

- Teilprojekt C3: **Theorie von instabilen molekularen Systemen;  
Eigenschaften von Elementclustern**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Vlasta Bonacic Koutecky**
- Dienstanschrift: **Humboldt-Universität Berlin, Walther-Nernst-Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie, Bunsenstr. 1,  
10117 Berlin**
- Kommunikation: **Tel: 0049 30 2093 5579, Fax: 0049 30 2093 5573  
e-mail: [ybk@kirk.chemie.hu-berlin.de](mailto:ybk@kirk.chemie.hu-berlin.de)  
Internet: <http://www.chemie.hu-berlin.de>**
- Fachgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemie, Quantenchemie, Moleküldynamik**
- Keywords: **Structure, reactivity, temperature, absorption spectroscopy  
fs-pump-probe spectroscopy**

### **Summary of results of the years 1995 - 98**

The aim of this project was to characterize metallic clusters through controlled change of their size, structure and temperature (each atom counts). This was achieved due to the stimulating interplay between theory and experiment. Starting from investigation of the stationary properties, (structures, stability, absorption spectra), the development showed in the last three years the increasing tendency towards dynamics of energy and charge transfer including ultrafast process (fs-spectroscopy). The project involved independent development of methods and concepts and was challenged by needs for interpretation of experimental results. The open questions which had to be answered determined following three directions:

- I. Stationary properties at T = 0 K
  - A. *Structures and optical response*
  - B. *Oxidation of small metallic clusters and reactivity*
  - C. *Magnetism in small transition metal clusters*
- II. Groundstate molecular dynamics and temperature
  - Mechanism of isomerization*

### III. Multistate molecular dynamics and ultrafast spectroscopy

#### *Simulation and Interpretation of time dependent Pump-Probe Signals*

IA. *Structures and optical response.* The structure of elemental clusters have not been yet experimentally accessible. The theoretical determination of optically allowed transitions and intensities for the most stable structures and their comparison with depletion spectra at low temperature allows the identification of structures being responsible for the measured features /BCF 95/, /VDB 95/, /BPF 96/, /BPK 96/, /BPK 97/, /BPP 97/, /BFK 98/, /BPB 99/. The spectroscopic patterns of small metallic Ia and Ib clusters (e.g.  $\text{Na}_n$  and  $\text{Ag}_n$ ) depend strongly upon their size and structure /BPF 96/, /BPB 99/. In spite of delocalized nature of electrons, the optical response of small metallic clusters is characterized rather by molecular than by solid-state properties /BFK 98/, /BPR 99/. The absorption spectra are excellent fingerprints of cluster properties not only as a function of their size and structure, but also of their chemical composition. For example calculated spectra of nonstoichiometric sodium-fluoride and lithium-hydride clusters exhibit characteristics which strongly depend on the bonding properties (ionic versus polar) /BPK 96/, /BPK 97/, /BPi 98/ and cannot be obtained by extrapolation from the common bulk properties.

IB. *Oxidation of small metallic clusters and reactivity.* Comparison between structural and optical properties of  $\text{Na}_n$  /BPF 96/, /BFK 98/ and  $\text{Ag}_n$  /BPB 99/ clusters as well as between  $\text{Na}_n\text{O}$  /BPP 97/ and  $\text{Ag}_n\text{O}$  /BBP 99/ permitted us to study the role of d-electrons also in connection with possible reactivity by oxidation. For this purpose we developed a new eleven-electrons relativistic effective core potential for Ag-atom (11e-RECP) allowing for the accurate description of excited states in sufficiently large energy interval /BPB 99/, which has been achieved for the first time. The absorption spectra of small  $\text{Ag}_n$  clusters are characterized by separation of s- and d-electronic excitations in low energy interval. In contrast, both the structural and optical properties of silver oxides are strongly influenced by participation of d-electrons. In this context, these complexes might be of importance for oxidation reactions.

IC. *Magnetism in small transition metal clusters.* The d-electrons play an important role in chemistry of small transition metal clusters TM. The open questions such as how strong are d-states localized at atoms and which mechanisms are responsible for magnetism of TM as well

as for its quenching have been investigated on the example of  $\text{Ni}_4$  and its derivatives  $\text{Ni}_4(\text{CO})_x$  ( $x=1-4$ ) /BBF 99/. In fact, the Ni-Ni bonding arises from the s-s interaction and magnetic properties are due to localization of four unpaired electrons in d-shells. Two CO-groups are sufficient to quench entirely the magnetic moment of  $\text{Ni}_4$  cluster.

II. *Mechanism of isomerization processes.* Ab initio molecular dynamics (AIMD) studies served to investigate the influence of temperature on structural properties of small metallic clusters which are characterized by existence of several isomeric forms close in energy. Determination of temperature at which isomerization occurs, in connection with cluster size and the type of structure, is of substantial importance for interpretation of experimental findings at moderate temperature. For this purpose, we developed ab-initio MD method based on iterative non-local density functional procedure with atomic basis sets and applied it to study structural and dynamical properties of  $\text{Li}_n$  and  $\text{Li}_n^+$  clusters /RBF 97/, /BRP 98/. It was possible to show that the temperature at which isomerization process takes place is strongly connected with the type of structure which the cluster assumes. For example a centered antiprism undergoes isomerization at very high temperature inspite of large mobility of peripheral atoms. In contrast, compact tetrahedral structures isomerise at low temperature due to an easy bond-breaking.

III. Simulations and interpretation of time-dependent Pump-Probe Signals. The central issue in femtosecond (fs) time resolved spectroscopy is the investigation of geometrical relaxation and internal vibrational redistribution (IVR) after optical excitation in a non-equilibrium configuration of nuclei by laser induced photoelectron excitation and corresponding time delayed probing by multiphoton-ionization. For this purpose we have developed a multi state molecular dynamics at the time scale of nuclear motion using time evolution of a thermal ensemble in Wigner representation. Combination of quantenchemical methods used for description of electronic structure and the Wigner distribution for description of motion of nuclei allowed us the accurate determination of pump-probe signals also under the temperature dependent initial conditions. Connection between simulated pump-probe signals and underlying dynamics of nuclei as well as time scales for different processes has been explicitly established for the example of  $\text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_3^+ \rightarrow \text{Ag}_3^{2+}$  system and compared with experimental NeNePo (negative to neutral to positive) signals obtained by Wöste, Leisner et al. (TP A8) /HPB 98/, /HPB 98/. Our simulations reproduced experimental NeNePo results and determined in

addition to time scales of geometrical relaxation, under which experimental conditions the resonant or dissipative IVR as well as vibrational coherence can be found in the pump-probe signals. This could be realized in the zero electron kinetic energy ZEKE-NeNePo experiments, which are in progress.

## Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 - 98

Das Ziel dieses Projektes war die Charakterisierung metallischer Cluster durch kontrollierte Veränderung von Größe, Struktur und Temperatur (jedes Atom „zählt“). Dies konnte durch Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment erreicht werden. Die Entwicklung in den letzten drei Jahren zeigte, ausgehend von stationären Cluster-Eigenschaften (Struktur, Stabilität und Absorptionsspektren), eine verstärkte Tendenz in Richtung Dynamik des Energie- und Ladungstransfers (fs-Spektroskopie). Das Vorhaben war durch die eigenständige Entwicklung von Methoden und Konzepten sowie durch die Herausforderung zur Interpretation der Experimente geprägt.

Das Projekt wurde durch die folgenden drei Schwerpunkte bestimmt:

### I. Stationäre Eigenschaften bei $T = 0$ K

A. *Struktur und optischer Response*

B. *Oxidation kleiner metallischer Cluster und Reaktivität*

C. *Magnetismus in kleinen Übergangsmetallclustern*

### II. Grundzustandsmoleküldynamik und Temperaturabhängigkeit

*Mechanismen der Isomerisierungsprozesse*

### III. Mehrzustandsmoleküldynamik zur Kurzzeitspektroskopie

*Simulation und Interpretation zeitaufgelöster Pump-Probe Signale*

IA. *Struktur und optischer Response*. Die Strukturen der Elementcluster sind experimentell noch nicht zugänglich. Die theoretische Bestimmung der optisch erlaubten Übergänge und Intensitäten für die stabilsten Strukturen und deren Vergleich mit Depletions-Spektren bei niedrigen Temperaturen ermöglichte die Identifizierung der Strukturen, die für die

experimentellen Spektren verantwortlich sind /BCF 95/, /VDB 95/, /BPF 96/, /BPK 96/, /BPK 97/, /BPP 97/, /BFK 98/, /BPB 99/.

Die spektroskopischen Muster kleiner metallischer Ia und Ib Cluster (z.B.  $\text{Na}_n$  und  $\text{Ag}_n$ ) hängen stark von der Größe und der Struktur ab /BPF 96/, /BPB 99/. Trotz der delokalisierten Elektronen ist der optische Response kleiner Cluster durch molekulare und nicht durch festkörperähnliche Eigenschaften gekennzeichnet /BFK 98/, /BPR 99/. Die Absorptionsspektren sind auch hervorragende „Fingerprints“ der Clustereigenschaften, nicht nur hinsichtlich der Abhängigkeit von deren Größe und Struktur, sondern auch von deren Zusammensetzung. Z.B. zeigten die berechneten spektroskopischen Muster kleiner nichtstöchiometrischer Alkalihalogenide und -hydride Charakteristika, die vom Bindungstyp (ionisch versus polar) abhängig sind /BPK 96/, /BPK 97/, /BPi 98/ und die nicht durch eine Extrapolation aus der ihnen gemeinsamen Kristallstruktur zu erhalten sind.

IB. *Oxidation kleiner metallischer Cluster und Reaktivität.* Der Vergleich zwischen strukturellen und optischen Eigenschaften von  $\text{Na}_n$  /BPF 96/, /BFK 98/ und  $\text{Ag}_n$  /BPB 99/ Clustern sowie von  $\text{Na}_n\text{O}$  /BPP 97/ und  $\text{Ag}_n\text{O}$  /BBP 99/ erlaubte uns, die Rolle der d-Elektronen auch in Zusammenhang mit der Reaktivität bezüglich der Oxidation zu untersuchen. Für diese Zwecke haben wir ein neues relativistisches effektives Pseudopotential für elf Elektronen für das Ag-Atom entwickelt (11e - RECP), das erstmalig eine zuverlässige Beschreibung angeregter Zustände ermöglichte /BPB 99/. Die Absorptionsspektren kleiner  $\text{Ag}_n$  Cluster sind durch Separation von s- und d-Elektronen-Anregungen im niedrigen Energiebereich charakterisiert. Strukturelle Eigenschaften von  $\text{Ag}_n$  Clustern sind entsprechend auch nicht von d-Elektronen beeinflusst. Im Gegensatz dazu sind sowohl die strukturellen als auch die optischen Eigenschaften von Silberoxiden durch d-Elektronen stark geprägt. In diesem Zusammenhang könnten diese Komplexe von Bedeutung für Oxidationsreaktionen werden.

IC. *Magnetismus in kleinen Übergangsmetallclustern.* Die d-Elektronen spielen eine besondere Rolle in der Chemie der Übergangsmetallcluster (ÜM). Die Frage, wie stark d-Zustände an den Atomen lokalisiert sind und welcher Mechanismus für den Magnetismus von ÜM sowie dessen Verschwinden verantwortlich ist, haben wir am Beispiel von  $\text{Ni}_4$  und deren Derivaten  $\text{Ni}_4(\text{CO})_x$  ( $x = 1-4$ ) untersucht /BBF 99/. In der Tat ist die Ni-Ni Bindung durch die

s-s Wechselwirkung bestimmt, und die magnetischen Eigenschaften sind durch die lokalisierten vier ungepaarten Elektronen in den d-Schalen entstanden. Die zwei CO Gruppen reichen aus, um das magnetische Moment von Ni<sub>4</sub> vollständig zu löschen.

II. *Mechanismen der Isomerisierungsprozesse.* Der Einfluß der Temperatur auf die strukturellen Eigenschaften kleiner metallischer Cluster, für welche mehrere energetisch naheliegende Isomere vorhanden sind, wurde mittels ab-initio Moleküldynamik untersucht. Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher die Isomerisierung in Abhängigkeit von der Clustergröße und der Struktur stattfindet, ist für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse bei mittleren Temperaturen notwendig. Für diese Zwecke haben wir die MD Methode, basierend auf der iterativen nichtlokalen Dichtefunktionalmethode mit atomaren Basissätzen, entwickelt und auf Li<sub>n</sub> und Li<sub>n</sub><sup>+</sup> Cluster angewandt /RBF 97/, /BRP 98/. Die Temperatur, bei welcher der Isomerisierungsprozeß stattfindet, ist eng mit dem Typ der stabilsten Struktur des Clusters verbunden. Die Clusterstrukturen mit einer großen Anzahl von peripheren Atomen wie z.B. Antiprisma mit einem zentralen Atom isomerisieren bei sehr hohen Temperaturen trotz der beträchtlichen Beweglichkeit der peripheren Atome. Umgekehrt isomerisieren kompakte tetraedrische Strukturen durch einen Bindungsbruch und Entstehung einer neuen Bindung bei niedrigeren Temperaturen.

