

Teilprojekt C1: **Theorie zur Kontrolle chemischer Reaktionen durch ultrakurze Laserpulse**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Jörn Manz**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie,
Takustr. 3, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel.: 0049 30 838 53338; FAX: 0049 30 838 54792
Email: manz@chemie.fu-berlin.de
Internet: <http://userpage.chemie.fu.berlin.de/~manzwww/index.html>

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Robert Benny Gerber**

Dienstanschrift: **Department of Physical Chemistry
The Fritz Haber Research centre for Molecular Dynamics
The Hebrew University Jerusalem, Jerusalem 91904, Israel**

Kommunikation: Tel.: 00972-6585 732; FAX: 00972-6513 742
Email: benny@fh.huji.ac.il

Fachgebiet: **Theoretische Chemie, Theorie der molekularen Reaktionsdynamik,
Theorie der Femtosekundenchemie**

Keywords: molecular quantum dynamics, theory of laser pulse control, separation of ligands from organometallic molecules, photodissociation and cage exits of matrix isolated molecules, laser pulse induced hydrogen dynamics.

Summary of results obtained during the first period, July 1998-2000

In our Theoretical Chemistry project, the molecular quantum dynamics of selected chemical reactions induced by laser pulses have been analyzed on the femtosecond timescale. In addition, various scenarios for the laser pulse control of these reactions have been designed. For this purpose, several techniques from quantum chemistry, quantum dynamics, and quantum control have been adapted, or developed, and combined. The reactions were investigated in cooperation with experimental groups of Sfb 450, in particular with TP A1 Wöste/Leisner/Vajda for the photodissociation of ligands from organometallic compounds, with TP A3 Schwentner/Dietrich for the competing photodissociation, recombination and cage exits of dihalogen molecules in rare gas matrices, and with TP B1 Elsässer for hydrogen dynamics in the electronic ground state. The details are described below in sections UP1, UP2, UP3, respectively. In addition, we have prepared cooperations with the experimental TP A2 Hertel/ Korn and TPA4 Radloff/Schulz on competing bond breaking in small molecules.

Übersicht über die Ergebnisse aus der ersten Foerderperiode, Juli 1998-2000

In unserem theoretisch-chemischen Teilprojekt wurde die molekulare Quantendynamik ausgewählter Reaktionen nach Laserpulsanregung auf der Femtosekundenzeitskala analysiert. Weiter wurden verschiedene Szenarios für die Laserpulskontrolle solcher Reaktionen entworfen. Dazu wurden die erforderlichen Methoden der Quantenchemie, der Quantendynamik und der Quantenkontrolle adaptiert oder weiterentwickelt und kombiniert. Die Reaktionen wurden in Kooperation mit experimentellen Gruppen des Sfb 450 untersucht, und zwar die Laserpuls-induzierte Abspaltung von Liganden aus Metall-organischen Verbindungen gemeinsam mit dem TP A1 Wöste/Leisner/Vajda, die konkurrierende Photodissoziation, Rekombination und der Käfigaustritt von Dihalogenmolekülen in Edelgasmatrizen gemeinsam mit TP A3 Schwentner/Dietrich, sowie die Dynamik von intramolekularen Wasserstoffbrücken im elektronischen Grundzustand gemeinsam mit TP B2 Elsaesser. Ergebnisse dazu werden in den nachfolgenden Kapiteln zu den Unterprojekten UP1, UP2 bzw. UP3 im Detail vorgestellt. Darüber hinaus wurden weitere Kooperationen über konkurrierende Bindungsbrüche in kleinen Molekülen gemeinsam mit den experimentellen TP A2 Hertel/Korn und TP A4 Schulz/Radloff vorbereitet.

UP1: Kontrollierte Liganden-Abspaltung von metallorganischen Verbindungen

1. Zusammenfassung

Die Arbeiten zum UP1 waren zunächst auf die Grundzustandsdissoziation von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ in die konkurrierenden Produkte $\text{HCo}(\text{CO})_3 + \text{CO}$ und $\text{H} + \text{Co}(\text{CO})_4$ fokussiert. Hierbei wurde für ein zweidimensionales (2D) Modell selektiver Bindungsbruch vermittelt einfacher Pulse erreicht /ZhK99,KMZ99/. Im Weiteren wurde die lasergetriebene CO-Abspaltung auf der Grundlage eines volldimensionalen Reaktionsflächen-Hamiltonians untersucht /OZK00/. Anhand quantendynamischer Modellrechnungen wurde die Effektivität verschiedener Methoden zur Erzeugung optimaler Laserpulse studiert /OZK00,ZhK00/. Dabei erwies sich der von Rabitz *et al.* [1] entwickelte Zugang der lokalen Kontrolle als in jeder Hinsicht flexibel.

Im Rahmen der Kooperation mit Teilprojekt A1 Wöste/Leisner/Vajda (TP A1) wurden dann die Geometrie und elektronische Struktur von $\eta^5\text{-CpMn}(\text{CO})_3$ im nahen UV-Bereich mit Hilfe der CASSCF/CASPT2 Methode berechnet, was eine Zuordnung des experimentellen Absorptionsspektrums gestattete /FGD01/. Des Weiteren wurden die Potentialflächen für die Dissoziation des CO Liganden und die entsprechenden Übergangsdipolmomente für die relevanten A' Zustände auf dem MRCI/CASSCF Niveau ermittelt /FDG01/. Diese *ab initio* Resultate bildeten die Grundlage für die quantendynamische Bestimmung der Fragmentationszeit nach Ultrakurzzeit-Anregung, wobei eine exzellente Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten des TP A1 erzielt wurde /DFG01/.

This project started by focussing on the competitive dissociation of $\text{HCo}(\text{CO})_4$ into the products $\text{HCo}(\text{CO})_3 + \text{CO}$ and $\text{H} + \text{Co}(\text{CO})_4$ in the electronic ground state. Using a simple pulse scheme together with a two-dimensional model potential, bond selectivity could be demonstrated /ZhK99,KMZ99/. The CO-loss has been further studied using a full-dimensional cartesian reaction surface Hamiltonian /OZK00/. Here emphasis was laid on the performance of different methods for the generation of optimal laser pulses /OZK00,ZhK00/. The local control approach developed by Rabitz *et al.* [1] turned out to be most flexible.

Supporting the work of TP A1 we have determined the electronic structure and geometry of $\eta^5\text{-CpMn}(\text{CO})_3$ in the near UV spectral region. Based on the CASSCF/CASPT2 method we were able to assign the absorption spectrum /FGD01/. Furthermore we have calculated the

MRCI/CASSCF potential energy curves for the CO- loss in the relevant electronic excited states of A' symmetry together with the respective transition dipole moments /FDG01/. These results served as a basis for quantum dynamics simulations which allowed to determine the fragmentation time in good agreement with experiment /DFG01/.

2. Kenntnisstand bei Antragstellung 1998 und Ausgangsfragestellung

Der Kenntnisstand zur kontrollierten Ligandenabspaltung durch Laserpulse war 1998 - in Anbetracht der inzwischen erzielten bahnbrechenden Fortschritte, vgl. [2] - rudimentär. Auf experimenteller Seite gab es nur wenige Analysen solcher Reaktionen mit konkurrierenden Bindungsbrüchen auf der Femtosekundenzeitskala [3], jedoch keine Steuerung der Abspaltung verschiedener Liganden. Auf theoretischer Seite gab es noch keine einzige Simulation zur Laserpulskontrolle solcher Reaktionen. Erste Resultate zur (NENEPO) Femtosekundenspektroskopie an FeCO waren in [4] erzielt worden. Unsere Arbeitsgruppe - in Kooperation mit C. Daniel (Strasbourg) - hatte bereits Wellenpaketsimulationen für konkurrierende Photodissoziationen durchgeführt, wenn auch unter Annahme einer instantanen Anregung sowie in stark eingeschränkter Dimensionalität [5,6,7,8]. Diese Arbeiten wiesen bereits auf die sehr hohen Ansprüche bei der quantenchemischen *ab initio* Berechnung der elektronisch angeregten Zustände sowie der ggf. auch Spin-Bahn gekoppelten Potentialflächen für solche Systeme hin. Als Modellsystem diente uns die konkurrierende Ligandenabspaltung von $\text{HCo}(\text{CO})_4$



also einer Schlüsselreaktion der Oxosynthese [9]. Dabei blieben allerdings wichtige Probleme offen, insbesondere der Mechanismus der experimentell dominanten CO-Abspaltung [8]. Die Simulation dieser Reaktion sowie Vorhersagen zur Laserkontrolle, insbesondere zur bevorzugten Abspaltung des CO Liganden, wurden folglich als vorrangige Ziele dieses UP 1 definiert.

3. Angewandte Methoden

Zur Untersuchung der lasergetriebenen Ligandenabspaltung (1) wurden Wellenpaketpropagationsmethoden (FFT Methode auf Ortsraumgitter [10]) unter Benutzung

von absorbierenden Randbedingungen [11] eingesetzt. Die 2D *ab initio* Potentialfläche für die Reaktion (1) im elektronischen Grundzustand wurde aus Ref. [5] entnommen [ZhK99,KMZ99]. Darüber hinaus wurde für die CO-Abspaltung ein volldimensionaler kartesischer *ab initio* Reaktionsflächen-Hamiltonian [OZK00,ZhK00] (siehe Gl. (5)) bestimmt. Hinsichtlich der Laserfelder wurden sowohl einfache Pulse der Form [ZhK99,KMZ99,OZK00]

$$E(t) = E_0 \sin^2(t\pi/T) \cos(\omega t) \quad (2)$$

als auch komplexere, aus einem für die Problemstellung adaptierten lokalen Optimierungsalgorithmus [1] resultierende, Pulse [ZhK00] benutzt.

Zur Analyse der laserpulsgetriebenen Ligandenabspaltung aus $\eta^5\text{-CpMn(CO)}_3$ in Kooperation mit TP A1 musste zunächst die *ab initio* Berechnung elektronisch angeregter Zustände durchgeführt werden. Für solche metallorganischen Verbindungen wurden derartige *ab initio* Rechnungen erst in den letzten Jahren durch eine Reihe von Entwicklungen auf dem Gebiet der Quantenchemie möglich. In unserer Arbeit wurde die CASSCF Methode [12] zur Berechnung von Referenz-Wellenfunktionen unter Berücksichtigung von statischen Korrelationen herangezogen. Darauf aufbauend können dynamische Korrelationen z.B. durch die Multireferenz CI (MRCI) oder die störungstheoretische CASPT2 [13,14] Methode einbezogen werden. Die CASPT2 Methode wurde von uns zur Berechnung vertikaler elektronischer Anregungsenergien eingesetzt. Zur Bestimmung von adiabatischen Zuständen für Systeme mit vermiedenen Potentialkreuzungen wurde die MRCI Methode benutzt.

