

- Teilprojekt C2: **Theorie zur optischen Kontrolle zeitabhängiger Prozesse in Molekülen, Clustern und deren Reaktionen**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Vlasta BonaèiæKoutecký**
- Dienstanschrift: **Humboldt-Universität Berlin, Walther-Nernst-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Bunsenstr. 1, 10117 Berlin**
- Kommunikation: **Tel: 0049 30 2093 5579, Fax: 0049 30 2093 5573**
e-mail: ybk@chemie.hu-berlin.de
Internet: <http://www.chemie.hu-berlin.de>
- Fachgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemie, Quantenchemie, Moleküldynamik**
- Keywords: **fs-spectroscopy, adiabatic and nonadiabatic dynamics, structure, reactivity**

Summary of results from the years 1998 -2000

In the last period, the project was characterized by the development of methods as well as of conceptual framework for femtosecond spectroscopy of atomic clusters in close collaboration with the experimental groups.

We made essential progress in the development of ab initio adiabatic and nonadiabatic multi state dynamics "on the fly" in ground and excited electronic states for systems with moderate degrees of freedom which are not separable into active and passive modes. This permitted the propagation of ensembles of classical trajectories which have been used for the simulation of fs signals in the framework of the Wigner distribution approach. Consequently, broad variety of processes taking place on fs timescale in noble metal as well as in nonstoichiometric alkali halogenide clusters have been explored. We were successful in determining the timescales of geometric relaxation, isomerization (also through conical intersections), bond breaking and bond forming and intra cluster energy redistribution (IVR) in ionized as well as neutral clusters in ground and excited electronic states. The different timescales of these processes allowed us to formulate conditions under which they can be experimentally observed. The connection between characteristic features of ultrafast dynamics and structural and electronic properties of clusters in dependence of their size and initial temperature were established. The analysis of the dynamics accounting for selective excitation of particular modes have been carried out for studied systems which will allow to develop control strategies, in particular in connection with

the characterization of the pulse shape. Our predictions have been used for interpretation of experimental results in the fruitful collaboration with the experimental groups, in particular with TP A1 Wöste/Leisner/Vajda.

The investigation of the structural properties of neutral and charged gold as well as mixed gold-silver clusters in dependence on their size, and the exploration of the reactivity of bismuth oxide clusters with unsaturated organic substrates in the presence of molecular oxygen offer a good starting point for future studies of cluster reactivity in the framework of fs spectroscopy.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 1998 – 2000

In der ersten Förderperiode war das Vorhaben zum einen durch die eigenständige Methodenentwicklung und zum anderen durch die Aufklärung der konzeptionellen Tragweite der fs-Spektroskopie von Clustern in Zusammenarbeit mit den experimentellen Bereichen geprägt.

Wir haben maßgebende Fortschritte bei der Entwicklung ab initio adiabatischer und nichtadiabatischer Mehrzustandsdynamik „on the fly“ in Grund- und angeregten elektronischen Zuständen für Systeme mit moderater Anzahl von Freiheitsgraden erreicht, bei denen eine Separation in aktive und passive Moden nicht möglich ist. Dies erlaubte die Propagation von Ensembles klassischer Trajektorien, welche zur Simulation der fs-Signale im Rahmen der Methode der Wignerverteilungen benutzt wurden. Auf dieser Grundlage konnte eine breite Palette von Fragestellungen im Bereich Edelmetall- sowie Alkali-halogenid Cluster bearbeitet werden.

Es ist uns gelungen, die Zeitskalen unterschiedlicher Prozesse, wie z.B. für Geometrierelaxationen, Isomerisierungen (auch durch konische Durchschneidung), Bindungsbrüchen, sowie Bindungsbildungen und Intra-Cluster-Schwingungsrelaxation (IVR) sowohl in ionisierten als auch in neutralen Clustern in Grund- und angeregten elektronischen Zuständen zu bestimmen. Die verschiedenen Zeitskalen unterschiedlicher Prozesse ermöglichte, deren Beobachtbarkeit vorauszusagen. Dabei wurden die Zusammenhänge zwischen Charakteristika der Kurzzeiddynamik und der strukturellen und elektronischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Clustergröße und der Anfangstemperatur ermittelt. Die Analyse der Dynamik unter Berücksichtigung der gezielten Anregungen einiger Schwingungsmoden wurde für die betrachteten Systeme vorgenommen, die dann für zukünftig zu entwickelnde Kontrollszenarien, insbesondere hinsichtlich der Charakterisierung der Pulsform dienen soll. Die Auswertung der erreichten Ergebnisse geschah in einer fruchtbaren Zusammenarbeit mit experimentellen Bereichen, insbesondere mit TP A1 /Wöste/Leisner/Vajda.

Die Untersuchungen der strukturellen Eigenschaften der neutralen- und geladenen Gold- sowie gemischten Gold-Silber-Cluster in Abhängigkeit von deren Größe einerseits, sowie der Reaktivität von Bismutoxid-Clustern mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Anwesenheit des molekularen Sauerstoffes andererseits bieten einen guten Ausgangspunkt für das zukünftige Studium von Clusterreaktivität im Rahmen der fs-Spektroskopie.

UP1 : *Analyse und Kontrolle adiabatischer Mehrzustandsdynamik*

Die Entwicklung der adiabatischen Mehrzustandsdynamik in elektronischen Zuständen, ihre Anwendung zur Simulation der zeitaufgelösten *pump-probe* NeNePo Spektren des negativ geladenen, des neutralen und des positiv geladenen Cluster, sowie die geeignete Auswahl der Systeme hatten das Ziel, die Tragweite der NeNePo Spektroskopie zu untersuchen.

Hinsichtlich der Methodenentwicklung im UP 1 haben wir erstens unser ab-initio MD Verfahren „on the fly“ für elektronische Grundzustände im Rahmen der gradientenkorrigierten Dichtefunktionalmethode zur Berechnung der klassischen Trajektorien für das NeNePo Schema implementiert /BHR00/. Zweitens konnte das Ensemble von gewonnenen Trajektorien direkt mit der Methode der Wignerverteilungen in Verbindung gebracht werden, so dass die Simulation von *pump-probe*-Signalen basierend auf analytischen Ausdrücken /HPB98a/,/HPB98b/ für Systeme mit einer moderaten Anzahl von Freiheitsgraden durchgeführt werden konnte /HMS00/. Für die Beschreibung optischer Anregungsprozesse durch *pump*- und *probe*-Puls sowie die Berechnung der fs-Signale wurden die Bewegungsgleichungen für die Wignerverteilungen in klassischer Näherung gelöst. Dies erfordert eine Wigner-Moyal-Transformation der Liouville-Gleichung für den vibronischen Dichteoperator $i\hbar\hat{\rho} = [\hat{H}, \hat{\rho}]$ und Entwicklung in niedrigster Ordnung im Planckschen Wirkungsquantum \hbar sowohl für die laserinduzierten Übergangsamplituden als auch für die Besetzungen der elektronischen Zustände. Diese Näherung ist für thermische oder Nichtgleichgewichts-Verteilungen gerechtfertigt, wo Quanteneffekte der Kerndynamik im Ensemblemittel ausgelöscht werden. Weiterhin kann man sich für kleine Laserintensitäten auf Übergangsprozesse erster Ordnung in den Laserfeldern beschränken. Unter der Annahme gaußförmiger Pulsenveloppen konnte dann im Rahmen der erwähnten Näherungen ein analytischer Ausdruck für die NeNePo *pump-probe*-Signale abgeleitet werden. Für die Berechnung der Signale sind im einzelnen folgende Schritte nötig: (i) Erzeugung einer Anfangs-Wignerverteilung im anionischen Grundzustand. Für nicht zu hohe Temperaturen ist hierfür im allgemeinen ein kanonisches thermisches Ensemble in den einzelnen Normalmoden des Systems bei einer Temperatur T physikalisch sinnvoll, da anharmonische Kopplungen zwischen den Moden vernachlässigbar sind. Aus dieser Anfangsverteilung erhält man durch

Sampling ein Ensemble von Anfangsbedingungen im Phasenraum der Koordinaten \mathbf{q}_0 und Impulse \mathbf{p}_0 des anionischen Grundzustandes. (ii) Die Franck-Condon-Übergangswahrscheinlichkeiten für den Photodetachment-Prozess des Anfangsensembles vom anionischen zu neutralen Grundzustand werden durch Exponentialfunktionen berechnet, die durch die vertikale Detachment-Energie $V_{VDE}(\mathbf{q}_0)$ bestimmt werden. (iii) Das Ensemble wird auf dem neutralen Grundzustand durch Simulation klassischer Trajektorien propagiert und folglich durch Koordinaten $\mathbf{q}_1(t, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ und Impulse $\mathbf{p}_0(t, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0)$ mit den Anfangsbedingungen \mathbf{q}_0 und \mathbf{p}_0 repräsentiert. (iv) Der *probe*-Schritt involviert die Bestimmung der zeitabhängigen Energielücken $V_{ion}(\mathbf{q}_0(t, \mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0))$ zwischen dem kationischen und dem neutralen Grundzustand, die der Berechnung der Franck-Condon-Übergangswahrscheinlichkeiten zum Kation dienen. (v) Die zeitliche Auflösung des Signals ist durch die *pump-probe*-Korrelationsfunktion gegeben, wobei das "*probe*-Fenster" um die Zeitverzögerung t_d zwischen *pump*- und *probe*-Puls lokalisiert ist. (vi) Schliesslich erfordert die Berechnung des Signals eine Summation über den gesamten Phasenraum.

