

- Teilprojekt C5: **Modellsimulationen zur Dynamik selektiver Elementarreaktionen in molekularen Aggregaten**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Jörn Manz**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Fachbereich Chemie (WE 3), Takustr. 3, 14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel: 0049 30 838 3338, Fax: 0049 30 838 4792
Email: manz@chemie.fu-berlin.de
Internet: <http://www.chemie.fu-berlin.de/~manzwww>
- Teilprojektleiterin: **Priv. Doz. Dr. Regina de Vivie-Riedle**
- Dienstanschrift: **1. 1. 1995 – 30. 9. 1997: siehe oben
Seit 1. 10. 1997: Max-Planck-Institut für Quantenoptik,
Postfach 1513, 85740 Garching**
- Kommunikation: Tel. 0049 89 32905 203, Fax 0049 89 32905 200
Email: rdv@mpq.mpg.de
- Fachgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemie, Theorie der molekularen Reaktionsdynamik, Theorie der Femtosekundenchemie**
- Keywords: molecular reaction dynamics, femtosecond chemistry, NeNePo-spectroscopy, dissociative electron attachment, twist intramolecular charge transfer (TICT), molecular photodissociation in clusters and in matrices

Summary of results of the years 1995 – 98

In our theoretical-chemical project the laser induced or electron collision induced quantum dynamics of selected simple model aggregates was to be predicted on a fs-ps time scale, in co-operation with experimental and/or theoretical partners. Depending on the systems under investigation, various adequate methods had to be developed. Beyond the aspect of mere simulations, novel possibilities of laser control were explored in a few cases. In particular, the following results have been obtained in the four sub-projects (UPs):

UP I: Theory of fs-pump-probe spectroscopy

(Co-operation with TP A8 Wöste and with TP C1 Bonacic-Koutecky)

The first three-dimensional quantum dynamical *ab initio* simulation of the pump-probe spectroscopy and of the NeNePo-ZEKE spectroscopy was achieved for the triatomic model

systems Na₃ /Rei 95/, /VGB 96/ and Ag₃ /ABH 99/, respectively. In the course of this work, possibilities were explored to selectively excite certain molecular vibrations by choice of suitable laser parameters /VGB 96/, /RVR 96/. In a similar manner the control of the excitation of coherent vibrations was detected for another model K₂, /VRR 95/, /VKM 96/. For this system, we could obtain the first simulation of pump-probe spectroscopy accounting for spin-orbit interaction which proved to be highly sensitive with respect to vibrational excitation of various isotopes, e. g. ^{39,39}K₂ and ^{39,41}K₂ /RVS96/. The experimental and theoretical results for K₂ and Na₃ are summarised in a review article /BBG 97/.

For the example of an selective isomerization of Li₂Na a new version of an „optimal control“ algorithm was developed intending to predict experimentally accessible laser pulses for such a reaction control /MSV 98/, /SuV 99/

UP II: Theory of dissociative electron attachment

(Co-operation with TP A3 Illenberger and with W. H. Miller, Berkeley).

For the process of dissociative electron attachment of the model system



/3/ simulations of the wave packet dynamics /4/ and of the semiclassical dynamics /LeM 96, LMM 97/ were carried out. Furthermore, a dissipative quantum dynamical description of the competition between coherent bond breaking and IVR (intramolecular vibrational redistribution) was to be introduced. For this purpose an analogy between dissociative electron attachment and DIET or DIMET (*desorption induced by (multiple) electron transition*) was to be used – in both cases bond cleavages are stimulated on a timescale of a few fs by attachment of electrons either from collisions in the gas phase or from laser-excited metal surfaces. For DIET or DIMET important methodological progress was achieved /Saa 95/, /SBF 99/, /23/. However, the transfer to the field of dissipative dissociative electron has yet to be done.

UP III: Theory of twist-induced intramolecular charge transfer (TICT) - dynamics

(Co-operation with TP B8 Rettig)

An effective Hamilton operator for the torsional degree of freedom of a model system, 9-(N-carbazolyl)-anthracene („C9A“) for a bright (S₁) and for an electronically excited dark (X) state was determined from experimental fluorescence excitation spectra /5/, and

corresponding pump-probe spectra were predicted /MPS 95/. The extension to dissipative quantum dynamics /GMS 97/ yielded the simulation of the fluorescence lifetimes /BGM99/ and the surprising result of „pseudo-coherence“ of the torsional motion of C9A, despite coupling (IVR) to 131(!) further vibrational degrees of freedom. A comparison of the fluorescence excitation spectra with absorption spectra hints to a considerably faster IVR mechanism in the dark X state than in the bright S₁ state. This points to the much larger dipole moment of the X state and indicates the possible TICT nature of the X state. This conjecture was further confirmed by quantum chemical calculations of S. Grimme (Bonn).

For a further molecule, N-Phenyl-Pyrrol („NPP“), the influence of solvent molecules on the stabilisation of possible TICT states is currently being investigated.

UP IV: Theory of molecular photodissociation in rare gas matrices

(Co-operation with TP B1 Schwentner)

Using symmetry adaption techniques, vibrational-rotational wavefunctions of hydrogen halides (HF, HCl) in a rare gas matrix (Ar) or in a rare gas cluster are calculated /SJG 96/, /ScJ 96/. The simulation of the photodissociation dynamics originating from these states shows a state-selective control of the direct or indirect cage exit versus recombination of the dissociating H atom with the F or Cl atom in the cage formed by the matrix or the cluster /MSS 97/, /Sch 98/, /ZSJ 99/. This prediction represents a conceptual extension of „vibrationally mediated photochemistry“ /7/, /8/ towards a „rotationally mediated photochemistry“. In recent works this scheme has also been applied to the control of exchange reactions in van der Waals clusters via excitation of the librational modes of the reactants /9/, /10/.

Within the project TP C5 of the Sfb 337 the book „Femtosecond Chemistry“ was edited together with L. Wöste /MaW 95/. Furthermore, an extensive review article (with 1500 references!) on „Molecular Wave Packet Dynamics: Theory for Experiments 1926 - 1996“ was written /Man 97/. Moreover, three “Habilitation” theses were published:

- 1996: P. Saalfrank (now: Department of Chemistry, UCL London)
 - 1997: R. de Vivie-Riedle (now: MPI Quantum Optics, Garching)
- 1998: B. Schmidt

Übersicht über Ergebnisse aus den Jahren 1995 – 98

In unserem theoretisch-chemischen Teilprojekt sollte für ausgewählte einfache molekulare Modellaggregate in Kooperation mit experimentellen und theoretischen Partnern die Laser- oder Elektronstoß-induzierte Quantendynamik auf der fs-ps-Zeitskala simuliert bzw. vorhergesagt werden. Dazu waren je nach System verschiedene adäquate Methoden zu entwickeln. In einigen Fällen wurden über die Simulationen auch Möglichkeiten zur Laserkontrolle entdeckt. Im Einzelnen wurden in vier Unterprojekten folgende Fortschritte erreicht:

UP I: Theorie zur fs-pump-probe Spektroskopie

(Kooperation mit TP A8 Wöste und mit TP C1 Bonacic-Koutecky)

In diesem Unterprojekt gelang die erste drei-dimensionale quantendynamische *ab initio* Simulation der pump-probe Spektroskopie und zur NeNePo-ZEKE-Spektroskopie von dreiatomigen Modellsystemen, Na₃ /Rei 95/, /VGB 96/ bzw. Ag₃ /ABH 99/. Dabei wurde auch die Möglichkeit entdeckt, bestimmte Molekülschwingungen durch geeignete Wahl der Laserparameter selektiv anzuregen /VGB 96/, /RVR 96/. In ähnlicher Weise wurde die Steuerung der Anregung kohärenter vibronischer Schwingungen in einem Modellsystem, K₂, nachgewiesen /VRR 95/, /VKM 96/. Für K₂ gelang auch die erste Simulation der pump-probe Spektroskopie unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung – sie erwies sich als hoch-sensitiv bzgl. der vibronischen Schwingungsanregung in verschiedenen Isotopen, z. B. ^{39,39}K₂ und ^{39,41}K₂ /RVS96/. Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse zu K₂ und Na₃ sind in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt /BBG 97/.

Am Beispiel der selektiven Isomerisierung von Li₂Na wurde eine neue Version der „optimal control“ entwickelt mit dem Ziel, experimentell zugängliche Laserpulse für solch eine Reaktionssteuerung vorherzusagen /MSV 98/, /SuV 99/

UP II: Theorie der dissoziativen Elektronenanlagerung

(Kooperation mit TP A3 Illenberger und mit W. H. Miller, Berkeley).

Für die dissoziative Elektronenanlagerung im Modellsystem



/3/ wurden Simulationen mit Hilfe der Wellenpaketdynamik /4/ sowie der semiklassischen Darstellung /LeM 96, LMM 97/ erzielt. Weiter sollte die dissipative Quantendynamik zur

Beschreibung der Konkurrenz zwischen kohärentem Bindungsbruch und IVR (=intramolecular vibrational redistribution) eingeführt werden. Dazu sollte eine Analogie zwischen dissoziativer Elektronenanlagerung und DIET bzw. DIMET (*desorption induced by (multiple) electron transition*) genutzt werden – in beiden Fällen werden Bindungsbrüche auf der Zeitskala weniger fs durch Anlagerung von Elektronen entweder aus Stößen in der Gasphase oder aus laserpuls-angeregten Metalloberflächen stimuliert. Für DIET bzw. DIMET wurden dazu wichtige methodische Fortschritte erzielt /Saa 95/, /SBF 99/, /23/, deren Übertragung auf die dissipative dissoziative Elektronenanlagerung allerdings noch aussteht.

