

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt C2

5.1.1 Titel:

Theorie zur optischen Kontrolle zeitabhängiger Prozesse in Molekülen, Clustern und deren Reaktionen

5.1.2 Fachgebiete und Ausrichtung:

Theoretische Physikalische Chemie, Quantenchemie

Keywords:

fs-spectroscopy, adiabatic and nonadiabatic dynamics, structure, reactivity

5.1.3 Leiter:

Prof. Dr. Dr. hc. Vlasta Bonačić-Koutecký

geb. 21.07.1943
Dienst- Humboldt Universität zu Berlin
anschrift Institut für Chemie
Brook-Taylor-Str. 2
12489 Berlin
Telefon ++49 30 / 2093 5579
FAX ++49 30 / 2093 5573
E-Mail vbk@chemie.hu-berlin.de

Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Joshua Jortner

geb. 14.03.1933
Dienst- Tel Aviv University
anschrift Faculty of Exact Science
RAMAT AVIV
69978 Tel Aviv
Israel
Telefon ++972 3 6408322
FAX ++00972 3 6415054
E-Mail jortner@chems1.tau.ac.il

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 2007 – 2010

Auf Grundlage unserer neuentwickelten Methoden für die nichtadiabatische Dynamik „on the fly“ und die Laserfeld-Kontrolle ist es uns gelungen, ultraschnelle Prozesse in komplexen Systemen zu untersuchen und zu steuern. Hierbei bezieht sich Komplexität sowohl auf die elektronische Struktur als auch auf die Anzahl der Kernfreiheitsgrade. Die Auswahl der Systeme reicht von Clustern bis zu Biomolekülen, für welche photochemische und photophysikalische Prozesse analysiert und gesteuert wurden. Darüber hinaus haben wir in Zusammenarbeit mit Experimentatoren die Selektivität der optimalen Kontrolle über die bisherigen Möglichkeiten hinaus erweitert, wodurch optimal geformte Laserpulse in bioanalytischen Anwendungen genutzt werden können. Im Rahmen der Unterprojekte UP1, UP2 und UP3 wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Wir haben zeitaufgelöste Photoelektronenspektren (TRPES) von metallischen Clustern mit komplexer elektronischer Struktur simuliert [MPW10] und die Photoionisierung kontrolliert.
2. Für molekulare Systeme mit beliebiger Anzahl von Freiheitsgraden wurden die ultraschnelle Dynamik und deren Kontrolle untersucht: i) Es wurden TRPES für die prototypischen Biomoleküle Benzylindanilin [MWB08], Pyrazin [WMB10] und Furan [FSH10] simuliert und ultraschnelle photochemische Prozesse wie z.B. Photoisomerisierung und interne Konversion identifiziert. ii) Die optimale Kontrolle wurde für a) selektive Steuerung der Isomerisierung in Schiffchen Basen [MPB09], b) optimale Diskriminierung ähnlicher Biomoleküle (Riboflavin und Flavin-Mononukleotid) [PMB10] sowie c) Steuerung der Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände zur Fluoreszenz in der DNA-Base Adenin durchgeführt. Unsere Ergebnisse eröffnen mehrere neue Anwendungsgebiete für die optimale Kontrolle.
3. Die methodologische Entwicklung dafür betrifft: i) nichtadiabatische Dynamik im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionalmethode (TDDFT) [WMS08], [MWB08], [MWW09], ii) näherungsweise Einbeziehung des Ionisierungskontinuums [WMB10], [MPW10] und iii) Field-induced Surface-Hopping-Methode (FISH) für Dynamik und deren optimale Kontrolle in komplexen Systemen [MPB09].
4. Im Rahmen von UP4 wurde der Einfluss ultraintensiver Laserfelder für extreme Clusterionisierung [HLJ07a], [HLJ07c], [HLJ07d], Nanoplasma-Dynamik [HLJ08], Multielektronen-Ionisierung in Clustern [HLJ07b], Coulomb-Explosionen in Multi-

elektronenclustern [HJ09] und in Anwesenheit von Nanoplasma-Elektronen [HJ10] untersucht. Darüber hinaus wurde eine Skalierungsprozedur für Molekuldynamik-Simulationen in sehr großen Clustern eingeführt [LJ08].

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum 2007-2010

UP1: Analyse und Kontrolle der Mehrzustandsdynamik in Clustern

Im Rahmen dieses Unterprojekts wurde die gekoppelte Mehrzustandsdynamik im Ag_3 -Cluster unter dem Einfluss von Laserfeldern untersucht sowie zeitaufgelöste Photoelektronenspektren (TRPES) simuliert. Dies wurde durch die Kombination der nichtadiabatischen MD „on the

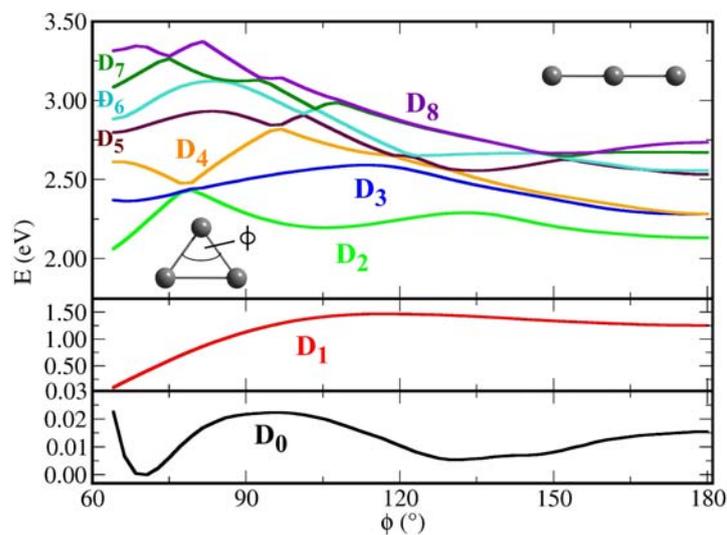


Abbildung 1: Ausschnitte aus den Potenzialenergieflächen für den Grundzustand und 8 angeregte Zustände von Ag_3 entlang der Biegekoordinate, die die dreieckige mit der linearen Struktur verbindet.

fly“ im Rahmen von TDDFT unter direktem Einfluss von Laserfeldern zusammen mit näherungsweise Einbeziehung des Ionisierungskontinuums erreicht [MPW10] (vgl. UP3). Zusätzlich zur Grundzustandsdynamik in Edelmetallclustern [LBM07], [BBB07], [MBB07], [BMB08] sowie zu den ultrakurzen Prozessen im Grundzustand von Ag_3 im Rahmen der NeNePo-Spektroskopie in Zusammenarbeit mit TP A1 [1] konnten wir in dieser Periode die photochemische nichtadiabatische Relaxation über eine Vielzahl von elektronischen Zuständen untersuchen. Darüber hinaus haben wir in Zusammenarbeit mit TP A1 die Photoionisierung von Ag_3 durch geformte Weißlichtpulse gesteuert.

Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren von Ag_3 : Der Ag_3 -Cluster weist eine komplexe elektronische Struktur auf, wie in Abb. 1 anhand eines Ausschnitts der Potenzial-

energieflächen der Zustände D_0 - D_8 entlang des Biegungswinkels, der die dreieckige mit der linearen Struktur verbindet, gezeigt ist.

Ausgehend von der dreiecksförmigen Gleichgewichtsstruktur des neutralen Ag_3 wurde die Molekulardynamik im Rahmen der FISH-Methode (vgl. UP3) simuliert. Dabei wurde ein anregender Laserpuls mit 50 fs Halbwertsbreite verwendet, dessen Energie mit dem Übergang in den D_4 -Zustand resonant ist. Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, führt die Anregung mit diesem Puls mit der Energie von 2.59 eV zu einer Populierung des D_4 -Zustandes von etwa 50 % innerhalb der ersten 100 fs.

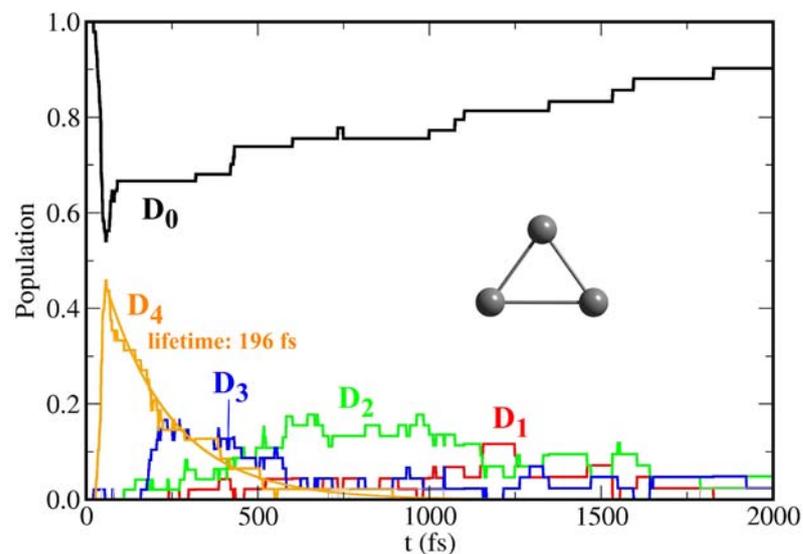


Abbildung 2: Population des Grundzustands und der 4 niedrigsten angeregten Zustände von Ag_3 während der FISH-Simulation ausgehend von der dreieckigen Geometrie. Die Anregung durch den Pump-Puls mit 2.59 eV populierte hauptsächlich den D_4 -Zustand.

Im Verlauf der nachfolgenden feldfreien Dynamik wird der D_4 -Zustand infolge der nichtadiabatischen Kopplung mit den energetisch tiefer liegenden Zuständen mit einer Lebensdauer von etwa 200 fs depopuliert. Nach etwa 1500 fs ist eine fast vollständige Populierung des Grundzustands erreicht. Um die Verbindung dieser Prozesse mit experimentell zugänglichen Observablen herzustellen, wurden auf der Basis der FISH-Dynamik TRPES simuliert. Dazu wurde die in UP3 beschriebene neuartige erweiterte FISH-Methode unter Einbeziehung des diskretisierten Ionisierungskontinuums genutzt. Das in Abb. 3a gezeigte TRPES-Spektrum widerspiegelt deutlich die in Abb. 2 gezeigte Populationsdynamik: Die anfängliche Anregung des Systems führt zu einem Peak bei einer Photoelektronenenergie von etwa 2.3 eV, was der Ionisierung aus dem D_4 -Zustand entspricht.

Die beständige Abnahme der Photoelektronenenergie bis etwa 1000 fs reflektiert die strahlungslose Relaxation des Systems in den Grundzustand, der für spätere Zeiten > 1000 fs auch z.T. ionisiert wird, was jedoch nur zu Photoelektronen mit Energien nahe Null führt. Unsere Simulation der TRPES-Signale erlaubt die Anwendung von Laserpulsen beliebiger Form und moderater Stärke und geht damit über die bisher verwendeten Ansätze hinaus, die nur für Gaußförmige Pulse und niedrige Feldstärken anwendbar sind [SBM07].