Darüber hinaus wurden geeignete relativistische Pseudopotentiale für Au und Ag Atome mit zugehörigen Basissätzen entwickelt, um die Dynamik mit realistischem (relativ niedrigem) rechnerischen Aufwand durchführen zu können /HMS00/,/MHS00/.

Betreffend der Anwendungen im Rahmen des NeNePo Schema sind drei Situationen nach dem Photodetachment vorstellbar, die zur Identifikation unterschiedlicher Prozesse in Signalen führen können: a) Ein Übergangszustand des neutralen Systems wird erreicht und anschließend ist die Dynamik durch die Geometrierelaxation zum globalen oder lokalen Minimum geprägt; b) Der erreichte Nichtgleichgewichtszustand liegt in der Nähe eines lokalen Minimums des neutralen Systems und infolge dessen sollten nicht nur zugehörige strukturelle Merkmale durch Schwingungsmuster erkennbar werden, sondern es ist zu erwarten, dass die Isomerisierungsprozesse dadurch stark beeinflusst werden. Hier ist insbesondere wichtig, Auskunft über die Population einzelner Minima zu erhalten, da diese stark die Zeitabhängigkeit und Intensitäten der Signale beeinflussen können; c) In dem Fall, dass das globale Minimum des neutralen Cluster in der Nähe des erreichten Nichtgleichgewichtszustandes liegt, sollte dessen Grundzustandsstruktur aus den Schwingungsmustern identifizierbar werden. Ist die Überschussenergie nach dem Photodetachment kleiner als die Barriere zwischen den globalen und anderen Minima, findet kein Isomerisierungsprozess statt.

In der Tat konnten alle drei Situationen gefunden werden. Mit anderen Worten ermöglicht die NeNePo Spektroskopie zusätzlich zur Geometrierelaxation, Isomerisierungsprozesse sowie die strukturellen Eigenschaften von Clustern in der Gasphase zu identifizieren.

a) Für das erste Beispiel soll das Prototypsystem $Ag_3^- / Ag_3 / Ag_3^+$ kurz erwähnt werden, da dieses als Ausgangspunkt für unsere Arbeiten zur NeNePo Spektroskopie in der ersten Förder-

periode diente. Nach dem Photodetachment des linearen Ag_3^- wurde der Übergangszustand von Ag_3 erreicht und die Dynamik ist durch Geometrierelaxation zum Dreieck geprägt. Als Folge der Ag - Ag Bindungsschließung erfüllt dieses homoatomare Dreieck die Bedingungen für ein ausgeprägtes IVR auf einer Zeitskala, die klar trennbar von der Geometrierelaxation in NeNePo-ZEKE Signalen ist (ZEKE steht für zero electron kinetic energy für photodetached und ionized electron) /HPB98a/,/HPB98b/,/BHP00a/. Darüber hinaus sind die Zeitskalen unterschiedlicher Prozesse durch die Veränderung der Anfangstemperatur stark beeinflussbar. Die beiden durch unsere Arbeiten gefundenen Aspekte wurden erfolgreich experimentell im TP A1 bestätigt [1]. In der Tat wurden im neuen experimentellen Aufbau Anstrengungen unternommen, resonant zu photoionisieren, um zusätzliche kinetische Energie der ionisierten Elektronen, die eine Verschmierung der Zeitskalen unterschiedlicher Prozesse verursachen kann, zu vermeiden.

b) Für die Untersuchung der Isomerisierungsprozesse haben wir als besonders geeignete Systeme Ag_2Au und Au_4 Cluster gefunden. Das erste Beispiel bietet eine gute Gelegenheit, unterschiedliche Prozesse durch Anwesenheit eines Hetero-Atoms im Vergleich mit einem homonuklearen Trimer festzustellen. Das zweite Beispiel erlaubt den Isomerisierungsprozess im homonuklearen Tetramer zu identifizieren, da die Geometrien der stabilsten anionischen und neutralen Au_4 verschieden voneinander sind (linear versus rhombisch).

Die energetischen und strukturellen Eigenschaften von Ag_2Au bezüglich der optischen Anregungsprozesse durch *pump*- und *probe*-Laser im Rahmen der NeNePo Schema sind in Abb. 1 dargestellt. Das niedrigste Ag_2Au^- Isomer $Au - Ag - Ag$ ($C_{\infty v}$) besitzt eine Hetero-Bindung und das zweite Isomer ebenfalls mit einer linearen Struktur aber mit zwei Hetero-Bindungen ($D_{\infty h}$) $Ag - Au - Ag$ liegt energetisch höher. Bei niedriger Temperatur (z.B. 50 K) kann als Anfangsensemble deswegen eine thermische Verteilung ausschließlich des ersten Isomers ($C_{\infty v}$) angenommen werden. Im Gegensatz dazu liegt das asymmetrische lineare Isomer ($C_{\infty v}$) des neutralen Ag_2Au energetisch um 0.35eV bezüglich des symmetrischen Isomers ($D_{\infty h}$) mit zwei Hetero-Bindungen höher, welches mit dem spitzwinkligen Dreieck fast entartet ist. Zwei Übergangszustände sind auch in Abb. 1 angegeben. Durch Photodetachment des anionischen Anfangsensembles mittels *pump*-Laser wird ein Nichtgleichgewichtszustand des neutralen Cluster erreicht, welcher energetisch nahe zum lokalen Minimum des dritten Isomers ($C_{\infty v}$) liegt. Die nachfolgende Relaxation des Ag_2Au im lokalen Minimum (Isomer III) sowie Isomerisierungsprozesse können in unterschiedlichen Energiebereichen durch den zeitverzögerten *probe*-Puls abgefragt werden. Entsprechende Energien sind in Abb. 1 angegeben.

Das Anfangsensemble wurde durch 330 Phasenraum-Punkte dargestellt, welche mittels Sampling einer kanonischen Wignerverteilung bei einer Temperatur von $T = 50$ K der

anionischen $Au - Ag - Ag$ Struktur mit den entsprechenden Normalmoden erhalten wurde. Mit diesen Anfangsbedingungen wurde die Simulation von NeNePo-ZEKE *pump-probe*-Signalen durchgeführt wobei eine Pulsdauer von 100fs für *probe*-Laser eine gute Auflösung der vorhandenen Prozesse erlaubte.

In der Abb. 1 sind auch berechnete Signale für drei unterschiedliche Anregungsenergien gegeben. Im Frank-Condon Bereich ($E_{pr} = 7.69$ eV) ist das Signal durch ausgeprägte Oszillationen, die keiner einzelnen Mode entsprechen, gekennzeichnet. Dies ist auf die Unterschiede in den Normalkoordinaten des linearen neutralen Isomers und denen des Anions mit einem an dem Au-Atom lokalisierten Elektron zurückzuführen. Wie unsere Analyse gezeigt hat, führt die Überlagerung der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingungen und die Berücksichtigung von Anharmonizitäten zu einer Schwingungsperiode von ca. 700 fs, die in dem Signal identifiziert werden kann (vgl. Abb. 1). Weiterhin bestimmen die beiden Streckmoden auch die Zeitskala für die Relaxation nach dem Franck-Condon-Übergang, welches zu einer Lokalisierung der Phasenraumdicke nach ca. 250fs innerhalb des linearen neutralen Isomers führt. Diese Zeitskala ist in NeNePo-ZEKE *pump-probe*-Signalen für Wellenlängen etwas unterhalb des Franck-Condon-Überganges identifizierbar, wie speziell an Hand von Abb. 1 bei einer *probe*-Energie von 7.63 eV zu erkennen ist. Da dieser Wellenlänge auch die Energielücke des Übergangszustandes vom linearen zum dreieckigen Isomer entspricht, kann der zweite ausgeprägte Peak des Signals bei ca. 0.95 ps dem Beginn der Isomerisierung zugeordnet werden. Hiermit korrespondiert der Anstieg des Signals bei $E_{pr} = 6.13$ eV, welcher der Ionisierungsenergie des dreieckigen Isomers entspricht. Die Intensität dieses Signals ist verhältnismäßig schwach, da einerseits nur ein Teil des Ensembles isomerisiert und andererseits die Phasenraumdicke bei langen Zeiten auf Grund der hohen Überschussenergie delokalisiert ist.

Titel:
 bild_bericht.eps
 Erstellt von:
 fig2dev Version 3.2 Patchlevel 1
 Vorschau:
 Diese EPS-Grafik wurde nicht gespeichert
 mit einer enthaltenen Vorschau.
 Kommentar:
 Diese EPS-Grafik wird an einen
 PostScript-Drucker gedruckt, aber nicht
 an andere Druckertypen.

Abb. 1: Schema der Mehrzustand-fs-Dynamik im Rahmen der *pump-probe*- NeNePo-Spektroskopie (links) des $Ag_2Au^- / Ag_2Au / Ag_2Au^+$ -Systems. Simulierte *pump-probe*-NeNePo-ZEKE-Signale (rechts) für 50K Anfangstemperatur und 100fs *probe*-Puls, entsprechend den charakteristischen Anregungsenergien aus dem Schema. Die den *probe*-Energien (Wellenlängen) entsprechenden Geometrien sind in Fenstern eingezeichnet.