UP III: Theorie zur „twist-induced intramolecular charge transfer (TICT) - Dynamik“

(Kooperation mit TP B8 Rettig)

In diesem Unterprojekt wurde zunächst für ein Modellsystem, 9-(N-carbazolyl)-Anthrazen („C9A“) aus den experimentellen Fluoreszenzanregungsspektren /5/ ein effektiver Hamilton-Operator für die Torsionsbewegung in einem optisch hellen (S_1) sowie einem dunklen (X) elektronisch angeregten Zustand ermittelt und das zugehörige *pump-probe*-Spektrum vorhergesagt /MPS 95/. Die Erweiterung auf die dissipative Quantendynamik /GMS 97/ erbrachte die Simulation der Fluoreszenz-Lebenszeiten /BGM99/ sowie das erstaunliche Ergebnis der „Pseudo-Kohärenz“ der Torsionsbewegung des C9A, trotz Kopplung an IVR in 131(!) weiteren Schwingungsfreiheitsgraden. Ein Vergleich des Fluoreszenzanregungsspektrums mit einem Absorptionsspektrum erbrachte dabei Hinweise auf einen wesentlich schnelleren IVR Prozeß im dunklen X-Zustand als im hellen S_1 Zustand. Dies ist als Hinweis auf wesentlich größere Dipolmomente im X- als im S_1 -Zustand und auf eine mögliche TICT Natur des X-Zustands zu interpretieren. Diese Vermutung wurde durch quantenchemische Modellrechnungen von S. Grimme (Bonn) bestätigt.

Für ein weiteres Molekül, nämlich N-Phenyl-Pyrrol („NPP“), wurde der Einfluß von Lösungsmittelmolekülen auf mögliche angeregte TICT-Zustände untersucht.

UP IV: Theorie zur Photodissoziation in Edelgasmatrizen

(Kooperation mit TP B1 Schwentner)

In diesem Unterprojekt werden zunächst symmetrie-adaptierte Schwingungs-Rotations-Wellenfunktionen von Halogen-Wasserstoffen (HF, HCl) in einer Edelgasmatrix (Ar) bzw. in einem Edelgascluster berechnet /SJG 96/ /ScJ 96/. Die Simulation der aus diesen Zuständen heraus erfolgenden Photodissoziationsdynamik zeigt eine zustands-selektive

Kontrollierbarkeit des direkten bzw. indirekten Käfigaustritts bzw. der Rekombination der dissoziierten H und Cl bzw. F Atome im Matrix- bzw. im Cluster-Käfig /MSS 97/, /Sch 98/, /ZSJ 99/. Diese Vorhersage bedeutet die Erweiterung der „*vibrationally mediated photochemistry*“ /7/, /8/ hin zu einer „*rotationally mediated photochemistry*“. In aktuellen Arbeiten ist dieses Schema auch zur Kontrolle von Austauschreaktionen in van der Waals Clustern mittels Anregung von Librationsmoden der Reaktanden erweitert worden /9/, /10/.

Im Rahmen des TP C5 im Sfb 337 wurde gemeinsam mit L. Wöste das Buch „Femtosecond Chemistry“ herausgegeben /MaW 95/. Darüber hinaus entstand auch ein umfassender Übersichtsartikel (mit 1500 Referenzen!) über „Molecular Wave Packet Dynamics: Theory for Experiments 1926 - 1996“ /Man 97/. Außerdem führte unser Teilprojekt zu drei Habilitationen:

- 1996: P. Saalfrank (jetzt Department of Chemistry, UCL London)
- 1997: R. de Vivie-Riedle (jetzt MPI Quantenoptik, Garching)
- 1998: B. Schmidt

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (1.1.1995-31.12.1998)

Teilprojekt C5 „Modellsimulationen zur Dynamik selektiver Elementarreaktionen in molekularen Aggregaten“

Projektleiter: Prof. Dr. Jörn Manz und Priv.-Doz. Dr. Regina de Vivie-Riedle

Kenntnisstand bei der Antragsstellung 1994 und Ausgangsfragestellung

In unserem theoretisch-chemischen Teilprojekt C5 im Sfb 337 sollte in der abschließenden Förderperiode 1996-1998 in vier Unterprojekten UP I-UP IV jeweils exemplarisch ein wichtiges gemeinsames Ziel erreicht werden: Der Übergang von der Behandlung selektiver ultraschneller Elementarprozesse in einfachen Modellsystemen zu anspruchsvolleren Modellaggregaten, und zwar jeweils in direkter Kooperation mit einem experimentellen, ggf. auch mit einem theoretischen Teilprojekt im Sfb 337. In der Reihenfolge zunehmender Komplexität der Modellsysteme ging es konkret um Folgendes:

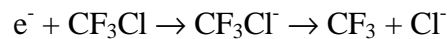
- UP I: Theorie zur fs-pump-probe Spektroskopie
(Kooperation mit TP A8 Wöste und mit TP C1 Bonacic-Koutecky)
- UP II: Theorie der dissoziativen Elektronenanlagerung
(Kooperation mit TP A3 Illenberger und mit W. H. Miller, Berkeley).
- UP III: Theorie zur „twist-induced intramolecular charge transfer (TICT) - Dynamik“
(Kooperation mit TP B8 Rettig)
- UP IV: Theorie zur Photodissoziation in Edelgasmatrizen
(Kooperation mit TP B1 Schwentner)

Der jeweilige Kenntnisstand sowie die Ausgangsfragestellung wurden ausführlich in unserem Bericht über die in den Jahre 1992-3-4 erzielten Ergebnisse sowie im Antrag 1996-7-8 dargestellt. Hier seien noch einmal die wesentlichen Punkte hervorgehoben:

UP I: Hier war uns für das im TP A8 experimentell untersuchte System $\text{Na}_3(\text{B})$ die erste dreidimensionale *ab initio* Simulation der pump-probe Spektroskopie eines dreiatomigen Systems gelungen /Rei 95/. Dabei wurden repräsentative Wellenpakete auf den im TP C3 berechneten *ab initio* Potentialflächen unter dem Einfluß der experimentell parametrisierten Laserpulse propagiert, welche über *ab initio* Übergangsdipolflächen angekoppelt wurden.

Die numerisch schwierige Berücksichtigung der durch den probe-Puls induzierten Ionisation der Systeme wurde mit Hilfe des Verfahrens von Colbert und Miller /1/ zunächst für das einfachere System K_2 erprobt /ViR 95/, wiederum in Kooperation mit TP A8. Die Herausforderung bestand nun darin, diese Fortschritte auf eine erste quantendynamische *ab initio* Simulation der im TP A8 erzielten NeNePo Spektroskopie von Ag_3 /2/ sowie auf die Simulation der selektiven Schwingungsanregung von Isomeren gemischter Alkalicluster wie Li_2Na_2 zu erweitern.

UP II: Hier hatten wir eine erste Simulation der Wellenpaketdynamik der im TP A5 untersuchten dissoziativen Anlagerung



/3/ im Rahmen eines einfachen Modells erzielt, welches nur die dissoziative C-Cl Bindung berücksichtigte /4/. Um auch die konkurrierende intramolekulare Schwingungsumverteilung (*intramolecular vibrational redistribution*, IVR) in weitere Freiheitsgrade zu behandeln, sollten diese Ergebnisse /4/ um die zugehörige dissipative Quantendynamik erweitert werden. Hierzu sollte eine Analogie zwischen dissipativer Elektronenanlagerung und laserinduzierter Desorption von Adsorbaten von Metalloberflächen mittels DIET (*desorption induced by electron transition*) ausgenutzt werden: in beiden Fällen wird ein Bindungsbruch durch Elektronenanlagerung auf ultraschneller Zeitskala (wenige fs) induziert, mit dem Unterschied, daß die Elektronen bei Prozessen wie $e^- + CF_3Cl \rightarrow CF_3Cl^- \rightarrow CF_3 + Cl^-$ aus der Gasphase kommen, bei DIET dagegen aus der Metalloberfläche. Folglich sollte die soeben erzielte dissipative Quantendynamik von DIET /Saa 95/ auf die dissoziative Elektronenanlagerung übertragen werden. Die dabei ermittelten Dichtedarstellungen des Bindungsbruchs sollten in Kooperation mit dem Humboldt-Preisträger W. H. Miller (Berkeley) mit neuen semiklassischen Näherungen verglichen werden. Schließlich sollten diese neuen Methoden auch auf das komplexere System $e^- + CF_3Cl \cdot H_2O$ übertragen werden, welches zu konkurrierenden Bindungsbrüchen



führt /3/.

UP III: Für das im TP B8 untersuchte Modellsystem 9-(N-carbazolyl)-Anthracen "C9A" /5/ war es uns bereits gelungen, aus dem experimentellen Fluoreszenzanregung-Spektrum einen Modell-Hamiltonoperator zu konstruieren, der die auf der ps-Zeitskala quasi-kohärente

Torsionsbewegung des isolierten C9A sowohl im optisch hellen S_1 -Zustand als auch in einem angekoppelten, jedoch noch unbekanntem dunklen "X"-Zustand beschreibt. Für die zugehörige Wellenpaket-Dynamik wurde sogar bereits ein entsprechendes Pump-Probe-Spektrum vorhergesagt /MPS 95/. Die erste Ausgangsfragestellung betraf nun die quantenchemische Natur des dunklen X-Zustandes - als Arbeitshypothese sollte es sich dabei möglicherweise um einen "TICT"-Zustand handeln, bei dem die Torsionsbewegung zu einem Ladungstransfer und folglich zu einem signifikant größeren Dipolmoment im Vergleich zum S_1 -Zustand führen sollte. Weiter sollte wie im UP II die dissipative Quantendynamik einbezogen werden, um die Konkurrenz zwischen quasi-kohärenter Torsion und IVR zu untersuchen. Schließlich sollten auch Lösungsmittelleffekte untersucht werden.