4. Ergebnisse und ihre Bedeutung

(i) Lasergetriebene Ligandenabspaltung im elektronischen Grundzustand: Die im Projektantrag vorgeschlagene Reaktion (1) war der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen. Es zeigte sich jedoch, dass Reaktion (1) aufgrund der schnellen ($<10\text{fs}$) H-Abspaltung im angeregten Zustand nicht zu kontrollieren ist. Für den elektronischen Grundzustand konnten wir dagegen eine bindungsselektive Dissoziation voraussagen. Im Rahmen eines 2D Modells, das die Co-H und die Co-CO Bindung berücksichtigt, konnte in [ZhK99] gezeigt werden, dass dafür nur ein einfacher Puls der Form (2) benötigt wird. Der Mechanismus hierbei ist analog zur klassischen resonanten Anregung eines Morse-Oszillators, wobei die Dynamik jedoch ausgeprägt quantenmechanisch ist. Dieses Kontrollscenario hat zudem den Vorteil, dass

lediglich die Kenntnis der $0 \rightarrow 1$ Schwingungsübergangsenergie entlang der jeweiligen Reaktionskoordinate vorausgesetzt werden muss. Ein Vergleich zur lasergetriebenen Dissoziation vermittelt Pulssequenzen ist in /KMZ99/ zu finden.

Die besonders herausfordernde CO-Abspaltung wurden im Weiteren genauer untersucht, und zwar auf der Grundlage eines volldimensionalen Reaktionsflächen-Hamiltonians /OZK00/ (Details in Gl. (5)). Anhand repräsentativer 2D Modellrechnungen zur lasergetriebenen Dissoziationsdynamik wurde dabei insbesondere die Effektivität verschiedener Methoden zur Erzeugung optimaler Laserpulse studiert /OZK00,ZhK00/. Hierbei wurde neben der Reaktionskoordinate eine ausgewählte Gerüstmode einbezogen, wobei die Übergangsfrequenzen entlang der beiden Koordinaten in der Nähe des Potentialminimums entweder sehr verschieden (Co-H Streckschwingung) oder ungefähr gleich ("umbrella" Mode) waren. Hier erwies sich die von Rabitz et al. [1] entwickelte Methode zur lokalen Kontrolle konkurrierender Reaktionswege hinsichtlich Intuitivität und numerischem Aufwand als überlegen, verglichen z.B. mit der optimalen Kontrolle /ZhK00/.

Die durchgeführten Rechnungen sind von allgemeinerer Bedeutung, da (a) gezeigt wurde, dass der kartesische Reaktionsflächen-Hamiltonian eine nützliche Methode darstellt, um für die Laserkontrolle relevante Freiheitsgrade mit relativ geringem Aufwand zu identifizieren und (b) die Flexibilität verschiedener Methoden zur Bestimmung von Pulsen zur Laserkontrolle für ein kompliziertes System mit konkurrierenden Freiheitsgraden wegweisend untersucht wurde.

(ii) Lasergetriebene Ligandenabspaltungen in elektronisch angeregten Zuständen: In Kooperation mit dem TP A1 haben wir uns das Ziel gesetzt, konkurrierende lasergetriebene Ligandenabspaltungen aus metallorganischen Verbindungen in elektronisch angeregten Zuständen zu analysieren und letztendlich zu kontrollieren. Diese Projekt wurde zusätzlich durch die bahnbrechenden Experimente von G. Gerber *et al.* [2] stimuliert.

Für das erste Modellsystem des TP A1,



haben wir dafür zunächst mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen auf CASPT2/CASSCF Niveau das elektronische Anregungsspektrum bestimmt /FGD01/. Die $3d_{\text{Mn}} \rightarrow 3d_{\text{Mn}}$ (Metall) und $3d_{\text{Mn}} \rightarrow \pi^*_{\text{CO}}$ (Metall - Ligand Ladungstransfer) Übergänge weisen darauf hin, dass im nahen

UV-Bereich nur die CO-Gruppe abgespalten werden kann, d.h. es gibt nur die direkte Ligandenabspaltung (3), aber keine konkurrierende direkte, sondern allenfalls eine sequentielle Abspaltung des Cp Rings. Dies ist in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Beobachtungen im TP A1. Im weiteren haben wir die energetisch relevanten adiabatischen und diabatischen A' Potentialenergie- und Übergangsdipolmomentkurven für die CO-Abspaltung mit Hilfe der MRCI/CASSCF Methode bestimmt. Unter der Annahme einer Ultrakurzzeit-Anregung in die experimentell relevanten Zustände (B and C in Abb. 2) sind dann Fragmentationszeiten aus entsprechenden Wellenpaketpropagationen

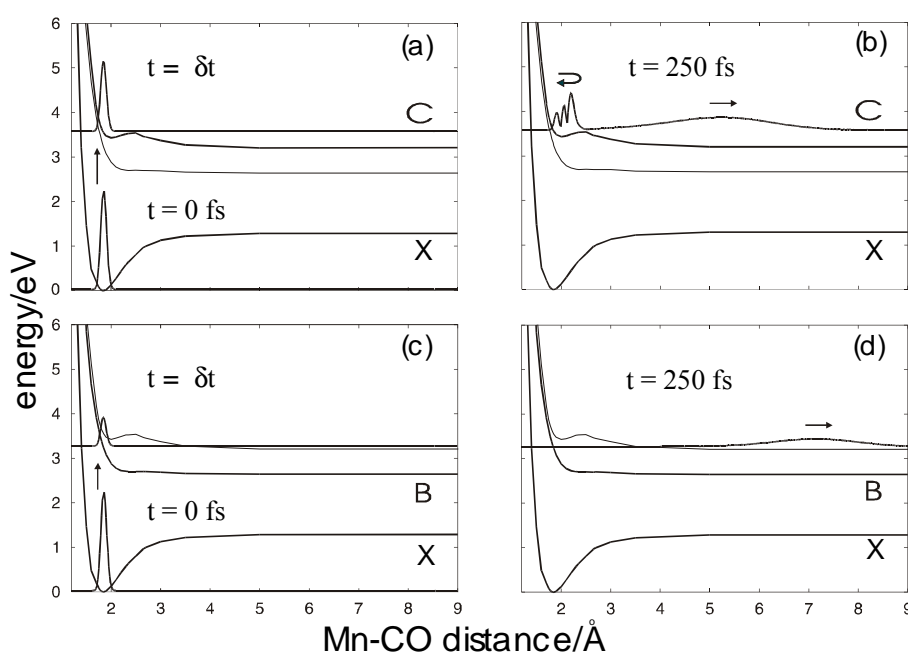
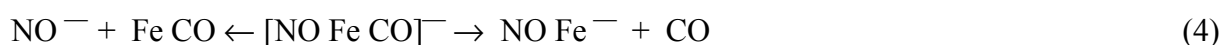


Abbildung 1: Adiabatische ab initio Potentialenergiekurven - X, B, C - für die CO-Abspaltung in Reaktion (3). Gezeigt ist die Wellenpaketdynamik in den elektronischen Zuständen X und C (a, b) bzw. X und B (c, d) (aus /DFG01/).

abgeschätzt worden. Ausschnitte aus der Wellenpaketbewegung sind in Abb. 1 dargestellt. Im repulsiven B Zustand kommt es zu einer direkten Dissoziation, während der C Zustand prädissoziativ ist, was zu einer Aufspaltung des Wellenpaketes führt. Anhand der totalen Dissoziationsausbeute wurde von uns eine dissoziative Lebensdauer von 63 fs abgeschätzt. Dies ist in exzellenter Übereinstimmung mit den experimentell beobachteten 66 fs /DFG01/.

Diese Ergebnisse haben eine doppelte Bedeutung für die zukünftige Kooperation mit dem TP A1 sowie auch mit dem Teilprojekt C3 May/Zimmermann (TP C3). Zum einen liegt nun ein gut ausgetestetes *ab initio* Modell für vergleichende theoretische und experimentelle Untersuchungen der optimalen Kontrolle von zwei konkurrierenden Folgeprozessen vor, nämlich dem temporären Einfang (mit nachfolgender Ionisierung) des Muttermoleküls im elektronisch angeregten (prädissoziativen) Zustand versus direkter Ligandenabspaltung. Zum anderen stimulierten unsere Ergebnisse die Suche nach einem alternativen System, das die Analyse und Kontrolle der direkten konkurrierenden Ligandenabspaltung sowohl experimentell als auch mit Hilfe theoretischer Methoden erlaubt. Dazu wurde gemeinsam mit Prof. K. Seppelt (Anorganische Chemie, FU Berlin) das System



bzw. die neutrale Variante ausgewählt.

Die in diesem UPI erzielten Ergebnisse dienen auch als Grundlage für zukünftige Kooperationen mit den Teilprojekten A2 Hertel/Korn und A4 Radloff/Schulz zur Analyse und Kontrolle weiterer laserpulsstimulierter photochemischer konkurrierender Dissoziationsreaktionen.

5. Vergleich mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen und offene Fragen

Mit der experimentellen Demonstration „feedback-gesteuerter“ Ligandenabspaltung in [2] erscheint die Frage nach dem Verständnis elektronisch angeregter Zustände metallorganischer Komplexe in neuem Licht. Insbesondere die Aufklärung der Details der Fragmentation nach Mehrphotonenabsorption sind eine Herausforderung an Theorie und Experiment. Ein Prototypmolekül, das in diesem Zusammenhang untersucht wurde, ist $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Photoionisationsmessungen haben hier Anlass zu teilweise widersprüchlichen Interpretationen gegeben [15,16,17]. Quantenchemische Rechnungen zu den vertikalen (Franck-Condon) Anregungsenergien wurden in [18,19] durchgeführt. Potentialflächen unter Berücksichtigung nichtadiabatischer Kopplungen sind jedoch nicht verfügbar. Auf der anderen Seite wurde demonstriert, dass ein pragmatisches statistisches Modell zum Verständnis der Fragmentationsdynamik beitragen kann [20].

UP2: Control of Cage Exit of Matrix-Isolated Molecules

1. Summary

During the period reported here, the following results were obtained for pivotal systems:

(i) An extensive study was made on the Photochemistry of F_2 in large argon clusters, following excitation by a single UV photon. Empirically, all-atom potential surfaces were developed and Molecular Dynamics simulations were carried out by the semiclassical surface-hopping method. Two interesting findings were: (a) Efficient recombination (around 40%) proceeds mainly through a weakly bound triplet state at low photon energies. (b) There are fast singlet-to-triplet transitions in this process causing spin equilibration within 60 fs. The simulations were used in the qualitative interpretation of experiments in TP A3 Schwentner/Dietrich on FCl in argon /NBG00/.

(ii) A 2D model for the quantum description of F_2 photodissociation in argon yields a possible strategy for the control of cage exits, based on reflection of F atoms in the potential surface relief /GKMO0/. Comparison of semiclassical simulations of the realistic system with the "reduced dimensionality" model support the validity of the latter for the first 200 fs following a short pulse excitation. This shows how quantum modeling of ultrafast processes can be applied to realistic systems of the project /CGK00/.

(iii) Semiclassical simulations with DIM potentials were carried out on photolysis of HCl in argon clusters. Agreement with experiments supports the DIM potentials for photodissociation/ recombination in rare-gas systems /NKG99,BNB00/.

(iv) Calculations of electronic structure, potential energy surfaces and vibrational spectroscopy were carried out for several newly discovered species formed following photolysis of HX in rare-gas solids. These calculations serve as preparation for the formation of FXeCl by laser pulse photolysis of FCl in xenon /LCG00/.