Die Isomerisierung vom Dreieck zum linearen symmetrischen $Ag - Au - Ag$ Isomer ist schwierig zu identifizieren, da die Anregungsenergie von 6.94 eV, die dieses Isomer proben kann, gleichzeitig den Energielücken zwischen kationischen und neutralen Grundzuständen im Bereich deformierter dreieckiger Strukturen entspricht. Darüber hinaus ist das Basin des $Ag - Au - Ag$ Isomers sehr eng und deswegen schwer zugänglich. Mit anderen Worten ist die Identifizierung aller Isomere des neutralen Clusters im Rahmen der NeNePo Spektroskopie stark vom Unterschied zwischen den Energielücken, die entsprechende Isomere proben, abhängig, das heißt auch durch die strukturellen Eigenschaften des Kations beeinflusst.

Titel:
 bild.eps
 Erstellt von:
 fig2dev Version 3.2 Patchlevel 1
 Vorschau:
 Diese EPS-Grafik wurde nicht gespeichert
 mit einer enthaltenen Vorschau.
 Kommentar:
 Diese EPS-Grafik wird an einen
 PostScript-Drucker gedruckt, aber nicht
 an andere Druckertypen.

Abb. 2: Schema der Mehrzustands-fs-Dynamik im Rahmen der *pump-probe*-NeNePo-Spektroskopie (links) des $Ag_4^- / Ag_4 / Ag_4^+$ Systems. Simulierte *pump-probe*-NeNePo-ZEKE-Signale (rechts) für 50K Anfangstemperatur und 100fs *probe*-Puls, entsprechend den charakteristischen Anregungsenergien aus dem Schema. Die Oszillationen entsprechen den unten dargestellten Normalmoden.

Die neuen Erkenntnisse, die wir durch die Untersuchung von $Ag_2Au^- / Ag_2Au / Ag_2Au^+$ gewonnen haben, sowohl bezüglich des Einflusses des lokalen Minimums in der Nähe des Franck-Condon Regimes auf die Dynamik als auch der Bestimmung der Zeitskala für den Isomerisierungsprozess, lassen sich zusätzlich an Hand von fs-*pump-probe*-Signalen von $Au_4^- / Au_4 / Au_4^+$ bestätigen und erweitern (vgl. eigene Vorarbeiten im Antrag /HMS00/,/MHS01/. In diesem Fall involviert die Relaxationsdynamik im neutralen Goldtetramer erstens die Schwingungsrelaxation entlang nur einer antisymmetrischen Streck-schwingungsmode zum linearen lokalen Minimum in der Nähe des Franck-Condon-Überganges, die zu kohärenten Oszillationen in Signalen führt, und zweitens wird die Isomerisierung zum rhombischen globalen Minimum nach ~ 1 ps erreicht. In beiden Fällen bietet die Kontrolle der Population der einzelnen Minima durch Pulsformung eine gute Möglichkeit, diese Untersuchungen auf die Isomer-Selektivität in Zusammenhang mit

Reaktivität von Edelmetallclustern zu erweitern.c) Es ist uns am Beispiel von $Ag_4^- / Ag_4 / Ag_4^+$ gelungen zu zeigen, dass die NeNePo Spektroskopie in der Lage ist, die strukturelle Information über neutrale Cluster in der Gasphase mittels aufgelöster Schwingungsmuster des globalen Minimums zu liefern /HMS00/,/MHS00/.

Die Abb. 2 illustriert die optischen Anregungsprozesse durch *pump*- und *probe*-Laser sowie die Relaxationsdynamik von Ag_4 im Rahmen der NeNePo-Spektroskopie. Wie üblich wird zunächst ein thermisches Anfangsensemble im anionischen Grundzustand präpariert. Hier existieren drei Isomere, von denen die rhombische D_{2h} -Struktur die stabilste ist (vgl. Abb. 2). Energetisch sehr nahe liegt das lineare Isomer, das jedoch eine hohe Energiebarriere zum D_{2h} -Isomer aufweist. Als Anfangsensemble für die NeNePo Spektroskopie kann deshalb eine thermische Verteilung ausschließlich des D_{2h} -Isomers, zumindest bei tiefen Temperaturen, angenommen werden. Durch Photodetachment des anionischen Anfangsensembles mittels

pump-Laser wird ein wohldefinierter Nichtgleichgewichtszustand des neutralen Moleküls erreicht und die nachfolgende ultraschnelle Relaxation des Ag_4 kann in verschiedenen Energiebereichen (Wellenlängen) durch den zeitverzögerten *probe*-Puls abgefragt werden. Da dem globalen Minimum im neutralen Grundzustand ebenfalls eine rhombische Struktur mit etwas unterschiedlichen Bindungslängen im Vergleich zum Anion entspricht, wird die Relaxationsdynamik hauptsächlich durch die Anregung der für das globale Minimum charakteristischen Schwingungsmoden geprägt. Eine denkbare Isomerisierung zum zweiten T-förmigen C_{2v} -Isomer erfordert sehr hohe thermische Anregungen, die in diesem Fall nur durch eine entsprechend hohe Temperatur des anionischen Anfangsensembles realisiert werden könnte. Da hierbei jedoch die Isomerisierungsprozesse bereits im Anion vorhanden wären, ist kein hinreichend gut definierter Nichtgleichgewichtszustand im neutralen Ag_4 nach dem Photodetachment erreichbar und die einzelnen Prozesse in der Relaxationsdynamik nicht trennbar. Aus diesem Grunde sind NeNePo-Untersuchungen gerade bei tiefen Anfangstemperaturen zu bevorzugen und geben durch die beobachteten Schwingungsmuster in den Signalen Aufschluß über die strukturellen Eigenschaften des neutralen Clusters.

In den Simulationen wurde eine Temperatur von 50 K verwendet und die Wigner-Verteilungsdichte zu einem kanonischen Anfangsensemble rhombischer Struktur mit den entsprechenden Normalmoden berechnet. Mittels Sampling konnten hieraus die Anfangsbedingungen für die Propagation der klassischen Trajektorien erhalten werden, wobei sich ein Ensemble bestehend aus 100 Trajektorien für die Konvergenz der Signale bereits als ausreichend erwies.

Die Abb. 2 zeigt auch die simulierten NeNePo-ZEKE *pump-probe*-Signale, wobei für den *probe*-Laser eine Pulsdauer von 100 fs und eine Anregungsenergie von 6.41 eV (193.5 nm) angenommen wurde. Erwartungsgemäß weist das Signal starke Oszillationen auf. Die

Fourieranalyse ergab, daß im wesentlichen drei Normalmoden in die Relaxationsdynamik involviert sind; die beiden total symmetrischen Moden charakterisiert durch stärkere Auslenkungen entlang der kleinen (170 fs) bzw. der großen (291 fs) Diagonalen und eine "Schmetterlings"-Mode senkrecht zur Molekülebene (916 fs). Da die Anregung dieser Moden für die rhombische Struktur im globalen Minimum charakteristisch ist, offenbart sich hieraus verallgemeinernd die Möglichkeit, strukturelle Eigenschaften von Clustern mittels NeNePo-ZEKE-Spektroskopie bestimmen zu können. Eine notwendige Voraussetzung hierfür ist offenbar die Tatsache, dass das stabilste Isomer des neutralen energetisch nahe zum Nichtgleichgewichtszustand liegt. Dies ist sicher der Fall, wenn sich die Geometrien des anionischen Clusters und des nach dem Photodetachment erreichten neutralen in den elektronischen Grundzuständen ähneln.

Das NeNePo one-color *pump-probe*-Spektrum von Ag_4 wurde mit 3.22eV Photonen und einer Anfangstemperatur von 20 K in TP A1 gemessen [2,3]. Das Spektrum ist durch oszillatorisches Verhalten gekennzeichnet, welches offensichtlich im Zusammenhang mit der Schwingungsdynamik steht. Die Fourier Analyse vom Spektrum zeigt eine Gruppe von Frequenzen, die um $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ zentriert ist. Unsere Frequenz-Analyse des rhombischen Grundzustandes des neutralen Ag_4 zeigt, dass beide total symmetrische Moden (entlang der großen und kleinen Diagonale), die für vibronische Übergänge intensiv sind, viel größere Frequenzen (196 cm^{-1} , bzw. 114 cm^{-1}) als die beobachteten 45 cm^{-1} besitzen. Da aber die Ionisierungsenergie im rhombischen Grundzustand von Ag_4^+ etwas höher als eine Zweiphotonenanregung mit jeweils 3.22eV liegt, könnten zwei „dunkle“ angeregte Zustände $^3B_{1g}$ und $^1B_{3g}$, die $\sim 0.78 \text{ eV}$ und $\sim 1.4 \text{ eV}$ höher als der Grundzustand liegen, für experimentelle Beobachtungen verantwortlich sein. In der Tat zeigen die Frequenzanalysen der beiden optimierten angeregten Zustände mit rhombischer Struktur, dass die symmetrischen Normalmoden entlang der langen Diagonale mit $\sim 50 \text{ cm}^{-1}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$ sind.