UP IV: Diese Unterprojekt konnte erst seit dem 1.4.1994, d.h. seit der Übernahme der UP-Leitung durch Herrn Dr. B. Schmidt bearbeitet werden (vgl. Bericht 1992-93-94); bei Antragsstellung 1996-97-98 lagen daher im Gegensatz zu den UP I-II-III noch keine publizierten Ergebnisse vor, allerdings waren die Vorbereitungen zur Behandlung der Ausgangsfragestellung im vollen Gange: Für die im TP B1 experimentell untersuchte Photodissoziation von Halogenwasserstoffen wie HCl in Edelgasmatrixen, z.B. Ar /6/ sollten die auf der fs-ps-Zeitskala konkurrierenden Prozesse wie direkter oder indirekter Käfigaustritt oder Rekombination der dissoziierten H-Atome mit dem im Matrix-Käfig gefangenen Cl-Atom simuliert werden. Weiter sollte gemäß dem von Letokhov begründeten Konzept die Selektivität ausgewählter Schwingungszustände des Edukts, z.B. HCl(ν) untersucht werden. ("*vibrationally mediated chemistry*" /7/, /8/) Methodisch sollten dabei die im TP C2 entwickelten Verfahren /11/ durch ein gemischt quantenmechanisch/klassisches Hybridverfahren für die gekoppelten Bewegungen des leichten H-Atoms und der übrigen schweren Atome (hier: Cl, Ar) ersetzt werden. Bisher war in der Literatur nur über klassische Trajektorienrechnungen für größere Systeme /12/ oder über Quantensimulation für kleine Systeme mit einem einzigen Edelgasatom /13,14/ berichtet worden.

Angewandte Methoden

UP I: Grundlegend für unsere quantenmechanische Simulation des NeNePo-Experiments zu Ag_3 im TP A8 /2/ sind die im TP C3 erhaltenen Ergebnisse zu korrespondierenden klassischen Trajektorien auf *ab initio* Potentialflächen /15/,/16/. Demnach bewirkt der durch

die *pump-probe* Laserpulse induzierte NeNePo-Prozeß $\text{Ag}_3^- \rightarrow \text{Ag}_3 + e \rightarrow \text{Ag}_3^+ + 2e$ eine Strukturänderung vom linearen Ag_3^- in Richtung auf die gleichseitige Dreiecksanordnung des Ag_3 . Eine adäquate Gitterdarstellung der zugehörigen Wellenfunktionen im dreidimensionalen Konfigurationsraum der Schwingungen des Ag_3 erfordert demnach $256 \times 256 \times 128 = 8,388,608$ (!) Punkte - also 128 mal aufwendiger als das 1992-93-94 untersuchte Na_3 und damit jenseits jeglicher Implementierungsmöglichkeiten auf (Clustern von) Arbeitsplatzrechnern oder vektorisierten Höchstleistungsrechnern. Diese Herausforderung war für uns Anlaß zur Neu-Implementierung unserer Programme zur Propagation von Wellenpaketen auf dem Parallelrechner T3E des Konrad-Zuse-Zentrum Berlin (ZIB). Diese Umstellung erwies sich allerdings als zeit- und personalaufwendig, sie gelang jedoch schließlich in Kooperation mit R. H. Bisseling (Utrecht). Allerdings bedingte der hohe (ca. 3h) Rechenzeitaufwand für die Simulation eines einzigen NeNePo-Experiments im ps-Zeitbereich zwei weitere Näherungen: nämlich (a) die Einschränkung auf den Grenzfall der ZEKE-NeNePo ohne kinetische Energie der Elektronen (deren Berücksichtigung ist zwar analog zu unserer Arbeit /VIR 95/ möglich, würde die Rechenzeit aber um ca. zwei Größenordnungen explodieren lassen) und (b) die routinemäßige Anwendung der Näherung eines "Anregungsfensters" für den Probepuls ("doorway-window", vgl. /17/); diese Näherung wurde selbstverständlich durch explizite Simulationsrechnungen für charakteristische *pump-probe*-Verzögerungsraten im fs-ps-Bereich getestet /ABH 99/.

Auch für die Behandlung des zweiten Systems, also die Simulation von *pump-probe*-Experimenten zu gemischten Alkali-Clustern, wurde zunächst erhebliche Methoden-Entwicklungen geleistet. Zunächst wurde das ursprünglich vorgesehene System Li_2Na_2 mangels ausreichender Übergangsdipolmoment-Funktionen durch das wesentlich günstigere System Li_2Na ersetzt. Hierfür waren im TPC3 bereits durch quantenchemische *ab initio* Rechnungen stationäre Konfigurationen für zwei Isomere entdeckt worden /18/, die von uns durch eigene *ab initio* Rechnungen mittels des Programmpaketes MOLPRO /19/ zu dipolgekoppelten Potentialflächen für mehrere elektronische Zustände erweitert wurden /MSV 98/. Die Erfolge der zugehörigen quantendynamischen Wellenpaketpropagationen zeichneten sich gegen Ende 1997 ab, als wir die Begutachtung des neuen Sfb 450 "Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen" vorbereiteten. Dies motivierte die erweiterte Fragestellung nach der laserpulsinduzierten Kontrolle der Isomerisierung von Li_2Na . Nachdem sich aber keines der üblichen Laserpuls-Kontrollverfahren /20/ als geeignet

erwies, entschlossen wir uns zu Eigen-Entwicklung einer u.E. hocheffizienten neuen Variante des *optimal control* Verfahren (vgl. /21/) mit erfolgreicher Anwendung auf Li_2Na /MSV 98/, /SUV 99/.

UP II: Die Arbeiten zum UP II begannen mit einem methodischen Mißerfolg, und zwar führte der direkte Methoden-Transfer der dissipativen Quantendynamik von DIET /Saa 95/ auf die dissoziative Elektronenanlagerung beim System $e^- + \text{CF}_3\text{Cl}$ zu einem unerwarteten Divergenz-Problem bei der Propagation repräsentativer Dichtedarstellungen mit Hilfe traditioneller Tschebycheff-Polynome, vgl. /22/. Die Lösung dieses Problems erfolgte in zwei Schritten: Zum einen erwies es sich als erforderlich, mehrfache Elektronenübergänge zwischen neutralem und ionischem System zu berücksichtigen – dieses Problem wurde durch analoge Verallgemeinerung der diabatischen Übergänge vom DIET-Fall /Saa 95/ zu DIMET (*desorption induced by multiple electronic transitions*) gelöst /SBF 99/. Zum anderen wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. P. Deuffhardt, *Institute for Scientific Computing* am Konrad Zuse Zentrum (ZIB), die Unzulänglichkeit der Tschebyscheff-Propagation im Falle komplexwertiger Hamilton-Operatoren für die dissipative Quantendynamik aufgeklärt und durch stabile Propagation mit Hilfe von Faber-Polynomen ersetzt, vgl. /23/. Allerdings kam dieser mühsam und erst 1998 vollständig errungene Durchbruch zu spät für einen Methodentransfer vom DIMET zur dissoziativen Elektronenanlagerung in Systemen wie $e^- + \text{CF}_3\text{Cl}$. Aus diesem Grunde haben wir nach Abschluß der Promotion von Frau Dr. L. Lehr /22/ diese Doktorandenstelle dem in einer sehr produktiven Phase befindlichen UP I zugeordnet.

Die alternative, semiklassische Methodenentwicklung in Kooperation mit W. H. Miller (Berkeley) verlief dagegen für pseudo-eindimensionale Modellsysteme wie $e^- + \text{CF}_3\text{Cl}$ fruchtbar, vgl. /LeM 96/, /LMM 97/. Bei der Übertragung auf mehrdimensionale Modellsysteme wie $e^- + \text{CF}_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ergaben sich allerdings unüberwindbare Probleme, die auf der Nichtinvertierbarkeit von vertikalen Elektronenübergängen mit vorgegebener Energie bei verschiedenen klassischen Kernkonfigurationen beruhen /22/.

UP III: Auch die Arbeiten zum UP III begannen mit einem methodischen Rückschlag: Beim Versuch, die elektronische Natur des „X“-Zustandes (=TICT?) aufzuklären, erwies sich das experimentell motivierte Modellsystem C9A /5/ als zu groß (Summenformel $\text{C}_{28}\text{NH}_{17}$!), um mit quantenchemischen Standardverfahren wie MOLPRO /19/ o. ä. verlässlich elektronisch angeregte Zustände zu berechnen. Erst gegen Ende der Förderungsperiode gelang es S.

Grimme, Bonn, in einem Kooperationsprojekt die TICT-Natur des X-Zustandes von C9A mit Hilfe seines neuen auf *density functional theory* (DFT) Methoden basierenden Verfahrens /24/ aufzuklären.

Die Unzulänglichkeit quantenchemischer Standardverfahren für die Berechnung von C9A bewegte uns dazu, die Untersuchung von Lösungsmittelleffekten auf die TICT –Dynamik für das wesentlich kleiner Molekül N-Phenyl-Pyrrol (NPP) durchzuführen. Hier ließen sich die benötigten angeregten Zustände in Kooperation mit M. Merchan (Valencia) mit Hilfe von CASPT2 durchführen /25/, /26/. Für die Beschreibung der Relaxationsdynamik von Lösungsmittel-Molekülen im Falle verschiedener NPP-Konfigurationen im elektronischen Grundzustand oder in angeregten Zuständen implementierten wir die klassische Molekulardynamik /27/ für Moleküle mit starren Fragmenten.

