

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

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

Dienstanschrift: Freie Universität Berlin, Institut für Chemie
Takustr. 3, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 53338 Fax: 0049 30 838 54792
E-Mail: jmanz@chemie.fu-berlin.de
Internet: <http://userpage.chemie.fu-berlin.de/~jmanz/index.html>

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. R. B. Gerber**

Dienstanschrift: Department of Physical Chemistry, The Fitz Haber Research Center for
Molecular Dynamics, The Hebrew University Jerusalem 91904

Kommunikation: Tel: 00972 6585 732 Fax: 00972 6513 742
E-Mail: benny@fu.huji.ac.il
Internet: <http://www.fh.huji.ac.il/members/Gerber/>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Theoretische Chemie, Molekulare Reaktionsdynamik,
Femtosekundenchemie**

Keywords: molecular quantum dynamics, theory of laser pulse control, separation
of ligands from organometallic molecules, photodissociation, cage exit
and spin-flip of matrix isolated molecules, laser-driven hydrogen bond
dynamics

Summary of results obtained during the second period (2001-2003)

During the second period, we could make some additional significant progresses in the theory of analysis and control of ultrafast photoinduced reactions. Thus, for the first time, we could determine the mechanisms of an experimental optimal laser pulse which was applied to a reactive (!) system in order to select one target while suppressing the competing reaction. Simultaneously, we could also solve, exemplarily, the inversion problem i.e. using experimental (!) laser pulses for characterizing the molecular Hamiltonian within the accuracy of the underlying quantum chemistry calculations. For these and the other selected prototype systems, a wealth of new mechanisms and details of the laser driven molecular reactions have been analyzed, and new scenarios for their control have been developed. The discoveries are based on developments and combinations of adequate models, methods and techniques, based in part on cooperation with TP C3 and C5. All results have been achieved in close cooperation with experimental groups of Sfb 450, in particular with TP A1 for the dissociation of ligands from organometallic compounds, with TP A3 for the competing photodissociation, recombination, cage exits, spin flips, and selective population of electronic states of dihalogenes in rare gas matrices, yielding as a by-product also surprising novel types of molecules containing rare gas and halogene atoms, and with TP B2 for laser driven hydrogen dynamics of molecules in the electronic ground state, both in gases and in solutions. The details are described below in sections UP1, UP2, UP3, respectively. In addition, new scenarios for control of chemical reactions based on the combination of IR + UV laser pulses have been developed, stimulated by and in cooperation with projects TP A2 and TP A4.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (2001-2003)

UP1: Kontrollierte Liganden-Abspaltung von metallorganischen Verbindungen

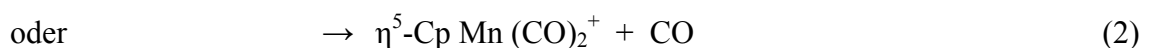
1. Zusammenfassung

Gemeinsam mit dem experimentellen TP A1 wurden für das metall-organische Modellsystem Cymanthren $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ zwei Ziele erreicht: (1) Die erste Aufklärung eines optimalen Kon-

troll-Laserpulses, welcher unter konkurrierenden Prozessen eines reaktiven Systems ein Ziel bevorzugt - hier die zerstörungsfreie Ionisierung- und dabei die alternative Reaktion - hier die Liganden-Abspaltung - unterdrückt, und (2) die Inversion experimenteller zeitabhängiger Laserpulse, d.h. aus den zugehörigen Pump-Probe-Spektren wurden wenige ausgewählte Parameter eines quantenchemisch begründeten Modell-Hamilton-Operators im Rahmen der quantenchemischen Genauigkeit bestimmt. Für diese Fortschritte waren erhebliche Methoden-Entwicklungen erforderlich, insbesondere die Berechnung von Übergangs-Dipol-Matrixelementen zwischen angeregten Zuständen des neutralen und ionisierten Systems im Rahmen der quantenchemischen CASSCF/CASPT2-Methode. Für zukünftige Simulationen der durch optimale Laserpulse getriebenen Wellenpaketdynamik wurden gemeinsam mit dem TP C3 weitere Methoden zur Berücksichtigung von Multiphotonen-Prozessen erarbeitet. Ein weiteres Ziel, nämlich die Simulation der Laserkontrolle konkurrierender Liganden-Abspaltungen, musste wegen quantenchemischer Probleme für das ausgewählte System Fe-CONO zurückgestellt werden.

2. Kenntnisstand bei Antragstellung 2001 und Ausgangsfragestellung

Der Stand der Forschung auf dem Gebiet der Theorie zur Laserpuls-kontrollierten Abspaltung von Liganden aus metall-organischen Komplexen war gekennzeichnet durch erste Versuche zur Simulation des bahnbrechenden Experimentes von G. Gerber und Mitarbeitern [1] mit Hilfe von quantenstatistischen Modellen [2]. Gemäß dem grundlegenden Vorschlag von Judson und Rabitz [3] war zwar bereits experimentell erstmals die Optimierung eines geeigneten Laserpulses mit Hilfe eines rückkoppelnden genetischen Lernalgorithmus für solche Komplexe gelungen [1]. Aber das neue Ziel, nämlich den Mechanismus solcher Laserpulse mit Hilfe quantenchemischer und quantendynamischer ab initio Methoden aufzuklären, stand noch in weiter Ferne. In Kooperation mit dem TP A1 wollten wir dieses Ziel exemplarisch für die optimale Kontrolle der Konkurrenzprozesse (Cp=Cyclopentadienyl)



erreichen, z. B. für einen optimalen Laserpuls ($h\nu$), welcher bevorzugt intakte Cymanthren-

Ionen (1) erzeugt und dabei die zerstörerische Liganden-Abspaltung (2) unterdrückt. Ein solcher im TP A1 erzielter optimaler Laserpuls war bereits in der gemeinsamen Publikation [DFG01] vorgestellt worden. Er besteht aus zwei dominanten Sub-Pulsen mit vorzugsweise etwas höheren bzw. niedrigeren Frequenzanteilen, deren Funktion zunächst rätselhaft war. Auf theoretischer Seite hatten wir sodann erste Schritte auf das große Ziel zu seiner Interpretation hin geleistet: In der Arbeit [FDG01] wurden zunächst quantenchemische Berechnungen der vertikalen UV Spektren durchgeführt. Dabei erwies sich die CASSCF/ CASPT2 – Methode als unerlässlich für die Berechnung der Potentialenergiekurven der im Experiment beteiligten $4 + 3$ energetisch niedrig angeregten Zustände von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bzw. von $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$. In der Arbeit [DFG01] wurden solche Potentialkurven für die A' - Symmetrierasse von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in C_s -Symmetrie zusammen mit orientierenden Wellenpaketsimulationen vorgestellt: Dabei konnte immerhin die experimentelle Zeitskala (<100 fs) der Liganden-Abspaltung aus angeregten neutralen Cymanthren-Molekülen bestätigt werden. Für eine Simulation der Experimente mussten allerdings noch methodische Entwicklungen geleistet werden, denn es fehlten die Routine-Werkzeuge zur Berechnung von Übergangs-Dipolmatrix-Kopplungen zwischen angeregten neutralen Molekülen und Ionen, von diabatischen kinetischen Kopplungen im Rahmen der CASSCF/CASPT2 basierten MRCI-Methode (vgl. dazu die allgemeinen Theorie-Entwicklungen von M. Baer [4] und S. D. Peyerimhoff et al. [5]), und von den bei der optimalen Laser-Kontrolle auftretenden Multiphotonenprozesse (vgl. dazu erste Ansätze für nicht-reaktive Prozesse in Refs. [6,7]).

Im Verlauf der Evaluierung unseres TP C1 gaben uns die Gutachter eine zusätzliche anspornende Aufgabe mit auf den Weg, d. h. es sollte versucht werden, nicht nur den Mechanismus der optimalen Laserkontrolle aufzuklären, sondern aus den experimentellen Spektren auch das System genauer zu charakterisieren. Ein solches "Inversionsproblem der Laserpulse" war bei Antragstellung für reaktive Prozesse noch nicht gelöst worden - allerdings gab es bereits frühe Konzepte zur Einschränkung von Laserpulsen z.B. durch Parametrisierung [8], wodurch diese Aufgabe prinzipiell vereinfacht werden kann, sowie empirische Lösungen mittels Frequenz- und Populationsanalysen bei optimaler Kontrolle von nicht-reaktiven Modell-Anregungsprozessen [9] oder von Modell-Isomerisierungen [10]. (Dieses Problem sollte nicht mit anderen, einfacheren Inversionsproblemen verwechselt werden, z.B. dem "Inversionsproblem der Wellenpaketdynamik", bei dem aus der zeitabhängigen Dichte der Wellenpa-

kete auf die zugrunde liegenden Potentialflächen geschlossen wird [11] - im Fall des "Inversionsproblems der Laserpulse" ist nämlich zunächst nicht einmal die Wellenpaketdynamik bekannt.). Wir hatten in unserem Antrag dafür die Parametrisierung eines Hamiltonoperators im Rahmen der quantenchemischen Genauigkeit vorgeschlagen.