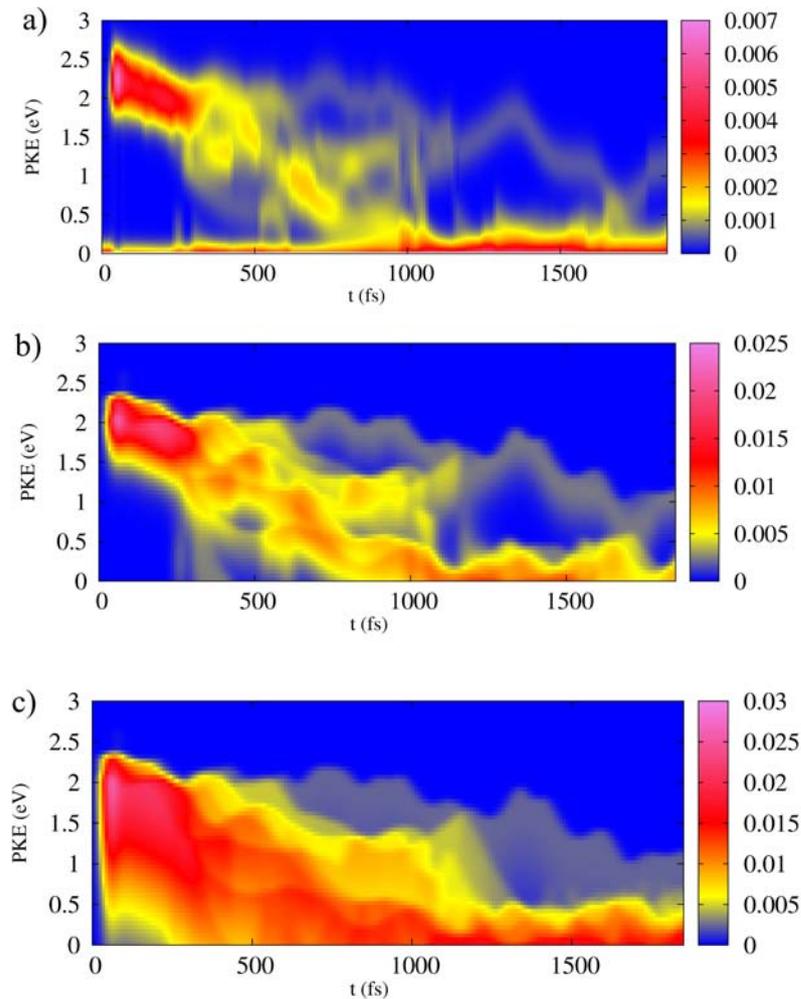


Abbildung 3: (a) Zeit aufgelöstes Photoelektronenspektrum von Ag_3 basierend auf der FISH-Dynamik mit dreieckiger Startstruktur für einen Probe-Puls mit 5.71 eV,

(b), (c): Näherungsweise berechnete TRPES mit modellhafter Verteilung der Franck-Condon-

Faktoren gemäß $F = \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} (E_{\text{vib}}^{(N)} - E_{\text{vib}}^{(N-1)})^2\right)$. (b): $\sigma = 0.5$ eV, (c): $\sigma = 1.5$ eV

Jedoch ist infolge der klassischen Beschreibung der Kerndynamik der Einfluss vibratorischer Franck-Condon-Faktoren auf die Form der TRPES-Signale nicht berücksichtigt. Um eine

qualitative Information über deren Auswirkung auf die Form der TRPES-Signale zu erhalten, haben wir im Rahmen der in UP3 beschriebenen Näherung modellhafte Verteilungen von Franck-Condon-Faktoren in die Simulation einbezogen. Die in dieser Weise erhaltenen TRPE-Spektren sind in Abb. 3b und c für verschiedene Breiten der Verteilung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass ein breiterer Energiebereich mit großen Franck-Condon-Faktoren die Verteilung der Photoelektronenenergien in den Bereich der kleineren Energien auffüllt. Dies entspricht der Übertragung eines Teils der Energie des Probe-Pulses in die Schwingungsfreiheitsgrade des Systems, sodass auch Photoelektronen mit geringerer kinetischer Energie erzeugt werden können.

Zusammenfassend haben wir die Zeitskala und der Mechanismus der nichtstrahlenden Relaxation von elektronisch angeregtem Ag_3 bestimmt sowie deren Auswirkungen auf die Erscheinung des TRPES-Signals ermittelt [MPW10].

Optimale Kontrolle der Photoionisierung in Ag_3 durch geformtes Weißlicht: Die im Rahmen des TP A1 experimentell realisierte Optimierung der Ionisierungsausbeute in Ag_3 durch die Formung von Weißlichtpulsen in einem Wellenlängenbereich zwischen 500 und 950 nm [2] konnte durch Molekulardynamiksimulationen im Rahmen der FISH-Methode unter Nutzung der experimentell optimierten Laserpulse ergänzt werden. Die FROG-Spur des experimentell erhaltenen Pulses, die Auskunft über die zeitliche Verteilung der verschiedenen Wellenlängen des Pulses gibt, ist in Abb. 4 dargestellt. Der Puls ist charakterisiert durch ein intensives Feature bei einer zentralen Wellenlänge von etwa 850 nm bei 0 fs sowie eine komplexe Struktur im Wellenlängenbereich von 550 bis 750 nm im Zeitraum zwischen 0 und 800 fs. Die durch Anwendung des Pulses in der FISH-Simulation erhaltenen Populationen der anionischen, neutralen und kationischen Spezies von Ag_3 sind in Abb. 5 gezeigt. Die Wirkung des optimierten Laserpulses besteht zunächst im Photodetachment der anionischen Spezies, insbesondere durch das intensive Feature bei 0 fs. Durch die späteren Anteile des Pulses wird dies einerseits fortgesetzt, andererseits erfolgt ab 250 fs durch Ionisierung der neutralen Spezies die Bildung des Ag_3^+ -Kations, das schließlich am Ende des Pulses mit einer Population von etwa 30 % entsteht. Diese Ergebnisse stellen die erste Illustration der optimalen Kontrolle mit Weißlicht dar, das durch den sehr breiten Wellenlängenbereich, der für die Pulsformung genutzt werden kann, vielversprechende Möglichkeiten für die Steuerung von Prozessen in Systemen mit komplexer elektronischer Struktur bietet.

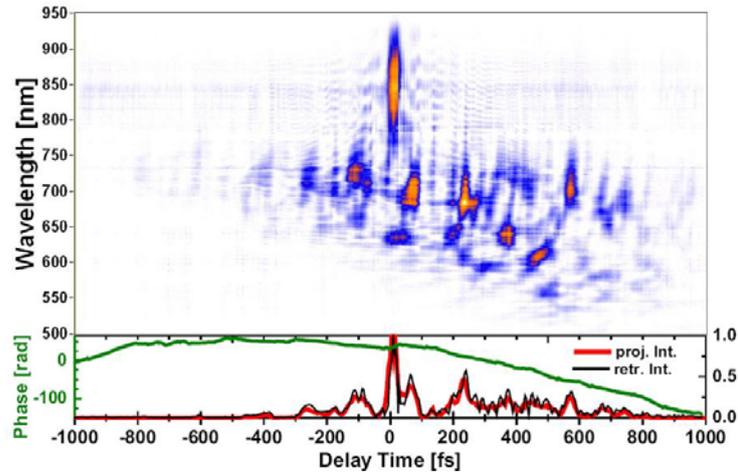


Abbildung 4: FROG-Spur des optimierten Weißlichtpulses für die Ionisierung von Ag_3

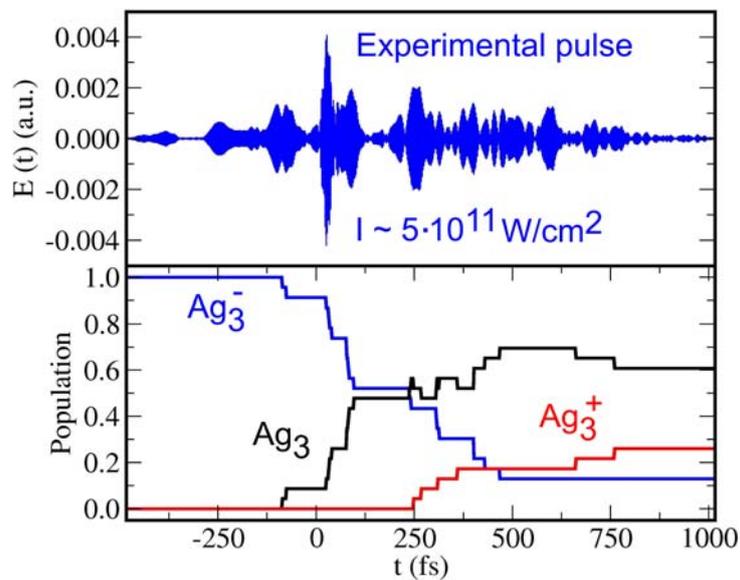


Abbildung 5: (Oben) Zeitlicher Verlauf des optimierten Weißlichtpulses für die Ionisierung von Ag_3 . (Unten) Zeitabhängige Populationen der anionischen, neutralen und kationischen Spezies von Ag_3 unter der Wirkung des optimierten Laserpulses.

Zur *Reaktivität von Metalloxidclustern* haben wir eine Reihe wichtiger Ergebnisse über reaktive Zentren von geladenen und neutralen Edel- und Übergangsmetalloxidclustern sowie deren Auswirkungen auf katalytische Reaktionen erreicht [MBB07], [MWB07], [KMC07], [BRJ08], [BMB08], [JMT08], [JMN09], [JMB09], [NMB10], [PNM10]. Die Untersuchung der Photochemie dieser Spezies unter Einfluss von Weißlicht ist eine Herausforderung, die derzeit in Bearbeitung ist.

UP2: Analyse und Kontrolle gekoppelter Elektron-Kerndynamik in Clustern, Biomolekülen und deren Hybrid-Systemen

Es ist uns in der letzten Periode gelungen, die Analyse und Kontrolle ultraschneller Prozesse in interessanten komplexen molekularen Systemen mit vielen Freiheitsgraden durchzuführen.

i) Analyse: Wir haben im Rahmen der TDDFT nichtadiabatischen Dynamik „on the fly“ ultraschnelle Dynamik in Photoschaltern am Beispiel der Schiff'schen Base Benzylidenanilin (BAN) untersucht [MWB08]. Darüber hinaus haben wir ultraschnelle interne Konversion in Pyrazin [WMB10] und Furan [FSH10] unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade studiert. Dabei konnten wir Voraussagen über Observablen wie z.B. Lebensdauer der angeregten Zustände sowie TRPES machen, die erlaubten, experimentelle Ergebnisse zu interpretieren und neue Experimente vorzuschlagen. Im folgenden werden ausgewählte Ergebnisse kurz geschildert:

Ultraschnelle trans-cis-Photoisomerisierung in Benzylidenanilin (BAN). Die photoinduzierte trans-cis-Isomerisierung von Benzylidenanilin als Prototyp für Reaktionen molekularer Schalter ist von besonderem Interesse durch deren vielfältigen potentiellen Anwendungsmöglichkeiten.

Der energetisch niedrigste Übergang (S_1) im Absorptionsspektrum von trans-BAN (Abb. 6a) ist bei 3.2 eV zentriert und hat hauptsächlich π - π^* Charakter. Da die optische Absorption des cis-Isomers erst bei viel höheren Energien beginnt, können beide Isomere selektiv angeregt werden.

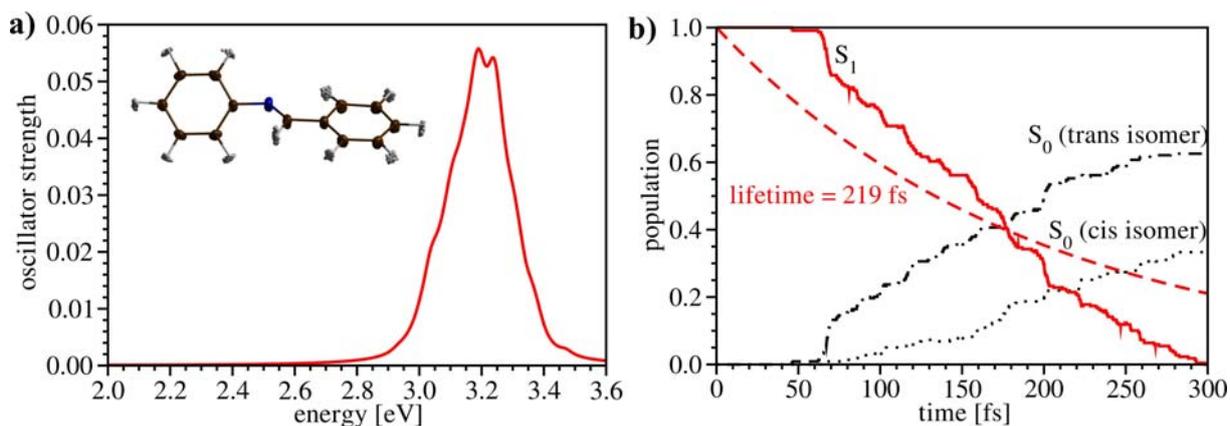


Abbildung 6: a) Simuliertes thermisch verbreitertes Absorptionsspektrum für den S_1 Zustand von BAN für 300 Anfangsbedingungen, die in der Einfügung gezeigt sind. b) Zeitabhängige Populationen des S_1 (rot) sowie der S_0 Zustände des cis- (schwarz, gepunktet) und trans- (schwarz, Strich-Punkt-Linie) Isomers von BAN.[MWB08]

Die aus der nichtadiabatischen Dynamik (vgl. UP3 (i)) berechnete zeitabhängige Population des S_1 Zustandes von trans-BAN in Abb. 6b) relaxiert annähernd exponentiell mit einer

Zeitkonstante von 219 fs durch den nichtstrahlenden Übergang in den Grundzustand. Die Selektivität der Isomerisierung ist mit einer erreichten cis-Population von etwa 30 % allerdings relativ gering. Die Untersuchung des Mechanismus für die Photoisomerisierung ergab, dass diese über einen Übergangszustand mit einer fast linearen C=N-C-Einheit erfolgt, von dem aus sowohl die Bildung des cis-Isomers als auch die Rückbildung des trans-Isomers stattfinden kann.

Abb. 7a) zeigt das simulierte TRPE-Spektrum (vgl. UP3(ii)) von BAN nach Anregung in den S_1 Zustand und zeitverzögerter Ionisierung in den kationischen Grundzustand unter der Annahme einer konstanten Ionisierungswahrscheinlichkeit. In den ersten 100 fs ist eine kohärente Oszillation mit einer Periode von ~ 20 fs erkennbar, welche der durch den $\pi-\pi^*$ Übergang angeregten C=N-Streckschwingung entspricht. Nach dem Übergang in den Grundzustand, reflektiert in dem nach 100 fs neu entstandenen Signal bei 7.5 eV, ist durch den Überschuss an kinetischer Energie keine Oszillationsstruktur mehr erkennbar.