III. *Simulation und Interpretation zeitaufgelöster Pump-Probe Signale.* Die zentrale Fragestellung in der Femtosekunden-Spektroskopie ist die Untersuchung der geometrischen Änderungen und internen Schwingungsenergieumverteilung (IVR) nach optischer Anregung in eine Nichtgleichgewichts-Kernkonfiguration durch laserinduzierte Photoelektronen-Anregung und deren Nachweis über Multiphoton-Ionisierung. Für diese Zwecke haben wir die Mehrzustands-fs-Dynamik von kleinen Clustern auf der Zeitskala der Kernbewegung mittels Zeitpropagation thermischer Ensembles in der Wigner-Darstellung untersucht. Die Kombination von quantenchemischen Methoden zur Bestimmung der elektronischen Struktur und der Methode der Wigner-Verteilung zur Beschreibung der Kerndynamik erlaubt genaue Berechnungen von Pump-Probe Signalen auch unter Berücksichtigung der Temperatur des Anfangsensembles. Am Beispiel von Ag<sub>3</sub><sup>-</sup> → Ag<sub>3</sub> → Ag<sub>3</sub><sup>+</sup> wurde der Zusammenhang zwischen simulierten Pump-Probe Signalen und der zugrundeliegenden Kerndynamik und den Zeitskalen gezeigt und mit experimentellen NeNePo (Negative, zu Neutralen, zu Positiven) Signalen von Wöste, Leisner et al. (TP A8) verglichen /HPB 98/, /HPB 98/. Unsere Simulation

reproduzierte die Ergebnisse der NeNePo Experimente und lieferte zusätzlich zur Zeitskala für die Geometrierelaxation die Bedingungen, unter welchen resonante oder dissipative IVR sowie Schwingungskohärenz experimentell in Pump-Probe-Signalen gefunden werden können. Dieses könnte in einem „zero-electron kinetic energy“ ZEKE-NeNePo Experiment realisiert werden, welches geplant ist.

## **Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (1.1.1995 - 31.12.1998)**

### **Teilprojekt C3: „Theorie von instabilen molekularen Systemen;**

#### **Eigenschaften von Element-Clustern“**

Projektleiterin: Prof. Dr. Vlasta Bonacic-Koutecky

### **Kenntnisstand bei der Antragstellung 1994 und Ausgangsfragestellung**

Im Teilprojekt C3 im SFB 337 sollten die strukturellen, elektronischen und dynamischen Eigenschaften kleiner Elementcluster und deren Reaktivität in Abhängigkeit von der Cluster-Größe und der chemischen Zusammensetzung ermittelt und charakterisiert werden. Der Kenntnisstand in Bezug auf die drei Schwerpunkte wird im folgenden kurz zusammengefaßt:

#### **I. Stationäre Eigenschaften bei $T = 0$ K**

Die Ermittlung der Zusammenhänge zwischen Strukturen und elektronischen Anregungen im optischen Response bei  $T=0$  K mittels einer in der Arbeitsgruppe entwickelten Multikonfigurations-linear-Response Methode und deren Vergleich mit experimentellen Ergebnissen bei niedriger Temperatur /1/ hat das molekulare Bild bestätigt. Trotz erheblicher experimenteller Fortschritte sind die Strukturen kleiner Elementcluster nur durch theoretische Voraussagen zu ermitteln. Entsprechend war es sinnvoll, die Anwendung auf kompliziertere Systeme als Alkalimetall-Cluster zu erweitern.

Die Strukturen und Grundzustandseigenschaften (IP und EA) von neutralen und geladenen  $Ag_n$  Clustern wurden von uns in früheren Arbeiten, basierend auf dem relativistischen effektiven Ein-Elektron-Pseudopotential, bestimmt. Hierbei war die Beschreibung der angeregten elektronischen Zustände von  $Ag_n$  Clustern auf den niedrigen energetischen Bereich, welcher nicht für optisch erlaubte Übergänge ausreichte, beschränkt. Da die relativistischen Pseudopotentiale für d-Elektronen in der Literatur auf HF und nicht auf korrelierten Wellenfunktionen aufgebaut wurden /2/, war die Entwicklung des neuen Pseudopotentials für die Bestimmung der angeregten Zustände von  $Ag_n$  Clustern notwendig.

Über die strukturellen und optischen Eigenschaften von  $\text{Ag}_n\text{O}$  Clustern bezüglich deren Rolle in den Oxidationsreaktionen waren keine Ergebnisse bekannt. Der Einfluß der d-Elektronen auf die Strukturen und Spektren kleiner reiner und mit Sauerstoff gemischter Silbercluster war ungeklärt.

Der Mechanismus für die Entstehung von Magnetismus in kleinen  $\text{Ni}_n$  Clustern war in der Literatur noch nicht geklärt /3/. Die Frage, wieviele CO-Liganden am  $\text{Ni}_4$  Cluster benötigt werden, um den Magnetismus teilweise oder vollständig zu löschen, war nicht beantwortet.

## II. Grundzustandsmoleküldynamik und Temperaturabhängigkeit

Die Bestimmung der Temperatur, bei welcher Isomerisierungsprozesse in kleinen metallischen Clustern stattfinden, ist eine wichtige Fragestellung, da die Temperatur in den Experimenten noch immer nicht einfach kontrollierbar ist. Für diese Zwecke sind die MD Methoden geeignet. Obwohl in der Literatur zahlreiche Varianten der Car-Parinello-Methode /4/ breite Anwendung gefunden haben, benutzen diese planare Wellen /4/, /5/ und nicht atomare Basissätze. Die zuverlässige Bestimmung der energetischen Reihenfolge von naheliegenden Isomeren, von welchen auch das dynamische Verhalten und die Temperatur abhängig ist, bereitet noch immer Probleme, und deswegen war es wichtig, die Genauigkeit der Berechnung der elektronischen Struktur mit Korrelationseffekten in den MD-Methoden zu erhöhen.

## III. Mehrzustandsmoleküldynamik zur Kurzzeitspektroskopie

Die Simulation von Pump-Probe Signalen zur Klärung der geplanten zeitaufgelösten fs-Experimente war Neuland. Es war offensichtlich, daß im Rahmen einer klassischen Beschreibung der Kerne eine Dynamik auf mehreren elektronischen Zuständen (Mehrzustands-Kerndynamik) benötigt wird, und zwar für die Erzeugung von Anfangsbedingungen (welche temperaturabhängig sein können), für das System selbst und auch für den Probeschritt. Dafür war die Entwicklung von Kerndynamik-Methoden, die eine zuverlässige Bestimmung der elektronischen Zustände sowie Anregungsprozesse ermöglichen, notwendig.

## **Angewandte Methoden**

### I. Stationäre Eigenschaften bei $T = 0$ K

Für die Untersuchung der Absorptionsspektren benötigt man die Berechnung einer großen Anzahl elektronisch angeregter Zustände gleicher Symmetrie. Für die Bestimmung von optisch erlaubten Übergängen in Alkalimetallclustern sowie in nichtstöchiometrischen Alkali-

halogeniden und -hydriden benutzen wir die in der Arbeitsgruppe entwickelte Multikonfigurations-linear-Response Methode (MCLR) /6/ oder die MRD-CI Methode. Beide Verfahren können Einfach- und Zweifach-Anregungen gleichwertig als Referenzkonfigurationen behandeln, aber deren Anwendung beschränkt sich auf eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Elektronen. Da im Falle von reinen und gemischten Ag-Clustern elf Elektronen per Ag Atom korreliert sein müssen, wurde die Coupled Cluster Linear-Response-Typ Methode (Equation of motion coupled cluster (EOM-CC) /7/), angewandt. Diese linear-Response Methode basiert auf Ein-Referenzkonfiguration-Coupled-Cluster Verfahren einschließlich Einfach- und Zweifach-Anregungen (CCSD). Die EOM-CCSD Methode liefert zuverlässige Ergebnisse für Anregungsenergien und Oszillatorstärken für Übergänge, für welche einfache Anregungen dominant sind. Da solche Übergänge gewöhnlicherweise die größten Intensitäten aufweisen, ist die EOM-CCSD Methode für die Berechnung der Absorptionsspektren geeignet.

Um den Einfluß von d-Elektronen auf strukturelle und optische Eigenschaften von  $\text{Ag}_n$  und  $\text{Ag}_n\text{O}$  Clustern zu untersuchen, haben wir ein neues relativistisches effektives elf-Elektronen Pseudopotential (11e-RECP), basierend auf korrelierten Wellenfunktionen, entwickelt /BPB 99/. Als Ausgangspunkt diente das 11e-RECP von Hay und Wadt /2/, das mittels eines HF Verfahrens abgeleitet wurde. Da  $\hat{V}^{ECP}(r)$  Operatoren beinhaltet, die in analytischer Form als Produkte von Gauss-Funktionen und Potenzen von  $r$  ausgedrückt werden können, stellen die Entwicklungskoeffizienten und Exponenten die Anpassungsparameter dar. Die Optimierung von diesen Parametern wurde mit der CI-Methode für Grundzustandseigenschaften von Ag und  $\text{Ag}_2$  sowie für angeregte Zustände von Ag bezüglich experimenteller und relativistischer Dirac-Fock Daten durchgeführt. Der AO-Basissatz wurde für das neue 11e-RECP vollständig optimiert. Beide, das neue 11-RECP und der zugehörige AO-Basissatz, lieferten im Rahmen der linearen Response Methode (EOM-CCSD) eine genaue Beschreibung der angeregten Zustände von  $\text{Ag}_2$ , welche erstmalig eine hervorragende Übereinstimmung mit spektroskopischen Daten ermöglichte /BPB 99/. Diese Ergebnisse waren eine gute Voraussetzung, um in zuverlässiger Weise die Absorptionsspektren von kleinen  $\text{Ag}_n$ ,  $\text{Ag}_n^+$  sowie  $\text{Ag}_n\text{O}$  Clustern bestimmen zu können /BPB 99/, /BBP 99/.

Für die Berechnung von Strukturen benutzen wir analytische Gradientenmethoden mit Einbeziehung von Korrelationseffekten. Die harmonische Frequenzanalyse zur Charakterisierung der lokalen Minima diente zur Identifizierung von Isomeren.

Es war sinnvoll, für die Geometrieoptimierung von Strukturen, für welche Absorptionsspektren berechnet worden sind, den gleichen Typ von Methoden für Grund- und angeregte Zustände anzuwenden. Entsprechend wurden die Strukturen von  $\text{Ag}_n^-$ ,  $\text{Ag}_n^+$  - und  $\text{Ag}_n\text{O}$  - Clustern im Rahmen von CCSD-Gradienten Verfahren /8/ bestimmt.

Für die Untersuchung von Übergangsmetallclustern und deren Derivaten ( $\text{Ni}_4$  und  $\text{Ni}_4(\text{CO})_x$  ( $x=1,2$ )) ist die Einbeziehung der Korrelationseffekte für Grundzustandseigenschaften unvermeidbar. Für diese Zwecke ist die nichtlokale Dichtefunktionalmethode mit dem Lee-Yang-Parr-Korrelationsfunktional /9/ und Beckes nichtlokaler Austauschkorrektur /10/ (B-LYP) geeignet. Die DFT-BLYP-Methode liefert korrekte Energiereihenfolgen von  $d^9s^1 < d^8s^2 < d^{10}$  Konfigurationen für Ni Atome, welches die erste Voraussetzung für eine zuverlässige Beschreibung von Cluster-Grundzuständen mit unterschiedlicher Spinmultiplizität darstellt /BBF 99/.

## II. Grundzustandsmoleküldynamik und Temperaturabhängigkeit

Ab initio Moleküldynamik-Methoden sind nicht nur für die Bestimmung der Isomere kleiner Element-Cluster geeignet, sondern sie sind in der Lage, Informationen über Mechanismen der Isomerisierungsprozesse in Abhängigkeit von der Temperatur zu liefern. Für diese Zwecke wurde ein effizientes ab initio Dynamikverfahren mit atomaren Basissätzen entwickelt, welches die quantenchemische Behandlung der Elektronen mit klassischer Propagation der Kerne koppelt /FBJ 96/, /BJW 97/.