(v) Improved separable approximations for short timescale quantum dynamics of many-atom systems were developed, allowing extended simulations in the present project /JuG99/.

2. State-of-the-art at the Beginning of the Project, and Original Goal

Section UP2 of the original proposal had as its goal the simulation and control of several fundamental processes, such as photodissociation, recombination, and cage exits of dihalogen molecules embedded in rare-gas solids. Since the advent of matrix isolation spectroscopy

[21,22], pioneering experiments were carried out by several groups, for authoritative reviews see [23,24]. Time-domain ultrafast experiments using femtosecond pulses in the study of cage effects, pioneered by Apkarian [25,26], Wilson and Schwentner [27] and others were another important step forward. These experiments, e.g. on the caging of I_2 in rare-gas solids naturally led to the question whether laser control of cage effects in such systems may be possible. In the original SFB 450 proposal, F_2 was recognized as suitable reagent for this purpose, in cooperation with TP A3, and the development of adequate techniques incorporating quantum effects of the nuclear motions was recognized as a major challenge.

Theoretical simulations, mostly using classical trajectories, were employed for a long time in the study of cage effects on molecular photodissociation in rare-gas clusters and solids, and in related systems. The Jerusalem group was involved in this field from its earliest stages [28,29,30,31]. Studies by Gabriel and Gersonde [32] and by our and several other groups [33,34] have shown that in general, the photodissociation/recombination processes involve a multitude of potential energy surfaces, and inclusion of nonadiabatic transition can be essential for proper description. Different variants of the DIM (Diatomic in Molecules) approach [35], have emerged as the method of choice for modeling the numerous potential energy surfaces and the nonadiabatic couplings between them [24,32,33,34,36,37]. In treating the dynamics on the multiple potential energy surfaces in the large systems involved, semiclassical methods, and in particular "surface hopping" algorithms were adopted [33,34,36,37].

It is essential to stress that far from being a unique, systematic algorithm applicable in each case, DIM is in fact a semiempirical strategy of many variants. Its application may require determination of unknown parameters. Determination of reliable DIM potential surfaces can be, and often is, a formidable task. Prior to the present project, this was the situation for F_2 in argon.

3. Methods Used

(i) DIM Potentials and beyond: In the framework of the project, DIM potential surfaces and nonadiabatic coupling elements were computed for F_2 in Ar. There are 36 electronic states, 9 of which are singlets whereas the others are triplets, which are relevant to the photodissociation and recombination processes in this system. The DIM model we developed for this case is of two explicit, effective electron, placed in p-type orbitals on each of the two

F atoms. The interaction between the F atoms is treated in a Valence Bond framework. Empirical interaction potentials were employed between each F atom and the Ar atoms. These potentials are anisotropic, depending on the orientations of the p-orbital hosting the effective electron on the F atom. Spin-orbit coupling was included. The DIM potentials were in part calibrated against *ab initio* calculations. Tests are very encouraging as to the quality of the potentials /NBG00/.

We propose to investigate in the future the formation of the new molecule FXeCl in the matrix, and the possible control of this process by ultrafast pulses. The usual DIM potentials cannot describe this species, and we propose to develop an extension of DIM that allows for this. The new method that is being developed will include fitting of the potentials to *ab initio* calculations for FXeCl. This method will use experience gained in recent calculations by the Jerusalem group on novel rare-gas containing compounds HXeCl, HXeOH, etc., as described in /LCG00/.

(ii) "Surface-hopping" semiclassical simulations of electronic transitions: In simulations of the photodissociation/recombination dynamics of F₂ in argon clusters, the very familiar semiclassical "surface-hopping" method due to Tully [38] and others, was used. The algorithm developed, following [37] and [33], computes the DIM potential energy surfaces and the non-adiabatic couplings "on the fly", along the trajectories of the nuclear dynamics. This has important advantages for computational efficiency, especially for F₂ in argon, where the DIM calculations are fairly time-consuming. The integrated "surface-hopping"-DIM algorithm is described in /NBG00/. An extension describes radiative transitions between different potential energy surfaces, allowing thus a semiclassical simulation method for systems in a UV pulsed radiation field /CGK00/. Comparison with quantum calculations for model systems support this radiative "surface hopping" method quite well, providing also a basis for cooperations with Teilprojekt C5 Schütte/Schmidt in the next period /CGK00/. Its main weakness for our purpose is that it does not include interference effects for nuclear reactions, which may be important, e.g. for coherent control mechanisms.

(iii) "Reduced Dimensionality" approach for a quantum dynamics description of processes in large systems: The preceding "surface-hopping-DIM" algorithm may serve to identify a few modes that are the most important in the process, at least over a limited time-scale. From the potential functions of the full system, a potential surface for the reduced-dimensionality subsystem can be projected. For the "reduced dimensionality" model, quantum calculations

are then feasible, e.g. by grid methods, as in UP 1. This approach was used in this project for F_2 in solid Ar, where the F-F distance and a vibrational breathing mode of two opposite "windows" of three argon atoms each (see 123 and 1'2'3' in Figure 2) were identified as the important modes for early time-scale dynamics, /GKM00,CGK00/.

(iv) Improved separable approximations for quantum dynamics of many-atom systems: Approximations that involve separability of the different modes, such as the Time Dependent Self-Consistent Field (TDSCF) approximation, or the Classical Separable Potential (CSP) method, /JuG00/, are among the very few that are feasible for many-atom systems. In work partly done in this project, Jungwirth and Gerber /JuG99/ found that such approximations can be significantly improved by a judicious choice of the coordinates that are being mutually separated. Criteria for the choice of good coordinates were provided.

(v) VSCF calculations of vibrational spectroscopy of molecules in matrices: The Vibrational Self-Consistent Field (VSCF) method make possible calculations of anharmonic vibrational states also from *ab initio* potential surface points [39]. This capability shall be important for the vibrational spectroscopy of new, rare-gas containing molecules. Indeed, with the help of our VSCF method, Rasanen and coworkers in Helsinki could already identify novel species such as HArF [40]. We already carried out calculations in this project for the spectroscopy of species such as HXeCl, HXeOH /LCG00/, and propose to use the method to help in the spectroscopic identification of novel species, e.g. FXeCl that may be formed in the experiments designed by TP A3.

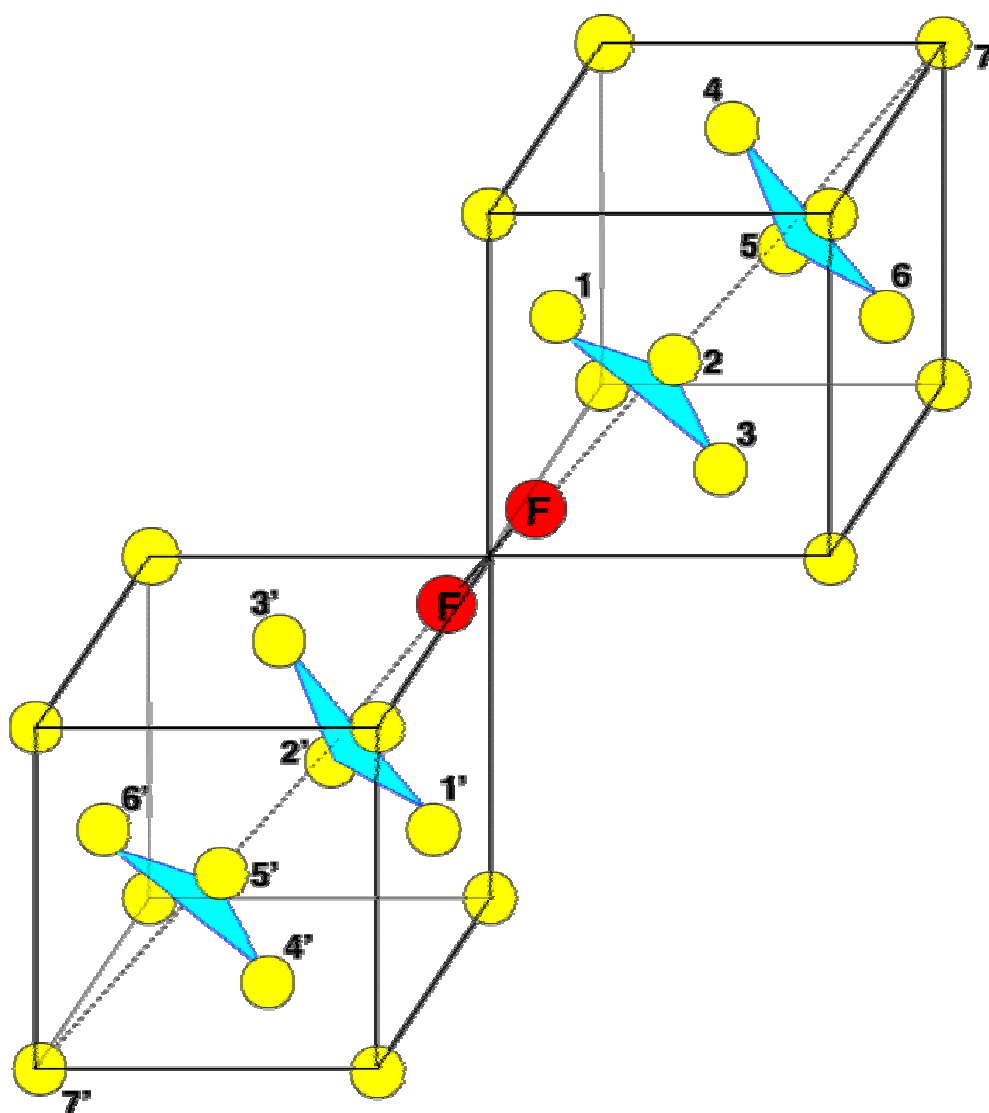


Figure 2: Construction of the “reduced dimensionality” model for F_2 in Ar (see text) /CGK00/.

4. Results and Their Meaning

(i) The results of UP2 include the development of the new methods, and extensions as described above. They have general importance, and serve as a basis for applications to new systems, e.g. FCl in Ar or FXeCl. In addition, we could discover several new phenomena for the originally chosen system F_2 in Ar, and these should provide stimulating guidance to similar effects in other systems, in particular FCl in rare gas matrices.