Schließlich hatten wir uns gemeinsam mit dem TP A1 vorgenommen, am Beispiel des radikalischen Modellsystems (CO)-Fe-(NO) die optimale Kontrolle der konkurrierenden Liganden-Abspaltung experimentell und theoretisch zu erzielen.

3. Angewandte Methoden

Im Verlauf unserer Arbeiten zum UP 1 mussten wir zunächst erhebliche, z. T. nicht voraussehbare Methodenentwicklungen leisten. Zunächst entwarfen wir ein eindimensionales Modell für die Laser-getriebene Moleküldynamik von CpMn(CO)_2 , welches nur die Liganden-Dissoziation mit Bindungs-Abstand Mn – CO in C_s -Symmetrie berücksichtigt. Alle anderen Freiheitsgrade gelten dabei auf der Zeitskala des Experiments (ca. 200 fs) als eingefroren. Außerdem nehmen wir an, dass die Ionisierung vorzugsweise resonant erfolgt, so dass die Energie der freigesetzten Elektronen vernachlässigbar ist (Zero electron kinetic energy (ZEKE) Approximation). Alle Prozesse wurden für beliebige Molekül-Orientierungen berechnet und entsprechend gemittelt. Experimentelle zwei – oder drei – Photonen-Anregungen wurden zunächst durch theoretische Ein-Photonen-Übergänge simuliert, in Einklang mit spektroskopischen Auswahlregeln. Im Rahmen dieses Modells wurden mit Hilfe der bewährten CASSCF/CASPT2-basierten MRCI Methode alle erforderlichen Potentialkurven für A' und A" Zustände berechnet, vgl. [FDG03].

Weiter adaptierten wir die Verfahren von Baer [4] und Peyerimhoff [5] und Mitarbeitern, um im Rahmen der MRCI Methode diabatische kinetische Kopplungen zu berechnen. Dieser Schritt bedeutet u.W. Neuland im Zusammenhang mit ab initio Simulationen von optimal control Experimenten, siehe auch Abschnitt 5. Er erwies sich als unverzichtbar auch für die quantitative Analyse der zugehörigen Pump-Probe Experimente des TP A1, denn nur so konnten wir den diabatischen Populations-Transfer von optisch hellen in dissoziative dunkle Anregungs-Zustände des Cymanthrens erklären, aus denen heraus schließlich durch Ionisierung die konkurrierende Liganden-Abspaltung experimentell beobachtet wird.

Für unsere approximative Beschreibung der Ionisierung angeregter Moleküle durch resonante (d.h. ZEKE-) Ein-Photonen-Übergänge benötigten wir ferner die maßgeblichen Übergangs-Dipol-Funktionen. Auch diese sind nicht routinemäßig in der Standard CASSCF/CASPT2/MRCI Software implementiert. Also entwickelten wir ein angemessenes Näherungs-Verfahren, welches die bei Ionisierung auftretenden elektronischen Orbital- und Konfigurationsänderungen berücksichtigt und somit über das sonst stillschweigend angenommene Koopman's-Bild eingefrorener Orbitale sowie folglich über die übliche Franck-Condon Näherung hinaus geht [FGM04].

Wir sehen diese Modell-Bildung sowie unsere Methoden-Entwicklungen durch die Übereinstimmung unserer quantendynamischen Simulationen der Laserpuls-getriebenen Wellenpaketdynamik mit den experimentellen Signalen des TP A1 in ermutigender Weise bestätigt, vgl. [DFG03] und siehe Abb. 1.

Schließlich leisteten wir gemeinsam mit dem TP C3 erste Methoden-Entwicklungen, welche es in Zukunft erlauben sollen, die bei der optimalen Kontrolle auftretenden Multi-Photonen-Übergänge zu beschreiben [AOG03].

4. Ergebnisse und ihre Bedeutung

Um das Ziel der Aufklärung des Mechanismus des optimalen Laserpulses zur zerstörungsfreien (d.h. ohne Liganden-Abspaltung) Ionisierung des metallorganischen Modell-Komplexes Cymanthren sowie das zugehörige Inversionsproblem zu lösen, entwickelten wir gemeinsam mit dem TP A1 folgende Strategie: Der experimentelle optimale Laserpuls war bereits in der Publikation [DFG01] vorgegeben. Vor seiner Aufklärung schoben wir zunächst ein Zwischenziel ein: das TP A1 maß dazu neue, zeitlich hochaufgelöste Pump-Probe-Spektren, und zwar im spektralen Bereich und mit einer Zeitauflösung, die dem optimalen Laserpuls entspricht, vgl. [DFG03]. Diese sollten zunächst mit Hilfe des in Abschnitt 3 entworfenen Modells quantenchemisch und quantendynamisch simuliert werden. Dazu entwickelten wir die in Abschnitt 3 skizzierten Methoden für diabatische Kopplungen [FDG03] und für die Übergangsdipolfunktionen zwischen angeregten neutralen und ionisierten Zuständen [FGM04], verknüpft mit der quantenchemischen CASSCF/CASPT2-Methode und quantendynamischen Wellenpaketpropagationen. Die derart erhaltenen quanten-theoretischen Pump-Test-Spektren

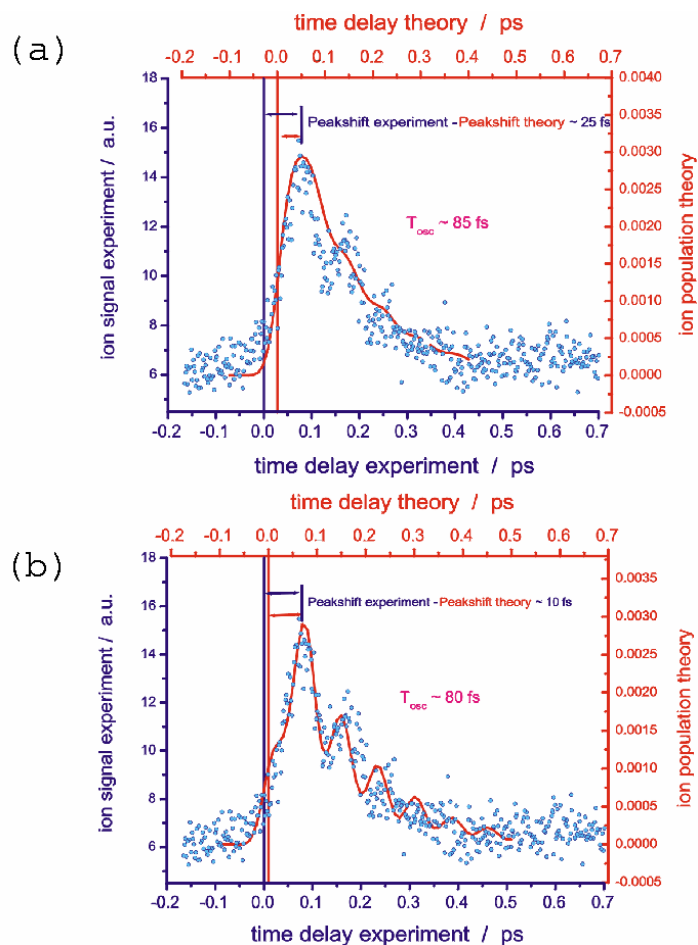


Abb.1: Inversion experimenteller (Punkte, TP A1) Pump-Probe-Spektren zur Bildung und Zerfall des Cymanthren-Ions $\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$ durch quantendynamische Simulation der Wellenpaketdynamik (durchgezogene Linien) mit Hilfe von parametrisierten Hamilton-Operatoren im Rahmen der quantenchemischen Genauigkeit (TP C1). Für das obere Bild wurden nur ab initio Ergebnisse im Rahmen der in Abschnitt 3 beschriebenen Methoden genutzt, mit zusätzlicher Parametrisierung der diabatischen Kopplung (Skalierungsfaktor 0,75). Die Übereinstimmung mit dem Experiment wird im unteren Bild signifikant verbessert - dazu wurde als weiterer Parameter die Lage des Minimums des elektronischen Grundzustands-Potentials gegenüber den angeregten Potentialkurven eingeführt. Die somit bestimmte Verschiebung beträgt lediglich $0.04 a_0$ (Publikation dieser Ergebnisse in Vorbereitung).

gaben zwar bereits wesentliche experimentelle Merkmale zu Bildung und Zerfall der Signale für die Cymanthren-Ionen ohne ($\text{CpMn}(\text{CO})_3^+$) oder mit ($\text{CpMn}(\text{CO})_2^+$) Liganden(CO)-Abspaltung wieder, aber eben noch nicht quantitativ.