Um den Einfluss höherer kationischer Zustände auf das TRPES zu untersuchen, wurden zusätzlich elf angeregte kationische Zustände unter der Annahme gleicher, konstanter Ionisierungswahrscheinlichkeiten in Abb. 7b) berücksichtigt. Das Spektrum weist dieselben qualitativen Merkmale wie 7a) auf, zeigt aber eine deutlich breitere Verteilung der Elektronenbindungsenergien und sollte das realistischere Bild für die Photoionisierung liefern.

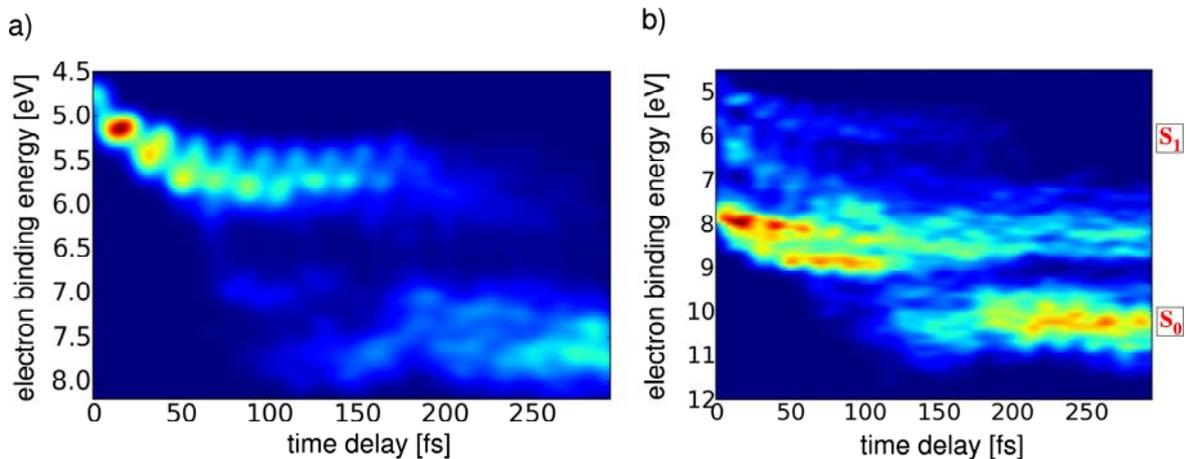


Abbildung 7: Simuliertes TRPES von BAN a) für den kationischen Grundzustand and b) für den kationischen Grundzustand und elf angeregte Zustände. [MWB08]

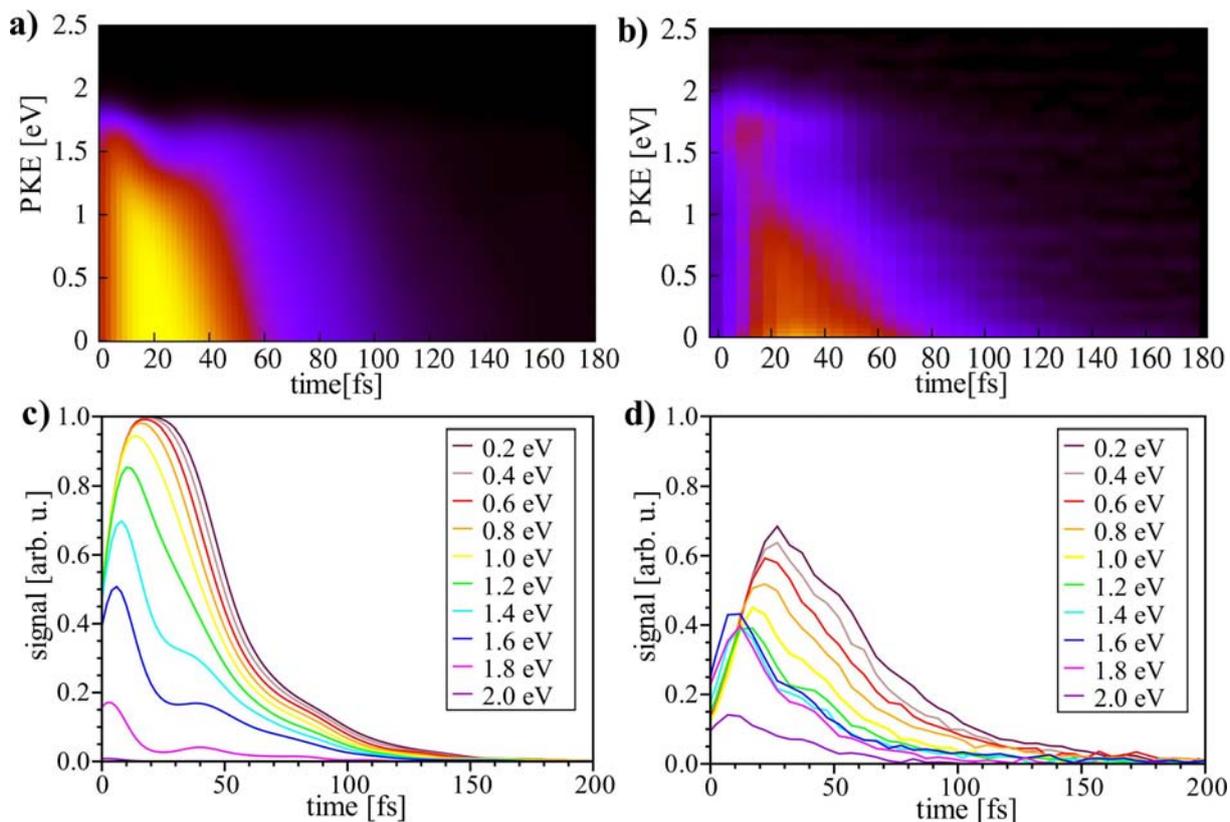


Abbildung 8: Vergleich der a) simulierten und b) experimentellen TRPES-Spektren von Furan, der zeitabhängigen Phototelektronenintensitäten aus c) dem simulierten und d) dem experimentellen Spektrum. [FSH10]

Unsere theoretischen Ergebnisse sind vergleichbar mit experimentellen Resultaten, die für das verwandte Molekül Azobenzene [3] erhalten wurden. Für genauere TRPES-Simulationen ist allerdings auch die Berücksichtigung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu den kationischen Zuständen wichtig, wie am Beispiel von Furan gezeigt wird.

Ultraschnelle Photodynamik in Furan. Die Simulation der nichtadiabatischen Dynamik von Furan zusammen mit dem experimentellen Photoelektronen-Imaging erlaubt fundamentale Einblicke in die ultraschnelle Photodynamik chemisch und biologisch relevanter Systeme [FSH10]. Die theoretische Simulation der Photoionisierung basiert auf einer Kombination aus der nichtadiabatischen Dynamik im Rahmen der TDDFT und des Tully's Surface Hopping [4] sowie der approximativen Beschreibung der Ionisierungswahrscheinlichkeit (vgl. UP3). Durch die Kombination der theoretischen Simulationen und der experimentellen Daten konnte der Mechanismus der ultraschnellen Deaktivierung von Furan durch interne Konversion vom angeregten S_2 über den S_1 zum Grundzustand aufgeklärt werden. Die in Abb. 8 gezeigten simulierten (a) und experimentell gemessenen (b) TRPE-Spektren reflektieren die Deaktivierung von Furan, erkennbar in der Abnahme der Signalintensität

zwischen 10 und 100 fs. Die berechneten Ausschnitte für ausgewählte kinetische Energien der Photoelektronen $PKE = E_{pr} - IP(t)$ (E_{pr} : Energie des Probe-Pulses, IP : Ionisierungspotential) in Abb. 8c) weisen eine steigende Intensität der Signale mit abnehmender PKE sowie Maxima für kurze Zeitverzögerungen auf. Diese Maxima verschieben sich, in Übereinstimmung mit dem Experiment in Abb. 8), mit sinkender PKE zu längeren Zeitverzögerungen.

Die zeitabhängigen Populationen des Grundzustandes und der angeregten Zustände von Furan sind in Abb. 9a) dargestellt. Die interne Konversion des adiabatischen S_2 in den S_1 Zustand erfolgt auf einer Zeitskala von 9.2 fs unter Beibehaltung des diabatischen $\pi-\pi^*$ Charakters. Die Rückkehr in den Grundzustand ist, wie auch in den TRPES-Intensitäten (vgl. Abb. 8) zu erkennen, nach 140 fs abgeschlossen.

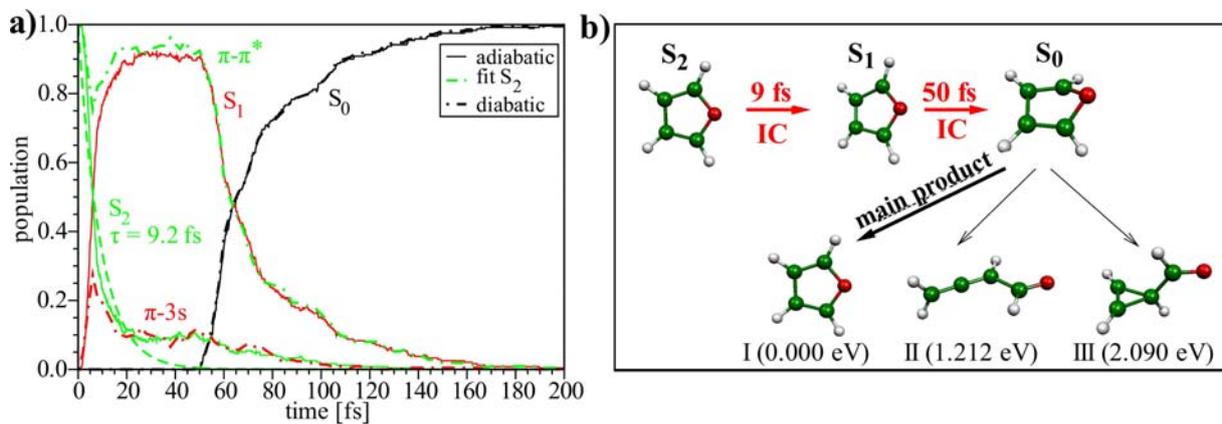


Abbildung 9: a) Zeitabhängige adiabatische (volle Linien) und diabatische (Strich-Punkt-Linien) Populationen des Grundzustandes und der angeregten Zustände von Furan. Die Lebensdauer des S_2 Zustandes wurde mit exponentiellem Fit als $\tau = 9.2$ fs bestimmt. b) Schematische Darstellung der Photodynamik in Furan. Die internen Konversionen S_2/S_1 und S_1/S_0 sowie deren Zeitskalen sind in rot, die Produkte im Grundzustand mit schwarzen Pfeilen dargestellt. [FSH10]

Die geometrische Relaxation aus dem S_2 -Zustand erfolgt zunächst innerhalb der C-O-C Untereinheit unter Anregung der C-O-Streckschwingung. Das Hauptprodukt der in Abb. 9b) schematisch dargestellten Photodynamik nach der Rückkehr in den Grundzustand ist heißes Furan (I). Zwei weitere Produkte (II und III), deren Bildung unter C-O-Bindungsspaltung erfolgt, werden mit geringer Wahrscheinlichkeit gebildet [FSH10].

Mit unseren Ergebnissen konnten wir zeigen, dass die TD-DFT basierte Simulation der Observablen TRPES die Interpretation experimenteller Ergebnisse und die vollständige Aufklärung der Mechanismen photochemischer Reaktionen ermöglicht.

ii) Kontrolle: Wir haben die Tragweite der optimalen Kontrolle in komplexen Systemen durch drei neue Richtungen wesentlich erweitert:

a) Für die selektive Isomerisierung der Schiff'schen Base N-Methylethaniminium haben wir Pump-Dump-Pulse mit der FISH-Methode optimiert und deren Form analysiert. Dabei haben wir ein trans-Isomer mit 80 % Ausbeute durch einen Dump-Downchirp erreicht [MPB09].

b) Wir haben die Frage beantwortet, wie und warum geformtes Licht fast identische Biochromophore diskriminieren kann. Dabei wurden experimentell optimierte Pulse für die Maximierung des Fluoreszenz-Depletionsverhältnisses zwischen Flavin-Mononukleotid (FMN) und Riboflavin (RBF) oder umgekehrt benutzt um den Mechanismus der Diskriminierung aufzuklären [PMB10]. Die optimierten Pulse regen niedrigfrequente Moden entlang der Seitenketten der beiden Moleküle unterschiedlich an und führen zu Gebieten der PES, für die effizientere Ionisierung wegen größeren Übergangsdipolmomenten eines Moleküls stattfindet. Durch die erhöhte Selektivität erlauben diese Ergebnisse die Eröffnung eines neuen bioanalytischen Anwendungsgebietes für die optimale Kontrolle.

c) Da DNA nicht fluoresziert, ist es möglich, Diagnostik durch Fluoreszenz nur durch Einsatz von Fluoreszenzmarkern durchzuführen. Um einen vom bioanalytischen Standpunkt interessanten Anwendungsbereich für optimale Kontrolle zu eröffnen, haben wir den Einfluss geformter Pulse auf die Lebensdauer von angeregten Zuständen in der DNA-Base Adenin untersucht. Unsere Ergebnisse zeigen, dass die Verlängerung der Lebensdauer der angeregten Zustände in Adenin möglich ist. Die mit der FISH-Methode optimierten Pulse werden dann im Rahmen von closed-loop learning-Experimenten benutzt.