Durch diese Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment wurde gezeigt, dass die NeNePo Spektroskopie in der Lage ist, Informationen über strukturelle Eigenschaften von Clustern durch beobachtete Schwingungsmuster zu liefern. Darüber hinaus konnten wir neue Experimente stimulieren, in welchen der Grundzustand des neutralen Ag_4 zugänglich sein wird. Die entsprechende experimentelle Modifikation ist zur Zeit im Rahmen von TP A1 in Bearbeitung.

Zusammenfassend ist es uns gelungen, durch geeignete Auswahl von Systemen Erkenntnisse über die Tragweite der NeNePo Technik zu gewinnen und als Folge neue Perspektiven für Anwendungen zu öffnen. Dies betrifft insbesondere die Steuerung der Reaktionen an und von

Edelmetall-Clustern. Als Vorbereitung dafür möchten wir hier die Ergebnisse von zwei Problemkreisen kurz skizzieren.

Der erste betrifft die strukturellen Eigenschaften neutraler und geladener Gold-Cluster sowie der gemischten Gold-Silber-Cluster. Die Information über Strukturen von Silber-Clustern haben wir aus unseren früheren Arbeiten erhalten. Eine offene Frage ist, ob die Stabilität der gemischten Ag_nAu_m ($n = m$ oder $n \neq m$) Cluster durch die maximale Anzahl von Hetero-Bindungen oder durch Segregation von Gold- und Silberteilchen geprägt ist und wie dieses von der Clustergröße und der Zusammensetzung abhängt. Die vorläufigen Ergebnisse können in den folgenden Punkten sumarisiert werden: Die Bestimmung struktureller Eigenschaften von Goldclustern insbesondere hinsichtlich der energetischen Reihenfolge von Isomeren ist methodisch wesentlich schwieriger als im Falle von Silberclustern. Für die gemischten Cluster mit gleicher Anzahl von Ag und Au Atomen, z.B. Au_4Ag_4 oder $Au_{10}Ag_{10}$, wurden die stabilsten Strukturen mit einer maximalen Anzahl von Hetero-Bindungen gefunden. Solche Geometrien sind sehr stabil, d.h. sie isomerisieren erst bei sehr hohen Temperaturen und sind deswegen nicht sehr reaktionsfreudig. Ein interessantes Ergebnis haben wir für Strukturen von Au_8Ag_{12} Clustern erhalten bei denen ein fast erhaltener Au_8 Cluster aus der Gasphase teilweise in Ag_{12} eingebettet wird /BoB01/. Wie unlängst bekannt wurde, spielt Au_8 als die kleinste katalytisch aktive Clustergröße bei der Oxidation von CO in Anwesenheit der Oxid-Oberfläche eine wichtige Rolle [4]. Die segregierten Au_8Ag_{12} Cluster sind gute Kandidaten für die Untersuchung der Cluster-Reaktivität mit Molekülen in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff.

In diesen Kontext reiht sich auch der zweite Problemkreis ein, nämlich die Untersuchung der Reaktivität von Bismut-Oxid-Cluster-Kationen mit Ethylen in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff. Ziel war die Aufklärung des Mechanismus, der für den Transfer von Sauerstoffatomen von Metall-Oxid-Clustern zu ungesättigten organischen Substraten verantwortlich ist. Wir haben gezeigt, dass dies nur in Anwesenheit von molekularem Sauerstoff passieren kann, da z.B. im $Bi_3O_4^+$ die starken Bi-O Bindungen keinen Transfer des Sauerstoffatoms von dem Cluster selbst erlauben. Dabei haben wir gefunden, dass Bismut-Oxid-Cluster, die ihre eigene Identität bewahren, wie z.B. $Bi_4O_6^+$, für die Oxidationsprozesse geeignet sein können. Dies ist auf die Bildung eines „Superoxids“ mit molekularem Sauerstoff zurückzuführen, welches weiter mit Ethylen reagiert und „Peroxide“ produziert /BBF00/. Der vorgeschlagene Mechanismus wurde experimentell [5] bestätigt.

Im Gegensatz dazu sind die Ursachen für die Reaktivität von Edelmetall-Clustern bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff weitgehend ungeklärt. Dies soll in der nächsten Förderperiode beantwortet werden. Darüber hinaus wurden im Rahmen von fs-Spektroskopien

noch keine Untersuchungen von Oxidationsreaktionen, die Bezug zur Katalyse haben, durchgeführt.

UP2 Analyse und Kontrolle gekoppelter Elektron-Kerndynamik

Das Ziel war zu zeigen, dass die ab initio adiabatische und nichtadiabatische Mehrzustandsdynamik „on the fly“ auch für angeregte elektronische Zustände neue Perspektiven für die Simulation von *pump-dump* und *pump-probe*-Signalen im Rahmen der Methode der Wignerverteilungen öffnet. Dabei wurden folgende Aspekte berücksichtigt: Für die theoretische Behandlung von Systemen mit moderater Anzahl von Freiheitsgraden, die nicht nötigerweise in passive und aktive Moden trennbar sind, ist die Entwicklung von ab initio MD „on the fly“ in angeregten Zuständen bei niedrigem rechnerischen Aufwand unvermeidbar. Der Grund dafür ist, dass die Vorberechnung der Energieflächen sowie die vollständige quantenmechanische Behandlung der Kerndynamik in allen Dimensionen nicht realistisch ist. Außerdem wurden einerseits im quantenchemischen Bereich Fortschritte bei der Entwicklung und Implementierung [7] der Gradientenmethoden zur Geometrieoptimierung in angeregten Zuständen erreicht, [6] und andererseits herrscht eine rege Aktivität im Molekulardynamik-Bereich betreffend der Einführung quantenmechanischer Korrekturen zur Behandlung von „komplexen“ Systemen [8-10].

Aus diesen Gründen haben wir in der ersten Förderperiode folgende Schwerpunkte gesetzt:

I) Die adiabatische und nichtadiabatische MD „on the fly“ wurde für angeregte elektronische Zustände im Rahmen der „frozen ionic bond“ Näherung entwickelt, welche für den Anwendungsbereich von nichtstöchiometrischen Alkali-halogenid-Clustern mit starken ionischen Bindungen und einem Überschusselektron Na_nF_{n-1} geeignet ist /HPB00a/,/HPB00b/,/BHP00b/. II) Die Erweiterung der adiabatischen MD „on the fly“ in angeregten elektronischen Zuständen basierend auf RPA wurde durchgeführt, die die Anwendungen auf Systeme mit beliebiger Anzahl von Valenzelektronen ermöglicht, jedoch unter Einschränkung, dass deren angeregte elektronische Zustände durch einfache Anregungen gut beschrieben sind /DPB01/; III) die ersten Ansätze im Rahmen der gradientkorrigierten Dichtefunktionalmethode wurden ausgearbeitet, die sich zur Zeit in der Implementierungsphase befinden.

Zur I. Die akkurate Beschreibung angeregter elektronischer Zustände von Na_nF_{n-1} bei niedrigem rechnerischem Aufwand ist im Rahmen der „frozen ionic bond“ Näherung gelungen,

in welcher sich das Überschusselektron in dem effektiven Feld aller anderen (n-1) Valenzelektronen befindet. Diese Tatsache sowie die Möglichkeit einer einfachen Formulierung sowohl der analytischen Gradienten in angeregten Zuständen als auch der nichtadiabatischen Kopplungen bieten eine ideale Voraussetzung für die Entwicklung einer ab initio adiabatischen und nichtadiabatischen MD „on the fly“. Wir haben nämlich erkannt, dass die Ableitungen der Energien des Überschusselektrons und der nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente $\langle \mathbf{f}_i | \nabla_R | \mathbf{f}_j \rangle$ aus der Lösung der erweiterten „coupled perturbed Hartree-Fock“ Gleichungen zu erhalten sind, die aus den analytischen zweiten Ableitungen der *restricted open shell* HF Energien gewonnen werden können. Dieses Verfahren wurde in zwei Arbeiten ausführlich beschrieben /HPB00a/, /HPB00b/. Nachdem die analytischen Gradienten für die Energien des Überschusselektrons abgeleitet wurden, benutzten wir den Verlet-Algorithmus für die Lösung der Bewegungsgleichungen, um die klassischen Trajektorien in adiabatischen angeregten elektronischen Zuständen zu berechnen. Analog dazu erlaubte die Implementierung von einfachen analytischen Ausdrücken für nicht-adiabatische Kopplungsmatrixelemente die Durchführung nichtadiabatischer Molekulardynamik mit niedrigem rechnerischen Aufwand. In diesem Fall wurde die analytische Formulierung von Gradienten und nichtadiabatischen Kopplungen in der Molekulardynamik mit Quantenübergängen (MDQT) basierend auf Tully's „fewest switches“ Algorithmus benutzt.