(ii) Photodissociation, recombination, and electronic relaxation of F_2 in Ar_{54} : Two very important findings on the dynamics of this pivotal system are as follows: (a) In addition to the initial, strongly bound state of F_2 , there is only one more state (out of 36) with an attractive well in this system - the

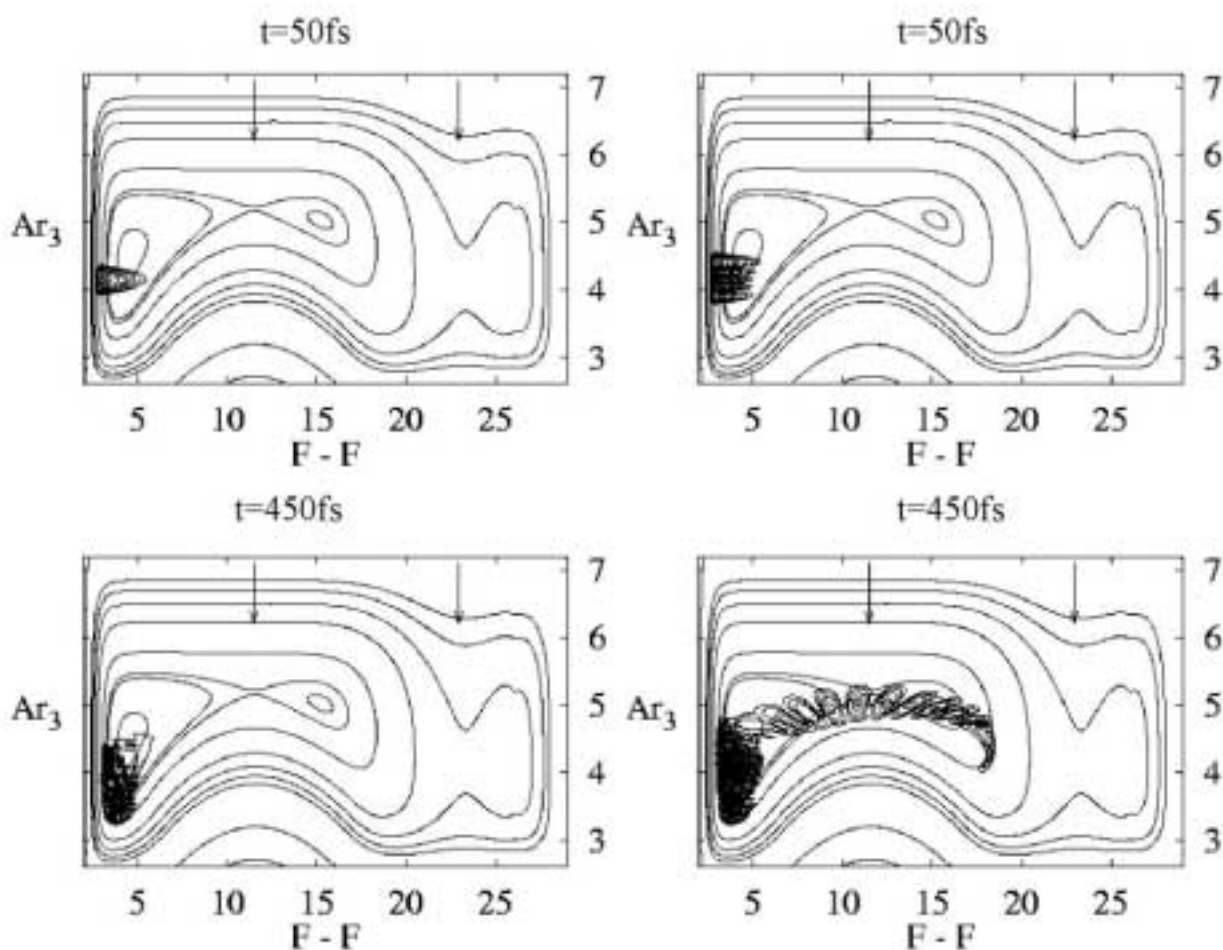


Figure 3: Reduced dimensionality simulations for laser pulse induced wave packet dynamics of F_2 in Ar yielding recombination (left) or cage exit (right) depending on the preexcitation in the electronic ground state /CGK00/.

very weakly bound $^3\Pi_u$ state. The calculations show that this weakly bound state plays a dominant role in the recombination process. More than 75% of the recombination events at low excitation energies take place on this state, with subsequent fluorescence into the ground $^1\Sigma$ state. We conjecture that such a recombination mechanism can be important also in many other photochemical systems that have an excited "shallow trap" state.

(b) The efficiency of spin-forbidden non-adiabatic transitions in this system is of the same order as the corresponding spin-allowed transitions. One interesting specific result along this line is that the ratio of total triplet state populations to singlet state populations equilibrates to the statistical ratio within 60 fs of the initial excitation (to a singlet state). The rapid conversion between singlet and triplet state populations in this system is partly due to the bond-breaking, bond-remaking nature of the processes, which leads to very strong coupling between states. This raises an interesting topic for the future - the possible manipulation and control of triplet-to-singlet population ratios.

Perhaps the most important result of this study is that the findings of the simulations for F_2 in Ar were applied in qualitative, preliminary interpretations of experiments on FCl in Ar in TP A3. Tentatively, it appears that the experiments on FCl /Ar confirm that recombination via a "shallow trap" state does indeed occur, see /NBG00/. The above results suggest FCl in rare gas matrices as promising candidate for extended investigations in the next period.

(iii) A "reflection principle" for the control of cage exits in photolysis of F_2 / Ar: Using a "reduced dimensionality" model for photolysis of F_2 in Ar, the joint Jerusalem and Berlin groups, in cooperation with M. V. Korolkov (Minsk) were able to propose a new control mechanism for cage exit by the F atoms in this system. The control strategy is based on the reflection behavior of the F atoms, following photolysis, in the potential relief of the system. Depending on the preparation of the initial wavepacket, the F atoms may be directed towards or away from the cage exits. This behavior was demonstrated in quantum calculations for a two-dimensional model system, see Figure 3 /GKM00/. Comparisons with the "surface hopping-DIM" approach indicate that the "reduced dimensionality" model is reasonably valid for the first 200 fs. The semiclassical simulations seem semiquantitatively valid, but quantum effects are quantitatively important. The results in /CGK00/ also serve as preparation towards cooperations with TP A3 and TP C5 in the next period.

(iv) Photolysis of HCl in Ar clusters: Cage exit in two-photon processes: The photolysis of HCl embedded inside or adsorbed on argon clusters was studied by the Jerusalem group in several papers [33], /NKG99,BNB00/. The results contribute to the present project by supporting the DIM potential surface methodology. An interesting physical result explains the experimental observation of H product atoms from Ar_N (HBr) clusters, with kinetic energy *larger* than the photolysis excess energy. Our simulations show this can be attributed to the photon processes. HX is first photolyzed, then recombines in the cluster, and before it is

vibrationally relaxed it absorbs a second photon, and is photodissociated with production of very energetic H atoms. Such a process can be carried out using coherent pulses, and may lead to new strategies for controlling the cage exit yield. This will be explored in the next stages of the project for molecules such as F_2 , FCl.

5. Relevant Developments Outside SFB 450

Of the extensive work in recent years on Photochemistry in rare gas solids and clusters, part of which certainly bears a relation to the topics of this project UP2 of SFB450, we draw attention to one particular development. This is the work by Rasanen and coworkers of Helsinki, who in studies on photolysis of hydrides such as HF, HCl, H_2O in Xe and Kr, reported the formation of chemically bound, rare-gas containing molecules such as HXeCl, HXeOH, etc. In fact, in a recent publication that received wide attention, this group reported the preparation in the matrix of HArF, the first chemically bound argon compound [40]. Rare-gas containing molecules were known from the 60's, following the pioneering work of Bartlett. However, the work of Rasanen greatly expands the range and types of known rare-gas compounds. We find it exciting, in the light of this development, to introduce a new chemical aspect into SFB450, and to pursue the dynamics and the possible coherent control of reactions in the matrix leading to formation of rare-gas containing molecules, e.g. FXeCl.

The development in the last three years has also been characterized by a revival of semiclassical propagation methods. This was mainly triggered by the forward-backward trick for calculating correlation functions which alleviates the phase problem in Monte-Carlo integration [41]. Combined with mixed-order classical-semiclassical propagation schemes [42], this may open the road towards simulation of quantum effects in condensed phase situations. On the other hand, methods for treating nonadiabatic transitions within the semiclassical approach have been investigated such as the classical electron-analog model [43] and the discrete-continuous mapping Hamiltonian [44].

UP3: Kontrollierter Protonentransfer in kondensierter Phase

1. Zusammenfassung

Die im UP3 geleisteten Arbeiten umfassen: (i) die Untersuchung verschiedener Reaktionswege für die lasergetriebene Protonendynamik in ein- und zweidimensionalen Modellen von Malonaldehydderivaten im kohärenten /DKM98/ und dissipativen /NSK99,DoK00,KZS00/ Grenzfall, (ii) die *ab initio* Implementierung der Methode des kartesischen Reaktionsflächen-Hamiltonians [45]/NOD99/, die eine näherungsweise Bestimmung von volldimensionalen Potentialenergieflächen für den Protonentransfer ermöglicht, (iii) Simulationen zur Dynamik und Spektroskopie einer mittelstarken Wasserstoffbrücke (Kooperation mit TP B2 Elsässer), unter Benutzung der (Multikonfigurations- /NWM01/) zeitabhängigen Hartree Methode /PNK01/ und (iv) *ab initio* Molekulardynamik und vierdimensionale quantenmechanische Simulationen zum IR Spektrum des protonierten Wasserdimers als ein Standardsystem für starke Wasserstoffbrücken /VKS01/.

In UP 3 we investigated the following topics: (i) reaction paths for laser-driven proton dynamics in one and two-dimensional models of malonaldehyde derivatives in the coherent /DKM98/ and dissipative /NSK99,DoK00,KZS00/ limit, (ii) *ab initio* implementation of the cartesian reaction surface method [45] /NOD99/, which allows for an approximate but full-dimensional description of proton transfer potential energy surfaces, (iii) simulation of the dynamics and spectroscopy of a medium-strong hydrogen bond (cooperation with TP B2) using the (multiconfiguration /NWM01/) time-dependent Hartree method /PNK01/, and (iv) *ab initio* molecular dynamics and four-dimensional quantum mechanical calculation of the IR-spectrum of the protonated water dimer, a standard system for strong hydrogen bonds /VKS01/.

2. Kenntnisstand bei Antragstellung 1998 und Ausgangsfragestellung

Bei Antragstellung 1998 gab es weder (i) quantendynamische Simulationen des Protonen- oder Wasserstofftransfers größerer Moleküls im elektronischen Grundzustand in voller Dimensionalität noch experimentelle Hinweise auf (ii) eine mögliche Laserkontrolle einer solchen Reaktion. Die theoretische Unterstützung der Realisierung des Fernziels (ii) mit Hilfe

solcher Simulationen (i) ist die Quintessenz der Ausgangsfragestellung zum UP3. Zum Kenntnisstand bei Antragstellung zählen folglich grundlegende Arbeiten, z.T. auch aus der eigenen Arbeitsgruppe, sowohl (i) zur Methodik quantendynamischer Simulationen als auch (ii) zu möglichen Szenarien der Laserpulskontrolle.