Durch die oben genannten Beispiele haben wir die Wichtigkeit der Komplementarität zwischen Theorie und Experiment sowohl im Rahmen des SFB als auch durch internationale Kooperationen (T. Suzuki, RIKEN, J.-P. Wolf, Genf, H. Rabitz, Princeton) gezeigt.

a) Selektive Isomerisierung eines molekularen Schalters [MPB09]: Durch die Kombination der FISH-Methode (vgl. UP3) mit der optimalen Kontrolle durch genetischen Algorithmus haben wir die Isomerisierung der protonierten Schiff'schen Base N-Methylethaniminium (N-MEI), die einen prototypischen molekularen Schalter darstellt, von der trans- zur cis-Form gesteuert. Während durch einfache Anregung des Moleküls in den S_1 -Zustand und nachfolgende unkontrollierte nichtadiabatische Dynamik nur eine cis-Ausbeute von etwa 30 % erhalten wird, führt die Anwendung des optimierten Laserpulses zu einer cis-Ausbeute von fast 80 %.

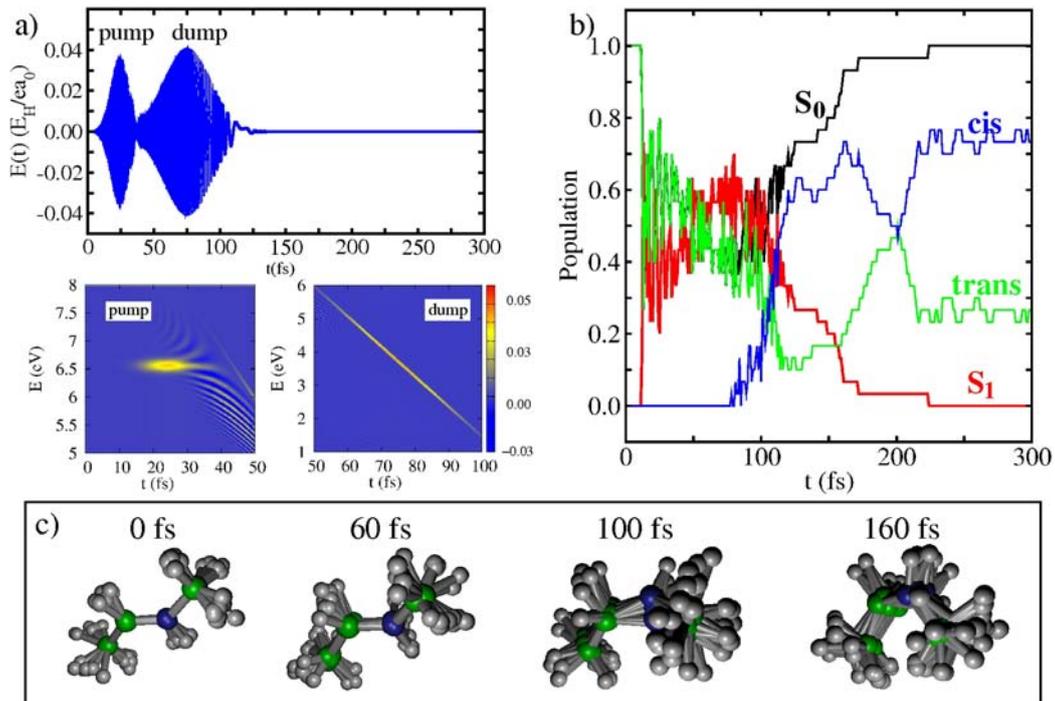


Abbildung 10: (a) (Oben) Optimaler Pump-Dump-Puls für die trans-cis-Isomerisierung von N-MEI. (Unten) Wigner-Ville-Transformierte des Pump-Pulses (links) und des Dump-Pulses (rechts). (b) Populationen des S_0 (schwarz) und des S_1 -Zustands (rot). Für den S_0 -Zustand sind zudem die Populationen des trans- (grün) und cis-Isomers (blau) gezeigt, (c) Momentaufnahmen der laserinduzierten Dynamik.

Der optimierte Laserpuls, der aus einem Pump- und einem zeitlich dicht darauffolgenden Dump-Puls besteht, ist in Abb. 10a gezeigt. Der Pump-Puls hat eine konstante Energie von etwa 6.6 eV, während der Dump-Puls durch einen energetischen Down-Chirp charakterisiert ist. Seine Energie variiert zwischen 6 eV und 1.5 eV im Zeitintervall 50 - 100 fs. Die in Abb. 10b dargestellte laserinduzierte elektronische Populationsdynamik zeigt, dass der Pump-Puls zunächst nach 20 fs den angeregten Zustand populierte. In den folgenden 100 fs wird der angeregte Zustand durch den Dump-Puls langsam depopuliert, bevor die konische Durchschneidung der beiden Zustände erreicht wird. Da während der Dynamik im angeregten Zustand die Energielücke zwischen beiden Zuständen kleiner wird, muss auch die Pulsenergie mit der Zeit abnehmen, um die Resonanzbedingung zu erfüllen, was durch Down-Chirp erzielt wird. Auf diese Weise wird die Dynamik unter Vermeidung der konischen Durchschneidung selektiv zum cis-Isomer gesteuert, sodass schließlich eine cis-Population von fast 80 % erhalten wird. Im Gegensatz dazu erfolgt bei Anwendung eines ungeformten Pump-Pulses und nachfolgender feldfreier nichtadiabatischer Dynamik die Rückkehr in den Grundzustand unselektiv durch die konische Durchschneidung, sodass nur etwa 30 % des cis-Isomers erhalten werden. Die Momentaufnahmen der lasergetriebenen Dynamik in Abb. 10c

illustrieren den Kontrollmechanismus und demonstrieren, dass das cis-Isomer optimal innerhalb von 160 fs erreicht wird. Damit konnte gezeigt werden, dass durch die Anwendung der Pump-Dump-Kontrolle die selektive Isomerisierung molekularer Schalter mit hoher Effizienz erreicht werden kann.

b) Optimale Diskriminierung fast identischer Biomoleküle [PMB10]: Die optische Diskriminierung spektroskopisch sehr ähnlicher Chromophore ist eine wichtige Herausforderung in der Bioanalytik. Kürzlich konnte experimentell gezeigt werden, dass durch die Anwendung optimierter Laserpulse für die Pump-Probe-Fluoreszenzdepletion unterschiedliche Depletionssignale für die beiden fast identischen Moleküle Riboflavin (RBF) und Flavin-Mononukleotid (FMN) erhalten werden konnten [5].

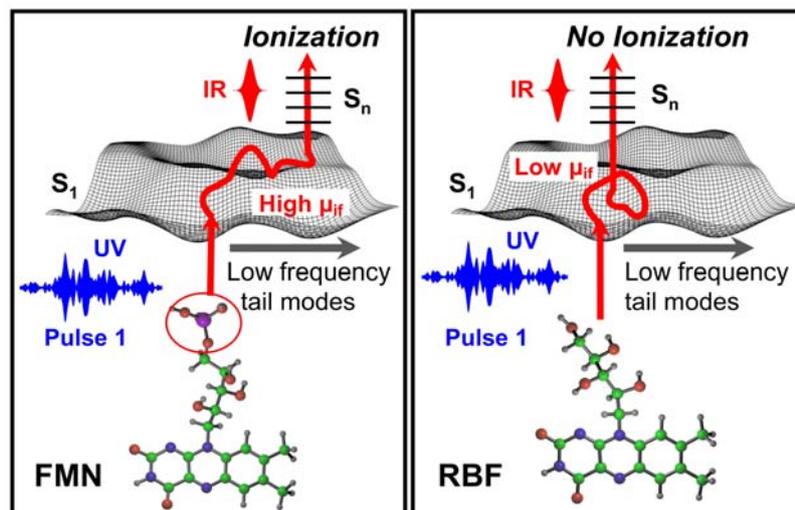


Abbildung 11: Schematische Illustration der optimalen dynamischen Diskriminierung durch geformte Laserfelder am Beispiel des Pulses 1 für die Maximierung des FMN/RBF-Fluoreszenzdepletionsverhältnisses.

Unter Nutzung dieser experimentellen Laserpulse konnten wir mit FISH-Simulationen (vgl. UP3) nicht nur die experimentellen Befunde bestätigen, sondern darüber hinaus einen allgemeinen Mechanismus für die optimale optische Diskriminierung vorschlagen, der schematisch in Abb. 11 dargestellt ist. Der diskriminierende Puls beeinflusst demnach verschiedene niedrigfrequente Schwingungsmoden der Seitenketten beider Moleküle auf unterschiedliche Weise. Dadurch wird die Dynamik für eines der Moleküle in Regionen der Potentialenergieflächen (PES) höherer angeregter Zustände geführt, in denen die Ionisierungswahrscheinlichkeit erhöht ist und somit eine stärkere Fluoreszenzdepletion erfolgen kann. Eine wesentliche Rolle dabei spielen höhere Übergangsdipolmomente. Für das andere Molekül wird durch den optimierten Puls die Ionisierung unterdrückt, indem die

Dynamik in Bereichen der PES gehalten wird, in denen die Übergangsdipolmomente geringer sind.

Zum Nachweis dieses Mechanismus wurden MD-Simulationen auf der Grundlage der FISH-Methode unter Einfluss der experimentell optimierten Laserpulse durchgeführt. Die irreversible Fluoreszenzdepletion wurde durch Einführung eines Modells für die Ionisierung aus dem höchsten angeregten Zustand beschrieben [PMB10]. Die resultierenden Populationen des ionisierten Zustands sowie die zeitliche Struktur der optimierten Pulse für die Maximierung bzw. Minimierung des Depletionsverhältnisses $D(\text{FMN})/D(\text{RBF})$ sind in Abb. 12 dargestellt. Beide Pulse bestehen aus einem geformten UV- und einem gaußförmigen IR-Anteil. Letzterer ist hauptsächlich für die Ionisierung verantwortlich. Die Ionisierungsausbeute ist im RBF für Puls 1 geringer als für Puls 2, während die Situation für FMN umgekehrt ist. Dies zeigt deutlich, dass die geformten Laserpulse die Ionisierungsausbeuten in fast identischen Molekülen sehr selektiv modulieren können. Die Fluoreszenzdepletion (Abb. 12 unten) beruht auf der relativen Abnahme der Population der angeregten Zustände durch das UV/IR-Pulspaar verglichen mit dem Effekt des UV-Pulses allein. Sie wird durch den IR-Puls bei +0.5 ps initiiert und ist für FMN im Fall von Puls 1 größer und im Fall von Puls 2 kleiner als für RBF. Unsere Werte des Depletionsverhältnisses sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment. Über die Bestätigung der experimentellen Ergebnisse hinaus erlauben unsere Simulationen die der Diskriminierung zugrunde liegenden Prozesse zu analysieren. Die Fluoreszenzdepletion ist direkt mit der Ionisierungsausbeute korreliert, die wiederum durch die Effizienz der Besetzung höherer angeregter Zustände beeinflusst wird. Daher können die Übergangsdipolmomente aus dem S_1 in die höheren Zustände S_2 - S_9 entlang der Trajektorien unter Einfluss der beiden optimierten Pulse als Maß für die Ionisierungseffizienz angesehen werden.

