen wirkenden Kräfte wechseln von kurzreichweitiger Harte-Kugel-Abstoßung zu langreichweitiger Coulomb-Wechselwirkung. (ii) Die berechneten Dielektrizitätskonstanten sind umso höher je asymmetrischer ( $\delta, \zeta$  klein) die Mischung.

Diese Ergebnisse, die einen Zusammenhang zwischen der molekularen Struktur von Gläsern und deren dielektrischen Eigenschaften im Rahmen einer mikroskopischen Theorie herstellen, können große Bedeutung für die Herstellung ‘maßgeschneiderter’ Materialien haben.

## Literatur

- [1] E. I. Tarasova, A. M. Ratner, V. M. Stepanenko, I. Ya. Fugol, M. Chergui, R. Schrieffer, N. Schwentner, J. Chem. Phys. **98** 7786 (1993)
- [2] M. Toda, Theory of Nonlinear Lattices, Springer, Berlin, Heilderberg, New York (1981)
- [3] G. Leibfried, Bestrahlungseffekte in Festkörpern (B. G. Teubner Verlagsges., Stuttgart, 1965) p. 219
- [4] A. O. Caldeira, A. J. Leggett, Phys. Rev. Lett. **46**, 211 (1981)
- [5] E. J. Heller, J. Chem. Phys. **62** 1544 (1975)
- [6] J. M. Philippoz, H. van den Bergh, R. Monot, J. Phys. Chem. **91**, 2545 (1987)

- [7] M. L. Burke, W. Klemperer, J. Chem. Phys. **98**, 1797 (1993)
- [8] K. H. Goedderz, Dissertation, Freie Universität Berlin (1994)
- [9] S. Y. Lee, E. J. Heller, J. Chem. Phys. **71**, 4777 (1979)
- [10] R. B. Gerber, R. Kosloff, M. Berman, Comput. Phys. Rept. **5**, 59 (1986)
- [11] J. Xu, N. Schwentner, M. Chergui, S. Hennig in "*Fast elementary processes in Chemical and Biological Systems*", ed. A. Tramer (AIP, New York, 1996) p. 122-130  
 J. Xu, P. Dietrich, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui: in "*Femtochemistry*" ed. M. Chergui (World Scientific Publ. Co., Singapore, 1996) p. 305-308  
 J. Xu, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui, J. Raman Spectroscopy, **28**, 433 (1997)
- [12] W. Götze. Z. Phys. **B60** 195 (1985)
- [13] S. K. Lai, H. C. Chen, J. Phys. (Condens. Matter), **7** 1499 (1995)
- [14] E. Wigner. Trans. Farad. Soc. **34** 678 (1938)
- [15] E. Leutheußer. Phys. Rev. **A 29** 2765 (1984)
- [16] U. Bengtzelius, W. Götze, A. Sjölander. J. Phys. **C17** 5915 (1984)
- [17] P. C. Martin. In C. de Witt and R. Balian, editors, *Problème à N Corps*, p. 37 ff, New York, 1968. Gordon and Breach.
- [18] J. S. Thakur, J. Bosse. J. Non-Cryst. Sol. **117/118** 898 (1990)

## Material zum Teilprojekt

### Publikationen

#### 1995

- BOK 95 J. Bosse, Y. Kaneko,  
*Self-diffusion in supercooled binary liquids.*  
Phys. Rev. Lett. **74**, 4023 (1995)
- CHG 95 A. Cenian, S. Hennig, H. Gabriel,  
*Energy relaxation of localized excitations in solid argon*  
J. Chem. Phys. **102**, 9276 (1995)
- HeG 95 D. Hennig, H. Gabriel,  
*The discrete nonlinear Schrödinger equation and Arnold-diffusion*  
J. Phys. A: Mathematical and General **28**, 3749 (1995).
- HGJ 95 D. Hennig, H. Gabriel, M. F. Jørgensen. P. L. Christiansen, C. B. Clausen,  
*Homoclinic Chaos in the DST-trimer*  
Phys. Rev. **E51**, 2870 (1995).
- HRT 95 D. Hennig, K. Ø. Rasmussen, G. P. Tsironis, H. Gabriel,  
*Breatherlike impurity modes in discrete nonlinear lattices*  
Phys. Rev. **E52**, 4628 (1995).
- HSG 95 D. Hennig, N. G. Sun, H. Gabriel, G. P. Tsironis,  
*Spatial properties of integrable and nonintegrable discrete nonlinear Schrödinger equations*  
Phys. Rev. **E52**, 255 (1995).
- vGG 95 H. H. von Grünberg, H. Gabriel,  
*Excitons in solid argon*  
J. Chem. Phys. **103**, 6040 (1995)