Um Korrelationseffekte zu berücksichtigen, haben wir ein iteratives Kohn-Sham DF Verfahren mit B-LYP Funktional in unser MD-Programm eingeführt /RBF 97/, /BRP 98/. Man berechnet dabei einen Punkt auf der Born-Oppenheimer Fläche und daraus resultierende Kräfte mit der analytischen Gradienten Methode, die direkt mit der Bewegung der Kerne durch zeitliche Propagation verbunden werden. Entlang klassischer Trajektorien wurden die Koordinaten, Geschwindigkeiten und die kinetische Energie für jedes Atom berechnet. Da die Erhaltung der Gesamtenergie während der Simulation maßgebend von der Qualität der berechneten Kräfte abhängig ist, müssen die Genauigkeitskriterien für die Berechnung von Integralen und Gradienten höher gesetzt werden, als für die Geometrieoptimierung erforderlich ist. Darüber

hinaus war es notwendig, solche Verfahren für die Integration der Austausch-Korrelations-Funktionale sowie für die Berechnung der entsprechenden Gradienten zu benutzen, die mit kleinerem rechnerischem Aufwand eine hohe Genauigkeit sicherstellen. Die DFT-MD Methode ist für Parallel-Verarbeitung geeignet. Entsprechend ist die Langzeitdynamik für kleine Systeme durchführbar, die eine Untersuchung der Isomerisierung in Abhängigkeit von der Temperatur ermöglicht.

### III. Mehrzustandsmoleküldynamik zur Kurzeitspektroskopie

Zur Untersuchung der zugrundeliegenden Kerndynamik und Zeitskalen von Relaxationsprozessen in Clustern mittels Pump-Probe Spektroskopie haben wir ab initio quantenchemische Methoden für die Beschreibung der drei elektronischen Zustände mit der Methode der Wigner-Verteilungen für die Kernpropagation kombiniert /HPB 98/, /HPB 98/. Optische Anregungen können im Rahmen der Methode der Wigner-Verteilung näherungsweise durch einen klassischen Franck-Condon-Übergang beschrieben werden, der durch einen von der zeitabhängigen Energielücke zwischen zwei elektronischen Zuständen abhängigen Phasenfaktor modifiziert wird. Dies erlaubt die Ableitung eines analytischen Ausdrucks für das Pump-Probe Signal. Beide Schritte, sowohl die Erzeugung der Anfangsbedingungen für den Pump-Prozess, als auch die Propagation des Ensembles zur Simulation des entsprechenden Probeprozesses (Energielücken), können mittels klassischer MD bestimmt werden. Entsprechend benötigt die Simulation von Pump-Probe Signalen eine Mehrzustandsdynamik. Bezüglich der NeNePo Pump-Probe Experimente entsprechen den drei elektronischen Zuständen die Grundzustände des anionischen, neutralen und kationischen Systems. Zur Erzeugung der Anfangsbedingungen eines z.B. 50 K bzw. 300 K Ensembles dient je eine klassische MD-Simulation auf der ab initio Grundzustandsfläche des Anions. Für jeden Satz von Anfangsbedingungen wurde eine MD-Simulation auf der ab initio Grundzustandsfläche des neutralen Clusters durchgeführt und die zeitabhängige Energielücke zwischen kationischen und neutralen Clustern bestimmt.

Für die Simulation des Pump-Probe Signals wird die Anfangs-Phasenraumdichte sowohl während des Franck-Condon Photodetachments als auch während des Ionisierungsprozesses durch den Pump- bzw. den Probepuls spektral gefiltert und über das gesamte Ensemble gemittelt.

Wir haben die Pump-Probe Signale unter zwei unterschiedlichen experimentellen Bedingungen berechnet: a) „zero-kinetische Energie“ für die emittierten Photoelektronen während des Pump- und Probeprozesses. Dies entspricht einem ZEKE-NeNePo Experiment, das bis jetzt noch nicht durchgeführt wurde; b) die Berücksichtigung von emittierten Elektronen mit beliebiger Energie führt zu „energiegemittelten“ NeNePo Signalen /HPB 98/, /HPB 98/. In den NeNePo Experimenten von Wöste, Leisner et al. (TP A8) /11, 12/ tragen zum Photoionisierungssignal alle Energien unterhalb der Anregungsenergien des Lasers bei, und entsprechend verursachen sie die Verbreiterung der Signale, insbesondere bei hoher Anregungsenergie (vgl. auch /13/)

Die Tragweite unserer Methode wurde am Beispiel von  $\text{Ag}_3^- \rightarrow \text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_3^+$  getestet. Im Rahmen des SFB 337 wurden auch andere methodische Ansätze zu dieser Fragestellung angewandt /14/. In Zusammenarbeit mit TP C5 wurde eine quantenmechanische Behandlung der Kerndynamik durchgeführt (vgl. Bericht von C5).

## Ergebnisse und ihre Bedeutung

### I. Stationäre Eigenschaften bei T=0 K

A. *Struktur und optischer Response*. In den letzten zwei Jahren wurde die Charakterisierung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften von  $\text{Na}_n^+$  ( $n = 2-21$ ) Clustern /BPF 96/ sowie von nichtstöchiometrischen  $\text{Na}_n\text{F}_m$  und  $\text{Li}_n\text{H}_m$  ( $n > m$ ) Systemen /BPK 96/, /BPK 97/ erfolgreich abgeschlossen. Wir haben gezeigt, daß für die reichhaltigen Strukturen der Absorptionsbanden, die für  $\text{Na}_n^+$  Cluster bei niedrigen Temperaturen experimentell gefunden worden sind /1/, eine einzelne, stabilste Struktur für jede Clustergröße verantwortlich ist /BPF 96/.

Die Abhängigkeit der Cluster-Charakteristika von dem Bindungstyp und der Struktur läßt sich hervorragend an Beispielen von  $\text{Na}_n\text{F}_m$  und  $\text{Li}_n\text{H}_m$  ermitteln /BPK 96/.

a) Die Spektren der  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$  ( $n= 2-6$ ) zeigen intensive Übergänge im IR Bereich unabhängig davon, ob das eine Valenzelektron im Loch ähnlich wie in „F-Zentren“ oder auf dem Na-Atom, das sich nicht an der ionischen Bindung beteiligt, lokalisiert ist.

b) Ein deutlicher Unterschied zwischen Spektren von  $\text{Li}_n\text{H}_{n-1}$  und  $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$  wurde ermittelt, sogar in Fällen gemeinsamen Strukturtyps (wie z.B.  $\text{Li}_4\text{F}_3$ , da die Lokalisierung eines Valenzelektronenüberschusses schwächer im  $\text{Li}_4\text{H}_3$  ist).

c) Spektren der  $\text{Na}_n\text{F}_{n-2}$  Cluster zeigen entweder intensive Übergänge im IR Bereich für „F-Zentren“-Strukturen ( $\text{Na}_4\text{F}_2$ ,  $\text{Na}_6\text{F}_4$ ), oder im sichtbaren Bereich für „segregierte“ (ionisch-metallische) Strukturen.

d) Im Gegensatz dazu sind alle Spektren der  $\text{Li}_n\text{H}_{n-2}$  ( $n = 3-6$ ) Cluster durch intensive Übergänge im sichtbaren Bereich in Zusammenhang mit „segregierten“ Strukturen charakterisiert.

Zusammenfassend zeigen kleine nichtstöchiometrische Alkalihalogenide und -hydride charakteristische spektroskopische Muster in Zusammenhang mit Strukturen und Bindungstyp, die nicht durch eine Extrapolation aus der ihnen gemeinsamen Kristallstruktur zu erhalten sind. Durch den Vergleich zwischen berechneten und vorhandenen experimentellen Spektren /15/ konnten wir eindeutig die Strukturen, die für die gemessenen Ergebnisse verantwortlich sind, identifizieren.

Die Untersuchung des optischen Response von  $\text{Ag}_n^-$  und  $\text{Ag}_n^+$  - Clustern brachten die Erkenntnisse, daß die Anregungen der d-Elektronen erst bei höheren Übergangsenergien eine führende Rolle übernehmen, aber daß sie nie nur zu einem einzelnen intensiven Übergang beitragen /BPB 99/.

Unlängst wurden auch gut aufgelöste Depletionsspektren von kleinen  $\text{Ag}_n^-$ -Clustern gemessen /16, 17/. Abb.1 zeigt den Vergleich zwischen experimentellen Ergebnissen für  $\text{Ag}_4^-$  und  $\text{Ag}_4^+$  und berechneten Absorptionsmustern für entsprechende stabilste rhombische Strukturen. Der Energiebereich bis  $\sim 5$  eV, welcher experimentell zugänglich ist, reicht nicht aus, um ein vollständiges Absorptionsspektrum zu erhalten. Unsere Ergebnisse mit dem neuen 11e-RECP und korrelierten Elektronen im Rahmen der linearen Response Methode (EOM - CCSD) zeigen, daß die intensiven Übergänge auch im höheren Energiebereich als  $\sim 5$  eV liegen und daß gerade für diese Übergänge Anregungen von d-Elektronen hauptsächlich verantwortlich sind /BPB 99/. Im Falle von Kationen ist die Beteiligung der Anregungen von d-Elektronen auch teilweise im niedrigen Energiebereich vorhanden. Dabei ist es wichtig zu betonen, daß die unvollständige Information über Intensitäten nur im niedrigen Energiebereich unzureichend für die Zuordnung von strukturellen Eigenschaften zu experimentellen Spektren ist. Z.B. haben

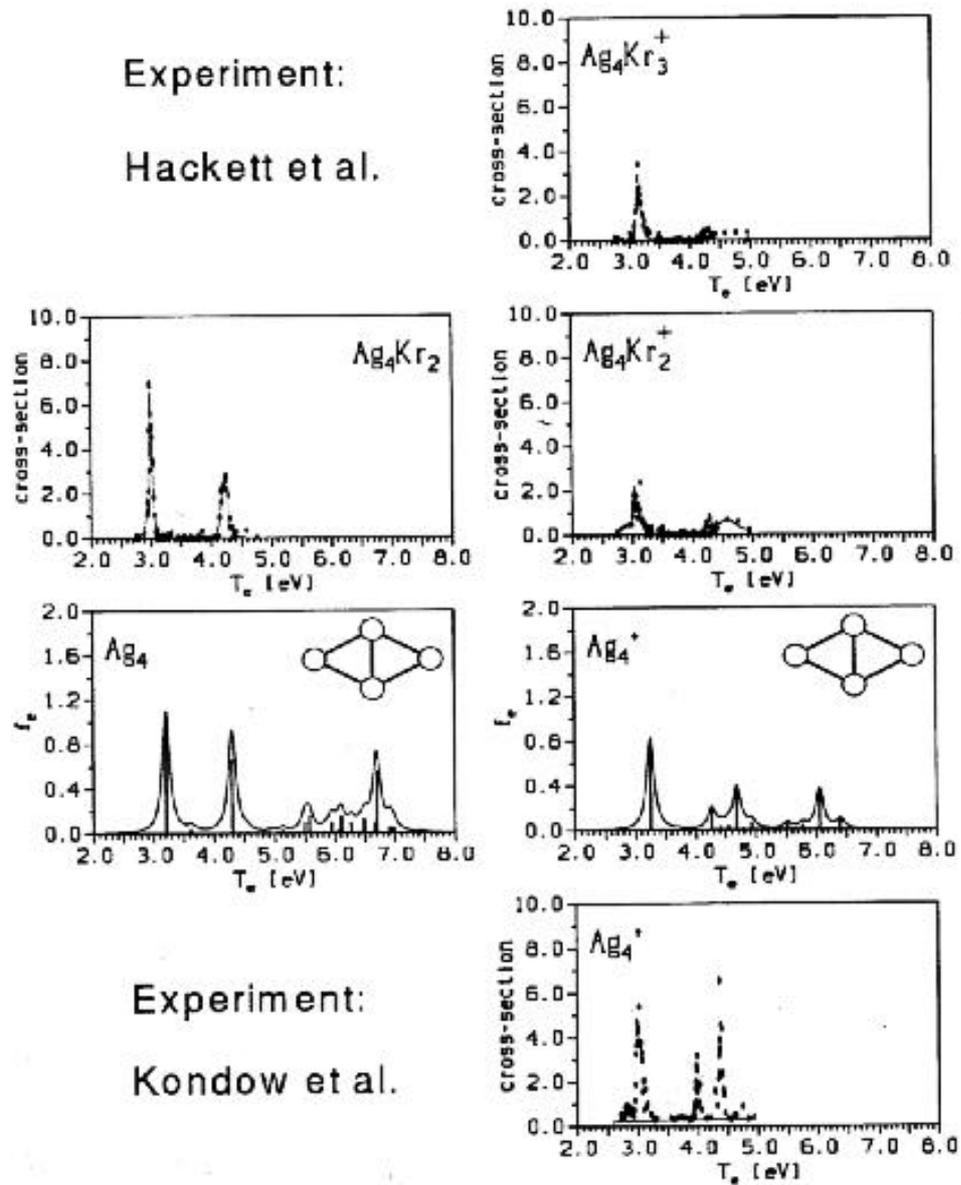


Abb. 1:

Vergleich zwischen Depletionsspektren von  $Ag_4$  und  $Ag_4^+$  aus van der Waals Komplexen von Clustern mit Kr Atomen /16/ und aus der Gasphase /17/ mit berechneten Spektren für die stabilsten rhombischen Strukturen. Übergangsenergien  $T_e$  in eV und Oszillatorenstärke  $f_e$  wurden mittels der EOM-CCSD Methode und dem neuen 11e-RECP mit der zugehörigen AO-Basis erhalten.