An dieser Stelle lösten wir das Problem der Inversion experimenteller Pump-Probe-Spektren im Rahmen der verfügbaren quantenchemischen Genauigkeit. Dafür wurde der Hamilton-Operator mit den quantenchemisch bestimmten Potentialenergiekurven und Kopplungen

parametrisiert und wenige ausgewählte Parameter so angepasst, dass die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden. Ergebnisse dieses Verfahrens werden in Abb. 1 vorgestellt. In einem ersten Schritt wurden die Potentialkurven, Übergangsdipol-Kopplungen und die diabatischen Kopplungen quantenchemisch berechnet. In einem zweiten Schritt wurden die diabatischen Kopplungen parametrisiert und im Rahmen der quantenchemischen Genauigkeit mit einem Faktor 0.75 skaliert. Entsprechende theoretische Pump-Test-Spektren werden in Abb. 1 oben vorgestellt - man sieht, die Übereinstimmung mit dem Experiment ist noch nicht perfekt. Daher wird schließlich auch die relative Lage des Potential-Minimums im elektronischen Grundzustand gegenüber den Potentialkurven der angeregten Zustände parametrisiert und durch eine Verschiebung um $0.04 a_0$ skaliert. Das so erhaltene theoretische Pump-Test-Spektrum wird in Abb. 1 unten gezeigt - jetzt ist die Übereinstimmung mit dem Experiment so gut, dass wir schließen: Unser Modell, die Methoden und die Inversion der experimentellen Pump-Probe-Spektren sind eine gute Grundlage für die Aufklärung des Mechanismus des optimalen Laserpulses. Nach diesem Modell regt der Pump-Puls gleichzeitig mehrere energetisch fast entartete angeregte Zustände des Cymanthrens an - einige von ihnen mit eher niedrigen Anregungsenergien führen zur Liganden-Abspaltung, im Gegensatz zu einem quasi-gebundenen Zustand mit geringfügig höherer Anregungsfrequenz [DFG03].

Auf dieser Grundlage ergab sich nun folgender Mechanismus des optimalen Laserpulses: Er besteht aus zwei dominanten Teilpulsen, vergleichbar zu den Sub-Pulsen des Pump-Probe Experiments, allerdings mit energetisch höheren bzw. niedrigeren Frequenzkomponenten im ersten bzw. zweiten Teilpuls. Durch diese Zuordnung der Frequenzkomponenten in zwei Teilpulsen bewirkt der erste Teilpuls des optimalen Puls, dass der oben identifizierte quasi-gebundene Zustand bevorzugt bevölkert wird, während Populationen der geringfügig niederenergetischen Zustände, welche zur Liganden-Abspaltung führen, unterdrückt werden. Der zweite Sub-Puls führt nach optimaler Zeitverzögerung schließlich zur Ionisierung, wobei keine weitere Liganden-Abspaltung mehr erfolgt, d.h. es wird bevorzugt das vorgegebene Kontroll-Ziel erreicht.

Diese Ergebnisse wurden zusammenfassend in [DFG03] publiziert. Veröffentlichungen wichtiger Details, insbesondere zur Inversion der Laserspektren, sind in Vorbereitung, s. Abb. 1. Die Bedeutung dieser Ergebnisse liegt darin, dass erstmals der Mechanismus eines optimalen Laserpulses für ein reaktives Modell-System aufgeklärt wurde. Zugleich wurde das Inversi-

onsproblem für die zugehörigen Pump-Test Laserpulse gelöst.

Ein zusätzliches Ziel im UP 1 war es, gemeinsam mit dem TP A1 die experimentelle und theoretische Analyse und Laserpuls-Kontrolle auch auf ein metall-organisches Modellsystem mit konkurrierender Liganden-Abspaltung zu erweitern. Dazu war der radikalische Komplex FeCONO ausgewählt worden, motiviert dadurch, dass er - ausgehend vom gesättigten Komplex $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ - sowohl experimentell darstellbar als auch - mit nur 5 Atomen - quantenchemisch und -dynamisch zugänglich sein sollte. In der Tat gab es rasch ermutigende Ergebnisse des TP A1, insbesondere gelang die erwartete Charakterisierung der Zeitdomäne der Liganden-Abspaltung im sub-100-fs Bereich [12]. Auf quantenchemischer Seite mussten wir uns allerdings nach intensiven Bemühungen vorerst geschlagen geben: Zunächst wurden MRCI Rechnungen durchgeführt, um die vertikalen UV Spektren von $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$ zu bestimmen. Dabei zeigte sich, dass selbst die größte Zustands-gemittelte CASSCF Berechnung mit 10 Elektronen und 16 Orbitalen, SA-CASSCF(10,16), welche auf den uns verfügbaren Rechnern durchgeführt werden konnte, nicht ausreichte, um das experimentelle Spektrum ohne Artefakte, d.h. ohne so genannte Geister-Zustände (intruder states) zu berechnen. Diese Probleme waren wegen der offenschaligen Struktur von FeCONO absehbar noch schwieriger, zumal die Laser-induzierte Ionisierung und Liganden-Abspaltung ohne Symmetrie-Vereinfachung hätte durchgeführt werden müssen. Dahinter erkannten wir ein delikates Problem, mit dem man bei vielen metall-organischen Komplexen rechnen muss: Sie haben typischerweise viele energetisch benachbarte angeregte elektronische Zustände, welche zu verschiedenen Produkten führen können. Dies ist - wie unsere Erfahrung in [DFG03] gezeigt hat - auf der einen Seite eine günstige Voraussetzung für die Laserpuls-Kontrolle - auf der anderen Seite bedeutet dies eine enorme Herausforderung an die quantenchemischen Berechnungen. Es ist daher eine Kunst, Kompromiss-Systeme zu finden, die die Vorteile der Laserkontrolle metallorganischer Komplexe bewahren und zugleich die quantenchemischen Anforderungen nicht überstrapazieren. Wir haben aus diesen Erfahrungen gelernt und schlagen folglich für die geplante Förderperiode zunächst die Untersuchung noch einfacherer, d.h. 3-atomiger Modellsysteme mit zentralem Metall-Atom und konkurrierendem Bindungsbruch vor, von welchen aus wir uns dann zu vergleichbaren, aber komplexeren metall-organischen Systemen voranarbeiten wollen.

5. Vergleich mit anderen Arbeiten, offene Fragestellungen

Außerhalb des Sonderforschungsbereichs gab es eine Reihe von Lösungen des "Inversionsproblems der Laserpulse", die Anwendungen beschränkten sich jedoch auf nicht-reaktive photophysikalische Prozesse, von Anregungsprozessen in Atomen [13] bis zum intra- versus inter-molekularen Energietransfer, Elektronentransfer oder zur internen Conversion (IC) mit intramolekularer Schwingungsanregung in Biomolekülen [14]. Weiter gab es wichtige Fortschritte zur Vereinfachung optimaler Laserpulse, welche in Zukunft bei der Lösung des "Inversionsproblems der Laserpulse" hilfreich werden könnten, z.B. durch Reduktion komplexer Pulse auf einfache pump-dump-Strukturen mit Hilfe geeigneter Filter oder Masken, vgl. [15], siehe auch die Fortschritte in den TP C3 und C4 auf diesem Gebiet.

Eine weitere Strategie mit Hilfe von Kodierungs/Dekodierungsverfahren für Hamiltonoperatoren und Laserpuls-getriebene Moleküldynamik wurden von A. Mitra und H. Rabitz [16] entwickelt, und Ph. Bucksbaum stellte kürzlich ein neues Konzept vor, wonach der Reaktionsmechanismus aus der Evolution des optimalen Laserpulses erschlossen werden kann [17]. Unsere Arbeit [DFG03] bedeutete einen ersten Beitrag zur Lösung des "Inversionsproblems der Laserpulse" für reaktive Systeme, und dies fand erhebliche Beachtung in der wissenschaftlichen Öffentlichkeit, vgl. u.a. die Beiträge von H. Rabitz in *Science* 299, 525 (2003) ("Shaped laser Pulses as Reagents"), M. Hatcher in *optics.org* (Januar 2003) ("Pulses Put Chemists in Control"), G. Boas in *Photonics* (März 2003) ("Optimal Pulse Deciphered") u.a.m..

Eine weitere Herausforderung für uns ergab sich aus allgemeinen Ergebnissen von Trushin et al. [18], wonach Laserpulse die Liganden-Abspaltung aus einem metallorganischen Komplex stets erst nach der Ionisierung erzielen, d.h. sie läuft in den Ionen ab. Im Gegensatz dazu fanden wir, dass Pump-Laserpulse die Liganden bereits von den neutralen Molekülen in angeregten Zuständen abspalten können, so dass der optimale Laserpuls für unser Modellsystem Cymanthren eine doppelte Aufgabe hat, d.h. er muss die Liganden-Abspaltung gleichzeitig sowohl im neutralen wie im ionisierten System unterdrücken [DFG03].