Die Berechnung der dissipativen Torsionsdynamik von C9A gelang mit Hilfe der im UP II entwickelten Verfahren /Saa 95/.

UP IV: Auch für das UP IV waren verschiedene methodische Vorarbeiten erforderlich. Zunächst wurden ein symmetrie-adaptiertes Verfahren zur Berechnung der Schwingungs- und Rotationszustände von HX (X=F,Cl) in einer Umgebung (Ar-Cluster oder Matrix) entwickelt /ScJ 96/, /SJG 96/. Zur Propagation der von diesen Zuständen ausgehenden Photodissociations-Dynamik wurde anschließend ein gemischt quantenmechanisch/klassischer Propagations-Algorithmus zur Beschreibung der Bewegung von H- sowie X- bzw. Ar-Atomen entworfen. Nach Erprobung des neuen Verfahrens für einen kollinearen Modellfall /NBS 97/ konnten dann auch größere Modellsystem wie Ar₁₂HCl simuliert werden /ZJS 99/. Bei letzteren konnte auch die Dynamik der schweren Atome zumindest näherungsweise mit Hilfe der von P. Jungwirth (Prag) und R. B. Gerber (Jerusalem) entwickelten *classical separable potential* (CSP) Methode beschrieben werden.

Ergebnisse und ihre Bedeutung

UP I: Vor der Untersuchung der neuen Systeme Ag_3 und Li_2Na lag es nahe, die soeben erzielten Erfolge bei der Simulation der im TPA 8 durchgeführten *pump-probe*-Spektroskopie von K_2 /ViR 95/ und Na_3 /Rei 95/ zu vertiefen. Für K_2 lieferte der detaillierte Vergleich der Simulation von Laserpulsanregungen mit schwacher /VRR 95/ und stärkerer /VKM 96/ Laserintensität die Kontrollierbarkeit unterschiedlicher Anregungsmechanismen. Als Spezialfall wurde das Laserintensitäts-abhängige „Lochbrennen“ in Wellenpaketen für Schwingungen im elektronischen Grundzustand analysiert /ViM 97/. Ein Vergleich verschiedener Isotope - $^{39,39}\text{K}_2$ versus $^{39,41}\text{K}_2$ – im Laserfeld erbrachte eine hochsensitive Wellenpaketdynamik in Abhängigkeit von der Spin-Bahn-Kopplung – die Arbeit /RUS 96/ ist u. W. überhaupt die erste quantendynamische Simulation zur Femtosekunden-Spektroskopie unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Wechselwirkung.

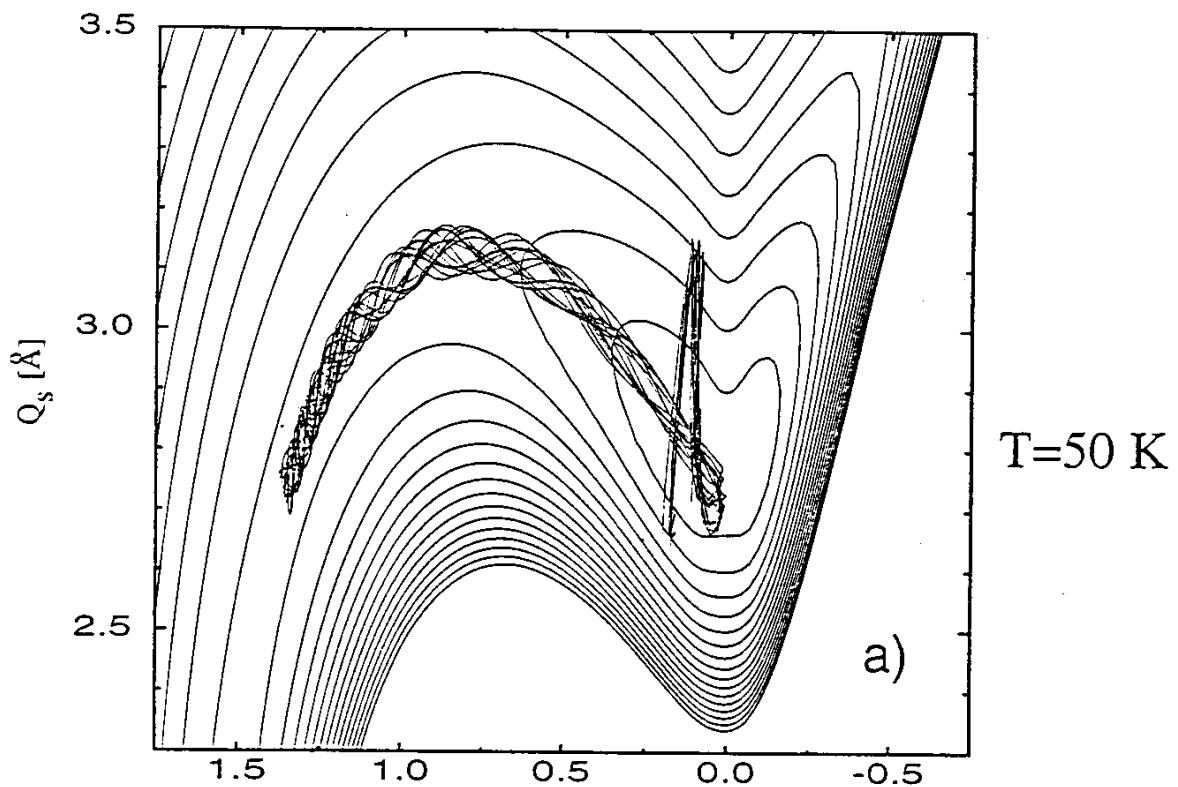


Abbildung 1: Klassische Trajektorien für Ag_3

Für das System Na_3 folgte nach der Vorveröffentlichung /Rei 95/ eine Serie von Arbeiten über die Ergebnisse der Kooperation von drei Teilprojekten TPA 8, TPC 3 und TPC 5 im Sfb 337. Sie reichen von der zeitabhängigen *ab initio* Simulation hochauflösender vibronischer Spektren /VGB 96/, /VGB 97/ über die *pump-probe*-Spektren bis zur Entdeckung der Kontrollierbarkeit verschiedener Schwingungsanregungen durch passende Laserpuls-Parameter, insbesondere der Pulslänge /VGB 96/, /RVR 96/, und zur Klärung der Frage der Konkurrenz zwischen kohärenter Schwingungsanregung und IVR bei Na_3 /VMR 97/. Die gemeinsamen experimentellen und theoretischen Ergebnisse der TPA 8, TPC 3 und TPC 5 zu K_2 und Na_3 wurden im Übersichtsartikel /BBG 97/ zusammengefaßt.

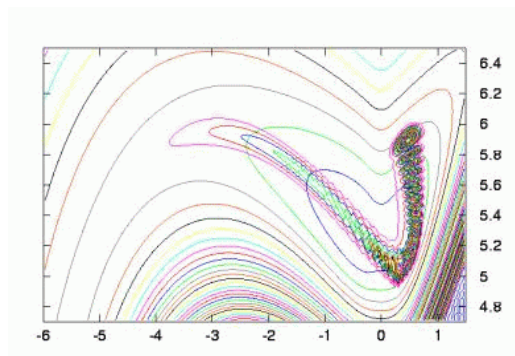


Abbildung 2 : Wellenpakete für Ag_3

Auf dieser Grundlage konnten nach den aufwendigen und unverzichtbaren Methoden-Entwicklungen (s.o.) wiederum in Kooperation der TPA 8, TPC 3 und TPC 5 erste quantendynamische *ab-initio* Simulationen der NeNePo-ZEKE-Spektroskopie von Ag_3 erzielt werden. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen einen orientierenden Vergleich zwischen den wegweisenden klassischen Simulationen /15,16/ und der Wellenpaketdynamik, Bild 3 zeigt verschiedene resultierende theoretische NeNePo-ZEKE-Spektren im Vergleich mit experimentellen NeNePo-Spektren /2/; die Details hängen jeweils von charakteristischen Bedingungen ab /ABH 99/.

Die Ergebnisse unserer weiterführenden Untersuchungen zur laserpuls-kontrollierten Isomerisierung von Li_2Na werden in den Publikationen /MSV98/, /VMS98/ und /SuV99/ dargestellt. Unsere Version des "*optimal control*" erlaubt es in Kombination mit einer gefensterten Fourier-Analyse, experimentell zugängliche Laserpulse für solch eine Isomerisierung vorherzusagen: Sie zeichnen sich durch sanftes An- und Abschalten eines Gesamtpulses aus, der als Superposition von zeitlich versetzten Einzelpulsen mit

ausgewählten Übergangs-Trägerfrequenzen konstruiert wird - im Grenzfall zweier Einzelpakete liefert dies approximativ die traditionelle "pump-dump"-Strategie von Tannor und Rice /28/. Ein wichtiges "negatives" Ergebnis ist, daß diese intuitive Strategie keinesfalls immer zum Erfolg führt, sondern nur im Falle einer zufälligerweise günstigen Topologie der Potentialflächen, welche bei passender Pulssequenz die repräsentativen Wellenpakete von der Edukt- in die Produkt-Konfiguration treiben können. Diese Kontrollierbarkeit läßt sich durch Präparation geeigneter Schwingungszustände der Edukte fördern. Ein vergleichbares Ergebnis hatten wir bereits in der Arbeit /DVH 96/ für die laserpuls-induzierte Photodissoziation von Na-NH₃ gefunden.