Dieser Zugang soll i) die kohärente Propagation der Quantenamplituden sichern, ii) er impliziert, dass die mittlere Besetzung der elektronischen Zustände, die aus den Quantenamplituden berechnet wird, gleich derjenigen Besetzung ist, die aus der Zahl der entsprechenden klassischen Trajektorien in den Zuständen berechnet wurde und iii) er wurde für Systeme mit wenigen Freiheitsgraden gegenüber quantendynamischen Zugängen getestet. Besonders kritisch ist Punkt ii) zu vermerken, der oftmals zu Inkonsistenzen bei Anwesenheit ausgedehnter Regionen mit nichtadiabatischen Kopplungen oder bei häufigem Durchlaufen dieser Bereiche führt [11]. Die Methode ist auf solche Fragestellungen und Systeme beschränkt, wo Kohärenzen und damit die Phasen (z.B. Berry-Phasen) der Kerndynamik vernachlässigt werden können, was i.a. bei hohen Temperaturen bzw. großen Überschussenergien nach dem *pump*-Prozess (wie im Na_3F_2) der Fall ist.

Die oben skizzierte adiabatische und nichtadiabatische Molekulardynamik bildet die Grundlage für die Simulation von *pump-probe* und *pump-dump*-Signalen im Rahmen der Methode der Wigner-Verteilungen. Dabei konnten die analytischen Ausdrücke für Signale, die schon in UP 1 kurz in Zusammenhang mit NeNePo dargestellt wurden, für adiabatische Dynamik in elektronisch angeregten Zuständen benutzt werden. Jedoch sind jetzt Grund- und angeregte elektronische Zustände des neutralen Cluster, und für *probe*- oder *dump*-Schritt entweder kationischer oder wiederum der Grund-Zustand involviert. Im Fall der nichtadiabatischen

Molekulardynamik mußte die Mittelung auch über die „hopping“- Ereignisse in den Ausdrücken für Signale eingeführt werden (vgl. Antrag UP 3 – Eigene Vorarbeiten). Insgesamt ermöglichten die Berechnungen der fs-Signale sowohl ohne, als auch in Anwesenheit nichtadiabatischer Übergänge die Bestimmung der Zeitskalen unterschiedliche Prozesse in $Na_n F_{n-1}$ Clustern. Wir konnten die Zeitskalen für einen metallischen Bindungsbruch in $Na_2 F$, für die Konfigurationsrelaxation ohne Bindungsbruch aber mit unterschiedlichen IVR Prozessen in $Na_4 F_3$, sowie für die Isomerisierung durch konische Durchschneidung via zweier Bindungsbrüche metallischer und ionischer Natur in $Na_3 F_2$ erhalten.

Hier wird zuerst über die Ergebnisse adiabatischer und dann kurz über nichtadiabatische Dynamik berichtet. Die Dynamik in dem ersten angeregten Zustand von $Na_2 F$ beinhaltet schnelle Konfigurationsänderungen vom Dreieck zur linearen Geometrie und wieder zurück zum Dreieck wegen des Na – Na Bindungsbruches innerhalb von 90fs ohne IVR, da eine Kopplung zwischen Biege- und Streckschwingung wegen des Bindungsbruches nicht vorhanden ist /HPD99/, /HPB00a/. Im Gegensatz dazu führt im Falle von $Na_4 F_3$, welches der kleinste Prototyp eines F-Zentrums im Festkörper darstellt, die schnelle Relaxation im ersten angeregten Zustand zur Deformation der kuboidalen Struktur ohne Bindungsbruch, aber IVR-Prozesse unterschiedlicher Art konnten in den *pump-dump*-Signalen je nach Wellenlänge der *dump*-Laser identifiziert werden /HPB00a/, /BHP00/.

Im folgenden sind die wesentlichsten Ergebnisse zur Ultrakurzzeitdynamik im ersten angeregten elektronischen Zustand von $Na_4 F_3$ dargestellt. Das Schema für *pump-dump*-Spektroskopie einschließlich der energetischen Verhältnisse ist in Abb. 3 gezeigt. Für den Nachweis der ultraschnellen Dynamik im ersten angeregten Zustand ist ein *dump*-Prozeß zum Grundzustand geeignet, da er auf Grund der größeren Energielückenunterschiede eine höhere spektrale Auflösbarkeit bietet. Die *dump*-induzierte Besetzung des Grundzustandes ist dann charakteristisch für die ultraschnellen dynamischen Prozesse im angeregten Zustand. Im Experiment kann die Bestimmung dieser Grundzustandsbesetzung unmittelbar beispielsweise durch einen *probe*-Laser vom Grund- in den kationischen Zustand und Massenspektroskopie erfolgen.



Abb.: 3 Schema der Mehrzustands-fs-Dynamik von Na_4F_3 (oben) im Rahmen der *pump-dump*-Spektroskopie. Simulierte *pump-dump*-Signale (Mitte) entsprechend den charakteristischen Anregungsenergien aus dem Schema mit zugeordneten Geometrien (unten). Verschiedene Arten von IVR sind eingezeichnet.

In den Simulationen wurde ein thermisches Anfangsensemble mit einer Temperatur von 30 K angenommen und die entsprechende Wigner-Verteilungsdichte aus der Kenntnis der 15 Normalmoden im Grundzustand von Na_4F_3 bestimmt, woraus mittels Sampling ein Ensemble von 30 Anfangsbedingungen für die Propagation klassischer Trajektorien gewonnen wurde. In den Simulationen wurden von uns Relaxationsdynamik und involvierte IVR Prozesse in drei verschiedenen Wellenlängenbereichen des *dump*-Lasers mit einer Pulsdauer von 100 fs untersucht: i) $E_{du} = 1.2$ eV (1033 nm) ist nahe dem vertikalen anfänglichen Franck-Condon-Übergang entsprechend der kuboidale Struktur, ii) $E_{du} = 0.6$ eV (2067 nm) entspricht dem globalen Minimum des ersten angeregten Zustandes (geöffneter Käfig) und schließlich wurde zusätzlich iii) eine mittlere Wellenlänge von $E_{du} = 0.8$ eV (1550 nm) verwendet. Wie man in Abb. 3 an Hand des Zeitunterschieds zwischen den ersten Maxima der 1.2 und 0.6 eV Signale erkennen kann, erfolgt die Relaxation in das globale Minimum nach etwa 90 fs. Wie die Analyse der Kerndynamik ergab, verharrt das System durch die große überschüssige Schwingungsenergie jedoch nicht in diesem Zustand, sondern vollführt vielmehr stark ausgeprägte regelmäßige Schwingungen entlang der totalsymmetrischen Käfigöffnungsmode mit einer Periode von etwa 260 fs, wobei keine Bindungsbrüche im Unterschied zu anderen Systemen in dieser Clusterreihe (z.B. Na_2F oder Na_3F_2) auftreten. In den Signalen wird die periodische Relaxationsdynamik durch die Oszillationen, insbesondere des 1.2 und 0.8 eV Signals innerhalb der ersten ps sichtbar. Nach dieser Zeit sind IVR-Prozesse in den Signalen deutlich zu beobachten, insbesondere Moden-selektives IVR von der Käfigöffnungsmode in die anderen Moden. Als Konsequenz kehrt das System nach jeder Käfig-Oszillation immer weniger vollständig in die kuboidale Geometrie zurück, was durch den starken Abfall des 1.2eV Signals deutlich wird. In Übereinstimmung damit nimmt das 0.6 eV Signal deutlich zu, was darauf zurückzuführen ist, dass sich ein immer größerer Teil des Phasenraumvolumens im Bereich des globalen Minimums aufhält. Da auf Grund des IVR viele Moden beteiligt sind, ist hier keine regelmäßige Struktur beobachtbar. Das 0.8 eV Signal zeigt, dass ein kleinerer Teil des Phasenraumvolumens mit konstanter Amplitude und regelmäßig entlang der Käfigöffnungsmode oszilliert, was wir auf Grund der Dominanz dieser Mode in diesem Phasenraumbereich als resonantes IVR bezeichnet haben. Interessant ist zu bemerken, dass trotz der hohen Anzahl der Freiheitsgrade des Systems (15 Normalmoden) kein dissipatives IVR zumindest auf der Zeitskala der Simulation von 2.5 ps auftritt.

Hinsichtlich der nichtadiabatischen Dynamik haben wir die Untersuchung der Prozesse durch konische Durchschneidung in Na_3F_2 sowie die Simulation von *pump-dump*-Signalen in voller Komplexität durchgeführt. Die elektronische Struktur der konischen Durchschneidung in Na_3F_2 ist durch die positive Ladungstranslokation von einem Ende zum anderen der linearen Geometrie gekennzeichnet. Dabei möchten wir betonen, dass ähnliche Effekte für die konische Durchschneidung in komplexen bioorganischen System verantwortlich sind.