Für die Berechnung diabatischer Kopplungen mit Hilfe der MRCI-Wellenfunktion wurde von Hofmann und de Vivie-Riedle ein alternatives Verfahren entwickelt, welches die – in den

quantenchemischen Standardprogramm-Paketen nicht verfügbaren – nicht-Born-Oppenheimer-Kopplungen zweiter Ordnung durch Einschränkung der Kopplungen erster Ordnung in hermitischer Weise kompensiert [19]. Unsere Ergebnisse berücksichtigen beide Arten der diabatischen Kopplung [DFG03,FDG03].

Auf der Grundlage der bereits erzielten Fortschritte sowohl bei der Aufklärung des Mechanismus des optimalen Laserpulses für die zerstörungsfreie Ionisierung des Cymanthrens als auch bei der Inversion der zugehörigen Pump-Probe-Pulse, wollen wir nun die nächst anstehenden Aufgaben anpacken. Zu den offenen Problemen zählt eine ab initio Simulation der durch optimale Laserpulse getriebenen Wellenpaketdynamik unter Berücksichtigung von Multi-Photonen- und non-ZEKE-Prozessen, sowie die Vorhersage bzw. die Aufklärung von komplexeren Reaktions-Mechanismen im Fall von konkurrierenden Liganden-Abspaltungen. Dies erfordert zunächst weitere Methoden-Entwicklungen- ein erster Schritt dazu ist gemeinsam mit dem TP C3 bereits geleistet [AOG03]. Weitere Fortschritte sollen in bewährter Weise gemeinsam mit dem TP A1 sowie mit Frau Dr. Ch. Daniel (Strasbourg) und den TP C3 und C6 erzielt werden, beginnend bei der Auswahl geeigneter Modell-Systeme. (Die gemeinsamen Erfolge für Cymanthren waren auch deswegen verhältnismäßig einfach zu erzielen, weil der experimentell erzielte optimale Laserpuls eine verhältnismäßig einfache Struktur hat, vgl. [DFG01] und [1]). Wege dazu sind in unserem Fortsetzungsantrag aufgezeigt.

Eine weitere faszinierende Aufgabe für unser theoretisches TP ist es natürlich auch, auf der Grundlage unserer Modelle, welche quantenchemisch begründet und durch Inversion experimenteller Spektren verfeinert und abgesichert sind, Vorhersagen für neue Experimente zu machen, z.B. in bisher nicht untersuchten spektralen Bereichen. Solche Simulationsrechnungen wären dann eine Herausforderung an das Experiment - z.B. könnten wir einen optimalen-Laserpuls für die perfekte Liganden-Abspaltung (ohne Bildung von unzerstörtem Cymanthren-Ionen) vorausberechnen.

UP2: Control of Cage Exit of Matrix-isolated Molecules

1. Summary

During the research period of the report, the following results were obtained:

(1) Motivated by our previous results for F_2 in Ar clusters [NBG00], a new effect, an ultrafast (~ 100 fs) spin-flip process induced by the cage, was found for the photolysis of ClF in solid Ar, in accord with experiments (TP A3). Such rapid singlet to triplet conversion is highly unusual for light atoms. Our collaborative effort, together with Dr. M. V. Korolkov (Minsk), resulted in the development of a physical model for the ultrafast matrix-induced spin-flip process which is expected to be commonplace for such systems. This process may open new directions in controlling chemical behavior by the ultrafast production of triplet-state reagents. [BNG02,BGK02,KoM04]

(2) The distribution of electronic state populations and the characteristics of nonadiabatic transitions that govern the population changes were explored for the photodissociation of F_2 in solid argon. It was found that states corresponding to different term assignments (especially different electronic angular momentum) behave differently with regard to cage exit versus recombination. It was also found that repulsive triplet states become significantly populated quickly after photolysis (timescale of less than 100 fs), similarly to the attractive $^3\Pi_0$ state. Together with Dr. M. V. Korolkov (Minsk), new control strategies for the electronic state populations, and for cage exit versus recombination, were proposed. [KoM03]

(3) The potentials along the decomposition/formation pathways for HArF, HKrF were computed by multireference ab initio methods. These data provide important information for understanding the formation (or decomposition) mechanisms of these molecules in the corresponding rare-gas solids where they are prepared. [CLG02]

(4) The formation mechanism of HKrCl in solid krypton was studied by matrix experiments (Berlin TP A3) combined with ab initio calculations of the reaction paths in their energetics, and of the absorption and emission spectra (Jerusalem). The significance of the results is that they throw light on the relative importance of neutral and of ionic-state formation channels. The relative importance of the two types of channels was found to depend strongly on

the excitation wavelength.

(5) The vibrationally self-consistent field (VSCF) method for anharmonic calculations of vibrational spectra of molecules was extended to molecules in matrices. The level of treatment includes both the static effects of the lattice, and the coupling of molecular and lattice vibrations. The application to HArF, HKrF, HXeCl and HXeI, in comparison with experimental data, showed the occurrence of two types of sites for HArF, HKrF, depending on preparation conditions. This provides important evidence for the formation mechanism. A most useful application was carried out in collaboration with the group of M. Räsänen (Helsinki). The method played a key role in the preparation and characterization of the new HKrF in solid krypton. [BGA01,BKG01,BCG02a,PKL02].

(6) The formation rate of HArF, HKrF in the rare gas matrix was computed by a transition state calculation. The calculations are for the “delayed” mechanism, in which the molecule is formed by a thermal process, long after the initial photolysis of HF in the matrix. The formation occurs then from the fragments $H + Ar + F \rightarrow HArF$ (in the matrix). The results for the threshold temperature for formation are in very good accord with experiment.[BCG03]

(7) The species HHeF was computed to be chemically bound, but to decay in the gas phase by tunneling through energy barriers on the picosecond timescale. Model tunneling calculations for HHeF in pressurized solid helium showed that at pressures above 15 GPa, the chemically bound molecule HHeF remains stable for indefinitely long times. [CLG01]

(8) We predicted by quantum-chemical calculations the existence of a novel class of molecules, that can be viewed as insertion compounds for xenon (and later krypton) into hydrocarbons, e.g. HXeCCH, HXeCCXeH. Several months after the prediction, the molecules were prepared in laboratories in Helsinki and in Moscow. HKrCCH, the first organic molecule of krypton was prepared in a study in which the Räsänen group cooperated with us. [LCG02, KTC03]

(9) So far, HArF is the only experimentally known chemically-bound molecule of argon. By ab initio calculations, we have shown that FArCCH and FArSiF₃ are expected to exist. These molecules open the way, by possible derivatives, to a fairly rich chemistry of argon. [CLG03]

(10) Vibrational dephasing in the $v=1$ state of HArF in solid argon was computed by the classically separable potential (CSP) method. The observable quantities computed was the

$v=0 \rightarrow v=1$ absorption linewidth in the matrix (which are dephasing-dominated) and the calculations were in very good accord with experiment. [JGR02]

(11) Photochemical preparation of HXeI in Gas Phase

In experiments carried out by Prof. U. Buck (MPI Goettingen), HXeI was prepared in the gas phase by photolysis of HI in HI(Xe)_n clusters. The interpretation suggests HXeI is formed in the cluster, which then evaporates. Theoretical calculations on properties of HXeI and of HXeI(Xe)_m clusters played a role in the interpretation. This is the first preparation of an HRgY molecule in gas phase. [NBB03]

1. State of the Art at the Beginning of the Project and Original Goal

a. Dynamics of electronic state populations and nonadiabatic transitions in matrix photochemistry

The role of different electronic states and the dynamics of transitions between them were of concern in the matrix photochemistry since the early stages of the field. However, it seems that knowledge on this topic is still quite limited. Much of the difficulty lies in the need to develop the multiple potential energy surfaces involved, and the nonadiabatic coupling interaction that drive the transition between different electronic states. Also, there are no rigorous methods for pursuing the nonadiabatic dynamics in these multi-dimensional systems, and not enough is known on the validity or reliability of the approximate methods available. Progress in the field has been relatively recent, and to this date the number of extensively studied systems is small. A pioneering study in this area was by Gersonde and Gabriel [20], who used the DIM [21] method to model the potential energy surfaces and nonadiabatic couplings for several diatomic molecules in noble-gas matrices. This was followed by Batista and Coker [22] and by Krylov and Gerber [23]. The DIM model has remained the practical method in use for the potential energy surfaces. It must be recognized, however, that the use of the semi-empirical DIM is rarely routine, and each system presents a challenge in its own right. The method used by Batista and Coker [22] and by Krylov and Gerber [23] for the nonadiabatic Molecular Dynamics simulations are variants of the “surface hopping” algorithm due to Tully [24]. While this important approach was tested and found successful in a number of cases, its expected accuracy and range of validity are still uncertain. A prototype system studied exten-

sively by femtosecond pulsed laser techniques is I_2 in matrices, explored in elegant experiments by the Apkarian [25] and the Schwentner groups (TP A3) [26]. The energetics of the I_2 system suggests that relatively few of the potential energy surfaces play a role in the photodissociation/recombination dynamics. The very open nature of the problem, and the relevance to the experimental state of the art are discussed in the excellent review by Apkarian and Schwentner [27].