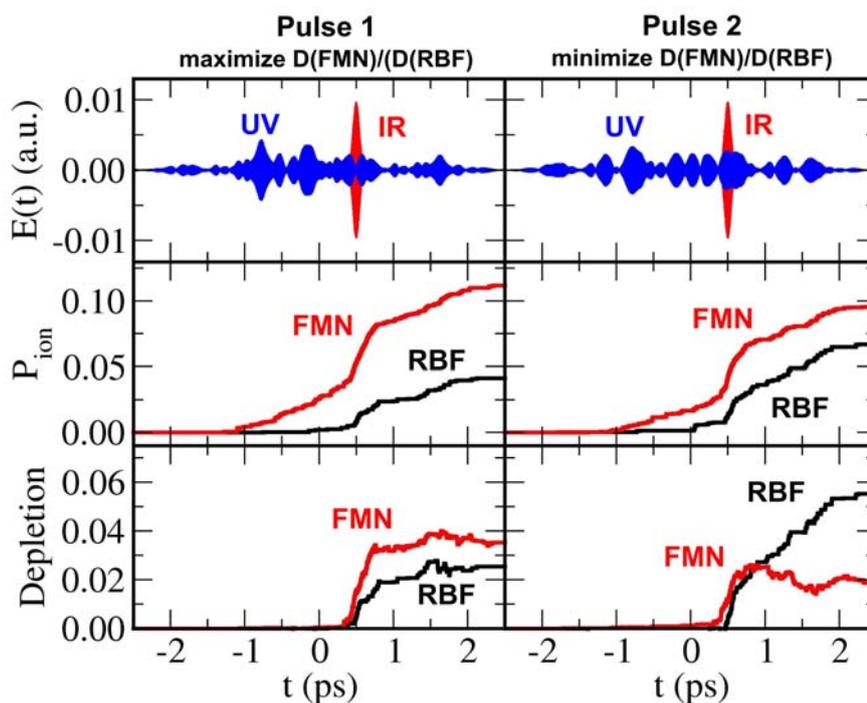


Abbildung 12: Oben: Zeitlicher Verlauf der optimierten Pulse für die Maximierung (links) bzw. Minimierung (rechts) des FMN/RBF-Depletionsverhältnisses. Mitte: Ionisierte Populationen durch Puls 1 (links) bzw. Puls 2 (rechts) für RBF (schwarz) und FMN (rot). Unten: Fluoreszenzdepletion durch Puls 1 (links) bzw. Puls 2 (rechts) für RBF (schwarz) und FMN (rot).

Abb. 13a und b machen deutlich, dass Puls 1 dynamische Pfade induziert, für die die Übergangsdipolmomente für FMN systematisch höher sind als für RBF, was zu stärkerer Ionisierung und damit größerer Fluoreszenzdepletion führt. Im Gegensatz dazu sind für Puls 2 nach +0.5 ps die Übergangsdipolmomente für RBF höher, sodass hier die Fluoreszenzdepletion für RBF größer ist als für FMN. Die Verbindung zwischen größeren Übergangsdipolmomenten und strukturellen Änderungen während der Dynamik kann durch die Analyse der zeitabhängigen Auslenkungen der Normalmoden entlang der Trajektorien hergestellt werden. Die diskriminierenden Pulse induzieren unterschiedliche Konformationsänderungen insbesondere in den niedrigfrequenten Moden der Seitenkette beider Moleküle, wie jeweils für eine exemplarische Mode beider Moleküle in Abb. 13c und d dargestellt. Die Auslenkung der Moden ist erkennbar stark abhängig davon, welcher Puls auf das System wirkt. In dieser Weise führt die unterschiedliche Anregung von niedrigfrequenten Moden der Seitenketten dazu dass die Dynamik durch die optimierten Pulse in Bereiche der Potenzialflächen der angeregten Zustände geführt wird, in denen die Übergangsdipolmomente

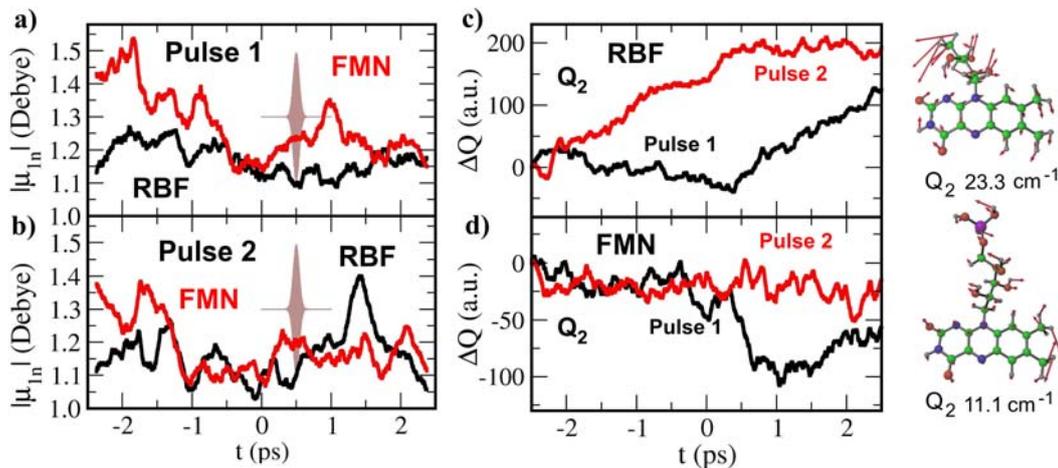


Abbildung 13: a), b) Gemittelte Übergangsdipolmomente für die Übergänge $S_1 \rightarrow S_2-S_9$ für die Dynamik durch Puls 1 (a) und Puls 2 (b) für RBF (schwarz) und FMN (rot). c), d) Auslenkungen einer ausgewählten Grundzustands-Normalmode für RBF (c) und (FMN (d) für die Dynamik durch Puls 1 (schwarz) bzw. Puls 2 (rot).

höher oder niedriger sind, was eine unterschiedliche Ionisierungseffizienz und somit eine unterschiedliche Fluoreszenzdepletion für RBF und FMN bewirkt (vgl. Abb. 11).

Dieser Mechanismus stellt eine allgemeine Möglichkeit zur Diskriminierung sehr ähnlicher Moleküle dar und eröffnet durch die Erhöhung der Selektivität im Vergleich zu den bisherigen Möglichkeiten ein interessantes Anwendungsgebiet der optimalen Kontrolle im Bereich der Bioanalytik.

c) Verlängerung der Lebensdauer in Adenin: Die Lebensdauer von Adenin in angeregten Zuständen bei Anregung mit ungeformtem Licht beträgt meist wenige ps, wie sowohl experimentell [6] als auch theoretisch [7,8] gefunden wurde. Durch die Kombination der FISH-Methode mit der optimalen Kontrolle durch genetische Algorithmen haben wir untersucht, wie geformte Laserpulse die Lebensdauer in angeregten Zuständen von Adenin verlängern können. Dabei wurde Adenin im Rahmen der QM-MM-Methode in einer Umgebung von etwa 500 Wassermolekülen beschrieben und somit erstmals die theoretische optimale Kontrolle mit der molekularen Beschreibung eines Moleküls in seiner Solvensumgebung verbunden. In Abb. 14 ist die elektronische Populationsdynamik von Adenin unter dem Einfluss eines optimierten Laserpulses gezeigt. Die Lebensdauer des S_1 -Zustands ist hier verglichen mit der ungesteuerten nichtadiabatischen Dynamik signifikant verlängert, sodass dieser Zustand nach 500 fs noch zu etwa 80 % populiert ist.

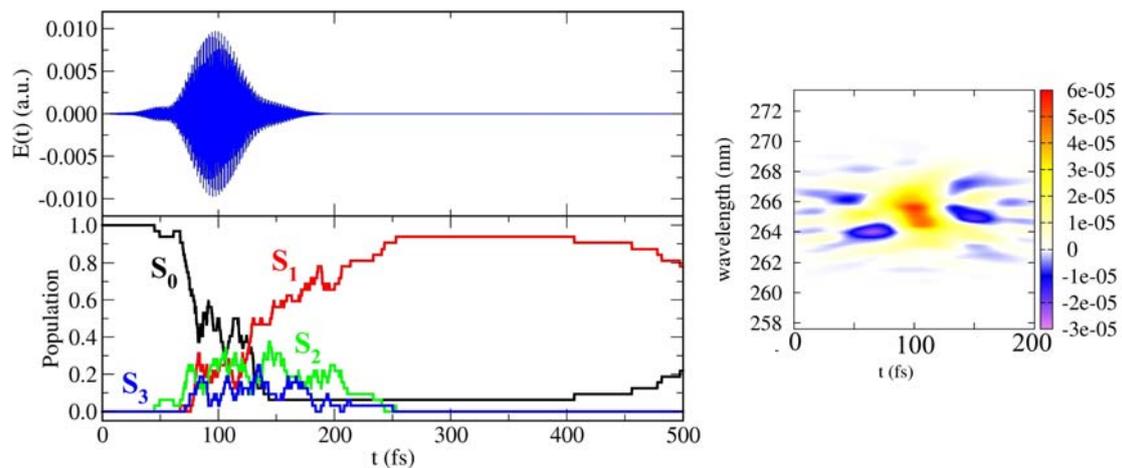


Abbildung 14: (Links oben) Optimierter Laserpuls für die Verlängerung der S_1 -Lebensdauer in Adenin. (Links unten): Durch den optimierten Puls induzierte Populationsdynamik, (Rechts) Wigner-Ville-Transformierte des optimierten Pulses.

Diese Ergebnisse stellen den ersten Schritt zur Erzeugung von Fluoreszenz in Adenin dar. Die theoretisch optimierten Laserpulse können im Experiment angewendet werden.

Die Untersuchung von **Cluster-Biomolekül-Hybridssystemen** ist wegen der Verstärkung der Absorptions- sowie der Emissionseigenschaften von Biomolekülen durch einzigartige Clustereigenschaften von großem Interesse für das grundlegende Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den Anregungen in Clustern und Biomolekülen sowie für den Anwendungsbereich der Biosensorik. Unsere bisherigen Ergebnisse der Untersuchung der optischen Eigenschaften von Hybridssystemen [MPK07], [TAC07], [MPK08], [BDM08], [TKA08], [KMB09a], [KMB09b], [JAA09], [ABB09], [BMB10b] sowie der optischen Eigenschaften von auf Oberflächen deponierten Clustersystemen [BKM07], [GVB07], [BMB10a], [BMB10b] zusammen mit unseren neuentwickelten Methoden für nichtadiabatische Dynamik und Kontrolle [WMS08], [MWB08], [MPB09], [MWW09], [WMB10], [FSH10], [MPW10], [MPB10] erlauben zurzeit die Bestimmung der Lebensdauer angeregter Zustände dieser Systeme sowie die Steuerung von deren Emissionseigenschaften durch optimierte Laserpulse. Dies ist eine spannende Forschungsrichtung, die wir weiter fortsetzen werden.

UP3: Approximativ quantenchemische Methoden zur Analyse und Kontrolle der Kerndynamik

Wir haben wesentliche methodologische Entwicklungen in der letzten Verlängerungsperiode erreicht, die die Durchführung der Unterprojekte UP1 und UP2 ermöglichten. Dies besteht aus drei wichtigen Beiträgen:

i) Entwicklung nichtadiabatischer Dynamik „on the fly“ im Rahmen der TDDFT-Methode [WMS08], [MWB08], [WMB10], [FSH10] und deren vereinfachter Tight-Binding-Version (TDDFTB) [MWW09].

ii) Simulation von experimentellen Observablen wie z.B. TRPES, für welche auch die näherungsweise diskretisierte Beschreibung des Photoionisierungskontinuums eingeführt wurde [WMB10]. Diese ist von besonderer Wichtigkeit um die Interpretation der unlängst erreichten hochaufgelösten experimentellen TRPE-Spektren zu ermöglichen [WMB10], [FSH10].

iii) Entwicklung der FISH-Methode für die Simulation zeitaufgelöster Pump-Probe-Spektren und für die Kontrolle der Dynamik in Grund- und angeregten elektronischen Zuständen von komplexen Systemen [MPB09]. Die FISH-Methode ist eine allgemein anwendbare Methode für die lasergesteuerte Dynamik über angeregte elektronische Zustände, im Gegensatz zur von uns früher entwickelten Methode für die Kontrolle der Dynamik im Grundzustand [MBK07], [LBM07]. Die Kopplung zwischen elektronischen Zuständen in der FISH-Methode durch elektrische Felder kann in Verbindung mit dem gesamten Arsenal von quantenchemischen Methoden (semiempirische, ab initio oder QM-MM) genutzt werden, für die analytische Gradienten für Grund- und angeregte Zustände sowie nichtadiabatische Kopplungen vorhanden sind. Dadurch kann die nichtadiabatische Dynamik „on the fly“ auf Grundlage unterschiedlicher quantenchemischer Methoden mit der FISH-Methode kombiniert werden. Dabei kann auch der Einfluss der Umgebung auf die Dynamik und deren Kontrolle berücksichtigt werden. Dies ist ein wichtiger Beitrag zur Erweiterung der Anwendung der Analyse und optimalen Kontrolle auf komplexe und interessante Systeme. Unsere Beiträge in diesem Bereich wurden durch zahlreiche Einladungen international anerkannt

(i) Nichtadiabatische Dynamik in Rahmen von TDDFT und TDDFTB. Die nichtadiabatische Dynamik „on the fly“ im Rahmen von TDDFT und deren Tight-Binding-Version (TDDFTB) stellt eine effiziente und gleichzeitig akkurate Methode für die Untersuchung der fundamentalen Prozesse der Photochemie komplexer molekulare Systeme dar. In dieser

Methode, die auf Tully's Surface Hopping [4,9] basiert, wird die elektronische Wellenfunktion:

$$|\Psi(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle = \sum_K C_K(t) |\Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle, \quad (1)$$

in eine Basis aus adiabatischen Born-Oppenheimer-Zuständen $|\Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle$ entwickelt [WMS08], [MWB08], [MWW09]. Diese sind parametrisch von den klassischen Trajektorien $\mathbf{R}(t)$ abhängig sind, entlang derer die zeitabhängigen Koeffizienten $C_K(t)$ berechnet werden [4,9]:

$$i\hbar \frac{dC_K(t)}{dt} = E_K C_K(t) - i\hbar \sum_I \left\langle \Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \left| \frac{\partial \Psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))}{\partial t} \right. \right\rangle C_I(t), \quad (2)$$

wobei E_K die Energie des K -ten elektronischen Zustandes ist. Mit Hilfe der Finite-Differenzen-Methode für die Zeitableitung kann die nichtadiabatische Kopplung D_{KI} zwischen den Zuständen K und I näherungsweise erhalten werden:

$$D_{KI}(\mathbf{R}(t + \frac{\Delta}{2})) \approx \frac{1}{2\Delta} (\langle \Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \Psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta)) \rangle - \langle \Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta)) | \Psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle) \quad (3)$$

mit dem Zeitschritt Δ für die Integration des Kernschrittes. Aus den $C_K(t)$ werden die für das Tully's Surface Hopping benötigten Hopping-Wahrscheinlichkeiten berechnet:

$$P_{KI}(\tau) = -2 \frac{\Delta\tau [Re(C_K^*(\tau) C_I(\tau) D_{KI}(\tau))]}{C_K(\tau) C_K^*(\tau)} \quad (4)$$

wobei der Zeitschritt $\Delta\tau$ für die numerische Integration von Gl. (4) typischerweise viel kleiner als der Kernschritt Δ ist.