Die Bedeutung unserer Ergebnisse zum UP I liegt u.E. im Pionier-Charakter der ersten dreidimensionalen quantendynamischen *ab initio*-Simulation der Pump-Probe- sowie der NeNePo-ZEKE-Spektroskopie dreiatomiger Systeme. Darüber hinaus eröffnet unser neues Laserpuls-Kontroll-Verfahren vielfältige Weiterentwicklungen und Anwendungen - voraussichtlich auch im neuen SFB 450 "Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen".

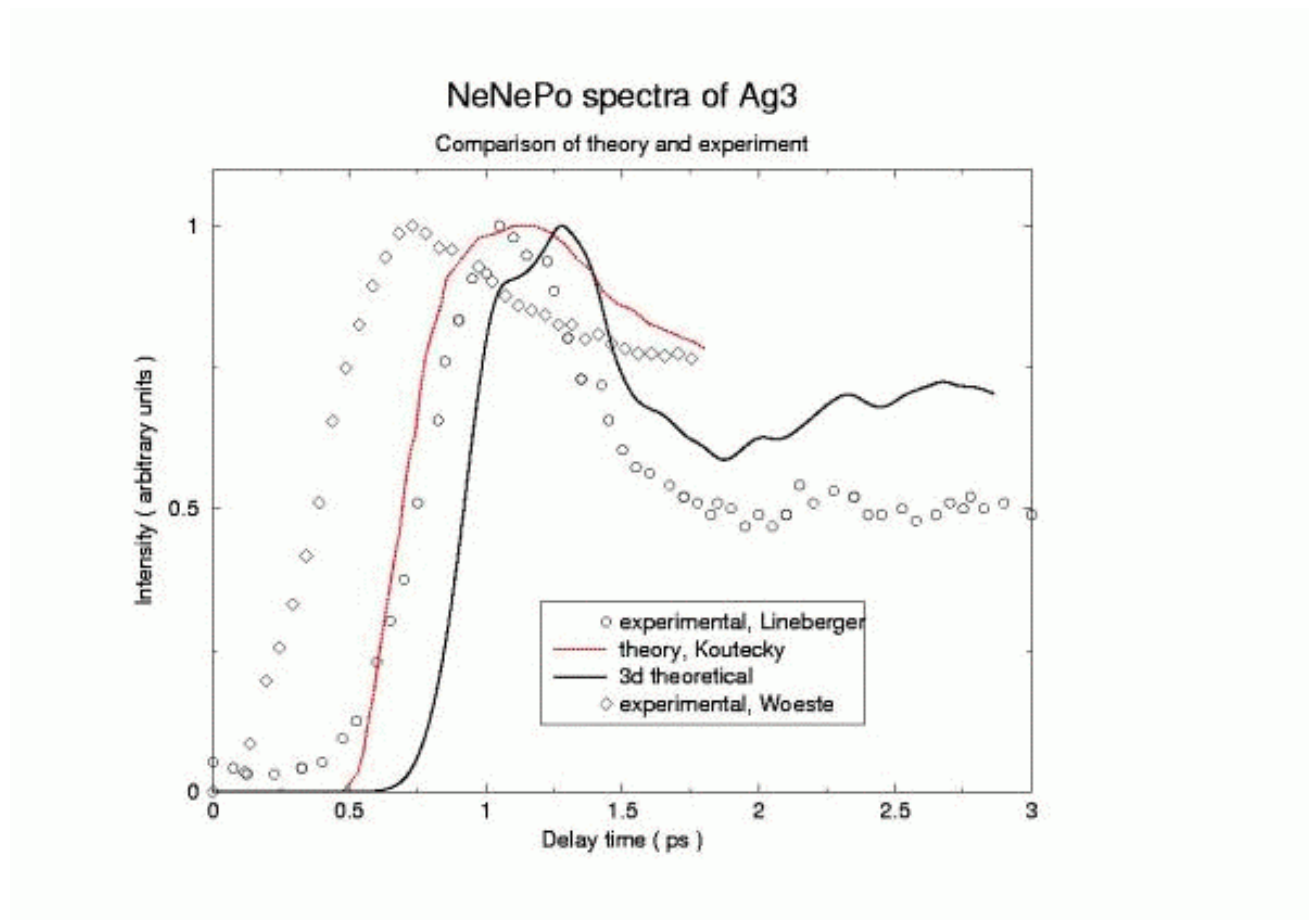


Abbildung 3 : Gemessene NeNePo-Spektren /2/ versus simulierte (/15/,/16/,/ABH 99/) NeNePo-ZEKE-Spektren von Ag₃

UPII: Komplementär zur Simulation der dissoziativen Elektronenanlagerung durch repräsentative Wellenpakete /4/ wurde in den Arbeiten /LeM96/, /LMM97/ eine semi-klassische Theorie entwickelt, die die experimentellen Ergebnisse des TP A5 zum System



anschaulich beschreibt und zugleich Vorhersagen z.B. über signifikante Resonanz-Verschiebungen bei Temperaturänderung /LeM96/ oder über konkurrierende Prozesse der resonanten, elastischen, inelastischen und superelastischen Elektronenstreuung erlaubter /LMM97/ - bei letzteren gewinnen die Elektronen im Prozess



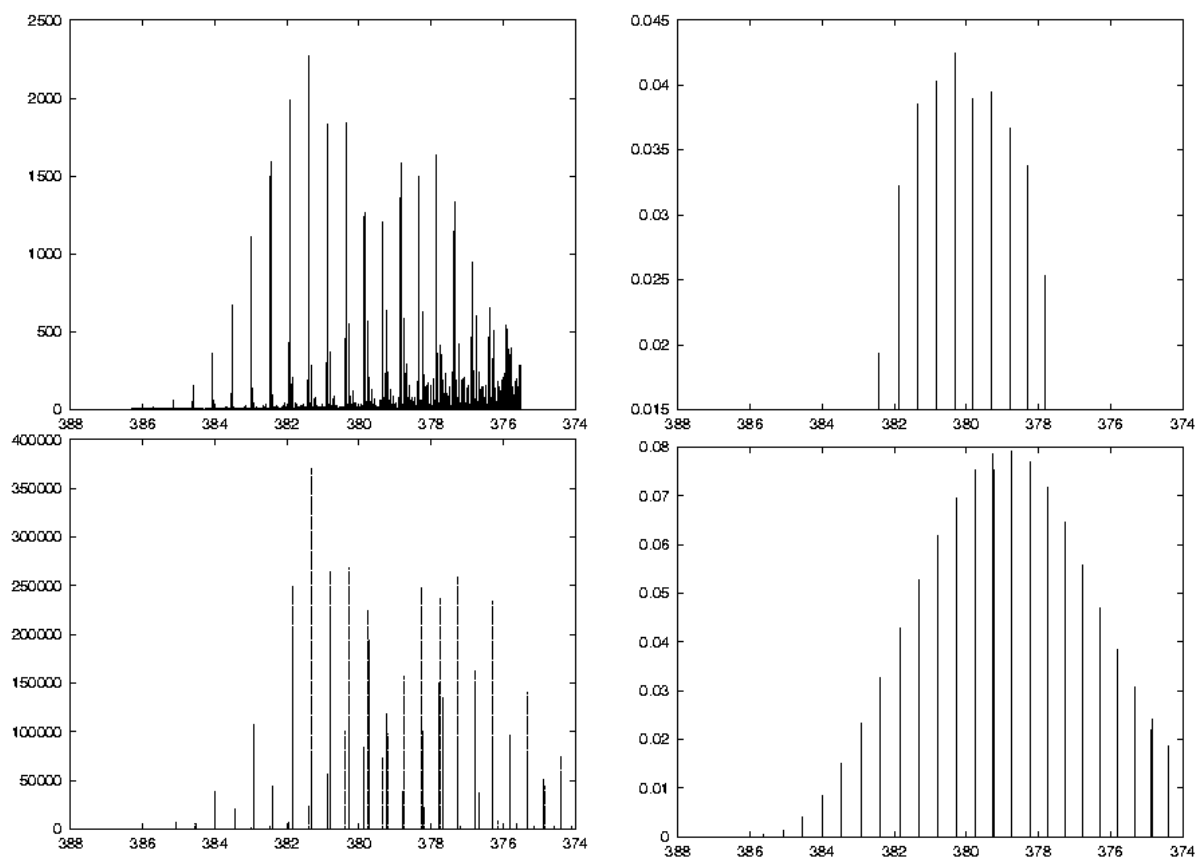
Energie aus molekularen Schwingungen.

Beim Ringen um die dissipative quantendynamische Beschreibung der dissoziativen Elektronenanlagerung /22/ wurden für den analogen DIMET-Prozeß letztendlich methodische

Fortschritte erzielt (Beschreibung von mehrfach diabatischen Elektronenübergängen /SBF99/ sowie stabile Propagation von Dichtedarstellungen unter dem Einfluß komplexer Hamiltonoperatoren mittels Faber-Polynomen /23/). Wegen der vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten sehen wir darin nachträglich eine längerfristige Bedeutung dieses UP II.

UP III: Die Beschreibung der Torsionsbewegung von C9A durch kohärente Wellenpakete auf gekoppelten Potentialflächen der elektronischen S_0 , S_1 (hell) und "X"(dunkel) Zuständen /MPS 95/ wurde in den Arbeiten /GMS 97,BGM 99/ um die dissipative Quantendynamik zur Beschreibung konkurrierender IVR-Prozesse sowie um die Vorhersage der zugehörigen *pump-probe*-Spektren und der Fluoreszenz-Lebenszeiten erweitert. Als erstaunliches Ergebnis für solch ein großes Molekül wie C9A sagen wir die Quasi-Kohärenz der Torsion auf einer Zeitskala vieler ps voraus - trotz der großen Zahl (131!) komplementärer Schwingungen, siehe auch Abb. 4.