Our Sfb-sponsored research aimed at analysis and control of the ultrafast dynamics of the electronic states in the photolysis of F_2 and ClF in rare-gas solids and sequel processes such as cage exit. Stimulating results have been obtained previously, e.g., for dihalogenes in rare gas clusters [NKG00]. Cooperation between experimental and theoretical groups involved in the project was a key element of the approach. A special challenge of F_2 and ClF is that many potential energy surfaces (up to 36!) may be involved, as suggested by the energetics of the system. Thus, the electronic state dynamics is very rich, and the issue of controlling cage exit and the electronic state populations is especially demanding [CGK01]. Another feature of interest of these systems is the relatively small spin-orbit coupling associated with F atoms. Transfer of singlet to triplet populations in such systems is characteristically slow, typically in the nanosecond range. Establishing the “spin-flip” dynamics in this system, and developing techniques of controlling spin populations were thus major goals of the project. In a previous stage of the Sfb, “surface hopping” simulations for F_2 in Ar clusters were carried out, and preliminary experiments using femtosecond spectroscopy were pursued [NKG00]. The results pointed to the surprising occurrence of fast, singlet to triplet transitions in this system, and provided the motivation for analysis and control of the ultrafast spin-flip effect for ClF in Ar matrix, which was an important result of the reported period of research. Understanding of the dynamics of electronic state populations in the context of the cage effect, characterization of nonadiabatic transitions including spin-flip transitions, and the development of approaches to control specific electronic state populations, spin populations, and sequel processes continue to be major questions in the field, and important challenges for the project.

b. Formation of new molecules of noble gas atoms in matrix photochemistry

The motivation for this research came from exciting developments in the chemistry of the rare gases. Experiments in the laboratory of M. Räsänen (Helsinki) showed that photolysis

of hydrides HY, where Y is an electronegative atom or group in a rare-gas matrix Rg leads in many cases to the formation of the noble-gas compound HRgY [28,29]. In this way Räsänen and coworkers were able to prepare a range of new rare-gas compounds, including HArF, the first (and still only) experimentally known chemically-bound molecule of argon [30]. The idea for the research on this topic in the Sfb project was to photolyze other small molecules using ultrafast laser pulses, and to employ coherent control techniques to optimally obtain new noble-gas compounds. Since this is a new area, still in formative stage, to attain this goal we had to achieve as a first step intermediate aims. To predict and demonstrate the existence of suitable noble-gas molecules is an obvious prerequisite to their production by laser control techniques in the future. Also, understanding of the formation mechanisms of the new molecules is essential for developing a coherent control strategy (and in most cases the mechanisms are not yet certain, even qualitatively). The Sfb research on this topic in the reported period focused on these two “intermediate” goals: Predicting the existence of suitable noble-gas molecules and the study of their formation mechanism. Unfortunately, we could not realize our main goal of developing ultrafast pulse and coherent control strategies for the production of the new molecules. The experimental systems we targeted (e.g., CIF in Kr, to produce the new FKrCl) involve a manifold of ionic states. It proved too difficult to develop the necessary potential surfaces for these states, and the nonadiabatic coupling between them. The results obtained in these efforts have, however, enriched the field of noble gas chemistry, as will be shown later in this report. We are convinced that in the farther future, when the necessary method for the potential surfaces become available, ultrafast pulsed-laser techniques will play an important role in this area.

2. Methods Used

(a) Diatomic in Molecules (DIM) Potentials: We continued to employ these semi-empirical potentials for photodissociation/recombination processes in matrices. This topic was already discussed in previous reviews, cf. [CGK01]. We note here that tests were carried out (e.g., comparison with ab initio calculations for small clusters) suggest that the DIM potentials developed for F₂ in Ar are of very good quality. These potentials include, of course, spin-orbit coupling, which is the interaction that governs the spin-forbidden transitions. Less is known on the nonadiabatic coupling functions, but also for those quantities there is some encourag-

ing evidence on the reliability of DIM. Also our simulations of ClF in Ar and on the formation of new noble-gas containing molecules use a DIM-related method. It combines DIM over most configuration space with an ab initio potential in the region corresponding to the new molecules [CNG01].

(b) Nonadiabatic Molecular Dynamics simulations: Simulations of realistic models, e.g. of F₂ in Ar, were carried out for a system of the order of 100 noble gas atoms with periodic boundary conditions. Other simulations were carried out for finite clusters, having at least two “solvation layers” around the F₂. It was found that for short timescales, the finite cluster simulations seem to give results in close accord with the periodic boundary condition simulations. The cluster simulations are much faster since only ~ 50 atoms are involved. Algorithmic improvements were introduced, which made possible both longer runs, and the calculations of many more trajectories. For a reliable description of all the electronic transitions and for accurate generation of the populations of all electronic states, the calculation of many trajectories is essential. These algorithmic improvements, backed by extensive computations, made possible the new results on the electronic state dynamics for F₂ in Ar. In the reported period of research we were able to find more “rare” events (more trajectories) and to cover longer timescales than in the previous Sfb period.

(c) CSP calculations of vibrational dephasing times: Using the quantum CSP (Classical Separable Potential) approximation, we found that results in good accord with experiment were obtained for the vibrational linewidth for the IR absorption of HArF in solid Ar [JGR02]. These linewidths should, by physical considerations, be dominated by dephasing processes. The results are very encouraging for the use of CSP in calculations of dephasing and related processes also in the context of time-domain experiments, of the type currently pursued by the Schwentner group (TP A3) in the framework of the Sfb 450.

(d) The VSCF method for anharmonic vibrational spectroscopy calculations was extended for molecules in matrices [BGA01,PKL02,BCG02a]. The method includes the effects of the static field contribution from the matrix, as well as the coupling with lattice phonons, on the

molecular spectroscopy. The method was applied so far mostly to the vibrational spectroscopy of noble-gas atoms containing molecules. However, it is a computational tool of broad potential applicability in the spectroscopic characterization of matrix-isolated species.

(e) Several ab initio methods were used in the project, especially for properties of relevant small molecules and clusters. For example, CASPT2 multi-reference calculations were carried out for excited states of F₂-Ar. (As a partial test of the DIM potentials developed for F₂ in solid argon). Multireference methods including CASPT2 and MRCI were used to compute the energetics along the minimum energy paths for systems such as HKrCl → Kr + HCl; H + Kr + Cl, HArF → H + Ar + F; Ar + HF. These are standard methods, used through available packages such as GAMESS and MOLPRO, so this will not be discussed in any detail.

3. Results and Their Meaning, and challenges

(1) Ultrafast spin-flip in photolysis of F₂, ClF in matrices

This combined theoretical-experimental result is certainly among the most important findings of the UP2 project [BNG02,BGK02]. It is a new effect, showing that in the photolysis of a molecule such as ClF, the initial singlet excitation is partly, but with very substantial yield, converted to population of the ³Π₀ triplet state, within a timescale of the order of 100 fs. The result is surprising, because spin-forbidden processes for atoms as light as F are typically order of magnitude slower than this timescale. (For heavy atoms such as Br or I, where spin-orbit coupling is strong, rapid singlet to triplet transitions are more typical). A very satisfactory aspect is that the research led to a clear physical model that explains simply the nature of the effect: Upon photolysis, the two fragments (e.g. F atoms) quickly reach the cage walls, where the singlet and triplet surfaces are nearly degenerate. At the wall, the spin orbit coupling leads to spin flip for one of the atoms, resulting in a triplet state for the caged diatomic. This sorting out of the effect benefited from the experimental-theoretical interaction, and also from the cooperation between different theoretical methods used. (Surface-hopping simulations – Jerusalem; Reduced-dimensionality quantum calculations – Berlin). The effect is important, because the physical mechanism established for the ultrafast spin-flip suggests the effect is of quite a general type, and is expected to be commonplace in matrix photochemistry.