Im Rahmen der TDDFT wird ein Konfigurationswechselwirkungs-(CI)-Ansatz für die Wellenfunktion des angeregten Zustands verwendet, der aus Linearkombinationen spinadaptierter einfach angeregter Konfigurationen $\Phi_{i,a}^{CSF}$ aus Kohn-Sham-Orbitalen besteht,:

$$|\Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle = \sum_{i,a} c_{i,a}^K |\Phi_{i,a}^{CSF}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t))\rangle \quad (5)$$

wobei die CI-Koeffizienten $c_{i,a}^K$ aus den TDDFT-Eigenvektoren erhalten werden. Damit kann D_{KI} aus der Überlappung zweier Wellenfunktionen zu den Zeitpunkten t and $t + \Delta$ berechnet werden:

$$\langle \Psi_K(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \Psi_I(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta)) \rangle = \sum_{ia} \sum_{i'a'} c_{i,a}^{*K} c_{i',a'}^I \langle \Phi_{i,a}^{CSF}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \Phi_{i',a'}^{CSF}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t + \Delta)) \rangle \quad (6)$$

Die Matrixelemente der rechten Seite von Gl. (8) lassen sich hierbei leicht auf die Überlappung zwischen einfach angeregter Slater-Determinanten und noch weiter auf die Überlappung zwischen Basisfunktionen zu den Zeitpunkten t und $t + \Delta$ zurückführen. [WMS08], [MWB08]. Im Rahmen der TDDFTB können die $c_{i,a}^K$ in analoger Weise aus den TDDFTB Eigenvektoren gewonnen werden. [MWW09]

Die Entwicklung dieser Methode für die Simulation der nichtadiabatischen Dynamik ermöglichte die Anwendung auf die Photodynamik mehrerer molekularer Systeme im Unterprojekt UP2. [WMS08], [MWB08], [MWW09], [WMB10], [FSH10].

(ii) Näherungsweise Beschreibung der Photoionisierung. Die zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (TRPES) repräsentiert eine der leistungsfähigsten experimentellen Techniken für die Untersuchung der ultraschnellen nichtadiabatischen Dynamik, da sie sowohl Informationen über die elektronische Struktur als auch über die Kerndynamik liefert. Insbesondere Entwicklungen in letzter Zeit in der hochaufgelösten TRPES [10] stimulierten daher die Entwicklung einer Möglichkeit für deren theoretische Beschreibung und Interpretation.

Für die Simulation der Photoionisierungsprozesse werden die Übergangsmomente zwischen der gebundenen neutralen Wellenfunktion und der Wellenfunktion für die Kombination aus dem kationischen Kern und dem freien Elektron benötigt. Um diese akkurat zu beschreiben und gleichzeitig die Lösung des extrem aufwendigen Streuproblems zu umgehen, kann die Stieltjes-Imaging (SI) Methode verwendet werden [11-13]. Die hierfür benötigten spektralen Momente können entweder durch die Diagonalisierung der vollen Hamiltonmatrix oder durch einen genäherten Ansatz, wie beispielsweise von Gohkberg et al. demonstriert [14], gewonnen werden.

Die TDDFT bietet eine effiziente Methode der Berechnung neutraler Zustände oberhalb der Ionisierungsgrenze, die eine diskrete Näherung für die echten Kontinuumszustände liefern. Die Übergangsenergien und Übergangsdipolmomente können hierbei durch einen CI-ähnlichen Ansatz gewonnen werden. Zu diesem Zweck wurden von uns TDDFT Übergangsdipolmomente M_{IK} zwischen zwei angeregten Zuständen I und K entwickelt, die in Standardprogrammen nicht verfügbar sind:

$$M_{IK} = \langle \Psi_I | \hat{\mu} | \Psi_K \rangle = \sum_{i,a} \sum_{j,b} c_{i,a}^* c_{j,b}^K \langle \Phi_{i,a}^{CSF}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) | \hat{\mu} | \Phi_{j,b}^{CSF}(\mathbf{r}; \mathbf{R}(t)) \rangle \quad (7)$$

wobei a und b hier virtuelle, i und j besetzte Orbitale repräsentieren. Die Matrixelemente auf der rechten Seite von Gl. (7) können durch Anwendung der Slater-Condon-Regeln auf Matrixelemente zwischen KS-Orbitalen reduziert werden. Die so erhaltenen Übergangsenergien und Oszillatorstärken bieten eine diskrete Näherung für das Photoelektronenspektrum und wurden anschließend auch für das SI verwendet [WMB10].

Mit Hilfe dieser approximativen Methoden für die Beschreibung der Photoionisierung können Observable wie beispielsweise TRPE-Spektren simuliert werden. Hierfür wird im ersten Schritt die nichtadiabatische Dynamik „on the fly“ wie unter (i) beschrieben durchgeführt. Anschließend wird das Photoionisierungsspektrum entweder mit Hilfe der diskreten neutralen TDDFT-Zustände oberhalb der Photoionisierungsgrenze oder mit dem Stieltjes-Imaging für ausgewählte Zeitschritte der Dynamik berechnet, gemäß dem Wignerverteilungsansatz [15] über das gesamte Ensemble gemittelt und über die Zeit integriert. Diese Methode wurde erfolgreich für die in UP2 durchgeführte Simulation der internen Konversion in Pyrazin [WMB08] und in Furan [FSH10] angewendet.

iii) Feldinduziertes Surface-Hopping (FISH) [MPB09]: Die FISH-Methode ermöglicht es, die Dynamik in Grund- und angeregten Zuständen von komplexen Systemen durch die explizite Einbeziehung der Kopplung mit Laserfeldern moderater Intensität zu untersuchen und zu steuern. Die Grundidee der Methode besteht darin, unabhängige Trajektorien in den adiabatischen elektronischen Zuständen zu propagieren und ihnen zu ermöglichen, den elektronischen Zustand unter dem Einfluss des Laserfeldes zu wechseln. Die Wahrscheinlichkeiten für den Zustandswechsel werden quantenmechanisch bestimmt. Die Basis dafür stellt der semiklassische Grenzfall der Liouville-von-Neumann-Gleichung für den Dichteoperator ρ dar:

$$i\hbar\dot{\rho} = [\hat{H}_0 - \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t), \rho] \quad (8)$$

Hierbei ist die Kopplung mit dem Laserfeld durch das Produkt von Dipolmoment $\vec{\mu}$ und elektrischer Feldstärke $\vec{E}(t)$ gegeben. Für ein System mit mehreren elektronischen Zuständen ergeben sich daraus in niedrigster Ordnung in \hbar semiklassische Bewegungsgleichungen für die diagonalen (ρ_{ii}) und nichtdiagonalen (ρ_{ij}) Elemente der Dichtematrix:

$$\begin{aligned}
\dot{\rho}_{ii} &= \{H_i, \rho_{ii}\} - \frac{2}{\hbar} \sum_j \text{Im} \left(\vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{E}(t) \rho_{ji} \right) \\
\dot{\rho}_{ij} &= -i\omega_{ij} \rho_{ij} + \frac{i}{\hbar} \vec{\mu}_{ij} \cdot \vec{E}(t) (\rho_{jj} - \rho_{ii}) + \frac{i}{\hbar} \sum_{k \neq i, j} \left(\vec{\mu}_{ik} \cdot \vec{E}(t) \rho_{kj} - \vec{\mu}_{kj} \cdot \vec{E}(t) \rho_{ik} \right)
\end{aligned} \tag{9}$$

wobei die Diagonalelemente die quantenmechanischen Populationen der elektronischen Zustände bestimmen, während die Nichtdiagonalelemente die Kohärenz beschreiben. Die Diagonalelemente können nun durch Ensembles unabhängiger klassischer Trajektorien dargestellt, werden, die in einem bestimmten elektronische Zustand propagiert werden.

$$\rho_{ii}(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t) = \frac{1}{N_{traj}} \sum_k \theta_i^k(t) \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}_k^i(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_k^i(t; \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)) \tag{10}$$

wobei jede δ -Funktion eine Trajektorie im elektronischen Zustand i mit den Anfangsbedingungen $\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0$ repräsentiert. Der Parameter $\theta_i^k(t)$ bestimmt, in welchem Zustand sich die gegebene Trajektorie zum Zeitpunkt t befindet. Der durch das Laserfeld induzierte Populationstransfer zwischen den elektronischen Zuständen wird dadurch simuliert, dass die Trajektorien zwischen den elektronischen Zuständen „springen“ können, in Analogie zur Tully'schen Surface-Hopping-Methode [4] für die feldfreie nichtadiabatische Dynamik.

Auf dieser Grundlage kann die Simulation der laserinduzierten Dynamik im Rahmen der FISH-Methode in den folgenden drei Schritten durchgeführt werden:

- (i) Bestimmung der Anfangsbedingungen für ein Ensemble von Trajektorien, z.B. durch Propagation einer langen Trajektorie im elektronischen Grundzustand oder durch Berechnung einer harmonischen Wignerverteilung
- (ii) Für jede Trajektorie, die im Rahmen der Molekulardynamik „on the fly“ propagiert wird, werden die Dichtematrixelemente ρ_{ij} durch numerische Integration der elektronischen Schrödingergleichung für gekoppelte elektronische Zustände bestimmt:

$$i\hbar \dot{c}_i(t) = E_i(\mathbf{R}(t)) c_i(t) - \sum_j \left(\vec{\mu}_{ij}(\mathbf{R}(t)) \cdot \vec{E}(t) + i\hbar \dot{\mathbf{R}}(t) \cdot \mathbf{d}_{ij}(\mathbf{R}(t)) \right) c_j(t) \tag{11}$$

wobei sowohl die Kopplung durch das Laserfeld als auch die nichtadiabatische Kopplung \mathbf{d}_{ij} einbezogen werden.

Die Propagation der Trajektorien erfolgt durch Lösung der Newton'schen Bewegungsgleichungen, oder, wenn dissipative Effekte zu berücksichtigen sind, durch Lösung der Langevin-Gleichungen

- (iii) Um den elektronischen Zustand zu bestimmen, in dem jede Trajektorie propagiert wird, werden die Hoppingwahrscheinlichkeiten berechnet und in einem stochastischen Prozess entschieden, ob die Trajektorie zum gegebenen Zeitpunkt ihren Zustand wechselt.

Dieser Ansatz ermöglicht die Simulation von laserinduzierten Prozessen unter Berücksichtigung aller Kernfreiheitsgrade in moderat starken Feldern und beschreibt kohärente elektronische Eigenschaften wie z.B. Rabi-Oszillationen. Er kann mit der MD „on the fly“ auf der Grundlage aller quantenchemischen Methoden kombiniert werden, für die Kopplungen und analytische Energiegradienten verfügbar sind. Über die Simulation der feldinduzierten Dynamik in gebundenen elektronischen Zuständen hinaus haben wir die FISH-Methode durch die Kombination mit der näherungsweisen Beschreibung des Ionisierungskontinuums erweitert. Dies ermöglicht die Simulation von TRPE-Spektren auf der Grundlage von FISH-Dynamik unter direkter Einbeziehung des Pump-Laserpulses, während die Ionisierung durch den Probe-Puls mithilfe des diskretisierten Kontinuums beschrieben wird [MPW10].

Durch die explizite Einbeziehung des Feldes in die elektronische Populationsdynamik ist es darüber hinaus möglich, die FISH-Methode mit der optimalen Kontrolle zu verbinden. Dabei kann sowohl eine theoretische Optimierung von Laserfeldern durchgeführt werden [MPB09], oder es können experimentell optimierte Laserpulse für die feldinduzierte Dynamik verwendet werden [PMB10].