Zusammenfassend führt die Geometrierelaxation im ersten angeregten Zustand von Na_3F_2 zu Bindungsbrüchen einer metallischen und einer ionischen Bindung durch die konische Durchschneidung schließlich zum Isomerisierungsprozess /HPB00b/. Die entsprechende Dynamik kann mittels Phasenraumdichte vom Clusterensemble für unterschiedliche Propagationszeiten an Hand von Abb. 4 visualisiert werden. Am Anfang bei $t = 0$ fs entspricht die lokalisierte Phasenraumdichte dem ersten Isomer mit C_s Struktur (Abb. 4a). Während ~ 90 fs verlängert sich der Abstand zwischen benachbarten Na-Na Atomen, so dass ein Na-Na Bindungsbruch erfolgt (Abb. 4b). Anschließend kann ein Na-F Bindungsbruch nach ~ 220 fs zusammen mit einer kleinen Delokalisierung der Phasenraumdichte (Abb. 4c) beobachtet werden. Nach ~ 400 fs wird das Gebiet der konischen Durchschneidung mit linearer Struktur erreicht (Abb. 4d) und eine Verzweigung der Phasenraumdichte aus dem angeregten- zum Grund-Zustand findet statt. Trotz der Delokalisierung der Phasenraumdichte auf Grund des großen Energieüberschusses ist bei 800fs das zweite C_{2v} Isomer gut erkennbar, obwohl die Beiträge der Geometrien nahe zur C_s Struktur auch vorhanden sind. In der Tat spiegeln sich diese charakteristischen Ereignisse in simulierten *pump-probe*-Signalen quantitativ wider /HPB00b/. Mit anderen Worten können die strukturellen Eigenschaften individueller Isomere nach dem strahlungslosen Übergang zum Grundzustand durch konische Durchschneidung auf der Zeitskala bis ~ 1 ps identifiziert werden. Diese Ergebnisse sowie die Bedeutung konischer Durchschneidungen stellen gleichzeitig eine Herausforderung für die weitere Entwicklung der Methoden zur Kontrolle photochemischer Reaktionen, für die Zusammenarbeit bei der Planung der Experimente in TP A1 und bei der Unterstützung von TP B3 in der neuen Förderperiode (vgl. Antrag) dar.

Zur II. Ausgehend von unseren Erfahrungen, dass angeregte Zustände von Clustern im Rahmen von *random phase approximation* (RPA) oftmals gut beschrieben werden können, haben wir erste Schritte zu einer ab initio MD basierend auf RPA-Gradienten in angeregten Zuständen zur Behandlung von Systemen mit einer beliebigen Anzahl von Valenzelektronen unternommen. Die Ausdrücke für die Berechnung der analytischen Gradienten in angeregten adiabatischen elektronischen Zuständen im Rahmen der Random-Phase-Approximation (RPA) sind auf der Basis sowohl von nichtkanonischen als auch von kanonischen Molekül-orbitalen von Amos [12] bzw. Ortiz [13] hergeleitet worden. In beiden Zugängen enthalten die Gradientenausdrücke dabei im allgemeinen Beiträge von Ableitungen der RPA-Vektoren, der

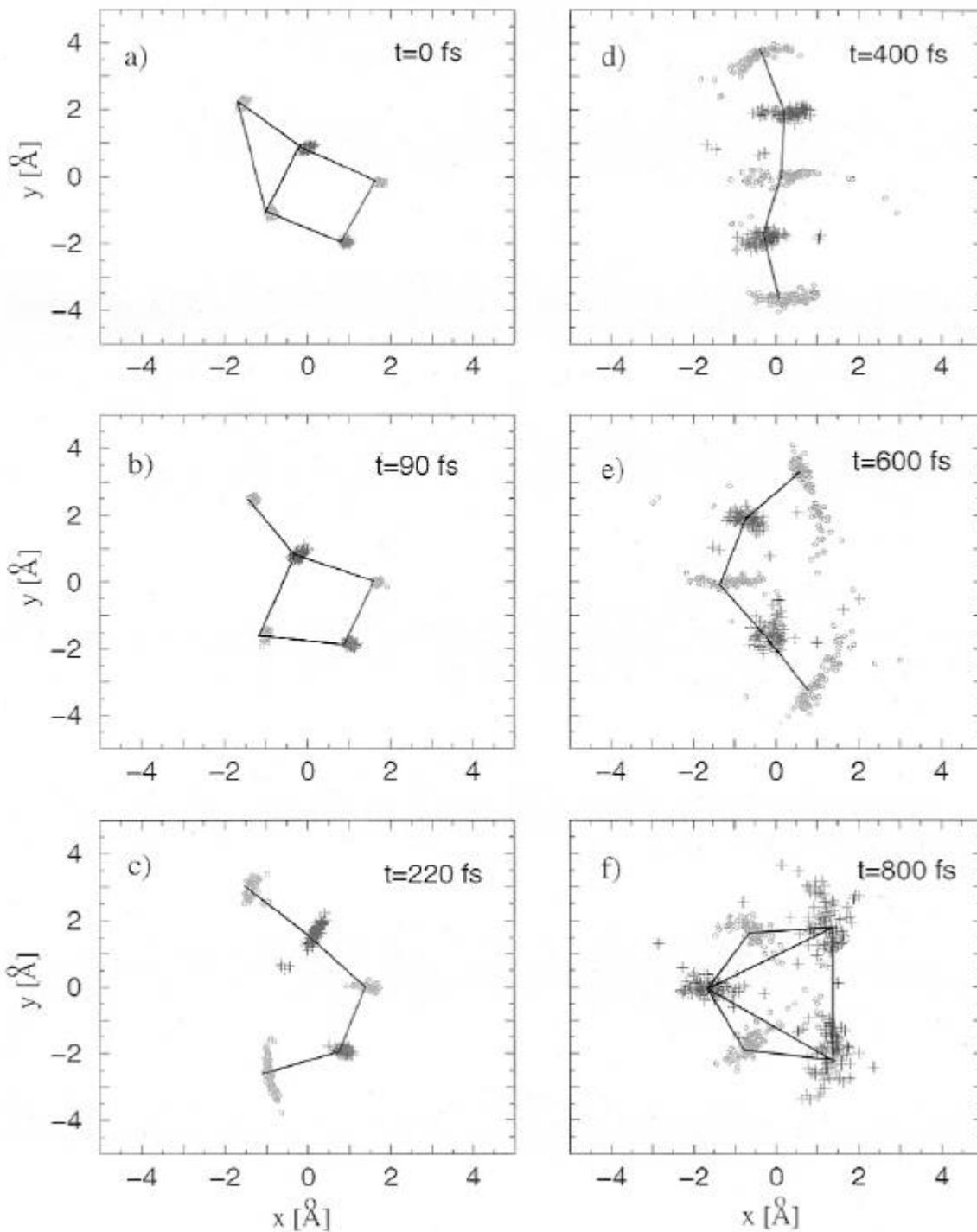


Abb. 4: Snapshots der Phasenraumverteilung der Dynamik im ersten angeregten elektronischen Zustand von Na_3F_2 . Na-Atome sind durch hellgraue Kreise und F-Atome durch graue Kreuze dargestellt. Der Durchgang durch die konische Durchschneidung (lineare Struktur) erfolgt nach ~ 400 fs, Isomerisierung zum C_{2v} -Isomer nach $\sim 800 - 900$ fs.

Orbitalenergien und Zweielektronen-Integrale, wobei jedoch erstere Beiträge unter Ausnutzung der Normalisierung der RPA-Vektoren verschwinden. Die Berechnung der Gradienten der Orbitalenergien führt auf die Lösung der "coupled perturbed Hartree-Fock" (CPHF)-Gleichungen. Bei dem Vergleich der Gradientenausdrücke in beiden Zugängen traten Unterschiede auf, die unter Berücksichtigung einerseits der Entartungen von Molekülorbitalen und andererseits von Diagonalelementen der CPHF-Matrix aufgeklärt werden konnten. Für die Implementation einer Molekulardynamik "on the fly" in RPA haben wir die Formulierung mit kanonischen Molekülorbitalen verwendet, die sich bereits früher im Zusammenhang mit der Entwicklung unserer linearen RPA-Resonsetheorie bewährt hat und implementiert wurde. Die Lösung der CPHF-Gleichungen führt numerisch auf die Bearbeitung eines hochdimensionalen linearen Gleichungssystems und ist der zeitbestimmende Faktor in einem Zeitschritt der Molekulardynamik. Demzufolge haben wir hier besondere Anstrengungen bei der Auswahl und Optimierung der numerischen Algorithmen unternommen. Als geeignet erwies sich schliesslich die "Generalized Minimal Residue"-Methode, wobei als Startvektor die Lösung aus dem letzten Zeitschritt verwendet werden kann. Die Implementation der Molekulardynamik in angeregten adiabatischen elektronischen Zuständen basierend auf RPA-Gradienten wurde für geschlossenschalige Systeme im Berichtszeitraum abgeschlossen und getestet und steht damit für die zukünftigen Anwendungen zur Verfügung.