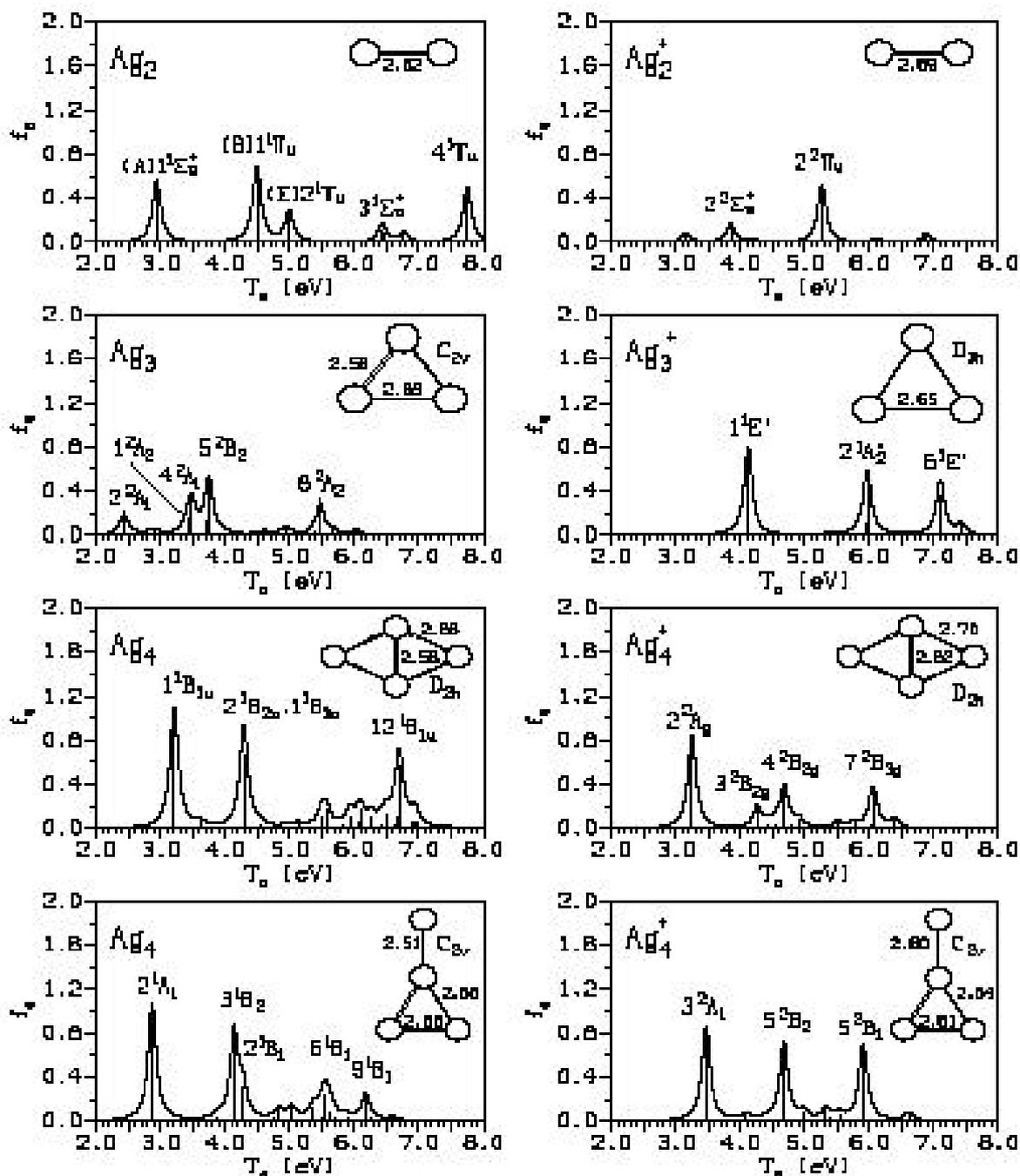


Abb. 2: Optisch erlaubte Übergänge  $T_e$  in eV und Oszillatorenstärke  $f_e$  für die stabilsten  $Ag_{n=2-4}$  und  $Ag_{n=2-4}^+$  Strukturen. Die berechneten Spektren für die zweiten Isome von  $Ag_4$  und  $Ag_4^+$  sind ebenfalls abgebildet. Alle Ergebnisse werden mittels der EOM-CCSD Methode und dem neuen 11e-RECP mit zugehörigem AO Basissatz erhalten

zwei Isomere von  $\text{Ag}_4$ , der Rhombus und die T-Form, ähnliche spektroskopische Muster bis  $\sim 5$  eV, und der charakteristische Unterschied zwischen beiden Strukturen ist erst im höheren Energiebereich deutlich (cf. Fig. 2). Im Falle von  $\text{Ag}_4^+$  liefern die beiden Isomere unterschiedliche spektroskopische Muster auch im niedrigen Energiebereich, und deswegen ist die Zuordnung vom Rhombus zu beiden abgebildeten experimentellen Spektren eindeutig.

*B. Oxidation kleiner metallischer Cluster und Reaktivität.* Die Ermittlung der strukturellen und optischen Eigenschaften von kleinen  $\text{Ag}_n\text{O}$ -Komplexen stellt den Ausgangspunkt für die Untersuchung der möglichen Rolle von Ib Clustern in Oxidationsreaktionen im Zusammenhang mit der Katalyse dar. In der Tat beeinflussen die d-Elektronen von Ag-Atomen in Silber-Oxiden auch die strukturellen Eigenschaften mit dem Ergebnis, daß das dreifach koordinierte Sauerstoffatom eine periphere Position bevorzugt (Abb. 3) /BBP 99/. Infolgedessen ist es denkbar, daß die Reaktionen mit Ethylen oder Propen leicht durch das periphere Sauerstoffatom beeinflusst werden könnten. Im Gegensatz dazu befindet sich in den stabilen Strukturen von  $\text{Li}_n\text{O}$  und  $\text{Na}_n\text{O}$  Clustern das O-Atom immer im Zentrum des metallischen „Käfigs“ /BPP 97/.

Abb. 3 zeigt die Absorptionsspektren nicht nur für die stabilsten Strukturen von  $\text{Ag}_n\text{O}$  Clustern sondern auch für energetisch höhere Isomere von  $\text{Ag}_3\text{O}$  und  $\text{Ag}_4\text{O}$  /BBP 99/. Die Spektren sind maßgebend durch den Typ der Struktur beeinflusst. Die beiden stabilsten  $\text{C}_{3v}$  Strukturen von  $\text{Ag}_3\text{O}$  und  $\text{Ag}_4\text{O}$  mit dreifach koordiniertem O-Atom zeigen ein reichhaltiges Muster, da die Sauerstoff-Elektronen auch stark an den Anregungen beteiligt sind. Deswegen ist eine Segregation in einen „oxidischen“ und einen „metallischen“ Teil nicht zu erwarten. Die Frage, wie die Reaktivität von der Größe, Zahl der O-Atome, Struktur und Temperatur abhängig ist, bleibt noch zu beantworten.

*C. Magnetismus in kleinen Übergangsmetallclustern.* Die tetraedrische Struktur von  $\text{Ni}_4$  ist Jahn-Teller instabil und alle Strukturen, die durch die Deformation entlang unterschiedlicher Symmetrieelemente entstanden sind, besitzen die Spinmultiplizität  $S = 2$  /BBP 99/. Deshalb sind alle vier ungepaarten Elektronen in den d-Schalen lokalisiert und beteiligen sich nicht an Ni - Ni Bindungen. Mit anderen Worten kostet die Kopplung der ungepaarten d-Elektronen Energie, unabhängig von der Symmetrie der Struktur. Die DF-BLYP Geometrieoptimierungen haben folgende Energiereihenfolgen für Quintuplettzustände

D. geliefert:  $D_{2d} (^5A_2) < C_{2v} (^5B_2) < C_{3v} (^5A_1) < T_d (^5T_2)$ . Die Wechselwirkung zwischen einer CO-Gruppe und  $Ni_4$  hat kaum einen

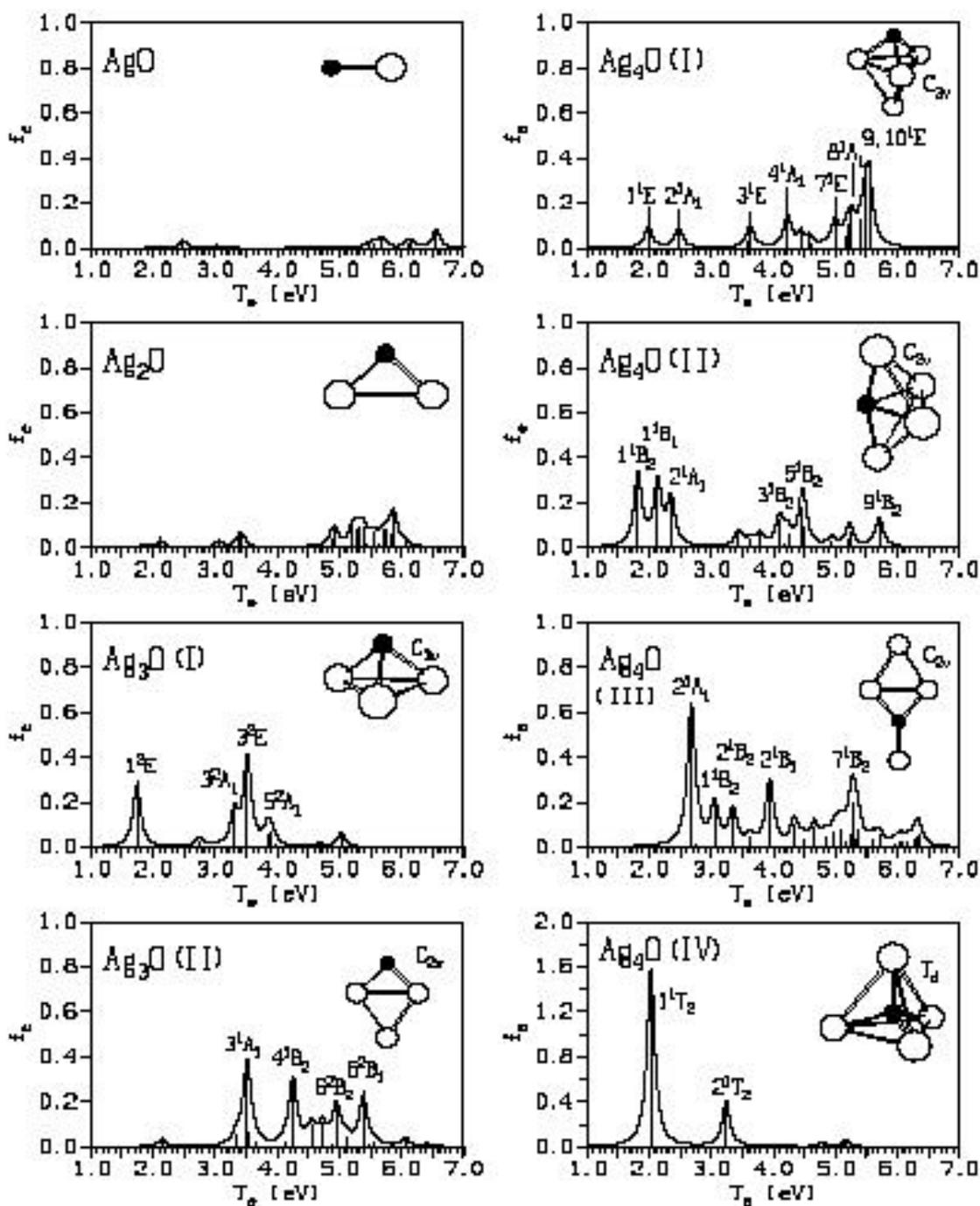


Abb. 3: Optisch erlaubte Übergänge  $T_e$  in eV und Oszillatorstärken für  $Ag_nO$  ( $n=1-4$ ) Cluster wurden mit der EOM-CCSD Methode und dem neuen 11e-RECP für Ag-Atom erhalten. Für das O-Atom wurde ein Standard ECP benutzt. Isomere sind mit (I) und (II) für  $Ag_3O$  und mit (I) - (IV) für  $Ag_4O$  gekennzeichnet

Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften von Ni<sub>4</sub>. Die Spinmultiziplität von Ni<sub>4</sub>(CO) bleibt  $S = 2$ . Im Gegensatz dazu bewirkt jede von den zwei CO Gruppen, und zwar in einer Brückenposition mit je zwei Ni Atomen, eine vollständige Kopplung mit den ungepaarten d-Elektronen. Entsprechend hat der <sup>1</sup>A<sub>1</sub> Zustand von Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub> Komplex mit D<sub>2d</sub> Symmetrie die niedrigste Energie. Die Wechselwirkung von CO-Gruppen mit je drei Ni-Atomen ist weniger effektiv für das Löschen des magnetischen Momentes in Ni<sub>4</sub> Clustern /BBP 99/.