Auf methodischer Seite gab es die von Miller *et al.* entwickelte Theorie zur Beschreibung von Reaktionen mit Hilfe eines kartesischen Reaktionsflächen- Hamiltonoperators (Cartesian Reaction Surface (CRS) Hamiltonian) [45], allerdings ohne quantenchemische und quantendynamische *ab initio* Anwendungen auf Protonentransfersysteme, abgesehen von Berechnungen zur Tunnelaufspaltung in einem dreiatomigen Modell des Malonaldehyds [45]. Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger Gleichung für mehrere gekoppelte Freiheitsgrade ist die Multikonfigurations- zeitabhängige Hartree Methode entwickelt worden [46]. Für die Simulation von Reaktionen in kondensierter Phase standen grundsätzlich Methoden der reduzierten Dichtematrix durch Propagation der Liouville-von Neumann Gleichung [47,48] oder von Monte-Carlo-Wellenfunktionen zur Verfügung [49], komplementär dazu auch Pfadintegralmethoden [50,51]. Wir hatten die Dichtematrix-Theorie bereits einerseits im Redfield Formalismus auf ein eindimensionales Modell für den Protonentransfer im Porphinanion eingesetzt [52], andererseits mit Hilfe des Lindblad Halbgruppenzugangs auf ein zweidimensionales Modell des H-Transfers im Benzoessäuredimer angewandt [53].

Bei der Laserkontrolle einer Protonentransferreaktion handelt es sich um die Steuerung einer Isomerisierung. Für solche Reaktionen hatten wir erstmals ein Laserpulsszenario entworfen, und zwar mit Hilfe einer Sequenz von selektiven IR-Laserpulsen, welche die Reaktanden zunächst in einen Übergangszustand anregen und anschließend von dort aus durch stimulierte Emission in den Produktzustand überführen sollten [54]. Ein solches Szenario wurde in [55] auch auf ein 2D Modell einer Wasserstofftransferreaktion angewandt. Weitere Möglichkeiten zur Kontrolle von Isomerisierungsreaktionen wurden u.a. in [56,57,58,59] vorgestellt, vgl. die Übersichten in [50,60,61]. Dabei wurden allerdings grundlegende Probleme, die sich aus der mehrdimensionalen Reaktionsdynamik von Wasserstofftransferreaktionen ergeben, außer Acht gelassen, etwa die Frage, ob in einem realen System an Stelle der unmittelbaren Anregung der Protonenbewegung nicht zunächst eine oder mehrerer Gerüstschwingungen derart kontrolliert werden sollten, dass das Proton in eine günstige Ausgangsposition mitbewegt wird, aus der heraus es dann in die Produktkonfiguration hinüberspringen könnte.

An dieser Stelle sei auch auf einen besonderen Aspekt unseres Teilprojektes hingewiesen, nämlich die Visualisierung lasergetriebener Reaktionen in voller Dimensionalität. Hierzu gab es grundsätzlich nur die Möglichkeiten entweder der klassischen Molekulardynamik, oder der Wellenpaketdynamik in reduzierter (d.h. 1-3) Dimensionalität, aber noch keine Darstellung der Quantendynamik in voller Dimensionalität, verknüpft mit der Möglichkeit des Erkennens neuer Effekte.

3. Angewandte Methoden

Zur theoretischen Beschreibung des intramolekularen Protontransfers wurde von uns der CRS Hamiltonian Zugang [45] gewählt, der eine näherungsweise Bestimmung der *ab initio* Potentialenergiefläche in voller Dimensionalität erlaubt [NOD99]. Verglichen mit in internen Koordinaten definierten Reaktionsflächen [62], ist der Operator der kinetischen Energie diagonal, d.h.

$$H_{CRS} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\mathbf{x}) + \sum_k \left[\frac{P_k^2}{2} + \frac{\omega_k^2(\mathbf{x})}{2} Q_k^2 - f_k(\mathbf{x}) Q_k + \sum_{l>k} K_{kl}(\mathbf{x}) Q_k Q_l \right] \quad (5)$$

Hier kennzeichnet \mathbf{x} den Vektor der Reaktionskoordinaten, die z.B. die Position des Protons im Molekülgerüst charakterisieren. Letzteres wird in harmonischer Näherung beschrieben, \mathbf{Q} sind die entsprechenden Normalmoden des Gerüsts. Im allgemeinen Fall gibt es in zweiter Ordnung bezüglich der Gerüstkoordinaten sowohl eine lineare Kopplung $\mathbf{f}(\mathbf{x})$, als auch eine bilineare Modenkopplung über die Außerdiagonalelemente der Hessematrix $\mathbf{K}(\mathbf{x})$.

Der CRS-Hamiltonian wurde in [PNK01,NWM01] zur Simulation der gekoppelten Proton-Gerüst-Dynamik in Phthalsäuremonomethylester benutzt. Dabei kam der zeitabhängige Hartree Zugang ohne [PNK01] bzw. mit [NWM01] Berücksichtigung von Multikonfigurationseffekten (numerische Implementierung MCTDH von H.-D. Meyer *et al.* [63]) zum Einsatz.

Die Bedeutung des CRS-Hamiltonians liegt nicht zuletzt darin, dass er die Grundlage für den in der Theorie der kondensierten Phase benutzten System-Bad Hamiltonian bildet [MaK00]. Letzteren erhält man, indem man die Modenkopplung sowie Koordinatenabhängigkeit der Normalmodenfrequenzen vernachlässigt. Die Normalmoden umfassen dann sowohl intra- als auch intermolekulare Freiheitsgrade (z.B. Lösungsmittel). Die im Prinzip makroskopische Anzahl von nicht spezifisch mit der Reaktionskoordinate wechselwirkenden Normalmoden

ermöglicht es, deren Einfluss durch einfache, d.h. kontinuierliche, Spektraldichten zu beschreiben. Dieser Zugang wurde zur Simulation des Protontransfers in Thioacetylaceton gewählt, wobei die dissipative Dynamik durch die Redfield- /NSK98,DoK00/ und eine verallgemeinerten Fokker-Planck-Theorie /KZS00/ beschrieben wurde. Für den Fall verschwindender System-Bad Kopplung wurden in /DSK98/ quantendynamische Rechnungen zum lasergetriebenen Protontransfer unter Benutzung der Theorie der optimalen Kontrolle durchgeführt.

Der CRS Hamiltonian eignet sich nicht zur Beschreibung der in flexiblen Moleküle besonders ausgeprägten Anharmonizitäten. Um diese Molekülklasse prinzipiell zu erschließen, haben wir in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. J. Sauer (Humboldt-Universität Berlin) Untersuchungen an einem Standardsystem für starke Wasserstoffbrückenbindungen mit Hilfe von klassischen Molekuldynamik-Simulationen auf *ab initio* Potentialflächen durchgeführt und die Resultate mit vierdimensionalen quantenmechanischen Rechnungen (adiabatische Näherung) verglichen /VKS01/.

4. Ergebnisse und ihre Bedeutung

(i) Der dissipative lasergetriebene Protontransfer und dessen Spektroskopie wurde am Beispiel eines 2D Modells für das Thioacetylaceton [64] untersucht /DoK00,KZS00/ (Reaktionskoordinate plus niederfrequente Gerüstmode). Die Ankopplung an weitere intramolekulare und Badfreiheitsgrade (Lösungsmittel) wurde mit Hilfe einer geeigneten Spektraldichte modelliert [64]. In /DoK00/ lag der Schwerpunkt auf der Bestimmung einfacher parametrisierter Laserpulse zur Kontrolle des Übergangs zwischen Zuständen, die auf der Reaktanden- oder Produktkonfigurationsseite der *Barriere* lokalisiert sind. Die "optimal control"-Rechnungen in [64] hatten diesbezüglich bereits den Hinweis gegeben, dass auch nichtresonante Laserpulse eine komplette Inversion der entsprechenden Populationen ergeben. Ein Extremfall, der in /DKM98/ zunächst für ein 1D Modellsystem studiert wurde, ist der eines quasi-Rechteckpulses mit kontinuierlichem An- und Abschalten. Ausgehend von einem asymmetrischen Potential bewirkt das Einschalten die Erzeugung eines Superpositionszustandes. Die Amplitude während der nachfolgenden Plateauphase ist nun so gewählt, dass die Asymmetrie des Potentials kompensiert wird und das erzeugte Wellenpaket auf die Produktseite der Barriere tunneln kann. Das Abschalten des Feldes im richtigen Moment bewirkt dann eine Stabilisierung der Produktkonfiguration. Die Möglichkeit der

Kontrolle mit nichtresonanten Laserpulsen wurde in /DoK00/ für das Thioacetylacetonmodell systematisch untersucht. Es zeigte sich insbesondere, dass eine nahezu Halbzyklus-Pulsform die besten Voraussetzungen zur Populationskontrolle in Systemen mit niedriger Barriere liefert (Kriterien: geringe Intensität, Konkurrenz mit Schwingungsrelaxation). Entsprechende Spektren der transienten Absorption wurden ebenfalls in /DoK00/ berechnet.

Ein weiterer Aspekt der dissipativen lasergetriebenen Quantendynamik, d.h. das Zusammenspiel von externem Treiben und Relaxation, wurde in /KZS00/ untersucht. Dabei wurden in Zusammenarbeit mit Y.-J. Yan (Hongkong) Dichtematrixgleichungen mit laserfeldabhängiger Dissipation (verallgemeinerten Quanten-Fokker-Planck Gleichungen) aufgestellt. Es konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis von Relaxationsrate und typischem Wert der Ableitung des Feldes nach der Zeit entscheidend für die Bedeutung dieses Effekts ist.

Die bisher diskutierten Kontrollszenarien eignen sich besonders für Systeme mit geringer Barrierenhöhe. Für ein Modellsystem, bei dem mindestens zwei Schwingungszustände entlang der Reaktionskoordinate auf jeder Seite der Barriere lokalisiert sind, wurden "optimal control" Rechnungen zum Auffinden des effektivsten Reaktionsweges durchgeführt /NSK99/. Letzterer besteht in einer Kombination aus Schwingungsanregung in der Reaktandenkonfiguration und anschließendem lasergetriebenem Tunneln.

Die hier dargestellten Resultate haben grundlegende Bedeutung für die Laserkontrolle von niederdimensionalen Modellen mit geringer Barrierenhöhe unter Berücksichtigung von dissipativen Prozessen.