Die Anwendung der hier erläuterten Methoden auf konkrete Systeme ist in UP1 und UP 2 beschrieben.

Literatur (UP1-UP3)

- [1] M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, A. Heidenreich, J. Jortner, J. Chem. Phys. 108, 3096 (1998).
- [2] B. E. Schmidt, W. Unrau, A. Mirabal, S. Li, M. Krenz, L. Wöste, T. Siebert, Opt. Express 16, 18910 (2008).
- [3] T. Schultz, J. Quenneville, B. G. Levine, A. Toniolo, T. J. Martinez, S. Lochbrunner, M. Schmitt, J. P. Schaffer, M. Z. Zgierski, A. Stolow, J. Am. Chem. Soc. 125, 8098 (2003).
- [4] J. C. Tully, J. Chem. Phys., 93, 1061 (1990).
- [5] M. Roth, L. Guyon, J. Roslund, V. Boutou, F. Courvoisier, J. P. Wolf, H. Rabitz, Phys. Rev. Lett. 102, 253001 (2009).
- [6] C. Z. Bisgaard, H. Satzger, S. Ullrich, A. Stolow, ChemPhysChem 10, 101 (2009).
- [7] M. Barbatti, H. Lischka, J. Am. Chem. Soc. 130, 6831 (2008).
- [8] E. Fabiano, W. Thiel, J. Phys. Chem. A 112, 6859 (2009).
- [9] S. Hammes-Schiffer and J. C. Tully, J. Chem. Phys., 101(6), 4657 (1994).
- [10] T. Horio, T. Fuji, Y.-I. Suzuki, and T. Suzuki, J. Am. Chem Soc., 113, 10392 (2009).
- [11] P. W. Langhoff and C. T. Corcoran, J. Chem. Phys, 61, 146, (1974).
- [12] T. N. Rescigno, C. F. Bender, B. V. McKoy, and P. W. Langhoff, J. Chem. Phys, 68, 970 (1978).
- [13] I. Cacelli, V. Carravetta, A. Rizzo, and R. Moccia, Phys. Rep., 205, 283 (1991).
- [14] K. Gohkberg, V. Vysotskiy, L. S. Cederbaum, L. Storchi, F. Tarantelli, and V. Averbukh, J. Chem. Phys., 130, 064104, (2009).
- [15] V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, Chem. Rev., 2005, 105, 11.

Veröffentlichungen des Teilprojekts seit 2007 (UP1 – UP3)

- [MBB07] R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký: *New reactivity-promoting criterion based on internal vibrational energy redistribution*, PNAS, **104**, 10314 (2007).
- [SBN07] J. Stanzel, F. Burmeister, M. Neeb, W. Eberhardt, R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký: *Size-dependent dynamics in excited states of gold clusters: From oscillatory motion to photoinduced melting*, J. Chem. Phys., **127**, 164312 (2007).
- [MPK07] R. Mitrić, J. Petersen, A. Kulesza, V. Bonačić-Koutecký, T. Tabarin, I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd: *Photoabsorption and Photofragmentation of Isolated Cationic Silver Cluster-Tryptophan Hybrid Systems*, J. Chem. Phys., **127**, 134301 (2007).

- [TAC07] T. Tabarin, R. Antoine, I. Compagnon, M. Broyer, P. Dugourd, R. Mitrić, J. Petersen, V. Bonačić–Koutecký: *Optical Absorption of Isolated Silver Cluster-Tryptophan: A Joint Experimental and Theoretical Study*, Eur. Phys. J. D, **43**, 275 (2007).
- [MWB07] R. Mitrić, U. Werner, C. Bürgel, V. Bonačić–Koutecký: *Dynamical Aspects and the Role of IVR for the Reactivity of Noble Metal Clusters towards Molecular Oxygen*, Eur. Phys. J. D, **43**, 201 (2007).
- [KMC07] M. L. Kimble, N. A. Moore, A. W. Castleman Jr., C. Bürgel, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Reactivity of Anionic Gold Oxide Clusters towards CO: Experiment and Theory*, Eur. Phys. J. D, **43**, 205 (2007).
- [BKM07] C. Bürgel, A. Kuznetsov, R. Mitrić, L. Kronik, V. Bonačić–Koutecký: *Optical properties of small silver clusters supported at MgO*, Eur. Phys. J. D, **45**, 471 (2007).
- [GVB07] T. Gleitsmann, M. E. Vaida, T. M. Bernhardt, V. Bonačić–Koutecký, C. Bürgel, A. Kuznetsov, R. Mitrić: *Mass-selected Ag₃ clusters soft-landed onto MgO/Mo(100): Femtosecond photoemission and first-principles simulations*, Eur. Phys. J. D, **45**, 477 (2007).
- [MBK07] R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Optimal control of mode-selective femtochemistry in multidimensional systems*, Phys. Rev. A, **76**, 031405 (2007).
- [MPK08] R. Mitrić, J. Petersen, A. Kulesza, V. Bonačić–Koutecký, T. Tabarin, I. Compagnon, R. Antoine, M. Broyer, P. Dugourd: *Absorption Properties of Cationic Silver Cluster-Tryptophan Complexes: A Model for Photoabsorption and Photoemission Enhancement in Nanoparticle – Biomolecule Systems*, Chem.Phys., **343**, 372 (2008).
- [BRJ08] C. Bürgel, N. M. Reilly, G. E. Johnson, R. Mitrić, M. L. Kimble, A. W. Castleman Jr., V. Bonačić–Koutecký: *Influence of charge State on the Mechanism of CO Oxidation on Gold Clusters*, J. Am. Chem. Soc., **130**(5), 1694 (2008).
- [WMS08] U. Werner, R. Mitrić, T. Suzuki, V. Bonačić–Koutecký: *Nonadiabatic dynamics within the time dependent density functional theory: Ultrafast photodynamics in pyrazine*, Chem. Phys., **349**, 319 (2008).
- [BMB08] V. Bonačić–Koutecký, R. Mitrić, C. Bürgel, N. Nößler: *Ultrafast dynamics in noble metal clusters: The role of internal vibrational redistribution*, Chem. Phys., **350**, 111 (2008).
- [BDM08] M. Bruschi, L. De Gioia, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký, P. Fantucci: *A DFT Study of EPR Parameters in Cu(II) Complexes of the Octarepeat Region of the Prion Protein*, Phys. Chem. Chem. Phys., **10**, 4573 (2008).
- [JMT08] G. E. Johnson, R. Mitrić, E. C. Tyo, A. W. Castleman, V. Bonačić–Koutecký: *Stoichiometric Zirconium Oxide Cations as Potential Building Blocks for Cluster Assembled Catalysts*, J. Am. Chem. Soc., **130**, 13912 (2008).
- [TKA08] T. Tabarin, A. Kulesza, R. Antoine, R. Mitrić, M. Broyer, P. Dugourd, V. Bonačić–Koutecký: *Absorption Enhancement and Conformational Control of Peptides by Small Silver Clusters*, Phys. Rev. Lett., **101**, 213001 (2008).

- [MWB08] R. Mitrić, U. Werner, V. Bonačić–Koutecký: *Nonadiabatic Dynamics and Simulation of Time Resolved Photoelectron Spectra within time dependent density functional theory: Ultrafast Photoswitching in Benzylideneaniline*, J. Chem. Phys., **129**, 164118 (2008).
- [MPB09] R. Mitrić, J. Petersen, V. Bonačić–Koutecký: *Laser Field Induced Surface Hopping Method for Control of Nonadiabatic Dynamics in Multidimensional Systems*, Phys. Rev. A, **79**, 053416 (2009).
- [KMB09a] A. Kulesza, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Silver Cluster Chromophores for Absorption Enhancement of Peptides*, J. Phys. Chem. A, **113**, 3783 (2009).
- [KMB09b] A. Kulesza, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Silver Clusters Induced Absorption Enhancement and Conformation Control of Peptides*, Eur. Phys. J. D, **52**, 203 (2009).
- [JMN09] G. E. Johnson, R. Mitrić, M. Nöbler, E. C. Tyo, V. Bonačić–Koutecký, A. W. Castleman: *Influence of Charge State on Catalytic Oxidation Reactions at Metal Oxide Clusters Containing Radical Oxygen Centers*, J. Am. Chem. Soc., **131**, 5460 (2009).
- [JMB09] G. E. Johnson, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký, A. W. Castleman: *Clusters as model systems for investigations of nanoscale oxidation catalysis*, Chem. Phys. Lett., **475**, 1 (2009).
- [JAA09] L. Joly, R. Antoine, F. Albrieux, R. Ballivian, M. Broyer, F. Chiro, J. Lemoine, P. Dugourd, C. Greco, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Optical and Structural Properties of Copper-Oxytocin Dications in the Gas Phase*, J. Phys. Chem. B, **113**, 11293 (2009).
- [ABB09] R. Antoine, F. Bertorelle, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, A. Kulesza, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Gas-phase synthesis and intense visible absorption of tryptophan-gold cations*, Angew. Chem. Int. Ed., **48**, 7829 (2009).
- [MWW09] R. Mitrić, U. Werner, M. Wohlgemuth, G. Seifert, V. Bonačić–Koutecký: *Nonadiabatic Dynamics within Time-Dependent Density Functional Tight Binding Method*, J. Phys. Chem. A, **113**, 12700 (2009).
- [NMB10] M. Nöbler, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký, G. E. Johnson, E. C. Tyo, A.W. Castleman Jr.: *Generation of Oxygen Radical Centers in Binary neutral Metal Oxide Clusters for Catalytic Oxidation Reactions*, Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 407 (2010).
- [BMB10a] C. Bürgel R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Theoretical Study of Structural and Optical Properties of Small Silver and Gold Clusters at Defect Centers of MgO*, Physica Status Solidi (b) **247**, 1099 (2010).
- [WMB10] U. Werner, R. Mitrić, V. Bonačić–Koutecký: *Simulation of Time Resolved Photoelectron Spectra with Stieltjes Imaging Illustrated on Ultrafast Internal Conversion in Pyrazine*, J. Chem. Phys., **132**, 174301 (2010).
- [PNM10] D. M. Popolan, M. Nöbler, R. Mitrić, T. M. Bernhardt, V. Bonačić–Koutecký: *Composition dependent adsorption of multiple CO molecules on binary silver-gold clusters Ag_nAu_{+m} ($n + m = 5$): Theory and experiment*, Phys. Chem. Chem. Phys., DOI: 10.1039/b924022e, (2010)

- [FSH10] T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, T. Suzuki, R. Mitrić, U. Werner, V. Bonačić-Koutecký: *Ultrafast photodynamics of furan*, J. Am. Chem. Soc., submitted
- [PMB10] J. Petersen, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký: *How shaped light discriminates nearly identical biochromophores*, Phys. Rev. Lett., in press (2010).
- [MPW10] R. Mitrić, J. Petersen, M. Wohlgenuth, U. Werner, V. Bonačić-Koutecký, L. Wöste, J. Jortner: *Time-resolved photoelectron spectroscopy by field-induced surface hopping*, J. Phys. Chem. A, submitted

Buchkapitel:

- [LBM07] *Analysis and control of small isolated molecular systems*; A. Lindinger, V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, D. Tannor, C. P. Koch, V. Engel, T. M. Bernhardt, J. Jortner, A. Mirabal, L. Wöste; *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*, O. Kühn und L. Wöste (Hrsg.), Springer Series in Chemical Physics, Vol. 87, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2007)
- [BBB07] *Complex systems in the gas phase*; V. Bonačić-Koutecký, B. Brauer, F. Burmeister, W. Eberhardt, R. B. Gerber, L. Gonzalez, G. von Helden, A. Kammrath, S. K. Kim, J. Manz, G. Meijer, R. Mitrić, M. Neeb, D. M. Neumark, T. Schultz, J. Stanzel; *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*, O. Kühn und L. Wöste (Hrsg.), Springer Series in Chemical Physics, Vol. 87, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (2007)
- [BMB10b] *Tailoring functionality of clusters and their complexes with biomolecules by size, structures and lasers*; V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, C. Bürgel, J. Petersen; Elsevier, 2010, in press.
- [MPB10] *Nonadiabatic Dynamics "on the fly" in Complex Systems and its Control by Laser Fields*; R. Mitrić, J. Petersen, V. Bonačić-Koutecký; *Conical Intersections II*, H. Köppel, W. Domcke and D. Yarkony, World Scientific 2010.

UP4: Cluster electron and nuclear dynamics in ultraintense laser fields

3.3 Contributions to state of the art

We advanced theoretical methods and computational studies for the exploration of finite system dynamics under extreme energetic and temporal conditions. Ultrafast and ultrahigh phenomena pertain to extreme cluster ionization in ultraintense laser fields, ultrafast femtosecond dynamics of nuclei on the time scale of nuclear motion, attosecond–femtosecond electron dynamics, the production of ultrahigh ion charges in elemental and molecular clusters and nanodroplets, and the attainment of ultrahigh energies in Coulomb explosion (CE) of such multicharged large finite systems. CE of clusters also transcends molecular dynamics towards the driving of table-top nuclear fusion and nucleosynthesis of astrophysical interest.