Die Untersuchung von strukturellen und magnetischen Eigenschaften von Ni<sub>4</sub> und Ni<sub>4</sub>(CO)<sub>x</sub> (x=1,2) mittels DF-BLYP hat gezeigt, daß die d<sup>9</sup>s<sup>1</sup> elektronische Konfiguration des Ni-Atoms die s-s Wechselwirkungen impliziert, welche für die Entstehung der Ni-Ni Bindungen verantwortlich sind. Im allgemeinen bedeutet dies, daß in Ni<sub>n</sub> Clustern die ungepaarten Elektronen, welche in den 3-d Schalen des Ni-Atoms lokalisiert sind, einen magnetischen Moment mit dem Wert von  $S \approx n/2$  erzeugen können. Entsprechend benötigt man n/2 CO Liganden, die direkt mit ungepaarten Elektronen in Wechselwirkung treten, um das magnetische Moment vollständig zu löschen.

## II. Grundzustandsmoleküldynamik und Temperaturabhängigkeit

*Mechanismen der Isomerisierungsprozesse.* Um den Effekt der intern gespeicherten Energie (Temperatur) auf die Clusterstruktur und auf die Dynamik (Isomerisierung) zu illustrieren, haben wir Li<sub>9</sub><sup>+</sup> als Beispiel gewählt /BRP 98/. Für diese Clustergröße sind drei Isomere mit unterschiedlichen Strukturtypen vorhanden, und zwar mit folgender Energiereihenfolge: D<sub>4h</sub> < C<sub>2v</sub> < C<sub>3v</sub> (Abb. 4). Die Ergebnisse der ab initio MD-B-LYP Simulationen, für welche als Anfangsbedingungen „random“ deformierte Geometrien aller drei Isomere gewählt wurden, haben wir in Abhängigkeit von der Energie (Temperatur) mit Hilfe folgender Größen analysiert: i) Die atomaren Äquivalenz-Indizes  $\mathbf{s}_i(t)$  liefern strukturelle Informationen für jedes Atom in Abhängigkeit von allen anderen Atomen für eine gegebene Zeit t. Infolgedessen charakterisieren die  $\mathbf{s}_i(t)$ -Werte individuelle Isomere bei niedriger Temperatur (vgl. Abb. 4). Entsprechend dient die Abb. 4 zur Identifizierung einzelner Isomere entlang der Trajektorien in einem höheren Temperaturbereich. Sprunghafte Änderungen von  $\mathbf{s}_i(t)$ -Werten entlang der Trajektorien sind ein Zeichen für Isomerisierungsprozesse. ii) Die Quadratwurzelgemittelten (rms) Bindungslängenfluktuationen  $\mathbf{d}$  (welche am Ende der

Trajektorie berechnet werden) als Funktion der Gesamtenergie oder der Temperatur  $T = 2 < E_k > / k(3n-6)$  wurde als Kriterium

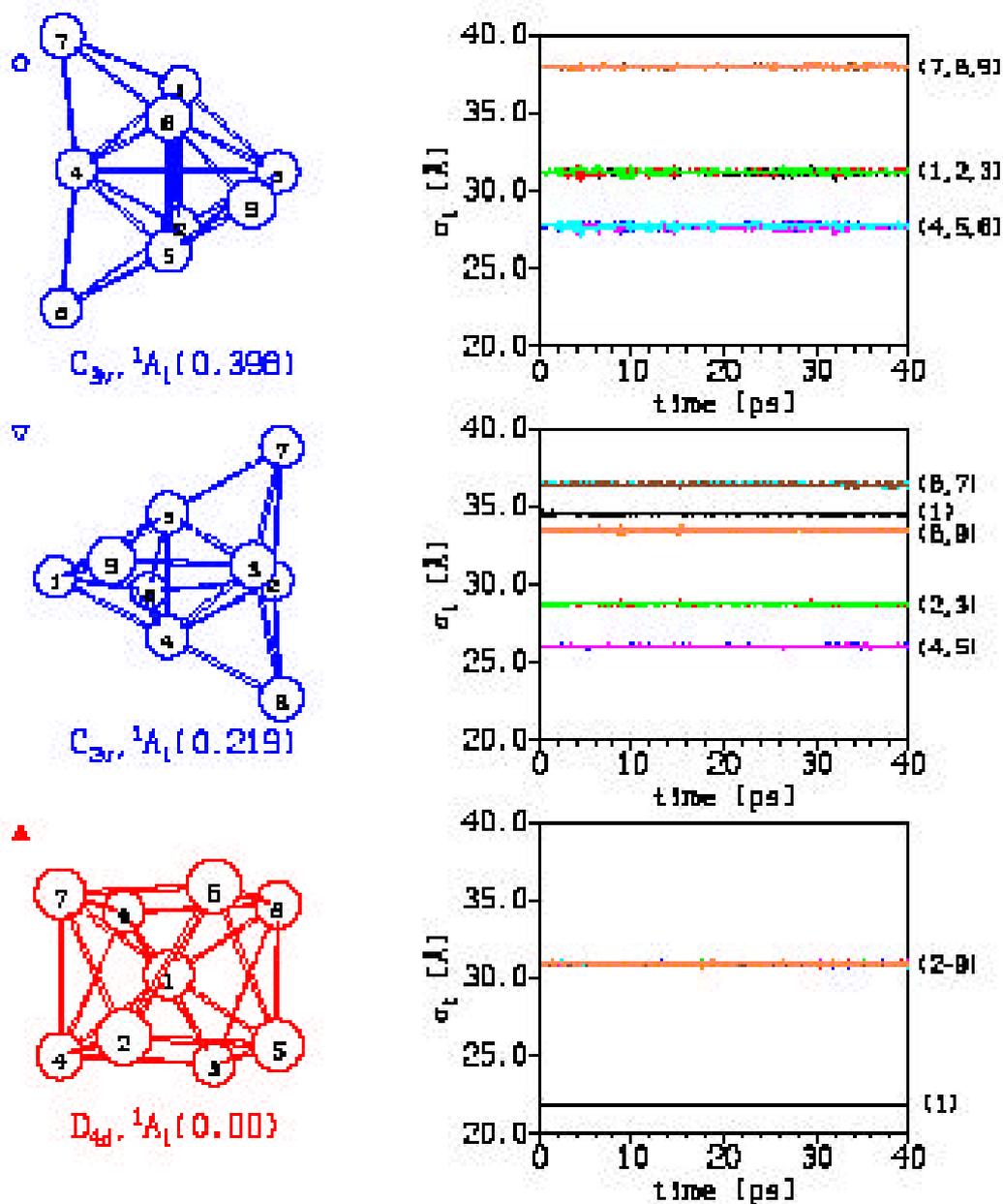


Abb. 4: Strukturen von Isomeren von  $\text{Li}_9^+$  und ihre relative Energien (in eV) bezüglich der stabilsten  $D_{4d}$ -Struktur (links). atomare Äquivalenzindizes  $s_i(t)$  (rechts) als Funktion der Zeit für Trajektorien bei tiefen Temperaturen (ca. 30 K). Die Nummerierung der Atome neben den  $s_i(t)$ -Werten ist den Strukturen zu entnehmen.

für Phasenübergänge im Festkörper benutzt (Lindemann Kriterium).  $\langle E_k \rangle$  ist die gemittelte kinetische Energie des Clusters über die ganze Trajektorie.

Die Abb. 4-6 zeigen die Analyse der Trajektorien mittels  $\mathbf{s}_i(t)$  - Werten, Kurzzeit-gemittelte kinetische Energie per Atom  $\langle E_k/n \rangle$  als Funktionen der Zeit sowie  $\mathbf{d}$  mit steigender Energie oder Temperatur. Das Verhalten von  $\langle E_k/n \rangle$  und von  $\mathbf{s}_i(t)$  für Trajektorien, die durch Deformation vom Antiprisma mit zentralem Atom (Isomer I) mit  $D_{4h}$  Symmetrie initiiert wurden, zeigen eindeutig eine hohe Mobilität von peripheren Atomen, aber keine Isomerisierung bis  $T \approx 472$  K (Abb. 5A). Das zentrale Atom mit charakteristischen kleinen  $\mathbf{s}_i(t)$ -Werten zeigt ein sprunghaftes Verhalten erst bei  $T = 513$  K und anschließend findet die Isomerisierung  $I \rightarrow II \rightarrow I \rightarrow II$  statt (Abb. 5A). Darüber hinaus ermöglichen die  $\mathbf{s}_i(t)$  Indizes, atomare Mechanismen der Isomerisierungsprozesse zu finden.

Ein vollkommen anderes Temperaturverhalten weisen die Simulationen mit Anfangsbedingungen auf, die durch die Deformationen der anderen zwei Isomere mit kompakten Strukturen  $C_{2v}$  und  $C_{3v}$  entstanden sind. Entsprechend ist die Fluktuation von Atomen in den Isomeren II und III wesentlich kleiner bei niedriger Temperatur als für das Isomer I ( $D_{4h}$ ), aber die Isomerisierung findet schon bei  $T \approx 200$  K und zwar von  $C_{2v}$  (Abb. 5B) oder  $C_{3v}$  zu  $D_{4h}$  statt. Der inverse Prozeß wird nicht bevorzugt. Mit anderen Worten weisen die Isomere mit verschiedenen Strukturtypen ein unterschiedliches temperaturabhängiges Verhalten auf. Das Antiprisma mit dem zentralen Atom isomerisiert nur bei höheren Temperaturen trotz der großen Beweglichkeit der peripheren Atome.

Die Abb. 6 zeigt die Ergebnisse der Bindungslängenfluktuationen  $\mathbf{d}$ , die durch Temperaturzuwachs zu  $D_{4d}$ ,  $C_{2v}$  und  $C_{3v}$  Isomeren erhalten wurden. Offensichtlich unterscheidet sich das Verhalten von  $\mathbf{d}$  für Isomer I  $D_{4d}$  deutlich von den anderen beiden  $C_{2v}$  und  $C_{3v}$  Isomeren. Da die  $\mathbf{d}$ -Werte gemittelten Größen entsprechen, entsteht der steile Anstieg für den Temperaturzuwachs zu  $D_{4d}$  durch Beweglichkeit von peripheren Atomen und nicht durch den „Phasenübergang“ vom festkörperähnlichen zum flüssigkeitsähnlichen Verhalten. Mit anderen Worten, die Kriterien, die für die Eigenschaften der Festkörper geeignet sind, lassen sich nicht ohne weiteres auf endliche Systeme anwenden.

Das Beispiel vom unterschiedlichen temperaturabhängigen Verhalten der drei Isomere von  $Li_9^+$  stellt die klare Verbindung zwischen strukturellen und dynamischen Eigenschaften dar. Der Strukturtyp des stabilsten Isomers ist für die Bestimmung der Temperatur, bei welcher der

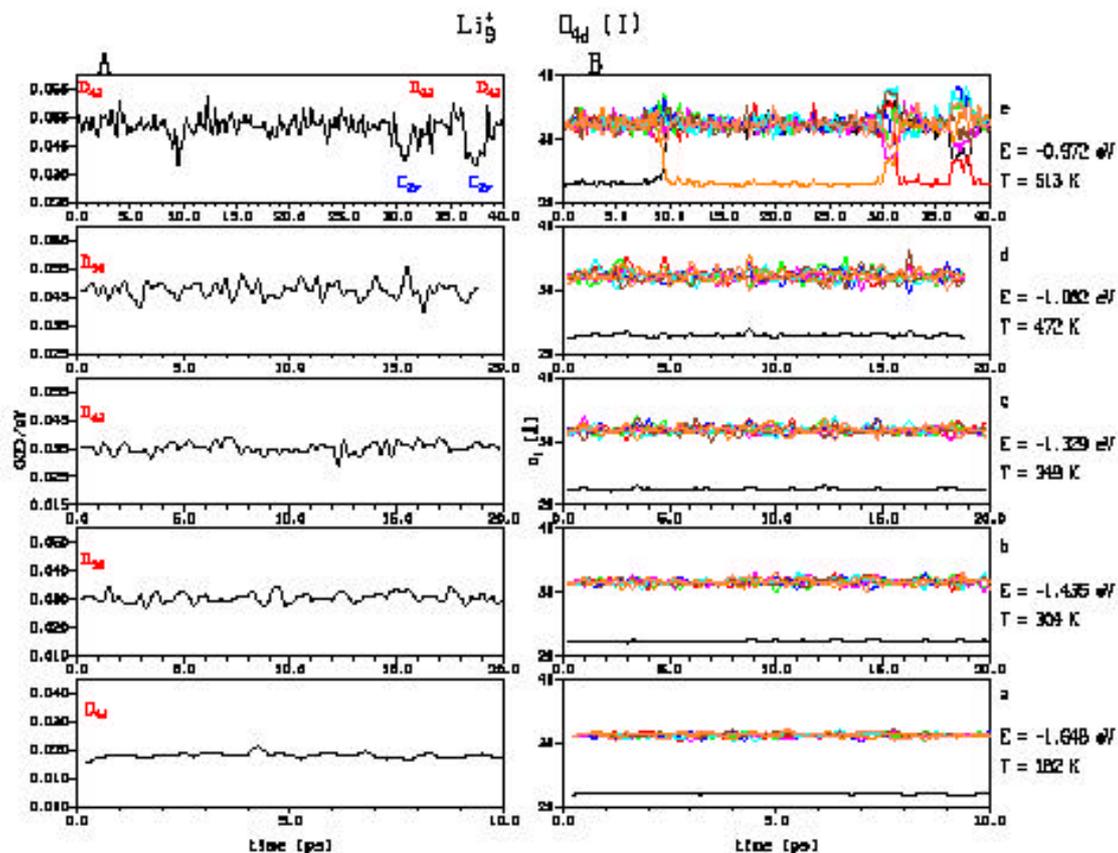


Abb. 5A: Kurzzeitgemittelte kinetische Energie (0.25 ps) pro Atom und atomare Äquivalenzindizes  $s_i(t)$  als Funktion der Zeit für Trajektorien, deren Anfangsbedingungen durch Energiezufuhr zu A)  $D_{4d}$  und B)  $C_{2v}$ -Isomere von  $\text{Li}_9^+$  erzeugt wurden. Die entsprechenden Gesamtenergien pro Atom (in eV, verschoben um 1830 eV) sowie die berechneten Temperaturen für  $D_{4d}$  sind auf der rechten Seite angegeben