(ii) In einem nächsten Schritt konnten wir die mikroskopische Information über die Wechselwirkung zwischen intramolekularen Freiheitsgraden erweitern, indem wir den Zugang des CRS-Hamiltonians [45] erstmals auf quantenchemischen *ab initio* Niveau zur Charakterisierung von Protontransfer-Reaktionen in größeren Molekülen eingesetzt haben /NOD99/. Die in Gl. (5) auftretenden Kräfte $f(x)$ können zur Abschätzung der Bedeutung der entsprechenden Normalmode für die Reaktion genutzt werden. Für das Beispiel 8-Hydroxyimidazo[1,2-a]pyridin wurde in /NOD99/ eine die Länge der Wasserstoffbrückenbindung modulierende C-O Biegeschwingung als

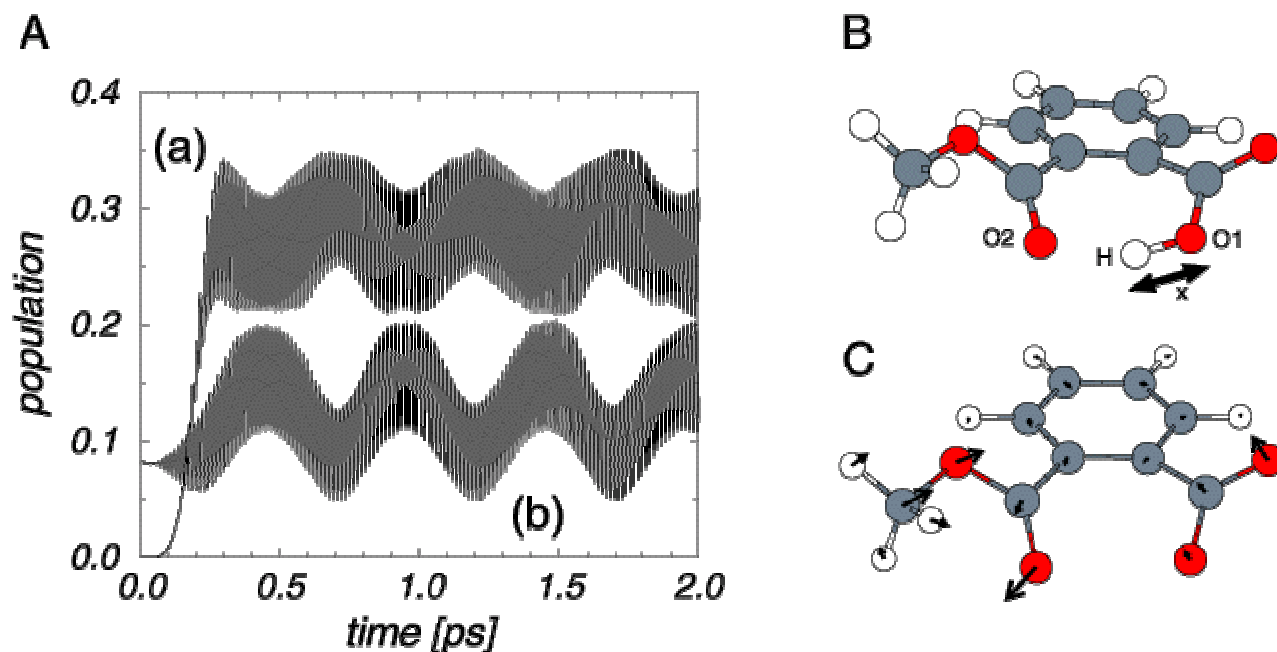


Abbildung 4: (A) Gegenphasige Oszillationen der Population des $\nu_{OH}=1$ Zustandes (a) und der auf den $\nu_{OH}=0$ Zustand aufbauenden Zustandsmannigfaltigkeit der beiden am stärksten gekoppelten Normalmoden (b), (B) Phthalsäuremonomethylester, die Position des Protons in der Wasserstoffbrücke $O1-H-O2$ ist die Reaktionskoordinate x , (C) die für die niederfrequente Modulation in (A) verantwortliche Gerüstmode (aus /PNK01/).

besonders wichtig identifiziert. Dies ist prinzipiell in Übereinstimmung mit dem in der Literatur diskutierten Szenario für Protonentransferreaktionen [65] und unterstreicht die Bedeutung des CRS Hamiltonian für die Identifizierung wichtiger Gerüstmoden.

(iii) Für das im TP B2 untersuchte System (Phthalsäuremonomethylester, Abb. 4B) wurde in /PNK01/ ein CRS-Hamiltonian bestimmt. Die Dynamik nach Anregung des OH(D) Schwingungsübergangs wurde zunächst mit der zeitabhängigen Hartree Methode studiert. Durch diese Verbindung einer multidimensionalen *ab initio* Potentialfläche mit einer adäquaten dynamischen Simulierung konnte erstmalig intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung nach Anregung einer Wasserstoffbrücke in einem größeren Molekül auf mikroskopischem Niveau in voller Dimensionalität untersucht werden. Insbesondere wurde der Zusammenhang von Populationsdynamik und IR-Pump-Test Spektroskopie hergestellt. Dabei wurde demonstriert, welche Gerüstmode zu den im Experiment [66] beobachteten "quantum beats" Anlass geben könnte (siehe Abb. 4C) /PNK01/. In Zusammenarbeit mit der Heidelberger Arbeitsgruppe von H.-D. Meyer wurde im

Weiteren der Einfluss von Multikonfigurationseffekten auf die Schwingungsdynamik untersucht /NWM01/. Dabei stellte sich heraus, dass der Hartree Zugang für die experimentell realisierten Anregungsbedingungen eine gute Näherung darstellt.

(iv) Das protonierte Wasserdimer H_5O_2^+ ist ein Standardsystem für starke Wasserstoffbrückenbindungen, dessen Untersuchung aufschlussreiche Informationen über diesen Bindungstyp liefern kann. Wir haben klassische Molekulardynamik-Simulationen auf *ab initio* Potentialflächen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Resultate mit vierdimensionalen quantenmechanischen Rechnungen verglichen /VKS01/. Im Mittelpunkt stand dabei das IR-Spektrum im Bereich des O-H-O (oder O-D-O) Fragments und die Zuordnung der entsprechenden Absorptionsbanden. Es wurde gezeigt, dass mechanische und elektrische Anharmonizitäten einen erheblichen Einfluss auf Intensitäten und Positionen der Schwingungsübergänge in diesem Standardsystem und damit auch in vergleichbaren Molekülen mit starken Wasserstoffbrücken haben.

5. Vergleich mit anderen Arbeiten, offene Fragen

Die Entwicklung auf dem Gebiet der IR Spektroskopie von Wasserstoffbrücken seit der Antragstellung 1998 ist stark durch die auch im TP B2 erreichte experimentelle Verfügbarkeit intensiver ultrakurzer Laserpulse gekennzeichnet [66]. Damit verbunden ist ein verstärktes Interesse an nichtlinear optischen Techniken zur Untersuchung der Schwingungsdynamik komplexer Moleküle im elektronischen Grundzustand. Dies umfasst z.B. nichtresonante Raman Echo [67], IR-Photon-Echo [68] oder zweidimensionale IR-Pump-Probe Spektroskopie [69]. Darüber hinaus wurden eine Reihe von Untersuchungen zum Protonentransfer in elektronisch angeregten Zuständen durchgeführt [70].

Für die Theorie war insbesondere die Weiterentwicklung und numerische Verfügbarkeit der Multikonfigurations-zeitabhängigen Hartree Methode von großer Bedeutung [63]. Dieser Zugang wird für die weiteren Untersuchungen an Doppelminimumsystemen essentiell sein. Auf dem Gebiet der Dynamik sind auch die Fortschritte in der Implementierung semiklassischer Methoden nennenswert [41] (für eine Anwendung auf den Protonentransfer im elektronisch angeregten Zustand siehe [71]). Des weiteren gab es neben einer Reaktionsweg-Analyse von Tunnelaufspaltungen [72] auch interessante Simulationen in der kondensierten Phase, wobei insbesondere die Rechnungen zur Wasserstoffbrückendynamik

von Methanol in CCl_4 unter Benutzung einer gemischt klassisch-quantenmechanischen Methode [73] für diese UP stimulierend sind.

Kooperationen im Sfb 450 und darüber hinaus, und Personalentwicklung

Wie dargestellt wurden die UP1, UP2, UP3 in Kooperation mit den experimentellen TP A1, A3, B2 durchgeführt, verstärkt durch weitere Kooperationen mit C. Daniel (Strasbourg) zum UP1, M.V. Korolkov (Minsk), P. Jungwirth (Prag) sowie B. Schmidt (Berlin) zum UP2 und Y. J. Yan mit R. Xu (Hongkong), G.K. Paramonov (Minsk), N. Makri (Urbana-Champaign), H.-D. Meyer (Heidelberg), J. Sauer (Berlin) und N. Došlić (Zagreb) zum UP 3. Diese zusätzlichen Kooperationen wurden auch durch entsprechende Gasteinladungen bzw. Forschungsreisen im Rahmen des Sfb 450 gefördert.

Die enge Kooperation mit dem theoretischen TP C3 kommt auch in der gemeinsamen Monografie /MaK00/ zum Ausdruck.

Ein ursprünglich geplantes weiteres Unterprojekt UP4 "Kontrollierte Photodesorption" konnte nach erfolgreichem Start nicht fortgesetzt werden, da Herr PD Dr. Peter Saalfrank als verantwortlicher Mit-Teilprojektleiter bereits zum Wintersemester 1998/1999 an das University College London und von dort aus zum Wintersemester 2000/2001 weiter auf die C3-Professur für Theoretische Chemie an der Universität Regensburg berufen wurde. Die diesem Unterprojekt zugeordnete Doktorandin, Frau Gisela Böndgen (GA), folgte Herrn Dr. Saalfrank nach London und hat dort in WS 2000/2001 auch ihre an der FU Berlin begonnene Dissertation erfolgreich abgeschlossen. Die Ergebnisse aus der an der FU Berlin im Sfb 450 geförderten Zeit sind in der Arbeit /SBC 01/ publiziert. An Stelle von Frau Böndgen arbeitet inzwischen Frau Maike Schröder (GA) in unserem TP C1 als Doktorandin mit, und zwar schwerpunktmäßig zum UP2, so dass hier die Kooperation zwischen den Jerusalemer und Berliner Teilprojektleitern auch auf Doktorandenebene verstärkt werden konnte. Dies kommt sowohl methodisch wie auch konzeptionell bzgl. der Laserpulskontrolle allen drei UP's zugute.

In Jerusalem sollen in der Nachfolge von Frau Dr. G. Chaban (EA, 0.7 BAT IIa) in Zukunft zwei DoktorandInnen, Frau Dorit Shemesh und Herr Arie Cohen (jeweils EA, 0.35

BAT IIa) mitwirken. Die für das UP 1 ursprünglich vorgesehene Doktorandin, Frau M. Domin (EA), hat auf Ihre Stelle aus persönlichen Gründen (Familiengründung im Ausland) verzichtet. An ihrer Stelle konnte Herr Dr. Yi Zhao (EA) aus der Arbeitsgruppe unseres Kooperationspartners Prof. Y. J. Yan (Hongkong) gewonnen werden- dies ermöglichte erhebliche Fortschritte nicht nur im UP1, sondern durch Methodentransfer auch im UP3. Seine Nachfolgerin ist nun Frau Milena Petković (EA). Als Nachfolgerin von Herrn Dr. Saalfrank (C1,GA) wirkt seit Juli 1999 Frau Dr. Leticia González im TP C1 mit, und zwar insbesondere als Leiterin unseres UP1 sowie darüber hinaus beratend zu quantenchemischen Problemen in allen UPs.

Zusätzlich zu den UP1-3 wurden im TP C1 durch Herrn Dr. M. Oppel (GA), dem Nachfolger von Herrn Dr. H. Busse (Akad. Rat, GA), gemeinsam mit Herrn Dr. G.K. Paramonov und Herrn Dr. M.V. Korolkov (Minsk) zwei weitere Kooperationen mit den experimentellen TP A2 und A4 zur Laserpulskontrolle des selektiven Bindungsbruchs kleiner Moleküle vorbereitet. Dazu dienen einerseits übertragbare Methoden-Entwicklungen aus den UP1-3, andererseits auch unsere Entwürfe vgl. /74,75,76,77/ zur selektiven Bindungsdissoziation mittels kombinierter IR-und UV-Laserpulse, so wie sie am MBI Berlin (TP A2, A4, B2) zukünftig zur Verfügung stehen.