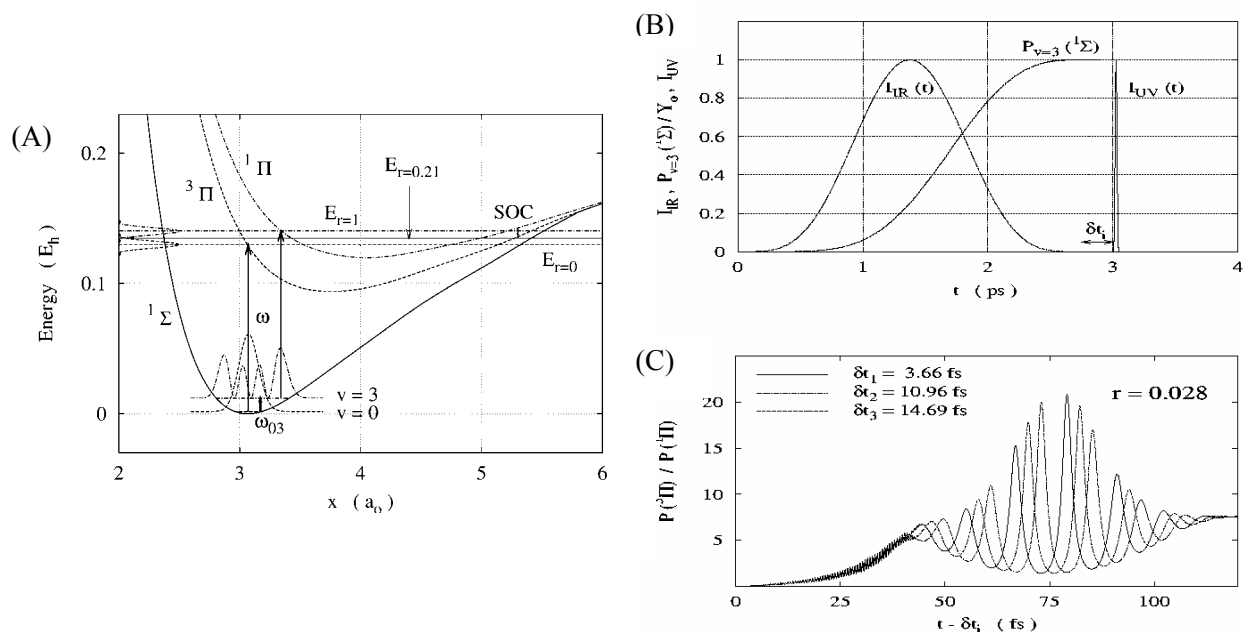


Fig. 2: Coherent spin control for ClF in Ar. (A) Coherent 1+2 photon excitations of the singlet and triplet states by means of IR+UV laser pulses as shown in panel (B), together with the population dynamics of the intermediate vibrational state, $v=3$. The photoinduced nuclear wave packets move from the Franck-Condon domain towards larger bond distances where the spin-orbit coupling (SOC) exceeds the degeneracy of the two states. This results in interfering transitions causing rapid changes of the triplet versus singlet populations (C). These may be controlled by the time delay (δt) between the IR and UV pulses and the populations (r) of the $v=3$ state as prepared by the IR pulse.

The effect found opens possibilities for ultrafast coherent control of spin populations [KoM04], see Fig. 2. For the further future, the new effect may open new chemical directions, based on rapid creation of triplet state populations, which may in turn give rise to uncommon reactions.

(2) Dynamics of electronic states in photolysis of F_2 in solid argon

These results deal with the dynamics in time of the electronic state populations in the photolysis of F_2 in argon. The study included “surface hopping” simulations (Jerusalem) and reduced-dimensionality quantum calculations (Berlin) [KoM03]. Previous “surface hopping” semiclassical Molecular Dynamics simulations for these systems [NBG00,CGK01] were extended by algorithmic and computational improvements, that made possible longer simulations (extending to 1 ps, and in specific trajectories much longer). Further, a much larger set of trajectories was computed, offering a much more extensive description

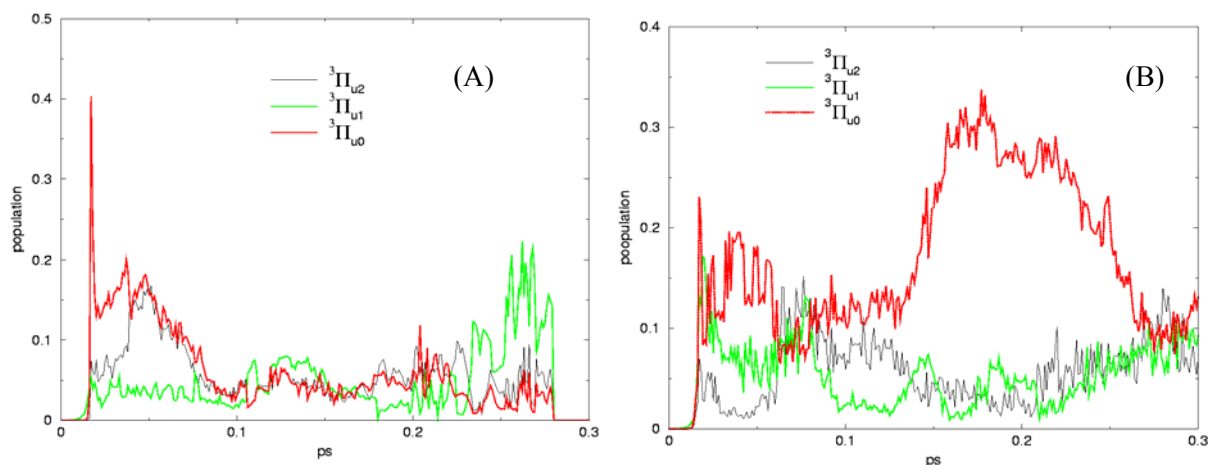


Fig. 3: Triplet state populations in time for the photolysis of F_2 in Ar at 4.8 eV. (A) for the cage-exit cases and (B) for the caged F-F species. The results show that: (i) Repulsive triplets (as well as the attractive, experimentally studied ${}^3\Pi_o$) are also formed on ultra-short timescales. (ii) Ultrafast production of triplets occurs in cage exit as well as in caging. (iii) Different triplet states are in

of the populations of the 36 electronic states involved, and of the many different nonadiabatic transitions that take place. The main physically important findings are: (i) In addition to the ${}^3\Pi_o$, other triplet states are populated in the process on an ultrafast timescale. These are the repulsive ${}^3\Pi_{1u}$ and ${}^3\Pi_{2u}$ states. The repulsive state populations remain significant over a timescale of at least a picosecond. The appearance threshold in time of the repulsive triplets is nearly the same as that of the attractive ${}^3\Pi_o$ state. (ii) There are differences in the triplet state distribution between the cases of cage exit and those of recombination. Similarly, the nature of the electronic state significantly affects the cage exit versus recombination probability. (iii) The fastest spin forbidden transitions are just by a factor of about 3 slower than the fast spin-allowed transitions. These results constitute significant progress on the largely open topic of the “electronic aspects of the cage effect”. A joint paper describing these results is in preparation. One result of this study is shown in Fig. 3.

(3) Decomposition pathways and barriers for HArF, HKrF

The potentials along the decomposition/formation pathways of HArF, HKrF were computed by multi-reference ab initio methods. The relevant decomposition channels are $HRgF \rightarrow Rg + HF$ and $HRgF \rightarrow H + Rg + F$. The latter channel requires high-level ab initio treatment (MRCI) for proper description. These results are for the isolated triatomics, but the barriers they provide play a crucial role in determining the formation (and decomposition)

mechanisms of these molecules also in the matrix. We note that $\text{HArF} \rightarrow \text{H} + \text{Ar} + \text{F}$ is the most important thermal decomposition mode upon matrix heating, though the competing channel is highly exoergic [CLG02].

(4) Formation pathways of HKrCl in solid Krypton

The formation of HKrCl by photolysis of HCl in solid Kr was studied experimentally by Schwentner (TP A3), using electronic absorption and emission spectra. To interpret the results, ab initio calculations were carried out for the triatomic system $\text{Kr} \cdots \text{HCl} (+h\nu) \rightarrow \text{HKrCl}$. The calculations included: (i) Absorption spectra into neutral and ionic excited states of the reagents; (ii) Emission spectra from the excited ionic states; (iii) The potential energies along the neutral and ionic formation channels of HKrCl. The results show that both the neutral and ionic channels contribute to the formation of HKrCl, with relative weights that depend strongly on excitation wavelength. At the lower energies, the neutral mechanisms dominate. Good accord is found between theory and experiment. The importance of the results is that this is one of the few cases so far where the formation mechanism of a new noble-gas atom containing molecule has been sorted out. Also, the relative roles of the ionic and neutral channels have been sorted out, which is important for future preparation strategies. A joint experimental-theoretical article describing these results is in preparation.