Experimentelle Fortschritte im TP B8 erlaubten kürzlich neben der Messung des Fluoreszenz-Emissionsspektrums /5/ auch die des Absorptionsspektrums. Die auffällige Diskrepanz zwischen schwach bimodalem Absorptionsspektren und stark bimodalem Fluoreszenz-emissionsspektrum im niederenergetischen Bereich läßt sich durch schnellere IVR-Prozesse im dunklen "X"-Zustand als im S_1 -Zustand interpretieren - Bild 4 zeigt die entsprechenden, mit Hilfe der dissipativen Quantendynamik gewonnenen Simulationen der experimentellen Spektren. Dieses Ergebnis ist ein indirekter Hinweis auf die TICT-Natur des "X"-Zustands (der Elektronen-Transfer in einem TICT-Zustand sollte zu einer stärkeren Kopplung von molekularen Schwingungen und folglich zu schnelleren IVR-Prozessen führen). Dieser Schluß wurde kooperativ durch quantenmechanische Modellrechnungen zum "X"-Zustand von S. Grimme (Bonn) bestätigt.



**Abbildung 4 : Fluoreszenz- (links) und Absorptions- (rechts) -Spektren von C9A
(oben Experiment TP B8, unten Theorie TPC5)**

Um die Effekte von Lösungsmittelmolekülen auf mögliche TICT-Zustände zu untersuchen, wurde anstelle von C9A das kleinere Molekül NPP als Modellsystem gewählt, siehe Abb. 5.

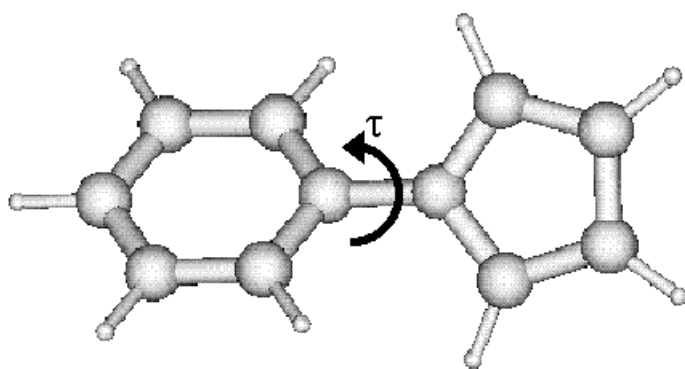


Abbildung 5: Struktur des NPP-Moleküls, Definition des Torsionsfreiheitsgrades

Quantenchemische CASPT2-Rechnungen liefern in der Tat einen angeregten (1B_1) Zustand mit starker Variation des elektrischen Dipols bei Torsion des Moleküls (von $\mu \approx 6D$ für

planares NPP bis zu $\mu \approx 11D$ für rechtwinklig verdrilltes NPP), siehe Abb. 6 /BMS 99/. Unsere Arbeitshypothese ist, daß diese beiden Konformere mit Torsionswinkel $\tau \approx 0^\circ$ und $\tau \approx 90^\circ$ sowie Dipolen von 6 D bzw. 11 D durch polare Lösungsmittel unterschiedlich stabilisiert werden, so daß es zur dualen Fluoreszenz kommen kann., also zu einem signifikanten Indiz für das TICT-Phänomen. Hierin sähen wir angesichts beträchtlicher Kontroversen um die Existenz von TICT /30,31/ eine wesentliche Bedeutung dieses UP III - zusätzlich zur Entdeckung der TICT-Natur des X-Zustandes von C9A und der langanhaltenden (viele ps) quasi-kohärenten Torsions-Schwingungen trotz IVR durch 131 komplementäre Schwingungen.

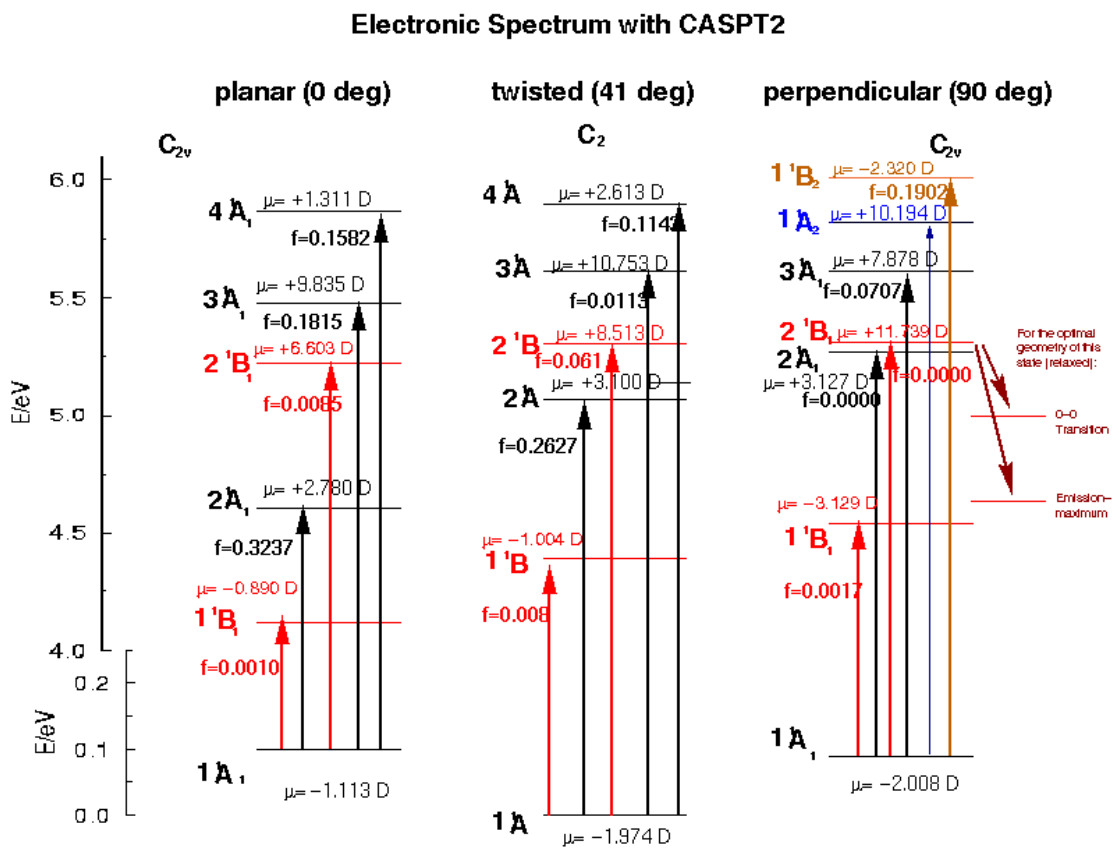


Abbildung 6 : Elektronische Anregungen des NPP-Moleküls

UP IV: Nach der Methodenentwicklung zur symplektischen, gemischt quantenmechanisch-klassischen Propagation molekularer Wellenpakete und Trajektorien /NBS 96/, nach der Berechnung symmetrieadaptierter Rotationszustände von Gastmolekülen wie HF oder HCl in oktaédrischer (O_h) Edelgasmatrix (Ar) /SJG 96/ bzw. in ikosaedrischer (I_h) Cluster-Umgebung mit zugehörigen Schwingungsspektren /ScJ 96/ konnte die Dynamik der Photodissoziation von HF oder HCl in einer Ar-Matrix /Sch 97/, /MSS 97/ sowie in Clustern $Ar_{12}HF$ /Sch 98/ bzw. $Ar_{12}HCl$ /ZSJ 99/ simuliert werden. Dabei wurde ein neuer Effekt entdeckt, der charakteristisch für Moleküle in van-der-Waals-gebundenen Aggregaten im Gegensatz zu isolierten Molekülen ist: Die Konkurrenz zwischen direktem und indirektem Käfigaustritt des H-Atoms bzw. Rekombination von H mit dem Halogen-Atom (F oder Cl) im Käfig läßt sich durch Auswahl geeigneter Schwingungs-Rotations-Zustände mit unterschiedlicher Orientierung des Gastmoleküls (HF oder HCl) im Käfig steuern. Dieses Ergebnis führt somit zu einer Erweiterung der von Letokhov /7/, Crim /8/, u. a. m. begründeten schwingungsselektiven Photochemie („*vibrationally mediated photochemistry*“) zu einer rotationsselektiven Photochemie („*rotationally mediated photochemistry*“) /MSS 97/. Hierin liegt, neben der methodischen Entwicklungen, u. E. die entscheidende Bedeutung der Ergebnisse im UP IV. So wurde in jüngster Zeit auch die Kontrolle von Austauschreaktionen durch Anregung von Librationsmoden in kleinen vdW-Clustern vorhergesagt /9,10/.

Im UP IV wurde außerdem die erfreuliche Kooperationsmöglichkeit mit dem Humboldt-Preisträger Prof. R. S. Berry (Chicago) zu einer Arbeit über das Wachstum von Clustern aus der Gasphase genutzt. Für das Modellsystem $(KCl)_n$ wurden mittels klassischer Trajektorien assoziative Stöße simuliert, die zu Cluster-Wachstum führen /MSB 96/.

Außerdem wurde die Gelegenheit zu einer Kooperation mit dem TP A3 Baumgärtel genutzt, bei der es um die Simulation der Ionisation von Rydbergatome durch Laserpulse im THz-Regime ging. Hierzu wurden die Methoden zur Propagation molekularer Wellenpakete von der Kerndynamik bei der Photodissoziation auf die Elektronendynamik bei der Photoionisation übertragen /RSB 98/.