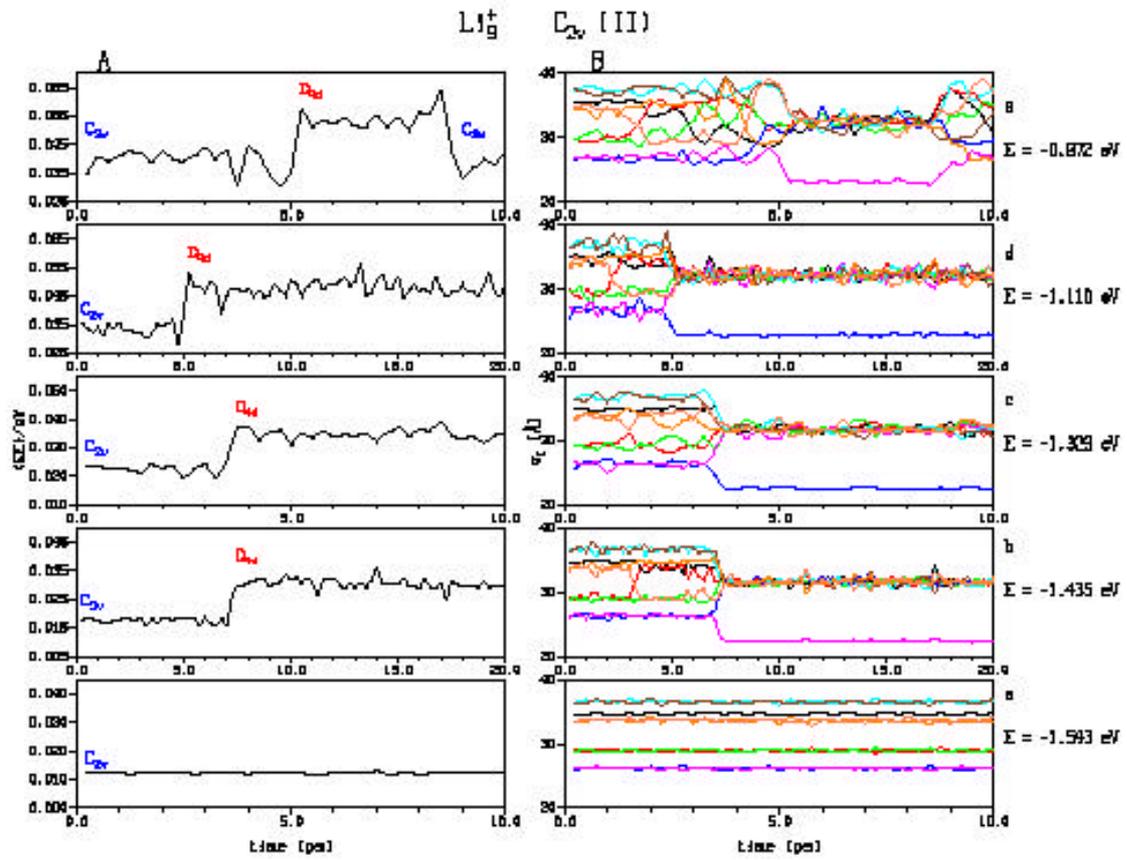


Abb.: 5B

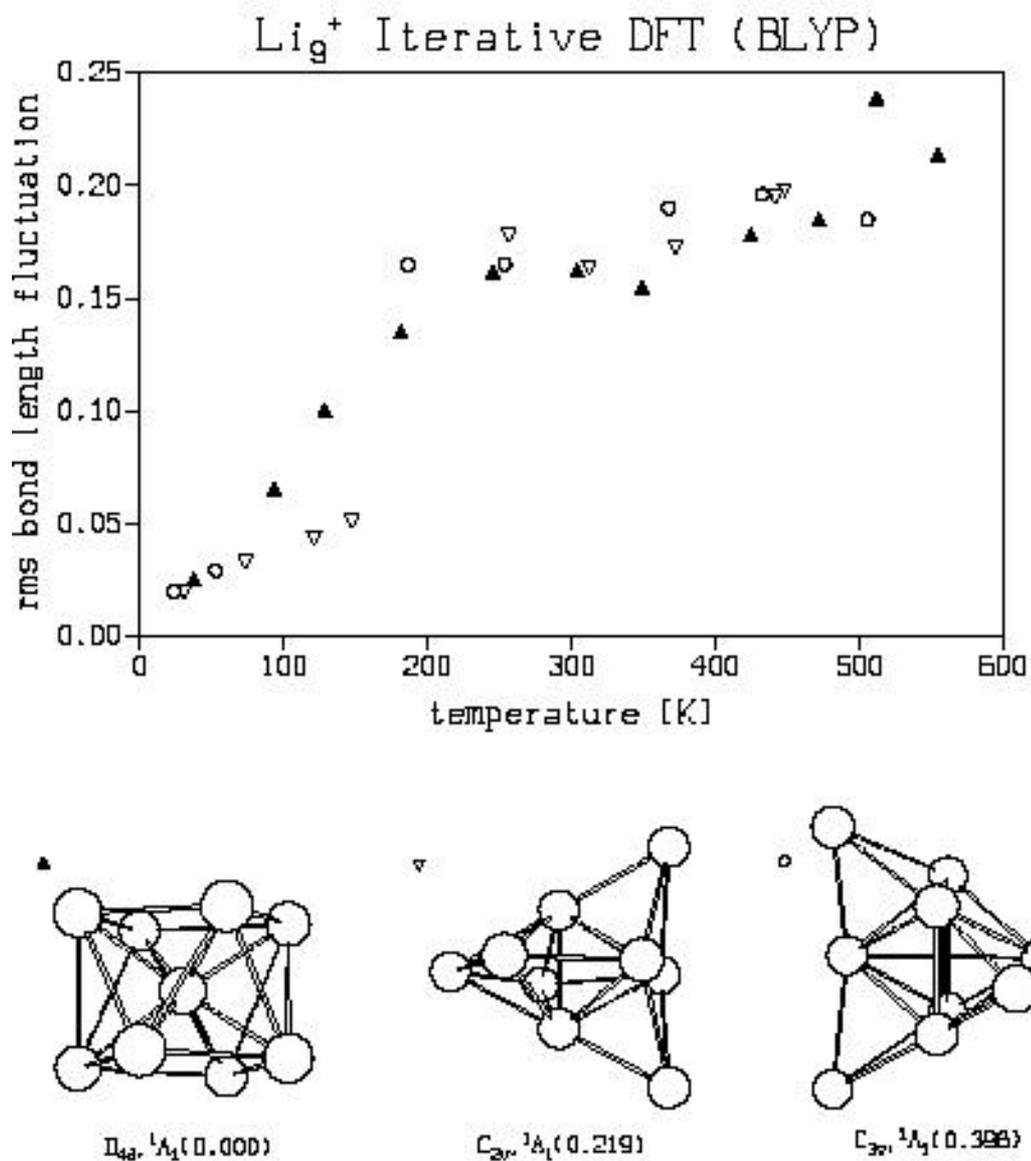


Abb. 6: Bindungslängenänderungen  $d$  als Funktion der Temperatur. Die Ergebnisse, die durch Energiezufuhr oder Temperaturzuwachs zu  $D_{4d}$ ,  $C_{2v}$  und  $C_{3v}$  Isomeren erhalten wurden sind durch  $\blacktriangle$ ,  $\nabla$  und  $\circ$  gekennzeichnet. Die relativen Energien der drei Isomere sind in eV angegeben

Isomerisierungsprozeß stattfindet, maßgebend. Dies bedeutet, daß die Temperatur, bei der die Isomerisierungsprozesse stattfinden, von der Clustergröße abhängig ist, da jedes zusätzliche Atom die strukturellen Eigenschaften von Clustern verändern kann.

### III. Mehrzustandsmoleküldynamik zur Kurzzeitspektroskopie

*Simulation und Interpretation zeitaufgelöster Pump-Probe Signale.* Unsere Simulation von Pump-Probe Signalen für  $\text{Ag}_3^- \rightarrow \text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_3^+$  innerhalb einer adiabatischen Dreizustandsdynamik mittels der Methode der Wigner-Verteilungen, ermöglichte erstmalig, /HPB 98/ eine vollständige Analyse der Zusammenhänge zwischen Signalen und der Kerndynamik, den Zeitskalen und der Temperatur des Anfangsensembles durchzuführen. Abb. 7 zeigt Signale für Photoelektronen mit Null Volt kinetischer Energie ZEKE-NeNePo für zwei Anfangstemperaturen des Anions (von 50 und 300 K). Bei niedriger Temperatur (50 K) und nahe dem Franck-Condon Übergang  $E_{\text{pr}} = 6.5 \text{ eV}$  besitzt das Signal einen scharfen Peak für eine Zeitverzögerung von  $\sim 0.7 \text{ ps}$ . Dieser entsteht durch den Relaxationsprozeß von der linearen zur stumpfwinkligen dreieckigen Geometrie (vgl. Abb. 7). Die Relaxation setzt sich solange fort, bis die Abstoßung zweier Ag-Atome vom Dreieck deren weitere Annäherung verhindert (innere Kollision). Infolgedessen wird die Energie von der Biegeschwingung fast vollständig in die symmetrische Streckschwingung übertragen (vgl. unteren Teil der Abb. 7). Da die Ionisierungsenergie entlang der Streckschwingungsmode einen konstanten Wert von  $5.8 \text{ eV}$ , hat ist der dominante Peak im Signal bei  $\sim 1.2 \text{ ps}$  die Konsequenz dieser IVR. Die Zerlegung der kinetischen Energie in Normalmoden in Abb. 8 als Funktion der Zeit zeigt, daß die Zeiten für interne Kollisionen mit der Zeit für den „onset“ von IVR fast identisch sind. Darüber hinaus zeigt der zweite Peak der kinetischen Energie für die Biegeschwingung, (Abb. 8) daß eine resonante IVR für  $T = 50 \text{ K}$  vorhanden ist. Im Gegensatz dazu wurde, für  $300 \text{ K}$  eine dissipative IVR gefunden, weil nach inneren Kollisionen sowohl die Biegeschwingung als auch die symmetrische Streckschwingung angeregt sind (vgl. rechte Seite von Abb. 7 und 8). Entsprechend sind die Zeitskalen für die höhere Temperatur größer und der IVR Peak nicht mehr dominant.

Um die experimentellen Ergebnisse von Wöste, Leisner et al. (TP A8) zu simulieren und zu interpretieren haben wir auch „energie-gemittelte“ NeNePo Signale berechnet. Abb. 9 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen den von uns bestimmten Pump-Probe Signalen für  $T = 300 \text{ K}$  des Anfangsensembles (Anions) und einem  $100 \text{ fs}$  Probepuls mit experimentellen Signalen.