(5) Method for anharmonic vibrational spectroscopy calculations, including matrix effects

Vibrational spectroscopy is a major experimental tool for the characterization of the products of photoinduced ultrafast reactions, i.e. the formation of new matrix-isolated species. Therefore, the development of theoretical tools of quantitative interpretation and analysis can be very useful. In this project, we developed a method for anharmonic calculations of molecular spectra that includes matrix effects [BGA01,PKL02,BCG02a]. The method is based on the VSCF approximation for molecular spectra, and both static effects of the matrix and coupling with lattice phonons are included. The main contribution of this work is to provide a tool for the interpretation of future experiments on spectroscopy of matrix isolated species. Note that the role of different matrix sites can be computed by this method.

(6) Delayed formation mechanism for HKrF, HArF in matrices

There is experimental evidence that HArF, HKrF and other rare-gas molecules can be formed by a “delayed” mechanism. After photolysis of HF in Ar at low temperatures, H and F fragments are formed. Upon annealing of the matrix at higher temperatures, the H atoms can migrate (globally and locally), and upon reaching suitable geometries with respect to an F atom and a noble gas atom, the new molecule can be formed by a thermally activated process. We carried out Monte Carlo Transition State calculations for this process, obtaining threshold temperatures for formation in excellent accord with experiment [BCG03]. These are the first calculations for the delayed formation dynamics of these molecules, and the method should be directly applicable to other thermally activated matrix processes as well (e.g., diffusion of various atoms in the matrix). The contribution to the Sfb project is methodological.

(7) HHeF: A first molecule of helium, stable in pressurized solid He

In our searches for the possible existence of a chemically bound compound of helium, we found that HHeF is chemically bound, but decays by tunneling through energy barriers into $H + He + F$ and $He + HF$. The decay time we computed for this species is in the picosecond range [CLG01]. A further study using a model for tunneling of the species in pressurized solid helium showed that at pressures of 15 GPa and above, the HHeF becomes stable for indefinitely long times [BCG02b]. This is a prediction of a first practically stable compound of helium. Unfortunately, it does not seem that this system can be a practical target for preparation in the Sfb project, but the result drew considerable interest in the low-temperature chemistry community, and remains an interesting challenge for the future.

(8) New molecules made of hydrocarbons and noble gases

In the search for the possible existence of new noble gas molecules, we predicted by a series of ab initio calculations the existence of molecules such as HXeCCH, HXeCCXeH, HXeCCXeCCXeH, etc. [LCG02]. These can be viewed as insertion compounds of Xenon into hydrocarbons and we proposed possible photochemical preparation of these molecules in the matrix. In fact, shortly after our prediction and with this motivation, HXeCCH and HXeCCXeH were both prepared, in experiments in Helsinki and in Moscow [30,31]. Shortly afterwards, HKrCCH, the first organic molecule of krypton was also made by the Helsinki

group, described in a joint paper with us [KTC03]. These results, which introduce a completely new line of organo-xenon and organo-krypton molecules are very recent, but had a major impact in the field, and to a certain extent well beyond. Thus, the Sfb project led as an offshoot to an interesting development in noble gas chemistry.

(9) New argon-containing molecules: compounds with argon-carbon and with argon-silicon bonds

New chemically-bonded compounds of argon were predicted. These are FArCCH and FArSiF₃ [CLG03]. So far, HArF is the only experimentally known chemically-bonded molecule of argon. The newly predicted molecules are very different in nature. These molecules are expected to have many derivatives, and the prediction could therefore lead to a reasonable rich chemistry of argon.

(10) CSP calculation of vibrational dephasing of molecules in matrices

The vibrational absorption bands of guest molecules in matrices have finite widths, even at very low temperatures. These widths are believed to be mostly due to vibrational dephasing of the excited vibrational state. Using the CSP method, we compute the vibrational dephasing rate (and therefore the widths) for the fundamental excitations of HArF in solid Ar [JGR02]. The results are in good accord with experiment. This finding is very encouraging for the use of CSP for obtaining vibrational dephasing rates in general. We propose to carry out calculations for vibrational dephasing timescales in the current experiments of the Schwentner group on Cl₂ and Br₂ in rare gas matrices. The Schwentner experiments are in the time-domain, but the CSP calculations should work just as well. In summary, based on these calculations, the CSP method is a promising one for computing vibrational dephasing effects.

4. Relevant Developments Outside SFB 450

(a) Dynamics of excited electronic states of molecules in matrices

An important related development are the studies by the group of V.A. Apkarian (Irvine). Using femtosecond techniques including 4-wave mixing experiments, these researchers have studied the dynamics of excited electronic states of I_2 in noble-gas solids. They were able to determine vibrational and electronic dephasing, and to demonstrate coherent phonon effects [33]. These experiments are in some respect complimentary to the Sfb 450 ones, since I_2 is very different in its electronic structure from the molecules used by the Schwentner group, the extremely high spin-orbit interactions in iodine being a major cause.

Concerning the singlet-triplet conversion there has been another interesting report in [34]. This paper deals with Oxygen atoms in solid deuterium and the different behavior of singlet and triplet Oxygen is addressed. The conversion rate is found to be very slow in this system.

An interesting application of the semiclassical mapping Hamiltonian approach to nonadiabatic transitions in matrix-isolated systems was demonstrated by Coker and coworker [35].

(b) New noble-gas atom containing molecules

Perhaps the most exciting development in this area has been the experimental preparation by the groups of Räsänen (Helsinki) and of Feldman (Moscow) of novel noble-gas atom containing organic molecules [22,31,KTC03]. These molecules include $HXeCCH$, $HXeCCXeH$ and $HKrCCH$. As was previously discussed in this report, these molecules were predicted by theoretical calculations in the Sfb 450 project [LCG02]. So far, these molecules were prepared by standard photochemistry not employing ultrafast or coherent control techniques. However, the theoretical studies suggest that much more can be accomplished by the introduction of control methods to this field. This remains a challenge for the future.

The results on the tunneling decay of $HHeF$ were highlighted in several reports in popular journals, including *Chemical and Engineering News* (R. Dagani, Chem. Eng. News 80, 27 (2002), headline "Noble Gases: Surprising Chemistry After 40 Years" on front cover). The finding of the first organic molecules of Krypton had a substantial echo beyond the low-temperature chemistry community, with reports in *Nature Science News* (P. Ball in *Nature Science News*, report of June 11, (2003), entitled "Noble Gas Goes Organic") and in the Russian *Chemistry and Life* (V. I. Feldman, *Khimiya I Zhizn*, No.7-8, 10 (2003)). The result was

viewed by many in the field of noble-gas chemistry as a breakthrough.

Further, there will be an invited review on “Formation of Novel Rare-Gas Molecules in Low-Temperature Matrices” [Ger04] which describes the recent progress in the field of novel rare-gas molecules. Aspects pursued in the Sfb proposal in this direction are reviewed, including photochemical reactions in matrices that are related to the production of the new molecules. It is hoped the review will be useful to researchers interested to enter this field, and matrix photochemistry in general.

UP3: Kontrollierter Protonentransfer in kondensierter Phase

1. Zusammenfassung

Im UP 3 wurden folgende Fragestellungen untersucht:

- (i) Die lasergetriebene Dynamik im Phthalsäuremonomethylester - als Beispiel für eine mittelstarke H-Brücke – wurde unter Benutzung von Methoden der Quantenchemie, der kohärenten und dissipativen Quantendynamik sowie der klassischen Molekulardynamik studiert. In Mittelpunkt stand dabei – neben der Aufklärung der IR Linienform im OH(D)-Streckschwingungsbereich – das Verständnis für die beteiligten Phasen- und Energierelaxationsprozesse. [NWM02,NaK02, Küh02,KuN03]
- (ii) Die Kombination eines Reaktionsflächen-Hamiltonoperators mit der *multiconfiguration time-dependent Hartree* Wellenpaketpropagation wurde auf das Doppelminimumsystem Salicylaldimin angewandt, wobei das Augenmerk auf den Prozessen der intramolekularen Schwingungsenergieumverteilung aber auch auf der potentiellen Möglichkeit der Laserkontrolle des Protontransfers lag. [PeK03,PeK04a,PeK04b]
- (iii) Mit Hilfe einer 4-dimensionalen quantenchemischen Potentialfläche wurde das IR Spektrum des Prototyp-Systems Malonaldehyd berechnet. Bei der Zuordnung der Linien wurde besondere Aufmerksamkeit auf die Anwendbarkeit von vereinfachenden Modellen auf stark anharmonische Protontransfersysteme gelegt. [DoK03]
- (iv) Für das asymmetrische Tropolon-Derivat 3-Chlorotropolon wurde ein Reaktionsflächen-Hamiltonian berechnet. Darauf aufbauend wurde gezeigt, wie die Parameter für eine System-Bad Beschreibung der intramolekularen Protontransferdynamik bestimmt werden können. Damit ergab sich die Möglichkeit, den Dephasierungs- und Relaxationsraten den Einfluss spezifischer Gerüstmoden zuzuordnen. [XYK02]

2. Kenntnisstand bei Antragstellung 2001 und Ausgangsfragestellung

Zwei Schwerpunkte stehen im Mittelpunkt des UP3: (i) Durch theoretische Simulationen von stationären und zeitabhängigen IR-Spektren von A-H...B H-Brücken und der damit verbundenen quantenmechanischen Kernwellenpaketdynamik soll ein detailliertes Verständnis für die

den charakteristischen Linienformen zu Grunde liegenden Prozesse gewonnen werden. (ii) Diese Kenntnis soll im weiteren dazu benutzt werden, effiziente Szenarien zur Kontrolle der H-Brückendynamik mit Hilfe von maßgeschneiderten IR Laserpulsen zu entwickeln. Ein wesentlicher Aspekt dabei ist, dass sich damit die Möglichkeit eröffnen könnte, Bereiche der Potentialenergiefläche spektroskopisch zu untersuchen – also z.B. eine höherenergetische Produktkonfiguration - die aus der Gleichgewichtskonfiguration heraus nicht zugänglich sind.