Vergleich mit Arbeiten außerhalb des Sonderforschungsbereichs und offene Fragen

Allen Arbeiten der Unterprojekte UP I – UP IV gemeinsam ist die Simulation ultraschneller Prozesse in molekularen Aggregaten, durchgeführt mittels Propagation repräsentativer

Wellenpakete für einfache Modellsysteme unserer experimentellen Partner im Sfb 337. Im Falle der dissipativen Quantendynamik wurden auch entsprechende Dichtedarstellungen der Wellenpakete propagiert, bei großen Systemen mit vielen Freiheitsgraden benutzten wir quantenmechanisch/klassische Darstellungen.

Der Vergleich mit entsprechenden anderen Arbeiten außerhalb des Sfb 337 ist in einem umfassenden Übersichtsartikel „*Molecular Wavepacket Dynamics: Theory for Experiments 1926 - 1996*“ (238 Seiten, 1500 Zitate) enthalten /Man 97/. Gestützt wird dieser Vergleich auch durch verschiedenen Übersichtsartikel in unserem aus dem Sfb 337 entstandenen gemeinsamen Buch über „*Femtosecond Chemistry*“ /MaW 95/. Bei allen Erfolgen, die bereits erzielt wurden und die auf Grund der methodischen Fortschritte weiter zu erwarten sind, sieht demnach unser kritisches Fazit für die Unterprojekte UP I – UP IV im Hinblick auf die offenen Fragen folgendermaßen aus.

UP I: Es gibt über unsere dreidimensionalen quantendynamischen *ab initio* Simulationen der *pump-probe*-Spektroskopie sowie der NeNePo-Spektroskopie von Na₃ bzw. Ag₃ hinaus noch keine vergleichbaren Rechnungen zu höherdimensionalen Systemen.

UP II: Auch bei der zeitabhängigen Simulation zur dissoziativen Elektronenanlagerung im Femtosekundenbereich gibt es einen großen Nachholbedarf für mehr-als-eindimensionale Modellsysteme; dies gilt u. E. ebenso für führende Gruppen außerhalb des Sfb, vgl. /29/.

UP III: Das TICT-Konzept /30/ ist in letzter Zeit sehr umstritten, von gewichtigen, wenn auch extrem erscheinenden Fachvertretern wird es sogar grundsätzlich in Frage gestellt /31/. Unsere Ergebnisse unterstützen dagegen das TICT-Konzept für die ausgewählten speziellen Moleküle C9A und NPP, allerdings ohne letztlich schlüssigen Beweis wegen der stark eingeschränkten Dimensionalität unserer Modell-Simulationen.

UP IV: In jüngster Zeit hat es in führenden Arbeitsgruppen außerhalb des Sfb bedeutende Fortschritte bei der Simulation der Photodissoziation matrixisolierter zweiatomiger Moleküle gegeben – in der Regel handelt es sich dabei jedoch um schwere Systeme wie I₂ in Ar mit näherungsweise klassischem Verhalten, vgl. /32/, /33/. Die im UP IV behandelten Aggregate erfordern demgegenüber grundsätzlich die quantenmechanische Behandlung des dissoziierenden H-Atoms, dessen repräsentative Wellenfunktionen sich nach Photodissoziation über einen Großteil des Käfigs verteilt und deren Quantendynamik durch Effekte wie Bifurkationen und Interferenzen geprägt ist. Eine Erweiterung, bei der auch die thermische Bewegung der Umgebungsteilchen mit eingezogen ist, findet sich in einer Arbeit der Gruppe von V. May /35/. Auf längeren als den hier betrachteten Zeitskalen (bis etwa 100

fs) spielen auch nichtadiabatische Übergänge eine Rolle, bei denen auch die Spin-Orbit-Wechselwirkung des Halogen-Atoms von Bedeutung ist. Dies wurde mittels „*surface hopping*“ in der Gruppe von R. B. Gerber in Jerusalem untersucht /34/.

Zusammenarbeit im Sfb

In jedem Unterprojekt UP I – UP IV ging es uns um Entdeckungen auf dem Gebiet der ultraschnellen photoinduzierten Molekulardynamik in molekularen Aggregaten: Dabei wurden verschiedene Systemklassen in Betracht gezogen, von kleinen Metallclustern (UP I) bis zu matrixisolierten Molekülen (UP IV). In jedem Fall wurde(n) ein (oder mehrere) Vertreter in konkreter Kooperation mit experimentellen Partnern ausgewählt und gemeinsam behandelt. In den UP I, UP II, UP III, UP IV waren dies die jeweiligen Kooperationen mit TP A8 Wöste, TP A5 Illenberger, TP B8 Rettig und TP B1 Schwentner. Besondere Erfolge zur quantendynamischen *ab initio* Simulation der Femtosekunden- bzw. NeNePo-ZEKE-Spektroskopie von Na₃ und Ag₃ (UP I, TP A8) wurden gemeinsam mit dem theoretisch-chemischen TP C3 Bonacic-Koutecky erzielt.

Literatur

1. D. T. Colbert und W. H. Miller, J. Chem. Phys. **96**, 1982 (1991)
2. S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, Th. Leissner, L. Wöste und R. S. Berry, Phys. Rev. Lett. **74**, 4177 (1995)
3. E. Illenberger, Chem. Rev. **92**, 1589 (1992)
4. I. Hahndorf, E. Illenberger, L. Lehr und J. Manz, Chem. Phys. Lett. **231**, 460 (1994)
5. A. Subaric-Leitis, Ch. Monte, W. Rettig und P. Zimmermann, J. Chem. Phys. **93**, 4543 (1990)
6. N. Schwentner, M. Chergui, H. Kunz und J. G. McCaffrey, in: *Reaction Dynamics in Clusters and Condensed Phases*, Hrsg.: J. Jortner, R. D. Levine und B. Pullman (Kluwer, Dordrecht, 1993), S. 521
7. V. S. Letokhov, Science **180**, 451 (1973)
8. F. F. Crim, Science **249**, 1387 (1990)
9. P. Jungwirth, Chem. Phys. Lett. **289**, 324 (1998)
10. P. Jungwirth, P. Zdanska und B. Schmidt, J. Phys. Chem. A **102**, 7241 (1998)
11. I. H. Gersonde, S. Hennig und H. Gabriel, J. Chem. Phys. **101**, 9558 (1994)
12. Th. Schröder, R. Schinke, S. Liu, Z. Bacic, J. W. Moskowitz, J. Chem. Phys. **103**, 9228 (1995)
13. Th. Schröder, R. Schinke und Z. Bacic, Chem. Phys. Lett. **235** (1995)

14. R. B. Gerber, A. B. McCoy und A. Garcia-Vela, in: *Femtosecond Chemistry*, Hrsg.: J. Manz und L. Wöste (VCH, Weinheim, 1995)
15. M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonacic-Koutecky, A. Heidenreich und J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **108**, 3096 (1998)
16. M. Hartmann, A. Heidenreich, J. Pittner, V. Bonacic-Koutecky, A. Heidenreich und J. Jortner, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4069 (1998)
17. S. Mukamel, *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford, New York, 1996)
18. J. Gaus, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1995
19. MOLPRO is a package of *ab initio* programs written by H.-J. Werner and P. J. Knowles, with contributions from J. Almlöf, R. D. Amos, A. Berning, M. J. O. Deegan, F. Eckert, S. T. Elbert, C. Hampel, R. Lindh, W. Meyer, A. Nicklass, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor, M. E. Mura, P. Pulay, M. Schuetz, H. Stoll, T. Thorsteinsson and D. L. Cooper
20. S. A. Rice, *Adv. Chem. Phys.* **101**, 213 (1997)
21. W. Shu, J. Botina und H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* **108**, 1953 (1998)
22. L. Lehr, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1995
23. L. Pesce, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1998
24. S. Grimme, *Chem. Phys. Lett.* **259**, 128 (1996)
25. K. Anderson, P.-A. Malmqvist und B. O. Roos, *J. Chem. Phys.* **96**, 1218 (1992)
26. M. Rubio, M. Merchan, E. Orti, B. O. Roos, *Chem. Phys. Lett.* **234**, 373 (1995)
27. M. P. Allen und D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford, New York, 1987
28. D. A. Tannor, R. Kosloff und S. A. Rice, *J. Chem. Phys.* **85**, 5805 (1986)
29. M. Winterstetter und W. Domcke, *Phys. Rev. A* **47**, 2838 (1993)
30. E. Lippert und W. Rettig, *J. Mol. Struct.* **45**, 373 (1978)
31. K. A. Zachariasse, M. Grobys und E. Tauer, *Chem. Phys. Lett.* **274**, 372 (1997)
32. J. Che, M. Messina, K. R. Wilson, V. A. Apkarian, Z. Li, C. C. Martens, R. Zadoyan, *J. Phys. Chem.* **100**, 7873 (1996)
33. M. Ovchinnikov und V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **108**, 2277 (1998)
34. M. Niv, A. I. Krylov und R. B. Gerber, *Faraday Discussion* **108**, 243 (1998)
35. F. Neugebauer und V. May, *Chem. Phys. Lett.* **289**, 67 (1998)