6. Literatur

- [1] Y. Chen, P. Gross, V. Ramakrishna, H. Rabitz, J. Chem. Phys. 102, 8001 (1995).
- [2] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, Science 282, 919 (1998).
- [3] S. K. Kim, S. Pedersen, A. H. Zewail, Chem. Phys. Lett. 233, 500 (1995).
- [4] O. Rubner, C. Meier, V. Engel, J. Chem. Phys. 107, 1066 (1997).
- [5] C. Daniel, E. Kolba, L. Lehr, J. Manz, T. Schröder, J. Phys. Chem. 98, 9823 (1994).
- [6] C. Daniel, M.-C. Heitz, J. Manz, C. Ribbing, J. Chem. Phys. 102, 905 (1995).
- [7] C. Daniel, R. de Vivie-Riedle, M.-C. Heitz, J. Manz, P. Saalfrank, Int. J. Quant. Chem. 57, 595 (1996).
- [8] M. C. Heitz, K. Finger, C. Daniel, Coord. Chem. 159, 171 (1997).

- [9] C. Eschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart 1988; R. Sweany in A. Dedieu (Hrsg.) *Transition Metal Hydrides*, VCH, Weinheim 1991.
- [10] D. Kosloff, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* 52, 35 (1982).
- [11] M. S. Child, *Mol. Phys.* 72, 89 (1991).
- [12] B. O. Roos, in K. P. Lawley (Hrsg.), *Adv. Chem. Phys.* 69, 399 (1987).
- [13] K. Andersson, P. -Å. Malmqvist, B. O. Roos, A. J. Sadlej, K. Wolinski, *J. Phys. Chem.* 94, 5483 (1990).
- [14] B. O. Roos, M. P. Fülcher, P. -Å. Malmqvist, M. Merchán, L. Serrano-Andrés, in S. R. Langhoff (Hrsg.), *Quantum Mechanical Electronic Structures Calculations with Chemical Accuracy*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1995, S. 357.
- [15] L. Bañares, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, *J. Chem. Phys.* 108, 5799 (1998)
- [16] W. Fuss, K. L. Kompa, W. E. Schmid, S.-A. Trushin, in: I. Lyon, N. Lockyer, J. E. Parks (Hrsg.), *Resonance Ionization Spectroscopy*, Am. Inst. Phys. Conf. Ser. No. 454, 1998, S 163.
- [17] H. Ihee, J. Cao, A. H. Zewail, *Chem. Phys. Lett.* 281, 10 (1997)
- [18] A. Marquez, C. Daniel, J. F. Sanz, *J. Phys. Chem.* 96, 121 (1996).
- [19] O. Rubner, V. Engel, M. R. Hachey, C. Daniel, *Chem. Phys. Lett.* 302, 489 (1999)
- [20] O. Rubner, T. Baumert, M. Bergt, B. Kiefer, G. Gerber, V. Engel, *Chem. Phys. Lett.* 316, 585 (2000)
- [21] E. Whittle, D.A. Dows, P. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 22, 1943 (1954).
- [22] L. Andrews, M. Moskovits, *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, Elsevier, Holland, 1989.
- [23] V.E. Bondybey, A.M. Smith, J. Agreiter, *Chem. Rev.* 96, 2113 (1996).
- [24] V.A. Apkarian, N. Schwentner, *Chem. Rev.* 99, 1398 (1999).
- [25] R. Zadoyan, Z. Li, P. Ashjian, C.C. Martines, V.A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* 218, 504 (1993).
- [26] Z. Li, R. Zadoyan, V.A. Apkarian, C.C. Martens, *J. Phys. Chem.* 99, 7453 (1995).
- [27] B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Che, J. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, R. M. Whitnell, Y. J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3360 (1995).
- [28] R. Alimi, R.B. Gerber, V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* 89, 174 (1988).
- [29] R. Alimi, R.B. Gerber, V.A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* 92, 3551 (1990).

- [30] R. Alimi, R.B. Gerber, V.A. Apkarian, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1295 (1991).
- [31] R. Alimi, R.B. Gerber, J.G. McCaffrey, N. Schwentner, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 856 (1992).
- [32] I.H. Gersonde, H. Gabriel, *J. Chem. Phys.* **104**, 587 (1996).
- [33] M.Y. Niv, A.I. Krylov, R.B. Gerber, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **108**, 243 (1997).
- [34] V.S. Batista, D.F. Coker, *J. Chem. Phys.* **105**, 4033 (1996).
- [35] E.O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3540 (1963).
- [36] A.I. Krylov, R.B. Gerber, R.D. Coalson, *J. Chem. Phys.* **105**, 4626 (1996).
- [37] A.I. Krylov, R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **106**, 6574 (1997).
- [38] J.C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [39] G.M. Chaban, J.O. Jung, R.B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **111**, 1823 (1999).
- [40] L. Khriachtchev, M. Petterson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Rasanen, *Nature* **406**, 874 (2000).
- [41] N. Makri, K. Thompson, *Chem. Phys. Lett.* **291**, 101 (1998)
- [42] M. Ovchinnikov, V. A. Apkarian, *J. Chem. Phys.* **108**, 2277 (1998).
- [43] X. Sun, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **106**, 6346 (1997).
- [44] M. Thoss, W. H. Miller, G. Stock, *J. Chem. Phys.* **112**, 10282 (2000).
- [45] B. A. Ruf, W. H. Miller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **84**, 1532 (1988).
- [46] H.-D. Meyer, U. Manthe, L.S. Cederbaum, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 73 (1990).
- [47] M. Berman, R. Kosloff, H. Tal-Ezer, *J. Phys. A* **25**, 1283 (1992).
- [48] V. May, M. Schreiber, *Phys. Rev. A* **45**, 2868 (1992).
- [49] B. Wolfseder, W. Domcke, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 370 (1995).
- [50] W. Domcke, G. Stock, *Adv. Chem. Phys.* **100**, 1 (1997).
- [51] N. Makri, *J. Math. Phys.* **36**, 2430 (1995).
- [52] O. Brackhagen, O. Kühn, J. Manz, V. May, R. Meyer, *J. Chem. Phys.* **100**, 9007 (1994).
- [53] C. Scheurer, P. Saalfrank, *J. Chem. Phys.* **104**, 2869 (1996).
- [54] J. E. Combariza, B. Just, J. Manz, G. K. Paramonov, *J. Phys. Chem.* **95**, 10351 (1991).
- [55] N. Došlić, O. Kühn, J. Manz, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 292 (1998).
- [56] R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathis, C. V. Shank, *Science* **254**, 412 (1991).
- [57] D. Gruner, P. Brumer, M. Shapiro, *J. Phys. Chem.* **96**, 281 (1992).
- [58] W. Jakubetz, B. L. Lan, *Chem. Phys.* **217**, 375 (1997).
- [59] C. M. Dion, C. Chelkowski, A. D. Bandrauk, H. Umeda, Y. Fujimura, *J. Chem. Phys.* **106**, 9083 (1996).

- [60] P. Gaspard, I. Burghardt (Hrsg.), *Chemical reactions and their control on the femtosecond time scale*, Adv. Chem. Phys. 101 (1997); vgl. insbesondere die Arbeit von S. A: Rice, S 213.
- [61] J. Manz, in *Femtochemistry and Femtobiology*, V. Sundström (Hrsg.), World Scientific, Singapore, 1997, S. 80.
- [62] N. Shida, P. F. Barbara, J. E. Almlöf, J. Chem. Phys. 91, 4061 (1989).
- [63] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, Phys. Rep. 324, 1 (2000).
- [64] N. Došlić, K. Sundermann, L. González, O. Mó, J. Giraud-Girard, O. Kühn, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 1249 (1999).
- [65] S. Scheiner, in *Proton Transfer in Hydrogen Bonded Systems*, T. Bountis (Hrsg.), Plenum Press, New York, 1992, S. 29.
- [66] J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E.T.J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsässer, *Ultrafast Phenomena XII*, T. Elsässer, S. Mukamel, M. Murnane, N.F. Scherer, (Hrsg.), Springer-Verlag, Berlin, 2000, S. 564.
- [67] S. Mukamel, A. Piryatinski, V. Chernyak, Acc. Chem. Res. 32, 145 (1999).
- [68] P. Hamm, M. Lim, R. Hochstrasser, Phys. Rev. Lett. 81, 5326 (1999).
- [69] P. Hamm, M. Lim, W. F. DeGrado, R. M. Hochstrasser, J. Chem. Phys. 112, 1907 (2000).
- [70] S. Lochbrunner, A.J. Wurzer, E. Riedle, J. Chem. Phys. 112, 10699 (2000).
- [71] V. Guallar, V. S. Batista, W. H. Miller, J. Chem. Phys. 110, 9922 (1999).
- [72] B. Fehrensens, D. Luckhaus, M. Quack, Z. Phys. Chem. 209, 1 (1999).
- [73] A. Staib, J. Chem. Phys. 108, 4554 (1998).
- [74] W. Jakubetz, J. Manz, V. Mohan, J. Chem. Phys. 90, 3686 (1989).
- [75] B. Hartke, J. Manz, J. Mathis, Chem. Phys. 139, 123 (1989).
- [76] J. Manz, G.K. Paramonov, J. Phys. Chem. 97, 12625 (1993).
- [77] M. Oppel, G.K. Paramonov, Phys. Rev. A 60, 3663 (1999).

7. Eigene Arbeiten

UP1:

/KMZ99/ O. Kühn, J. Manz, Y. Zhao, *Ultrafast IR Laser Control of Photodissociation: Single- versus Multi-pulse Schemes*, Phys. Chem. Chem. Phys. 1, 3103-3110 (1999).

- /ZhK99/ Y. Zhao, O. Kühn, *Selective IR Laser Pulse Control of H and CO Branching in the Ground State Photodissociation of HCo(CO)₄. A Two-Dimensional Model Simulation*, Chem. Phys. Lett. 302, 7-14 (1999).
- /OZK00/ A. E. Orel, Y. Zhao, O. Kühn, *Laser Driven Ground State Photodissociation of HCo(CO)₄: An ab initio Quantum Molecular Dynamics Approach*, J. Chem. Phys. 112, 94-100 (2000).
- /ZhK00/ Y. Zhao, O. Kühn, *Competitive Local Laser Control of the Photodissociation Reaction HCo(CO)₄ → HCo(CO)₃ + CO in the Electronic Ground State*, J. Phys. Chem. A 104, 4882-4888 (2000).
- /DFG01/ C. Daniel, J. Full, L. González, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, J. Manz, S. Minemoto, M. Oppel, P. Rosendo-Francisco, Š. Vajda und L. Wöste, *Analysis and Control on η^5 -CpMn(CO)₃ fragmentation processes*, Chem. Phys., im Druck.
- /FGD01/ J. Full, L. González, C. Daniel, *A CASSCF/CASPT2 and TD-DFT study of the low-lying excited states of η^5 -CpMn(CO)₃*, J. Phys. Chem.; im Druck.
- /FDG01/ J. Full, C. Daniel, L. González, (in Vorbereitung).