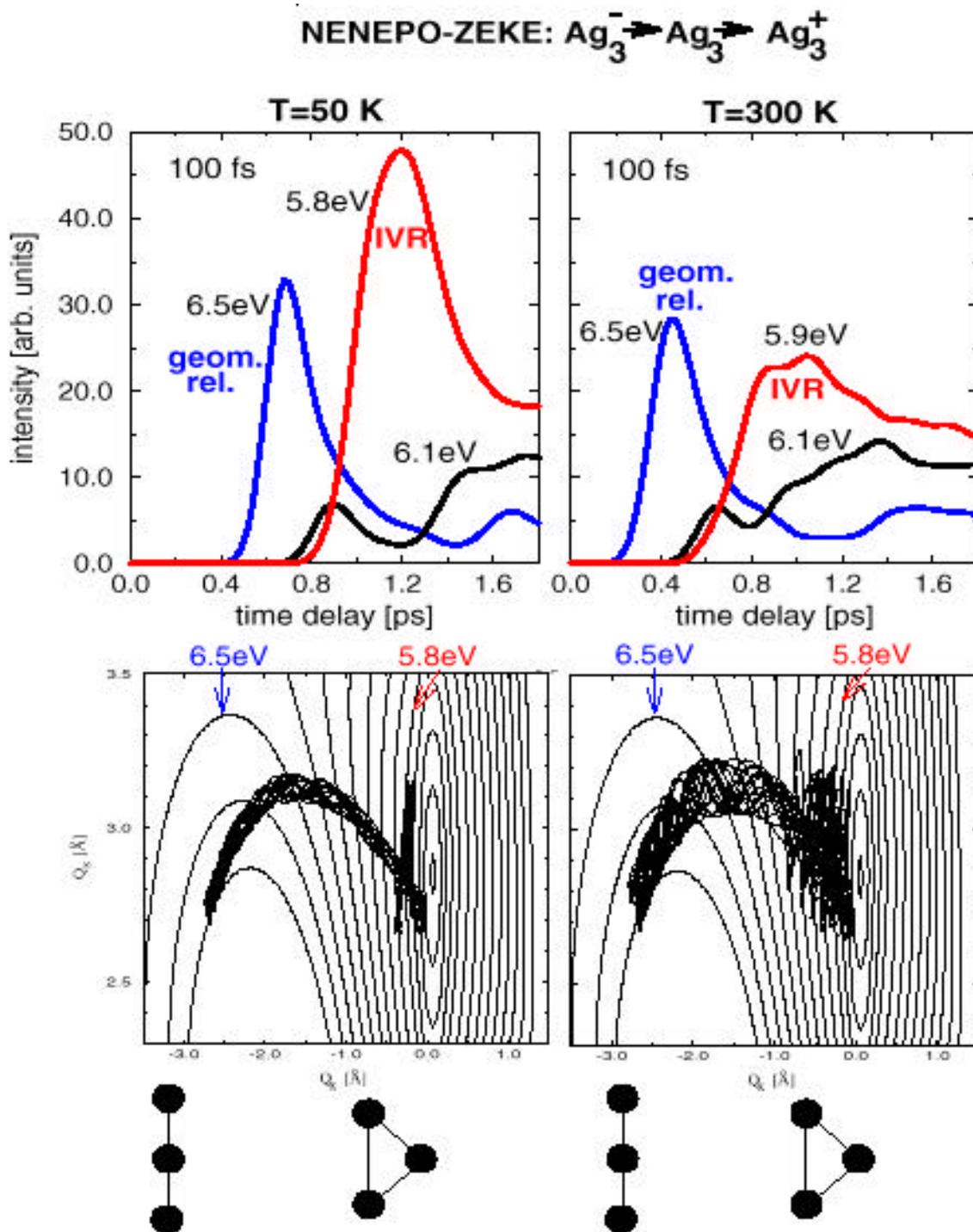


Abb.7: Die Pump-Probe Photoionisierungssignale für ZEKE-NeNePo von  $\text{Ag}_3^- \rightarrow \text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_3^+$ . Die Anfangstemperaturen waren 50 K und 300 K. Die Bündel der Trajektorien für 50 K und 300 K projiziert auf  $Q_x$  (Biegemode) und  $Q_s$  (Sym. Streck-Mode). Kontur plot der  $\text{Ag}_3^- - \text{Ag}_3$  Energielücken-Hyperfläche.

### Ensemble-averaged normal mode decomposition of the kinetic energy

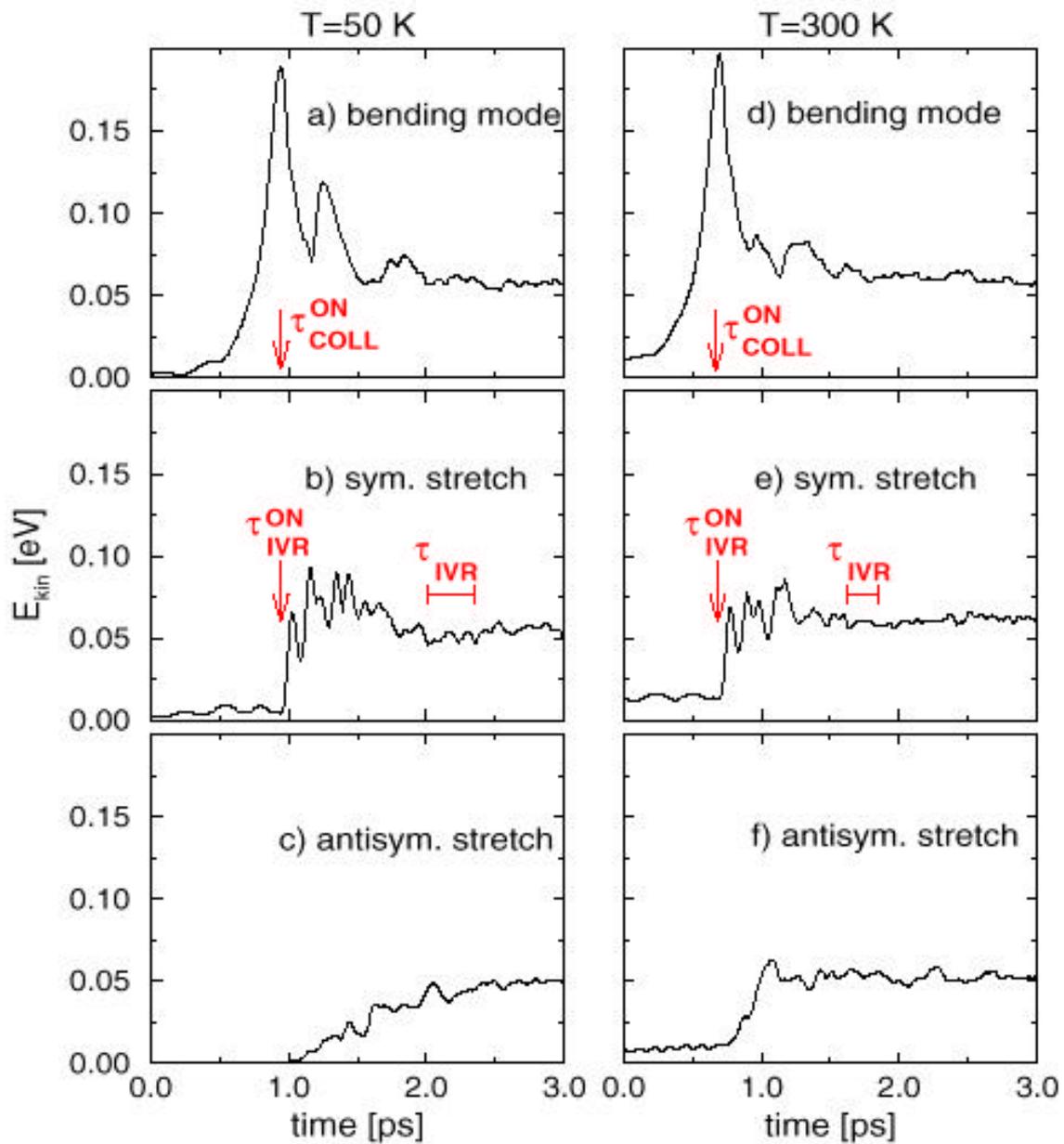


Abb. 8: Die Zeitevolution der gemittelten energie für die Normalmoden von  $\text{Ag}_3$  nach Pump Anregung.

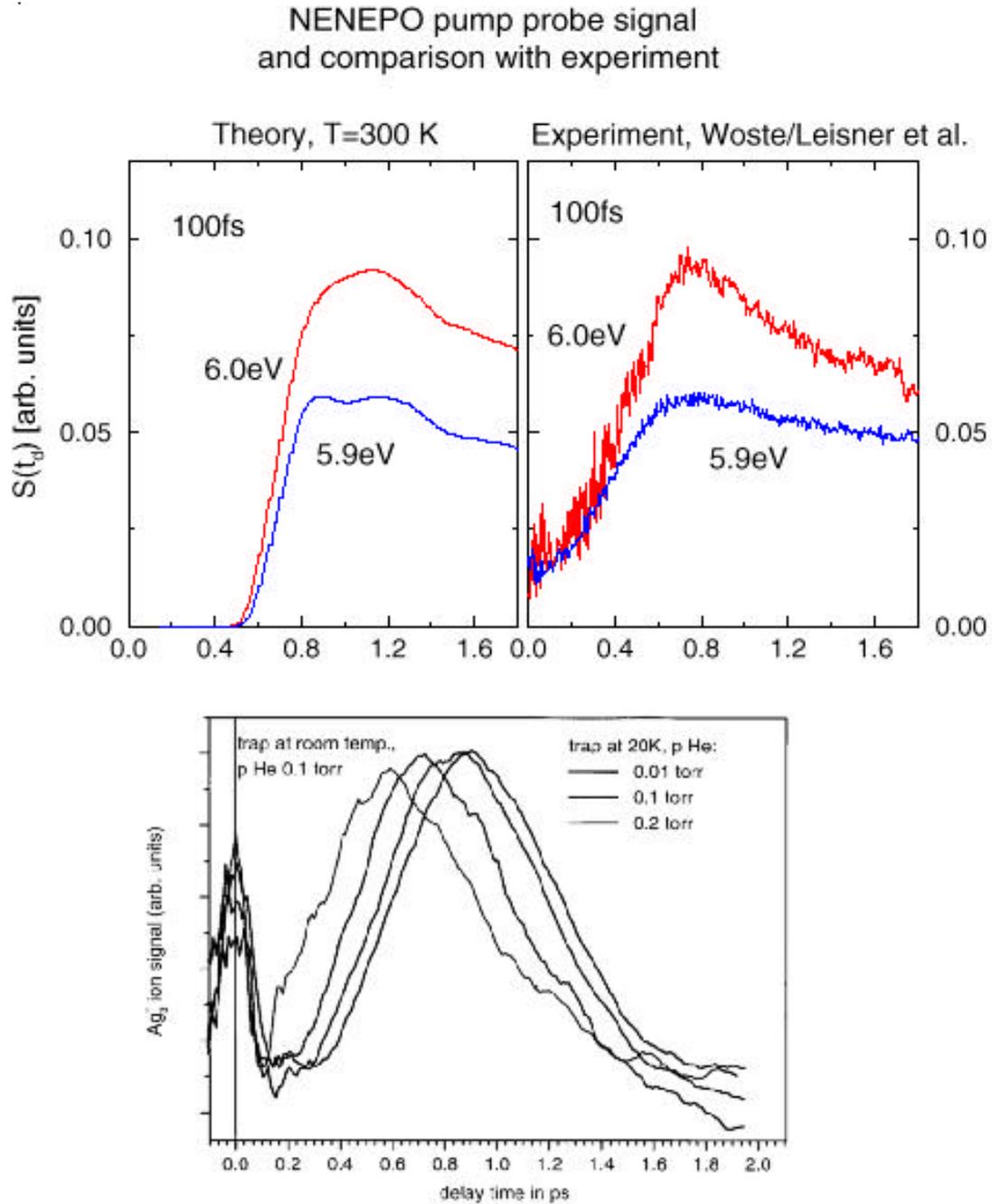


Abb. 9: Pump-Probe NeNePo Signale von  $\text{Ag}_3^- \rightarrow \text{Ag}_3 \rightarrow \text{Ag}_3^+$  als Funktion der Zeitverzögerung. Vergleich zwischen Theorie (links) und Experiment (rechts) (TP A8). Im unteren Teil sind die experimentellen Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur des Anfangsensembles dargestellt.

Der frühere Einsatz der experimentellen Signale ist durch eine direkte Mehrphotonenanregung vom Anion zum Kation verursacht. Der Vergleich zwischen berechneten ZEKE-NeNePo und „energie-gemittelten“ NeNePo Signalen zeigt, daß die letztere breiter und unstrukturierter sind. Darüber hinaus sind die Peaks, die durch die geometrische Relaxation und IVR entstanden sind, nicht mehr trennbar. Dies ist auf den Energieverlust durch die während des Photoionisierungsprozesses emittierten Elektronen zurückzuführen. Unsere Ergebnisse stimulierten weitere Experimente. Im unteren Teil der Abb. 9 bestätigen die neuesten Experimente, daß die Zeitskalen durch die Temperatur der Anfangsensembles (Anion) beeinflußt sind. Bei niedriger Temperatur (20 K) findet der Anstieg des Signals später als bei Zimmertemperatur statt, da die Geschwindigkeiten der Kerne im ersten Fall kleiner sind.