Scientific Achievements

(1) Extreme cluster ionizations.

We applied theoretical models and molecular dynamics simulations [HLJ07a/,HLJ07c/,HJL07d/], to explore extreme multielectron ionization in Xe_n clusters ($n = 2-2171$, initial cluster radius $R_0 = 2.16-31.0\text{\AA}$) driven by ultraintense near-infrared Gaussian laser fields (peak intensity $I_M = 10^{15}-10^{20} \text{ Wcm}^{-2}$, temporal pulse length $\tau = 10-100\text{fs}$, and frequency $\nu = 0.35\text{fs}^{-1}$). Cluster compound ionization was described by three processes of inner ionization, nanoplasma formation and outer ionization. Inner ionization gives rise to high ionization levels (with the formation of $\{Xe^{q+}\}_n$ with $q = 2-36$), which are amenable to experimental observation. The cluster size and laser intensity dependence of the inner ionization levels are induced by a superposition of barrier suppression ionization (BSI) and electron impact ionization (EII). The BSI was induced by a composite field involving the laser field and an inner field of the ions and electrons, which manifests ignition enhancement and screening retardation effects. EII was treated using experimental cross sections, with a proper account of sequential impact ionization. At the highest intensities ($I_M = 10^{18}-10^{20} \text{ Wcm}^{-2}$) inner ionization is dominated by BSI. At lower intensities ($I_M = 10^{15}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$), where the nanoplasma is persistent, the EII contribution to the inner ionization yield is substantial. The EII yield and the ionization level enhancement decrease with increasing the laser intensity. The pulse length dependence of the EII yield at $I_M = 10^{15}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ establishes a control mechanism of extreme ionization products.

(2) Nanoplasma dynamics.

We explored the properties and the response of the nanoplasma and of outer ionization in Xe_n ($n = 55-2171$ clusters [HLJ08/]. The positively charged high-energy nanoplasma produced by inner ionization nearly follows the oscillations of the fs laser pulse and can either be persistent (at lower intensities of $I_M = 10^{15}-10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ and/or for larger cluster sizes) or transient (at higher intensities of $I_M = 10^{18}-10^{20} \text{ Wcm}^{-2}$ and/or for smaller cluster sizes). The nanoplasma is depleted by outer ionization that was semi-quantitatively described by the cluster barrier suppression electrostatic model, which accounts for the cluster size, laser intensity and pulse length dependence of the outer ionization yield. The electrostatic model was further utilized for estimates of the laser intensity and pulse width dependence of the border radius $R_0^{(1)}$ for the attainment of complete outer ionization, establishing an

interrelationship between electron dynamics and nuclear Coulomb explosion dynamics in ultraintense laser–cluster interactions.

(3) Control of cluster multielectron ionization in ultraintense laser fields.

The interrogation of dynamics at the temporal resolution of nuclear and electronic motion raised important issues regarding the manipulation and control of cluster extreme ionization levels by ultraintense laser pulses [HLJ07b/]. The control of ionic charges in reaction products in ultraintense laser fields ($I_M \geq 10^{15} \text{ Wcm}^{-2}$) is technically and conceptually different from the exploration of control in ordinary laser fields in the lower intensity range of $\leq 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$. Our studies of the manipulation of the ionization levels of Xe_n clusters by changing the laser temporal length demonstrated the important role of electron impact ionization in controlling these ultrahigh ionization levels.

(4) Extreme dynamics and energetics of Coulomb explosion of many-electron clusters.

We explored the extreme dynamics and energetics of CE of many-electron elemental clusters driven by ultraintense and ultrafast laser fields [HLJ09/]. These extreme conditions originate from the attainment of cluster size and laser parameter dependent ultrahigh inner ionization levels (section (1)). We demonstrated that for complete outer ionization of the nanoplasma, which is approximated in terms of the cluster vertical ionization (CVI) initial conditions, these high ionic charges ($q_{\text{av}} = 5\text{--}36$) govern ultrafast dynamics and ultrahigh energetics of CE. These CE velocities fall in the range up to $5\text{--}15 \text{ \AA fs}^{-1}$, which corresponds to 0.2%–0.5% of the velocity of light. The highest CE energies for the largest cluster sizes and laser intensities used herein ($n = 1061, 2171$ and $I_M = 10^{20} \text{ Wcm}^{-2}$) fall in the range of average energies $E_{\text{av}} = 290 \text{ keV} - 480 \text{ keV}$ and maximal energies $E_M = 460 \text{ keV} - 750 \text{ keV}$. The CE velocities scale as q_{av} , while the maximal and average energies scale as q_{av}^2 . These charge scaling laws, together with the CE velocities being independent of the cluster size while the CE energies obey the divergent $R_0^2 (n^{2/3})$ size scaling law, mark the CVI domain.

(5) Coulomb explosion in the presence of nanoplasma electrons.

The traditional description of CE of multicharged clusters driven by ultraintense, near-infrared, femtosecond laser fields under the initial conditions of complete and vertical outer ionization is transcended in the presence of a nanoplasma within the cluster [HJ10/]. Unique features of the energetics of CE of many-electron elemental Xe_n ($n = 55\text{--}6099$) clusters, which are driven by lasers with peak intensities of $10^{15}\text{--}4 \times 10^{16} \text{ Wcm}^{-2}$ at long pulse lengths of

150–230fs, manifest the interrelations between electron dynamics of outer ionization and nuclear CE dynamics. Molecular dynamics simulations of high-energy electrons and ions focused on the cluster size and laser parameter domains, where the contribution of electron impact inner ionization is important, the population of the persistent nanoplasma is considerable, and the effects of the nanoplasma on CE nuclear dynamics and energetics are significant. The energetics is then described in terms of the 'lychee model' advanced by us, where the persistent nanoplasma is initially confined within a neutral sphere in the center of the cluster, while ions from an exterior shell undergo CE. This model accounts for the cluster size dependence of the average and maximal CE energies, for their initial-site dependence, and for the narrow kinetic energy distribution at low energies.

We proceeded to a confrontation between the computational-theoretical results and experiment [1-3] for the effects of the nanoplasma electrons on the energetics of Xe_n clusters. A double averaging of our computational results for kinetic energy distribution of the ions over the cluster size distributions [2,3] and the laser intensity profile [4], was applied [HJ10/] to obtain the information for CE energetics for an assembly of clusters under realistic conditions of laser-cluster interactions. Our doubly averaged simulation results [HJ10/] account reasonably well (within 30%) for the experimental data of Springate et al. [2] and of Mendham et al. [3] for the cluster size dependence of CE energetics [2] and its dependence on the laser intensity [2] and pulse length [3], as well as for the anisotropy in the angular distribution of the energies of the Xe^{q+} ions [3].

(6) A scaling procedure for molecular dynamics simulations of very large clusters.

Computational and theoretical information on cluster electron and nuclear dynamics in ultraintense laser fields emerged from molecular dynamics (MD) simulations. Typical examples for moderately large clusters accessible to traditional MD simulations, which were conducted by us, are $(\text{D}_2)_n$ with $n \leq 1.5 \cdot 10^4$ and Xe with $n \leq 6099$. CE driven nucleosynthesis involving reactions of protons with heavier nuclei [5], which is of astrophysical interest [6], requires the use of nanodroplets, which will produce high-energy nuclei in the energy range of 1–30 MeV. We advanced a scaling procedure for MD simulations [7,/LJ08/], which allows for the computation of extreme ionization levels, multielectron dynamics and CE energetics of molecular nanodroplets ($n = 10^4$ – 10^8 , nanodroplet radius 100–1000Å). Our scaled electron and ion dynamics (SEID) MD simulations are applicable for larger nanostructures where the particle motion is mainly governed by long-range Coulomb interactions. Our SEID procedure

involves scaling by a size transformation, which is performed on a finite system characterized by specific, long-range, Coulomb interactions. The relations between the SEID method and renormalization group theory was explored [LJ08/]. The SEID method was applied to modeling of astrophysical nucleosynthesis driven by CE of nanostructures [5,8] and for intracluster CE dynamics [9], with recent studies addressing two-pulse driving of nuclear fusion within a single Coulomb exploding nanodroplet [10].

Literatur (UP4):

- [1] T. Ditmire, J. W. G. Tisch, E. Springate, M. B. Mason, N. Hay, R. A. Smith, J. Marangos, M. H. R. Hutchinson, *Nature*, **386**, 54 (1997).
- [2] E. Springate, N. Hay, J. W. G. Tisch, M. B. Mason, T. Ditmire, M. H. R. Hutchinson, J. P. Marangos, *Phys. Rev. A*, **61**, 063201 (2000).
- [3] K. J. Mendham, N. Hay, M. B. Mason, J. W. G. Tisch, J. P. Marangos, *Phys. Rev. A*, **64**, 055201 (2001).
- [4] A. Fennel, K. H. Meiwes-Broer, K. Tiggesbäumker, P.-G. Reinhard, P. M. Dinh, E. Sanraud, *Rev. Mod. Phys.*, **82**, 1793 (2010).
- [5] I. Last, J. Jortner, *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 17340 (2006).
- [6] Research Highlights: Stars in the Lab., *Nature*, **444**, 126 (2008).
- [7] I. Last, J. Jortner, *Phys. Rev. A*, **75**, 042507 (2007).
- [8] I. Last, J. Jortner, *Phys. Plasmas*, **14**, 123109 (2007).
- [9] I. Last, J. Jortner, *Phys. Rev. A*, **77**, 033201 (2008).
- [10] I. Last, F. Peano, J. Jortner, L. O. Silva, *Phys. Plasmas*, **17**, 022702 (2010).

Eigene Veröffentlichungen seit 2007 (UP4)

- [HLJ07a] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Extreme Ionization of Xe Clusters Driven by Ultraintense Laser Fields*. *J. Chem. Phys.* 127, 074305-1 (2007).
- [HLJ07b] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Control of Cluster Multielectron Ionization in Ultraintense Laser Fields*. *Laser Physics* 17, 608 (2007).
- [HLJ07c] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Simulations of Extreme Ionization and Electron Dynamics in Ultraintense Laser-Cluster Interactions*. *Israel J. Chem.* 47, 89 (2007). Special issue in honor of R. N. Zare.
- [HLJ07d] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Extreme Multielectron Ionization of Elemental Clusters in Ultraintense Laser Fields*. *Israel J. Chem.* 47, 243 (2007). Special issue in honor of R. D. Levine.
- [HLJ08] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Nanoplasma Dynamics in Xe Clusters Driven by Ultraintense Laser Fields*. *Eur. Phys. J. D* 46, 195 (2008).

- [LJ08] I. Last and J. Jortner: *Scaled Molecular Dynamics Simulations for Ultraintense Laser-Cluster Interactions*. Polish Journal of Chemistry 80, 661 (2008). Special issue in honor of Z. R. Grabowski.
- [HLJ09] A. Heidenreich, I. Last, and J. Jortner: *Extreme Dynamics and Energetics of Coulomb Explosion of Xe Clusters*. PhysChemChemPhys 11, 111 (2009). Cover article for the special issue commemorating the centennial of the journal.
- [HJ10] A. Heidenreich and J. Jortner: *Effects of Nanoplasma Electrons on Coulomb Explosion of Xe Clusters*. J. Phys. Chem. (invited paper, submitted 2010).

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/1998 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	73.6	0	0	73.6
2008	147.2	0	0	147.2
2009	147.2	0	0	147.2
2010/1	78.4	0	0	78.4
Summe	446.4	0	0	446.4

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Bonačić-Koutecký, Vlasta, Prof. Dr. 2. Jortner, Joshua, Prof. Dr. 3. Mitrić, Roland, Dr. 4. Bürgel, Christian	Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie	Inst. f. Chemie, HUB Tel Aviv Univ. Faculty of Exact Science Inst. f. Chemie, HUB Inst. f. Chemie, HUB	07/2001 – 06/2010 07/2001 – 06/2010 07/2007 – 06/2010 07/2007 – 06/2010	
nichtwissen- schaftl. Personal	5. Böttcher, Bernd, Computer System Manager 6. Pfaff, Katharina, techn. Assistentin		Inst. f. Chemie, HUB Inst. f. Chemie, HUB	07/2007 – 06/2010 07/2007 – 06/2010	
Ergänzungsausstattung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	7. Mitrić, Roland, Dr. 8. Heidenreich, Andreas, Dr. 9. Bürgel, Christian 10. Bürgel, Christian, Dr. 11. Nößler, Melanie 12. Werner, Ute	Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie Theor. Chemie	Inst., f. Chemie, HUB Inst., f. Chemie, HUB	10/2008 – 12/2008 08/2007 – 10/2008 09/2007 – 12/2007 03/2009 – 03/2010 05/2008 – 12/2008 05/2009 – 06/2010	BAT O IIa BAT O IIa BAT O 2/3IIa BAT IIa BAT O 2/3IIa BAT O 2/3IIa