UP2:

- /JuG99/ P. Jungwirth, R.B. Gerber, *Quantum Molecular Dynamics of Ultrafast Processes in Large Polyatomic Systems*, Chem. Rev. 99, 1583-1606 (1999).
- /NKG99/ M.Y. Niv, A.I. Krylov, R.B. Gerber, U. Buck, *Photodissociation of HCl Adsorbed on the Surface of an Ar₁₂ Cluster: Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulations*, J. Chem. Phys. 110, 11047-11053 (1999).
- /BNB00/ R. Baumfalk, N.H. Nahler, U. Buck, M.Y. Niv, R.B. Gerber, *Photodissociation of HBr Adsorbed on the Surface and Embedded in a Large Ar_n Cluster*, J. Chem. Phys. 113, 329-338 (2000).
- /CGK00/ G. Chaban, R.B. Gerber, M.V. Korolkov, J. Manz, M.Y. Niv, B. Schmidt, *Photodissociation Dynamics of Molecular Fluorine in an Argon Matrix Induced by Ultrashort Laser Pulses*, submitted to J. Phys. Chem.
- /GKM00/ R.B. Gerber, M.V. Korolkov, J. Manz, M.Y. Niv, B. Schmidt, *A Reflection Principle for the Control of Molecular Photodissociation in Solids: Model Simulation for F₂ in Ar*, Chem. Phys. Lett. 327, 76-84 (2000).

/LCG00/ J. Lundell, G.M. Chaban, R.B. Gerber, *Anharmonic Vibrational Spectroscopy Calculations for Novel Rare-Gas Containing Compounds: HXeH, HXeCl, HXeBr, and HXeOH*, J. Phys. Chem. A 104, 7944-7952 (2000).

/NBG00/ M.Y. Niv, M. Bargheer, R.B. Gerber, *Photodissociation and Recombination of F₂ Molecule in Ar₅₄ Cluster: Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulations*, J. Chem. Phys. 113, 6660-6672 (2000).

UP3:

/DKM98/ N. Došlić, O. Kühn, J. Manz, K. Sundermann, *The Hydrogen Subway - A Tunneling Approach to Intramolecular Hydrogen Transfer Reactions Controlled by Ultrashort Laser Pulses*, J. Phys. Chem. A 102, 292-297 (1998).

/NSK99/ H. Naundorf, K. Sundermann, O. Kühn, *Laser Driven Hydrogen Tunneling in a Dissipative Environment*, Chem. Phys. 240, 163-172 (1999).

/NOD99/ H. Naundorf, J. A. Organero, A. Douhal, O. Kühn, *Potential Energy Surface for the Proton Transfer in 8-Hydroxyimidazo[1,2-a]pyridine*, J. Chem. Phys. 110, 11286-11293 (1999).

/DoK00/ N. Došlić, O. Kühn, *Monitoring Laser Driven Hydrogen Atom Motion by Transient Absorption Spectroscopy*, Chem. Phys. 255, 247-257 (2000).

/KZS00/ O. Kühn, Y. Zhao, F. Shuang, Y.-J. Yan, *Generalized Quantum Fokker-Planck Theory and its Application to Laser Driven Intramolecular Hydrogen Transfer Reactions in Condensed Phases*, J. Chem. Phys. 112, 6104-6112 (2000).

/NWM01/ H. Naundorf, G. Worth, H.-D. Meyer, O. Kühn (in Vorbereitung).

/PNK01/ G. K. Paramonov, H. Naundorf, O. Kühn, *Ultrafast Multidimensional Dynamics of Strong Hydrogen Bonds. A Cartesian Reaction Surface Approach*, Eur. Phys. J. D (im Druck).

/VKS01/ M. V. Vener, O. Kühn, J. Sauer, *The Infrared Spectrum of the O-H-O fragment of H₅O₂⁺. Ab initio Classical Molecular Dynamics and 4D Quantum Mechanical Calculations*, J. Chem. Phys. 114, 240-249 (2001).

Weitere Veröffentlichungen im Sfb 450

- /MaK00/ V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin, 2000.
- /SBC01/ P. Saalfrank, G. Böldgen, C. Corriol, T. Nakajima, *Direct and Indirect DIET and DIMET from Semiconductor and Metal Surfaces: What can we learn from 'Toy Models'?*, Faraday Discuss. 117, 65-83 (2000) .

Habilitationen

- Oliver Kühn: *Dynamics and Spectroscopy of Molecular Systems from Chemistry and Biology*, Dezember 2000).

Dissertationen

- Masha Niv: *Nonadiabatic Transitions in Cluster* (The Hebrew University of Jerusalem), eingereicht Dezember 2000.
- Gisela Böldgen: *Quantum Dynamics of STM and Laser Induced Desorption of Atoms and Molecules from Surfaces* (University College London), eingereicht Dezember 2000

Ausgewählte Vorträge 1998-2000 im Zusammenhang mit Sfb 450/Teilprojekt C1

1998

- 11.09.1998 J. Manz Sommerakademie der Studienstiftung des Deutschen Volkes, Molveno: "Theorie zur Laserkontrolle chemischer Reaktionen".

1999:

- 22.01.1999 J. Manz "Simulation and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions: Quantum Case Studies" (Y. Fujimura), Tohoku University, Sendai, Dept. of Chemistry
- 01.02.1999 J. Manz Tokyo University, Dept. of Chemical Engineering (K.Yamashita): "Simulations and Control of Laser Driven Reactions".

- 02/1999 R.B. Gerber 5th International Conference on Molecular Dynamics in Condensed Phases, Newport Beach, CA: "Molecular Photodissociation Dynamics in Clusters"
- 02/1999 R.B. Gerber Symposium on Resonance Phenomena in Molecular Systems, Haifa, Israel: „Solvation, Cage Effects and Resonances in Photochemistry in Clusters"
- 22.02.1999 J. Manz Hebrew University, Jerusalem (R.B. Gerber): "Simulation and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions: Quantum Case Studies".
- 30.03.1999 J. Manz The HongKong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Knowloon (Y.J. Yan): "Simulation and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions: Quantum Case Studies".
- 05/1999 R.B. Gerber Czech Academy of Sciences-Israel Academy of Sciences Joint Symposium on Molecular Dynamics, Prague: "Quantum Dynamics of Processes in Large Clusters"
- 10.07.1999 O. Kühn Intern. Symposium on Physical Organic Chemistry, Madrid (M. Yañez): "Laser Control of Ultrafast Proton Transfer Reactions"
- 18.07.1999 J. Manz Femtochemistry IV, Leuven (F. de Schryver): "From Optimal to 'Simple' Schemes of Laser Pulse Control for Chemical Reactions – From Isomerization to Selective Preparation of Enantiomers"
- 08.10.1999 O. Kühn The Third Intern. Symposium on Theory of Atomic and Molecular Clusters", Berlin (TAMC-3) (V. Bonačić-Koutecký): "Quantum Molecular Dynamics using All Cartesian Hamiltonians: The Ultrafast Laser-Driven Photodissociation of $\text{HCO}(\text{CO})_4$ "
- 26.10.1999 O. Kühn UPS 99, XI Intern. Symposium Ultrafast Spectroscopy, Taipei (S.H. Lin): "Ultrafast Laser Driven Ab Initio Quantum Molecular Dynamics"

- 12/1999 R.B. Gerber Symposium on Matrices in honor of F. and N. Legay, Orsay, France: "Photochemistry in Matrices"
- 2000:**
- 01/2000 R.B. Gerber Pitzer Symposium in Theoretical Chemistry, Berkeley, CA: "Spectroscopy, Force fields and Dynamics of Large Clusters"
- 02/2000 R.B. Gerber Intern. Symposium on Reaction Dynamics in Condensed Phases (Bat-Sheva Symposium), Dead Sea, Israel: "Nonadiabatic Processes in Large Clusters"
- 08.06.2000 G.K. Paramonov CECAM workshop „Infrared Multiphoton Processes in Small Molecules“, Lyon/Frankreich (O. Atabek, M. Persico, P. van Leuven): „Theory of Ultrafast Laser Pulse Control of Bond- and State-Selective Excitation, Dissociation and Space Quantization“.
- 24.06.2000 J. Manz Universität Wien (W. Jakubetz): "Theorie zur Analyse und Kontrolle Ultraschneller Photoinduzierter Reaktionen".
- 07/2000 R.B. Gerber Symposium on Water in Confined Environment, Telluride, Colorado: "Spectroscopy and Photochemistry of Water Containing Clusters"
- 26.07.2000 J. Manz El Escorial Summer School „Femtochemistry and Femtobiology“, Madrid/Spanien (J. Santamaria/L. Banares): „Theory for Laser Pulse Control of Chemical Reactions“
- 14.09.2000 O. Kühn 36. Symposium Theoretische Chemie, Litschau (W. Jakubetz): „Ultrafast Multidimensional Dynamics of Strong Hydrogen Bonds“.
- 16.10.2000 O. Kühn LMU München, DFG-SPP Symposium ‚Molekulare Wellenpaketdynamik – Experiment und Theorie‘ (J. Manz und E. Riedle): „Ultrafast Multidimensional Wavepacket Dynamics of Strong Hydrogen Bonds“.

- 09.11.2000 L. González Tohoku University, Sendai (Y. Fujimura): "Using Lasers to Control Reactions: Photodissociation in Organometallic Compounds".
- 17.11.2000 L. González The University of Tokyo, Dept. of Basic Science (K. Takatsuka: "Using Lasers to Control Reactions: Photodissociation in Organometallic Compounds".
- 30.11.2000 J. Manz GDCh Kolloquium, Ruhr-Universität Bochum (M. Havenith): „Theorie zur Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“.

2001:

- 14.01. 2001 R.B. Gerber Gordon Research Conf. on Molecular Energy Transfer, Ventura, CA: "Photochemical Reactions and Electronic Relaxation in Clusters and Solids"
- 27.02.2001 R.B. Gerber 6th International Conf, on Molecular Dynamics in Condensed Phases, Languna Beach, CA: "Photodissociation, Recombination and Charge-transfer reactions of Molecules in Rare-Gas Solids"

Wissenschaftliche MitarbeiterInnen des TP C1 in der Förderperiode Juli 1998-2001

(J = Hebräische Universität Jerusalem)

Prof. Dr. Jörn Manz, Prof. Dr. Robert Benny Gerber (J), PD. Dr. Peter Saalfrank (bis Sept. 1998), Dr. habil. Oliver Kühn, Dr. Leticia González Herrero (ab Juli 1999), Dr. Markus Oppel, Dr. Galina Chaban (J), Dr. Yi Zhao (Juli 1998- April 2000) Dr. M. K. Korolkov (01.02.1999 – 30.04.1999, 01.07.1999-31.08.1999, 01.06.2000-31.08.2000), Dr. G. K. Paramonov (9/1999-11/1999; 01.02.2000-31.05.2000)

DoktorandInnen

Gisela Böndgen (bis Sept. 1998, Abschluss am University College London, WS 2000/01), Holger Naundorf, Masha Niv (J) , Maike Schröder (ab April 2000), Jürgen Full (ab Mai 1999), Milena Petković (ab Januar 2001)

DiplomandInnen bzw. Graduate students

Arie Cohen (J), Dorit Shemesh (J)