Die Untersuchung der Kurzzeitdynamik von  $\text{Ag}_3$  stellt ein Beispiel für die sehr stimulierende Wechselwirkung zwischen Experiment und Theorie dar, die zu neuen Erkenntnissen über die Kurzzeitspektroskopie kleiner metallischer Cluster geführt hat. Mit diesen Arbeiten haben wir den ersten Schritt zur Analyse der Relaxationsprozesse in metallischen Clustern unternommen. Der Einfluß einer größeren Zahl von Freiheitsgraden hinsichtlich der physikalischen Interpretation der Femtosekunden-Experimente stellt eine Herausforderung für die zukünftige Forschung dar.

### **Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereiches und offene Fragen**

Systematische Untersuchungen der optischen Eigenschaften metallischer Cluster und die Kooperation mit experimentellen Gruppen außerhalb des SFB 337 (Haberland, Freiburg) hat auch andere theoretische Richtungen beeinflußt. Z.B. wurde die Position von Kernen in einfachen Jellium Modellansätzen a posteriori eingeführt und deren Einfluß auf spektroskopische Muster untersucht. Die Kurzzeitspektroskopie kleiner metallischer Cluster wurde bis jetzt theoretisch nicht außerhalb des SFB bearbeitet.

Offen bleibt, wie sich mit zunehmender Anzahl der Freiheitsgrade die Information über Relaxationsprozesse in der Pump-Probe Spektroskopie ermitteln und analysieren läßt.

### **Zusammenarbeit im SFB**

Die Entwicklung der Methoden sowie die Auswahl der Fragestellungen war ausgesprochen durch die Herausforderung zur Interpretation der Experimente geprägt. Die Ermittlung der

stationären Eigenschaften haben neue Erkenntnisse über strukturelle und optische Charakteristika von Ia und Ib Clustern, insbesondere in Zusammenarbeit mit TP A8 Wöste und TP A2 Schulze gebracht. Die Theorie zur Simulation von Pump-Probe Signalen kleiner Silber-Cluster hat erstmalig Zeitskalen der Relaxationsprozesse vorausgesagt sowie Information über dafür verantwortliche Mechanismen geliefert, in direkter Wechselwirkung mit NeNePo Experimenten von Wöste und Leisner TP A8. Unsere Ergebnisse waren auch nützlich für die Kooperation mit dem Theorieprojekt TP C5 Manz / de Vivie-Riedle.

### Literatur

1. C. Ellert, M. Schmitt, T. Reinert und H. Haberland, Phys. Rev. Lett. **75**, 1731 (1995)
2. P. J. Hay und W. R. Wadt, J. Chem. Phys. **82**, 299 (1985)
3. F.A. Reuse und S. N. Kanna, Chem. Phys. Lett. **234**, 77 (1995)
4. R. Carr und M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985); R. Car und M. Parrinello in: *Simple Molecular Systems at Very High Density, NATO ASI Series B: Physics* (A. Polian, P. Loubeyrl und N. Boccara, Eds.), **186**, 455, Plenum Press, New York (1989)
5. R. N. Barnett, U. Landmann, A. Nitzan und G. Rajagopal, Chem. Phys. **94**, 608 (1991)
6. C. Fuchs, V. Bonacic-Koutecky und J. Koutecky, J. Chem. Phys. **98**, 3121 (1993)
7. J. F. Stanton und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **98**, 7029 (1993)
8. E. A. Salter, G. W. Trucks und R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **90**, 1752 (1989)
9. C. Lee, W. Yang und R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988)
10. A. D. Becke, Phys. Rev. B **A38**, 3098 (1988)
11. S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste und R. S. Berry, Phys. Rev. Lett. **74**, 4177 (1995); R. S. Berry, V. Bonacic-Koutecky, J. Gaus, T. Leisner, J. Manz, B. Reischl-Lenz, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber, S. Vajda, R. de Vivie-Riedle, S. Wolf und L. Wöste, Adv. Chem. Phys. **101**, 101 (1997)
12. T. Leisner und L. Wöste, in Vorbereitung
13. D. W. Boo, Y. Ozaki, L. H. Andersen und W. C. Lineberger, J. Phys. Chem. A **101**, 6687 (1997)
14. H. O. Jeschke, M. E. Garcia und K. H. Bennemann J. Phys. B **29**, L545 (1996); H. O. Jeschke, M. E. Garcia und K. H. Bennemann Phys. Rev. A **54**, R4601 (1996)

15. P. Labastie und I. Reiche, in Vorbereitung
16. B. A. Collings, K. Athanassenas, D. M. Lacombe, D. M. Rayner und P. A. Hackett, J. Chem Phys. **101**, 3506 (1994); D. M. Rayner, K. Athanassenas, B. A. Collings, St. A. Mitchell und P. A. Hackett, in Proceedings vom TAMC II, Springer Verlag, im Druck
17. A. Terasaki, S. Minemoto, M. Iseda und T. Kondow, , in Proceedings vom ISSPIC9, im Druck

## Publikationen

### 1995

- BCF 95 V. Bonacic-Koutecky, L. Cespiva, P. Fantucci, C. Fuchs, J. Koutecky, J. Pittner  
*Quantum Chemical Interpretation of Optical Response of Small Metal Clusters*  
in the Comments on Atomic and Molecular Physics, **Vol. 31, N 3-6**, 233 (1995)
- VDB 95 B. Vezin, Ph. Dughourd, C. Bordas, D. Rayane, M. Broyer, V. Bonacic-Koutecky,  
J. Pittner, C. Fuchs, J. Gaus, J. Koutecky  
*Electronic Properties and Geometric Structures of  $Li_4H$  and  $Li_9H$  from Optical Absorption Spectra,*  
J. Chem. Phys., **102**, 2727 (1995)

### 1996

- BPF 96 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, C. Fuchs, P. Fantucci, M. F. Guest, J. Koutecky  
*Ab initio Predictions of Structural and Optical Response Properties of  $Na_n^+$  Clusters: Interpretation of Depletion Spectra at Low Temperature,*  
J. Chem. Phys., **104**, (4), 1427 (1996)
- FBJ 96 P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecky, J. Jellinek, M. Wiechert, R. J. Harrison,  
M. F. Guest  
*Ab initio Hartree-Fock Molecular Dynamics with Processing; Application to small neutral and charged  $Li_n$  clusters*  
Chem. Phys. Lett., **250** 47 (1996)
- BPK 96 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, J. Koutecky  
*Ab-initio study of structural and optical response properties of excess-electron lithium-hydride and sodium-fluoride clusters*  
Chem. Phys., **210**, 313 (1996)
- VGB 96 R. De Vivie-Riedle, J. Gaus, V. Bonacic-Koutecky, J. Manz, B. Reischl, S. Rutz,  
E. Schreiber, L. Wöste

*Pulse Width Controlled Molecular Dynamics: Symmetric Stretch Versus Pseudorotations in Na<sub>3</sub>(B)*,

in „Femtochemistry“, ed. M. Chergui, World Scientific Publ.,  
Singapore, 1996

- DBP 96 H. Deutsch, K. Becker, J. Pittner, V. Bonacic-Koutecky, S. Matt, T. D. Märk  
*Semiclassical calculations of the cross section for electron-impact ionization of C<sub>60</sub>*  
J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29**, 5175-5181 (1996)

**1997**

- BPK 97 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, J. Koutecky  
*Ab initio study of optical response properties of nonstoichiometric lithium-hydride and sodium-fluoride clusters with one- and two-excess electrons*  
Z. Phys. D 40, 441-444 (1997)
- BPP 97 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, R. Pou-Amerigo, M. Hartmann  
*Ab initio study of structural and optical properties of nonstoichiometric alkalimetal-oxides*  
Z. Phys. D 40, 445-447 (1997)
- RBF 97 D. Reichardt, V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Jellinek  
*Ab initio molecular dynamics based on non-local density functional procedure with Gaussian basis; study of structural and temperature behaviour of metallic clusters*  
Z. Phys. D 40, 486-489 (1997)
- BJW 97 V. Bonacic-Koutecky, J. Jellinek, M. Wiechert, P. Fantucci  
*Ab initio molecular dynamics study of solid- to liquid-like transitions in Li<sub>9</sub><sup>+</sup>, Li<sub>10</sub> and Li<sub>11</sub><sup>+</sup> clusters*  
J. Chem. Phys. **107** (16), 6321-6334 (1997)
- WBo 97 M. Warken, V. Bonacic-Koutecky  
*Quantum mechanical treatment of stationary and dynamical properties of bound vibrational systems: Application to the relaxation dynamics of Ag<sub>5</sub> after an electron photodetachment*  
Chem. Phys. Lett. **272**, 284 (1997)

- VGB 97 R. de Vivie-Riedle, J. Gaus, V. Bonacic-Koutecky, J. Manz, B. Reischl-Lenz, P. Saalfrank  
*Theoretical study of the Absorption Spectrum of the Pseudorotating Na<sub>3</sub>(B)*  
Chem. Phys. **223**, 1-14, (1997)
- BBG 97 R.S. Berry, V. Bonacic-Koutecky, J. Gaus, Th. Leisner, J. Manz, B. Reischl-Lenz, H. Ruppe, S. Rutz, E. Schreiber, S. Vajda, R. de Vivie-Riedle, S. Wolf, L. Wöste  
*Size-Dependent ultrafast relaxation phenomena in metal clusters*  
Chem. Phys. **101**, 101-139, (1997)
- RBF 97 D. Reichardt, V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Jellinek  
*Ab initio gradient corrected density functional molecular dynamics; Investigation of structural and dynamical properties of the Li<sub>8</sub> cluster*  
Chem. Phys. Lett. **279**, 129-139, (1997)
- BPi 97 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner  
*Ab initio study of optical response properties of nonstoichiometric lithium-hydride and sodium-fluoride clusters*  
Chem. Phys. **225**, 173-187, (1997)
- 1998**
- HPB 98 M.Hartmann, J. Pittner, V. Bonacic-Koutecky, A. Heidenreich, J. Jortner  
*Theoretical exploration of femtosecond multi state nuclear dynamics of small clusters*  
J. Chem. Phys. **108 (8)**, 3096-3113, (1998)
- HPB 98 M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonacic-Koutecky, A. Heidenreich, J. Jortner  
*Ultrafast Dynamics of Small Clusters on the Time Scale of Nuclear Motion*  
J. Phys. Chem. A, **102 (n<sup>o</sup> 23)**, 4069-4074, (1998)
- BPR 98 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, D. Reichardt, P. Fantucci, J. Koutecky  
*Quantum Chemical Study of electronic and Dynamic Properties of Metal and Mixed Non-Stoichiometric Clusters*  
Czech. J. of Phys. **48 n<sup>o</sup> 6/7**, 637-658, (1998)
- BRP 98 V. Bonacic-Koutecky, D. Reichardt, J. Pittner, P. Fantucci, J. Koutecky  
*Ab initio Molecular Dynamics for Determination of Structures of Alkali Metal Clusters and their Temperatures behavior; Example of Li<sub>9</sub><sup>+</sup>*  
Collect. Czech. Chem. Commun. (**Vol. 63**), 1431-1446, (1998)

- BFK 98 V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky  
*Electronic Structure of Metal Clusters*  
Encyclopedia Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 1998

**1999**

- BPR 99 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, D. Reichardt, P. Fantucci, J. Koutecky  
*The Quantum Chemical Approach*  
in „Metal Clusters“ by: John Wiley & Sons, Ltd. (im Druck)
- BPB 99 V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, M. Boiron, P. Fantucci  
*An accurate relativistic effective-core-potential for excited states of Ag-atom;  
Application to study of the absorption spectra of  $Ag_n$  and  $Ag_n^+$  clusters*  
J. Chem. Phys. (im Druck)
- BBP 99 V. Bonacic-Koutecky, M. Boiron, J. Pittner, P. Fantucci, J. Koutecky  
*Structural and optical properties of small oxygen doped and pure silver clusters*  
ISSPIC9 Proceedings (im Druck)
- HPD 99 M. Hartmann, J. Pittner, H. v. Dam, V. Bonacic-Koutecky  
*Theoretical study of femtosecond pump-probe signals of nonstoichiometric  
alkali halide clusters*  
ISSPIC9 Proceedings (im Druck)
- BBF 99 M. Bienati, V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci  
*The electronic structure and magnetic properties of the nickel tetramer and its  
partially carbonylated forms*  
ISSPIC9 Proceedings (im Druck)

**Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes C3 in der Förderperiode 1995 - 98**

Prof. Dr. Vlasta Bonacic-Koutecky, Dr. Michael Hartmann, Dr. Detlef Reichardt, Dr. Markus Warken, Dr. Marc Boiron

**Doktoranden:** Dr. Graciela Bravo-Perez, Dr. Johann Gaus, Dr. Jiri Pittner, Dr. Claudia Cornelißen-Gude, Matthias Wiechert, Massimiliano Bienati