UP3 *Approximativ quantenmechanische Methoden zur Analyse der Kerndynamik*

Dieses Unterprojekt wurde durch Untersuchungen in zwei Richtungen geprägt. Zum einen haben wir die Genauigkeit klassischer Simulationen der Molekulardynamik zur Berechnung von Signalen der *pump-probe* und *pump-dump*-Spektroskopie im Rahmen der Methode der Wignerverteilungen bestimmt, die für weiterführende methodische Entwicklungen in Richtung der approximativen quantenmechanischen Beschreibung der Kernfreiheitsgrade notwendig war. Der andere Schwerpunkt betraf die näherungsweise Behandlung von Quantenübergängen verursacht durch nichtadiabatische Kopplungen bei der Simulation der fs-Signale. Hinsichtlich des ersten Schwerpunktes wurden die Untersuchungen am Beispiel des $Ag_3^- / Ag_3 / Ag_3^+$ Systems durch Vergleich mit einer durchgeführten quantenmechanischen Wellenpaketdynamik vorgenommen /ABH00/. Während die Zeitskalen quantitativ sehr gut im Rahmen klassischer Simulationen für die untersuchten Systeme bestimmt werden konnten, sind Unterschiede in den Intensitäten vorhanden. Dies trifft insbesondere für physikalisch

interessante Prozesse wie z.B. Intraclusterstöße zu, die in klassischen Simulationen durch starke Signalintensitäten in bestimmten Wellenlängenbereichen des *probe*-Lasers identifizierbar waren. Da eine quantenmechanische Beschreibung der Kerne zu einer Verbreiterung des eingenommenen Phasenraumvolumens bei diesen Prozessen führt, ist die Signalintensität hier weniger ausgeprägt. Da Intensitäten der Signale direkt mit den Ausbeuten in bestimmten Produktkanälen zusammenhängen, sind im Kontext mit der Kontrolle der molekularen Dynamik quantenmechanische Korrekturen einer klassischen MD in Richtung Verbesserung der Signalintensitäten zu entwickeln. Ausgangspunkt für unsere Bemühungen zur Entwicklung approximativ quantenmechanischer Korrekturen war die vibronische Dichtematrix und die entsprechende Liouville'sche Bewegungsgleichung. Ihre Verwendung im Rahmen der Wigner-Moyal-Transformationen für die Entwicklung von Näherungslösungen war sehr instruktiv, obwohl ihre Dimension im Vergleich zu einer Formulierung mit vibronischen Wellenfunktionen eine quadratische Abhängigkeit von den Kernfreiheitsgraden aufweist. Als Zwischenergebnis auf diesem Wege konnten wir in der Förderperiode in Analogie zu klassischen analytischen Ausdrücken für die vibronische Besetzung elektronischer Zustände entsprechende quantenmechanische Ausdrücke ableiten. Diese bilden die Voraussetzung für die in der kommenden Förderperiode vorzunehmenden und im Antrag dargestellten Weiterentwicklungen. Auch für den zweiten Schwerpunkt in diesem Unterprojekt im Zusammenhang mit der Berücksichtigung von Quantenübergängen nichtadiabatischer strahlungsloser Zerfallsprozesse in simulierten Ultrakurzzeit-Spektren erwies sich die Formulierung des Problems in der Wigner-Moyal-Darstellung der vibronischen Dichtematrix als geeignet. Die Wigner-Dichten und –Übergangsamplituden konnten wir aus den entsprechenden Bewegungsgleichungen unter Verwendung von Tully's "fewest switches" MD mit Quantenübergängen bestimmen. Im Unterschied zu einer adiabatischen Dynamik kommt es hier zu einer Modifizierung der zeitabhängigen Franck-Condon-Faktoren, die wesentlich die Signalintensität und Zeitskalen beeinflussen können. Bei den Simulationen klassischer Trajektorien werden diese Faktoren aus den Energielücken zwischen dem kationischen Zustand und dem momentan propagierten Zustand berechnet. Letzterer kann z.B. in der Nähe von konischen Durchschneidungen zwischen zwei elektronischen Zuständen von einem adiabatischen zu einem anderen wechseln. Hierbei ist zu betonen, dass sich der Quantencharakter dieses Prozesses in den klassischen Simulationen durch eine Summation über alle möglichen "Hopping"-Ereignisse widerspiegelt, die gemäß der Tully-Methode stochastischen Charakter tragen. Dieser Zugang erlaubt die Angabe eines analytischen Ausdrucks für zeitaufgelöste *pump-probe*-Signale, die dann im Rahmen einer Tully-MD simuliert werden können. Für die Details sei an dieser Stelle auf „Eigene Vorarbeiten“ im Antrag verwiesen.

Zusammenfassend ist hervorzuheben, dass durch die in dieser Förderperiode erzielten Resultate die möglichen Wege erhalten worden sind, auf denen geeignete Quantenkorrekturen in

klassischen Simulationen insbesondere unter dem Aspekt der Kontrolle der molekularen Dynamik durch ultrakurze Laserfelder eingeführt werden können.

Literatur

- [1] H. Hess, S. Kwiet, L. Socaciu, S. Wolf, T. Leisner und L. Wöste, *Appl. Phys. B* **71**, 337 (2000).
- [2] H. Hess, Dissertation, Freie Universität Berlin (1999).
- [3] H. Hess, K. Asmis, T. Leisner und L. Wöste, *Eur. Phys. J D* (2000), eingereicht.
- [4] U. Heiz und W.-D. Schneider, in K.-H. Meiwes-Broer (Ed.), *Metal clusters at surfaces*, Springer Verlag, Berlin 2000.
- [5] A. Fielicke und K. Rademann, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6979 (2000).
- [6] C. Van Caillie, R.D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 159 (2000).
- [7] P. Stampfuss, W. Wenzel, H. Keiter, *J. Comp. Chem.* **20**, 1559 (1999).
- [8] X. Sun und W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* **106**, 6346 (1997); H. Wang, X. Song, D. Chandler und W.H. Miller, *J. Chem. Phys.* **110**, 4828 (1999).
- [9] M. Ben-Nun und T. Martinez, *J. Chem. Phys.* **110**, 4134 (1999); M. Ben-Nun und T. Martinez, *J. Chem. Phys.* **112**, 6113 (2000).
- [10] P. Jungwirth, E. Fredj und R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* **107**, 1 (1997).
- [11] J.-Y. Fang und S. Hammes-Schiffer, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9399 (1999).
- [12] C. van Caillie, R. D.Amos, *Chem. Phys. Lett.* **308**, 249 (1999).
- [13] J. V. Ortiz, *J. Chem. Phys.* **101**, 6743 (1994).

Publikationen

1998

- /HPB 98/ M.Hartmann, J. Pittner, V. BonaèiæKoutecký, A. Heidenreich, J. Jortner
Theoretical exploration of femtosecond multi state nuclear dynamics of small clusters
J. Chem. Phys. **108 (8)**, 3096-3113, (1998)
- /HPB 98/ M. Hartmann, J. Pittner, V. BonaèiæKoutecký, A. Heidenreich, J. Jortner

Ultrafast Dynamics of Small Clusters on the Time Scale of Nuclear Motion

J. Phys. Chem. A, **102** (n⁰ **23**), 4069-4074, (1998)

/BPR 98/ V. BonaèiæKoutecký, J. Pittner, D. Reichardt, P. Fantucci, J. Koutecký

Quantum Chemical Study of electronic and Dynamic Properties of Metal and Mixed Non-Stoichiometric Clusters

Czech. J. of Phys. **48** n⁰ **6/7**, 637-658, (1998)

/BRP 98/ V. BonaèiæKoutecký, D. Reichardt, J. Pittner, P. Fantucci, J. Koutecký

Ab initio Molecular Dynamics for Determination of Structures of Alkali Metal Clusters and their Temperature behavior; Example of Li₉⁺

Collect. Czech. Chem. Commun. (**Vol. 63**), 1431-1446, (1998)

/BFK 98/ V. BonaèiæKoutecký, P. Fantucci, J. Koutecký

Electronic Structure of Metal Clusters

Encyclopedia Chemistry, John Wiley & Sons Inc., 876-892, (1998)

1999

/BPR99/ V. BonaèiæKoutecký, J. Pittner, D. Reichardt, P. Fantucci, J. Koutecký

The Quantum Chemical Approach

in „Metal Clusters“ by: John Wiley & Sons, Ltd. ed. W. Ekardt (1999).

/BPB99/ V. BonaèiæKoutecký, J. Pittner, M. Boiron, P. Fantucci

An accurate relativistic effective-core-potential for excited states of Ag-atom; Application to study of the absorption spectra of Ag_n and Ag_n⁺ clusters

J. Chem. Phys. **110** (8), 3876-3886, (1999).

/BBP99/ V. BonaèiæKoutecký, M. Boiron, J. Pittner, P. Fantucci, J. Koutecký:

“Structural and optical properties of small oxygen doped and pure silver clusters”, Eur. Phys. J. D **9**, 183-187, (1999).

/HPD99/ M. Hartmann, J. Pittner, H. v. Dam, V. BonaèiæKoutecký:

“Theoretical study of femtosecond pump-probe signals of nonstoichiometric alkali halide clusters” Eur. Phys. J. D **9**, 393-397, (1999).

/BBF99/ M. Bienati, V. BonaèiæKoutecký, P. Fantucci:

“The electronic structure and magnetic properties of the nickel tetramer and its partially carbonylated forms”, Eur. Phys. J. D **9**, 467-473, (1999).

/DPB99/ H. Deutsch, J. Pittner, V. BonaèiæKoutecký, K. Becker, S. Matt, T.D. Märk:

“Theoretical determination of the absolute electron impact ionization cross-section function for silver clusters Ag_n ($n=2-7$)”, J. Chem. Phys. **111**, 1964-1971, (1999).

2000

/BHR00/ V. BonaèiæKoutecký, M. Hartmann, D. Reichardt, P. Fantucci:

“Theoretical exploration of single and multi state femtosecond nuclear dynamics of small metallic clusters using the DF method” Recent Advances in Density Functional Method, Delano P. Chong, World Scintific, im Druck.