Publikationen

1995

MaW 95 J. Manz and L. Wöste (eds.)
 Femtosecond Chemistry
 Verlag Chemie, 1995

- MPS 95 J. Manz, B. Proppe, and B. Schmidt
From Torsional Spectra to Hamiltonians and Dynamics: Effects of Coupled Bright and Dark States of 9-(N-Carbazolyl)-Anthracene
Z. Phys. D **34**, 111 (1995)
- Rei 95 B. Reischl
Quantumdynamical Three-Dimensional ab initio Approach to a Femtosecond Pump-Probe Spectrum of Na₃(B) at Low Laser Intensities
Chem. Phys. Lett. **239**, 173 (1995)
- Saa 95 P. Saalfrank
Photodesorption of Neutrals from Metal Surfaces: A Wave Packet Study
Chem. Phys. **193**, 119 (1995)
- ViR 95 R. de Vivie-Riedle and B. Reischl
Quantum Calculations of Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy in K₂ for Low Laser Field Intensities
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99**, 485 (1995)
- VRR 95 R. de Vivie-Riedle, B. Reischl, S. Rutz, and E. Schreiber
Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K₂ at Moderate Laser Intensities
J. Phys. Chem. **99**, 16829 (1995)

1996

- DVH 96 C. Daniel, R. de Vivie-Riedle, M.-C. Heitz, J. Manz, and P. Saalfrank
From Laser Control of Vibrationally Mediated Photodissociation to Photodesorption: Model Simulations of Breaking Metal-Ligand Bonds in Organometallic Molecules, Clusters, and Adsorbates at Surfaces
International Journal of Quantum Chemistry, **57** 595 (1996)
- LeM 96 L. Lehr and W. Miller
A Classical Approach to Dissociative Electron Attachment DA: Application to Temperature Effects in DA Cross Section of CF₃Cl
Chem. Phys. Lett. **250**, 515 (1996)
- MSB 96 B. Meißner, B. Schmidt, and R. Berry
Cluster Growth from the Gas Phase: Associative Collisions of Small Alkali Halide Aggregates
Z. Phys. Chem. **195**, 237 (1996)
- NBS 96 P. Nettessheim, F. Bornemann, B. Schmidt, and C. Schütte
An Explicit and Symplectic Integrator for Quantum-Classical Molecular Dynamics
Chem. Phys. Lett. **256**, 581 (1996)
- RVR 96 B. Reischl, R. de Vivie-Riedle, S. Rutz, and E. Schreiber
Ultrafast Molecular Dynamics Controlled by Pulse Duration: The Na₃ Molecule
J. Chem. Phys. **104**, 8857 (1996)
- RVS 96 S. Rutz, R. de Vivie-Riedle, and E. Schreiber
Femtosecond Wavepacket Propagation in Spin-Orbit Coupled Electronic States of ^{39,39}K₂ and ^{39,41}K₂
Phys. Rev. A **54**, 306 (1996)
- ScJ 96 B. Schmidt and P. Jungwirth
Vibrational Line Shifts of Hydrogen Halides in a Rare Gas Environment:

- HF/DF and HCl/DCl in Ar Matrices and Clusters*
Chem. Phys. Lett. **259**, 62 (1996)
- SJG 96 B. Schmidt, P. Jungwirth, and R. B. Gerber
Quantum Dynamics of Photodissociation of Hydrogen Halides in Rare Gas Matrices. I. The Initial State
In „Femtochemistry“, Hrsg.: M. Chergui, World Scientific, Singapore, 1996.
- VGB 96 R. de Vivie-Riedle, J. Gaus, V. Bonacic-Koutecky, J. Manz, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, and L. Wöste
Pulse Width Controlled Molecular Dynamics: Symmetric Stretch versus Pseudorotations in Na₃(B)
In „Femtochemistry“, Hrsg.: M. Chergui, World Scientific, Singapore, 1996.
- VKM 96 R. de Vivie-Riedle, K. Kobe, J. Manz, W. Meyer, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, and L. Wöste
Femtosecond Study of Multiphoton Ionization Processes in K₂: From Pump-Probe to Control
J. Phys. Chem. **100**, 7789 (1996)
- 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, and L. Wöste
Size-Dependent Ultrafast Relaxation Phenomena in Metal Clusters
Adv. Chem. Phys. **101**, 101 (1997)
- GMS 97 J. Giraud-Girard, J. Manz, and Ch. Scheurer
Twist Dynamics of 9-(N-Carbazolyl)-Anthracene: Effects of Intramolecular Vibrational Redistribution and Non-Adiabatic Transitions in Coupled Bright and Dark States
Z. Phys. D **39**, 291 (1997)
- LMM 97 L. Lehr, J. Manz, and W. Miller
A Classical Approach to Resonant Low-Energy Electron Scattering off Molecules: Applications to the a₁-Shape Resonance of CF₃Cl
Chem. Phys. **214**, 301 (1997)
- Man 97 J. Manz
Molecular Wavepacket Dynamics: Theory for Experiments 1926-1996
In: *Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics at Atomic Scale Resolution*, Hrsg.: V. Sundström (Imperial College Press, London, 1997)
S. 80-318
- MSS 97 J. Manz, P. Saalfrank, and B. Schmidt
Quantum Dynamical Aspects of Rotationally and Vibrationally Mediated Photochemistry in Matrices at Surfaces: HCl/DCl in Ar and NH₃/ND₃ at Cu(111)
J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**, 957 (1997)
- Sch 97 B. Schmidt
Comment on Rotationally Mediated Chemistry in Matrices
Faraday Discussions **108**, 331 (1997)

- VGB 97 R. de Vivie-Riedle, J. Gaus, V. Bonacic-Koutecky, J. Manz, B. Reischl-Lenz, and P. Saalfrank
Theoretical Study of the Absorption Spectrum of the Pseudorotating Na₃(B)
Chem. Phys. **223**, 1 (1997)
- ViM 97 R. de Vivie-Riedle and J. Manz
Comment on Femtosecond Spectroscopy of Hole Burning in Vibrational Wavepackets
Adv. Chem. Phys. **101**, 196 (1997)
- VMR 97 R. de Vivie-Riedle, J. Manz, B. Reischl-Lenz, and L. Wöste
Comment on Coherent Vibrations versus Intramolecular Vibrational Redistribution Observed by fs-, ps-, and cw Spectroscopy of Na₃(B)
Adv. Chem. Phys. **101**, 132 (1997)

1998

- MSV 98 J. Manz, K. Sundermann, and R. de Vivie-Riedle
Quantum Optimal Control Strategies for Photoisomerization via Electronically Excited States
Chem. Phys. Lett. **290**, 415 (1998)
- RSB 98 S. Ring, B. Schmidt, and H. Baumgärtel
Ionization of Rydberg Atoms in THz-Laser Fields at the Transition from Low to High Scaled Frequencies
Eur. Phys. J. D **3**, 155 (1998)
- Sch 98 B. Schmidt
Quantum Dynamics of HF Photodissociation in Icosahedral Ar₁₂HF Clusters: Rotational Control of the Hydrogen Atom Cage Exit
Chem. Phys. Lett., **301**, 201-218 (1999)
- VMS 98 R. de Vivie-Riedle, J. Manz, and K. Sundermann
Optimal Laser Control for Photoisomerization
Ultrafast phenomena IX, eds. T. Elsaesser, J.G. Fujimoto, D.A. Wiersma, and W. Zinth (Springer-Verlag), p. 465 (1998)

1999

- SBF 99 P. Saalfrank, G. Böndgen, K. Finger, and L. Pesce
Photodesorption of NO from Metal Surface: Quantum Dynamical Implications of a Two-Mode Model (Chem.Phys. Special Issue, T.F. Heinz and H. Petek, eds. to be appear 1999)
- SuV 99 K. Sundermann and R. de Vivie-Riedle
Extensions to Quantum Optimal Control Algorithms and Applications to Special Problems in State Selective Molecular Dynamics
J. Chem. Phys., **110**, 1896-1904 (1999)
- ZSJ 99 P. Zdanska, B. Schmidt, and P. Jungwirth
Photolysis of Hydrogen Chloride Embedded in the First Argon Solvation Shell: Rotational Control of Quantum Dynamics of Photofragments
J. Chem. Phys., **110**, 6246-6256 (1999)

- BBG 99 O. Brackhagen, J. Giraud-Girard, J. Manz and M. Oppel
Fluoreszenz Lifetimes of 9-(N-carbonyl)-anthracen: effects of intramolecular vibrational redistribution and electronic transitions in coupled bright and dark states
J. Chem., Phys. im Druck.
- ABH 99 I. Andrianov, V. Bonaèia Koutecký, M. Hartmann, J. Manz.. J. Pittner and K. Sundermann
Ab initio three dimensional quantum dynamics of Ag₃ clusters in NeNePo process
Chem. Phys. Letters, submitted
- EGG99 F. Evers, J. Giraud-Girard, S. Grimme, J. Manz, C. Monte, M. Oppel, W. Rettig, P. Saalfrank and P. Zommermann
Fluorescence excitation spectrum of 9-(N-carbazolyl)-anthracene: Effects of Intramolecular Vibrational Redistribution and non-adiabatic transitions in coupled bright and dark states
J. Phys. Chem., submitted
- BMS 99 B. Proppe, M. Merchán, L. Serrano-Andrés
Theoretical Study of the Twisted Intramolecular Charge transfer in I-phenylpyrrole
J. Phys. Chem., 1999 im Druck

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojekts C5 in der Förderperiode 1995 – 98

Prof. Dr. Jörn Manz, Priv.-Doz. Dr. Regina de Vivie-Riedle, Priv.-Doz. Dr. Peter Saalfrank,
Dr. Burkhard Schmidt, Dr. Holger Busse, Dr. Markus Oppel

Doktoranden: Dr. Birgit Reischl-Lenz, Dr. Lucia Lehr, Dr. Karsten Sundermann, Boris
Proppe, Ivan Andrianov, Gisela Böndgen

Diplomanden: Boris Proppe, Britta Meißner, Martina Domin, Martin Holz