- XSH 95 J. Xu, N. Schwentner, S. Hennig, M. Chergui,  
*Ultrafast dynamics of the B state of I<sub>2</sub> in condensed rare gases*  
J. Chim. Phys. **92**, 541 (1995)
- 1996**
- CeG 96 A. Cenian, H. Gabriel,  
*Heat transfer from an energy spike in rare-gas matrices*  
III Intern. Forum "Heat / Mass Transfer", Minsk, 1996, Conf. Proc. I, p. 13,
- CGH 96 A. Cenian, H. Gabriel, S. Hennig,  
*Dissipation of solitary pulses propagating through rare gas matrix after local excitation*  
J. Tech. Phys. **37** 291 (1996)
- CHG 96 A. Cenian, S. Hennig, H. Gabriel,  
*Energy dissipation processes during femtosecond pulse propagation through solid Ar*  
Conf. Proc. "Femtochemistry: The Lausanne Conference, 1995", World Scientific, (1996) p. 623.
- HRG 96 D. Hennig, K. Ø. Rasmussen, H. Gabriel, A. Bülow,  
*Solitonlike solutions of the generalized nonlinear discrete Schrödinger equation*  
Physical Review E **54**, 5788 (1996).
- KaB 96 Y. Kaneko, J. Bosse,  
*Glass transition and delocalization in a binary hard-sphere mixture.*  
Molecular Simulation **16**, 249 (1996)
- KaB 96a Y. Kaneko, J. Bosse,  
 *$\alpha$ - and  $\beta$ -relaxations in supercooled binary liquids.*  
J. Phys. (Condens. Matter) **8**, 9581 (1996)
- ScG 96 H. Schröder, H. Gabriel,  
*Classical simulation of a cage effect in the dissociation of I<sub>2</sub>Rg<sub>n</sub> clusters (Rg = Ar, Kr, Xe; n ≤ 5)*  
J. Chem. Phys. **104**, 587 (1996)
- vGG 96 H. H. von Grünberg, H. Gabriel,  
*Acceptor bound hole states in solid xenon*  
J. Chem. Phys. **105**, 4173 (1996)
- 1997**
- BoK 97 J. Bosse, Y. Kaneko,  
*Motion of interacting particles in a disordered medium.*  
Prog. Theor. Phys. Suppl. **126**, 13 (1997)
- Hen 97 D. Hennig,  
*Energy exchange dynamics of the DNLS lattice and intrinsic formation of strongly localized states*  
Phys. Rev. E **56**, 3101 (1997).
- 1998**
- BHG 98 A. Bülow, D. Hennig, H. Gabriel,  
*Soliton interaction for a nonlinear discrete double chain*  
Phys. Rev. E (1998), zur Publikation angenommen.

- BKS 98 J. Bosse, Y. Kaneko, J.-U. Sedler, S. D. Wilke.  
*Dynamical properties of supercooled binary liquids.*  
In D. Neilson, editor, *Recent Progress in Many-Body Physics*, p. 329-332,  
Singapore (1998). World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- BoW 98 J. Bosse, S. D. Wilke,  
*Low-density ionic glass.*  
Phys. Rev. Lett. **80**, 1260 (1998)
- CWB 98 H. C. Chen, S. D. Wilke, J. Bosse,  
*High-permittivity ionic glass.*  
Phys. Rev. Lett., (1998) submitted for publication.
- HeG 98 D. Hennig, H. Gabriel,  
*Designing localized multipulse solutions of the discrete nonlinear Schrödinger  
equation with an external potential*  
Phys. Rev. E **57**, 2371 (1998).
- Hen 98a D. Hennig  
*Exponential stability and freezing of the actions for the energy exchange dyna-  
mics of the Holstein model*  
J. Math. Phys. **39**, 3568 (1998).
- Hen 98b D. Hennig  
*Bounds on the energy exchange in the Holstein model*  
Physica D Nonlinear Phenomena **113**, 196 (1998).
- Hen 98c D. Hennig  
*Periodic, quasiperiodic, and chaotic localized solutions of a driven, damped  
nonlinear lattice*  
Phys. Rev. E (1998), zur Publikation angenommen.
- WiB 98 S. D. Wilke, J. Bosse.  
*Glass transition of low-density Coulomb fluids.*  
Phys. Rev. E **59**, 1968 (1999)
- SRM 98 M. Soltwisch, G. Ruocco, V. Mazzacurati, B. Balschun, J. Bosse, and D.  
Quitmann.  
*Sound-wave propagation and existence of a two-step relaxation process in a  
glass-former melt.*  
Phys. Rev. E **57**, 720 (1998)
- Wil 98 S. D. Wilke.  
*Mode-Coupling Theory of the Glass Transition in Ionic Fluids.*  
Diploma Thesis, Freie Universität Berlin (1998)

### **Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 95-98**

Prof. Dr. Helmut Gabriel, Prof. Dr. Jürgen Bosse, Dr. Dirk Hennig, Dr. Heinz Schröder,  
Dr. Hans Hennig von Grünberg, Dr. Steffen Hennig, Dipl.-Phys. Alexander Bülow, Dipl.-  
Phys. Andreas Schlindwein, Dipl.-Phys. Jens Sedler, Dipl.-Phys. Stephan Wilke  
Diplomanden: Tobias Blaschke, Ben Brüggemann, Nicole Jaster