/BHP00a/ V. BonaèiæKoutecký, M. Hartmann, J. Pittner, H.v.Dam:

“Theoretical exploration of ultrafast spectroscopy of small clusters”, in Cluster and Nanostructure Interfaces, World Scientific, herausgegeben von P. Jena, S.N. Khana und B.K. Rao, Singapore, 1-18, (2000).

/HPD00/ M. Hartmann, J. Pittner, H.v.Dam, V. Veyret, V. BonaèiæKoutecký:

“Theoretical exploration of stationary and of ultrafast spectroscopy of small clusters”, Appl. Phys. B **70**, 1-7, (2000).

/BBF00/ M. Bienati, V. BonaèiæKoutecký, P. Fantucci:

“A theoretical study of the reactivity of Bismuth-Oxide cluster cations with Ethene in the presence of molecular oxygen”, J. Phys. Chem. A **104** (30), 6983-6992, (2000).

/ABH00/ I. Andrianov, V. BonaèiæKoutecký, M. Hartmann, J. Manz, J. Pittner, K. Sundermann:

„Ab-initio three-dimensional quantum dynamics of Ag_3 clusters in the NeNePo process“, Chem. Phys. Lett. **318** 256-262, (2000).

/BHP00b/ V. BonaèiæKoutecký, M. Hartmann, J. Pittner, H.v.Dam:

“Theoretical exploration of ultrafast spectroscopy of small clusters”, Int. J. Quantum Chem., im Druck.

/HPB00a/ M. Hartmann, J. Pittner, V. BonaèiæKoutecký:

“Ab-initio adiabatic dynamics involving excited states combined with Wigner Distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on alkali halide clusters”, J. Chem. Phys., im Druck.

/HPB00b/ M. Hartmann, J. Pittner, V. BonaèiæKoutecký:

“Ab-initio nonadiabatic dynamics involving conical intersection combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on Na_3F_2 cluster”, J. Chem. Phys., im Druck.

/HMS00/ M. Hartmann, R. Mitriæ B. Stanca, V. BonaèiæKoutecký:

„Theoretical investigation of the ultrafast NeNePo spectroscopy of Au_4 and Ag_4 clusters“, ISSPIC10-Proceedings, Eur. Phys. J. D, eingereicht.

/BHP00/ V. BonaèiæKoutecký, M. Hartmann, J. Pittner:

„Theoretical Study of Ultrafast Spectroscopy of Non-Stoichiometric Alkali-Halide Clusters“, ISSPIC10-Proceedings, Eur. Phys. J. D, eingereicht.

/MHS00/ R. Mitriæ M. Hartmann, B. Stanca, V. BonaèiæKoutecký, P. Fantucci:

„Ab initio adiabatic dynamics combined with Wigner distribution approach to femtosecond pump-probe negative ion - to neutral – to positive ion (NeNePo) spectroscopy of Ag_2Au , Ag_4 and Au_4 clusters“, J. Chem. Phys., eingereicht.

2001

/BoB01/ V. BonaèiæKoutecký, J. Burda:

„Density functional study of structural properties of neutral and charged gold and mixed gold-silver clusters“, in Vorbereitung.

/HPH01/ H.v.Dam, J. Pittner, M. Hartmann, R. Mitriæ V. BonaèiæKoutecký:

„Molecular dynamics in excited states based on random phase approximation applied to alkali-halide clusters with two excess electrons“, in Vorbereitung.

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes C2 in der Förderperiode 1998 - 2001

Prof. Dr. Vlasta BonaèiæKoutecký

Dr. Michael Hartmann

Dr. Detlef Reichardt bis 31. 12. 1998

Dr. Marc Boiron bis 10. 9. 1998

Doktoranden:

Massimiliano Bienati; Roland Mitriæ; Jeng Horng Sheu

Promotionen

Massimiliano Bienati: *Theoretische Untersuchung Reaktionen-selektierter Bismutoxidcluster Kationen mit Propen*

Roland Mitriæ: *Ab-initio Mehrzustands-Molekulardynamik zur Ultrakurzzeit-Spektroskopie atomarer Agglomerate*

Jeng Horng Sheu: *Theoretische Untersuchung der Reaktivität der Edelmetalloxid-Cluster im Rahmen der NeNePo-Spektroskopie*

Vorträge von Sfb- Mitarbeitern

BonaèiæKoutecký	Structural and Optical Properties of Pure and Mixed Neutral and Charged Silver Clusters; Ag_n and Ag_nBr_m ($n>m$)	International Congress on Imaging Science Univ. of Antwerp (Belgien)	Sept. 1998
BonaèiæKoutecký	Structural and Dynamical Properties of Ground and Excited States of Small Clusters	CECAM Workshop on Physics and Chemistry of Small Clusters in Lyon (Frankreich)	Sept. 1998
BonaèiæKoutecký	Theoretical exploration of femtosecond multi-state nuclear dynamics of clusters	Gordon-Conference on Clusters, Nanocrystals and Nanostructures, Boston (USA)	Juli 1999

BonaèiæKoutecký	Theoretical exploration of femtosecond multi-state nuclear dynamics of small metallic clusters using density functional method approach	8 th International Conference on Applications of the Density Functional Theory in Chemistry and Physics, Rom (Italien)	Sept. 1999
BonaèiæKoutecký	Theoretical exploration of Stationary and ultrafast Spectroscopy of small Clusters	Clustertreffen Sassnitz/Rügen	Sept. 1999
BonaèiæKoutecký	Theoretical exploration of Stationary and ultrafast Spectroscopy of small Clusters	International Symposium on Cluster and Nanostructures Interfaces Richmond (USA)	Okt. 1999
BonaèiæKoutecký	Chemistry and Physics of small Cluster	Miller Professor Lecture	Dez. 1999
Hartmann	Ultrakurzzeitdynamik kleiner Cluster in elektronischen angeregten Zuständen	Nordost-Clustertreffen Uni. Rostock	Mai 2000
BonaèiæKoutecký	Theoretical Exploration of Stationary and of Ultrafast Spectroscopy of Small Clusters	Xth International Congress of Quantum Chemistry Menton (Frankreich)	Juni 2000

BonaèiæKoutecký	The role of theory and Simulations in ultrafast Spectroscopy of atomic Clusters: concepts and Interpretation of experiments	Seminar an der Ecole de Physique in Les Houches (Frankreich)	Juli 2000
BonaèiæKoutecký	Theoretical Exploration of Ultrafast Spectroscopy of Small Clusters	XVth Internat. Jahn-Teller-Symposium Boston (USA)	Aug. 2000
BonaèiæKoutecký	Theoretical Exploration of Ultrafast Spectroscopy of Small Clusters	ISSPIC10 Georgia (Atlanta), USA	Okt. 2000
BonaèiæKoutecký	Theoretical Exploration of Ultrafast Spectroscopy of Small Clusters	Photophysics and Photochemistry 2000 Oeiras (Portugal)	Okt. 2000
BonaèiæKoutecký	Theoretical Exploration of femtosecond multi-state nuclear dynamics of small clusters	Workshop: Dynamical Approches in Atomic and Cluster Physics MPI-PKS Dresden	Dez. 2000

Vorträge auswärtiger Gäste

1998

Tomas Mancal	Electronic Dynamics in Metal Clusters	Juli 1998
Prof.Hans-Dieter Meyer Univ. Heidelberg	Die „Multi-configuration time-dependent-Hartree“ (MCTDH) Methode und ihre Anwendung auf reaktive Streuung (H+D ₂) und Spektren (Pyrazin)	Nov. 1998

1999

Dr. Jaroslav Burda	Quantenchemische Verfahren in	Juni 1999
Univ. Prag	der Kombination mit Kurzzeitspektroskopie	
Dr. Rosendo Pou-Amerigo	Silbercluster deponiert an Silberbromiden	Okt. 1999
Univ. Valencia	Mechanismen für die Photographie	

2000

Prof. Richard Saykally	Terahertz and IR Cavity Ringdown Laser	Juli 2000
Univ. Berkeley	Spectroscopy of Water Clusters: Towards a Complete Molecular Description of the Liquid	

Konferenzen vom TP organisiert:

International Cluster Workshop 98 (12.-14.11.1998), ca. 80 Teilnehmer;
3. Intern. Symposium „Theorie of Atomic and Molecular Clusters“
(TAMC 3; 5. – 9. 10. 1999), ca. 90 Teilnehmer

Längerfristige Gäste im Teilprojekt C2

Prof. Dr. P. Fantucci, Universita di Milano		Mai 99
M. Bienati, Universita di Milano		Dez. 99 bis Febr. 2000
Dr. M.F. Guest, SERC Daresbury Laboratory, Warrington		Mai 99
Dr. M. Boiron, Univerisite Claude Bernard, Lyon		Juli bis Sept. 98
Dr. J. Pittner, Akademy of Sciences of the Czech Republic, Prag	Aug. bis Okt. 98; März/ April 99; Sept./Okt. 99; Jan. 2000; Juni 2000; Sept./Okt. 2000;	
Dr. H. van Dam, SERC Daresbury Laboratory, Warrington		Juni /Juli 98; März 99; Mai 99; Sept. 99;
Dr. J. Burda, Karls-Universität, Prag		Sept. 1999 bis Aug. 2000
Prof. S. Chekmarev, Univ. Novosibirsk		Jan. bis März 2001