Der allgemeine Kenntnisstand auf diesem Gebiet wurde bereits in den vorangegangenen Anträgen eingehend beschrieben. Speziell in unserer Arbeitsgruppe wurden in der ersten Förderperiode verschiedene Szenarien der Laserkontrolle von Protontransferreaktionen entwickelt, wobei niederdimensionale Modelle in dissipativer Umgebung im Vordergrund standen [DoK00]. Die Übertragung derartiger Modellrechnungen auf realistische Systeme erfordert die Bestimmung multidimensionaler Potentialenergieflächen und zwar zunächst einmal für den intramolekularen Protontransfer. Hierzu waren von uns erste Erfahrungen mit der Methode des Reaktionsflächen-Hamiltonoperators in kartesischer Darstellung [36] gemacht worden [NOD99,PNK01]. Speziell die Anwendung auf das im TP B2 untersuchte System Phthalsäuremonothylester (PMME) hatte gezeigt, dass die Verknüpfung einer Reaktionsfläche mit quantendynamischen Wellenpaket-Simulationen in der Hartree Näherung, wesentliche Aspekte des Experiments [37], also z.B. die durch anharmonische Kopplungen vermittelte Anregung kohärenter Wellenpaketdynamik der H-Brücke, beschreiben kann [PNK01]. Erste Untersuchungen unter Einbeziehung von Multikonfigurationseffekten in der Quantendynamik im Rahmen des *Multiconfiguration Time-dependent Hartree* (MCTDH) Zugangs [38] hatten bereit darauf hingedeutet, dass eine numerisch exakte Propagation der Wellenfunktion das Fehlen der im Experiment beobachteten ultraschnellen Energierelaxation nicht beheben kann. Mit anderen Worten, es stand die Aufgabe, aus den mit der intramolekularen Dynamik gewonnenen Erfahrungen ein reduziertes Modell für eine Simulation der dissipativen Dynamik zu konstruieren.

Die Konzepte der dissipativen Quantendynamik wurden in unserer Arbeitsgruppe in der Vergangenheit bereits eingehend auf verschiedene Problemstellungen angewandt [MaK04]. Dabei wurde der Einfluss der Umgebung auf die Dynamik des relevanten Systems mit parametrisierten und eventuell an das Experiment angepassten Spektraldichten modelliert. Für die Arbeit im UP3 stand die Aufgabe, an dieser Stelle mikroskopisch detaillierte Informatio-

nen bereitzustellen. Der Literatur folgend (z.B. [39]), waren dazu klassische Molekulardynamik-Simulationen der Korrelationsfunktionen der auf die relevanten intramolekularen Freiheitsgrade wirkenden Kraft notwendig.

Der Stand der für die Arbeiten im UP 3 relevanten methodischen Entwicklungen ist im folgenden Abschnitt zusammengefasst.

3. Angewandte Methoden

Der Protontransfer ist im Allgemeinen stark an die Dynamik des Molekülgerüsts gekoppelt. Solange man sich auf die Potentialenergiefläche für die Dynamik in der Nähe eines Minimums, z.B. bei mittelstarken (PMME) und starken H-Brücken, konzentriert, kann man mit Hilfe einer anharmonischen Entwicklung des Potentials in Normalmodenkoordinaten, d.h.

$$V(Q_1 \dots Q_N) = \sum_i \frac{1}{2} \omega_i^2 Q_i^2 + \frac{1}{3!} \sum_{ijk} K_{ijk} Q_i Q_j Q_k + \frac{1}{4!} \sum_{ijkl} K_{ijkl} Q_i Q_j Q_k Q_l + \dots \quad (3)$$

wesentliche Aspekte der gekoppelten Schwingungsdynamik und deren Widerspiegelung im IR Spektrum beschreiben [40]. Die hierbei auftretenden Kraftkonstanten lassen sich als Verknüpfung von Differenzenquotienten und analytisch berechenbaren Hessematrizen ausdrücken und somit aus Standardprogrammen der Quantenchemie extrahieren (z.B. [41]). Eine u.U. genauere Alternative bietet die so genannte m-Moden Darstellung (hier m=2) (z.B. [42])

$$V(Q_1 \dots Q_N) = \sum_i V_i^{(1)}(Q_i) + \sum_{ij} V_{ij}^{(2)}(Q_i, Q_j) + \dots \quad (4)$$

Die hier eingehenden Potentiale werden z.B. explizit auf einem numerischen Gitter berechnet. Bewegungen großer Amplitude, wie sie bei Protontransferreaktionen auftreten, können auf diese Weise jedoch nicht berücksichtigt werden. Hier haben sich Reaktionspfad- [43-45] oder Reaktionsflächenzugänge [46] bewährt. Wir benutzen dabei eine Formulierung in kartesischen Koordinaten [36], d.h.

$$H = T_{\mathbf{x}} + V(\mathbf{x}) + T_{\mathbf{Q}} - \mathbf{f}(\mathbf{x})\mathbf{Q} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}\mathbf{K}(\mathbf{x})\mathbf{Q} \quad , \quad (5)$$

wobei die Reaktionskoordinaten \mathbf{x} , also z.B. die kartesischen Koordinaten des H-Atoms, über die Kräfte $\mathbf{f}(\mathbf{x})$ und die Kraftkonstantenmatrix $\mathbf{K}(\mathbf{x})$ an die harmonischen Moden \mathbf{Q} des Ge-

rüsts gekoppelt sind.

Diese Form des Hamiltonoperators ist dank der separablen Struktur bezüglich der Gerüstmoden besonders gut für eine Verknüpfung mit der MCTDH Wellenpaket-Propagation geeignet. Hierbei wird die Wellenfunktion als Überlagerung von aus zeitabhängigen Basisfunktionen gebildeten Hartree-Produkten angesetzt. Die Basisfunktionen und der Beitrag der verschiedenen Hartree-Produkte folgen aus dem zeitabhängigen Dirac-Frenkel Variationsprinzip. Für die numerischen Rechnungen benutzen wir das Programmpaket der Heidelberger Gruppe um H.D. Meyer [38].

Zur Beschreibung des Einflusses einer Lösungsumgebung insbesondere von niederfrequenten Moden haben wir klassische Molekulardynamik-Simulationen durchgeführt. Die sich daraus innerhalb der *linear response* Theorie ergebende Spektraldichte ist: [39]

$$J(\omega) = \frac{2}{\pi\hbar^2} \tanh\left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right] \int_0^\infty dt \cos(\omega t) \langle f(0)f(t) \rangle_{klass} . \quad (6)$$

Hier ist $f(t)$ die Projektion der zeitabhängigen Kraft, z.B. auf eine Normalmodenkoordinate.

Ein repräsentativer Querschnitt des aktuellen Forschungsstandes auf dem Gebiet der multi-dimensionalen Quantendynamik in Gas- und kondensierter Phase wurde auf der von J. Manz organisierten Konferenz „Multidimensional Quantum Reaction Dynamics“ im Juli 2003 in Berlin geboten.

4. Ergebnisse und ihre Bedeutung

(i) Lasergetriebene Kerndynamik und IR Spektroskopie von mittelstarken H-Brücken

In Fortführung der Arbeiten der vorangegangenen Förderperiode wurde die Dynamik des deuterierten Phthalsäuremonomethylesters (PMME-D), als ein Beispiel für Systeme mit mittelstarker H-Brücke, untersucht. Dabei ging es zunächst einmal darum, den Einfluss von Multikonfigurationseffekten in der Wellenpaketpropagation auf die intramolekulare Schwingungsenergieumverteilung innerhalb des in [PNK01] vorgestellten Reaktionsflächenzugangs im Detail herauszuarbeiten. Insbesondere sollte geklärt werden, inwieweit das Fehlen der experimentell beobachteten ultraschnellen Energierelaxation der OD-Streckschwingung auf die

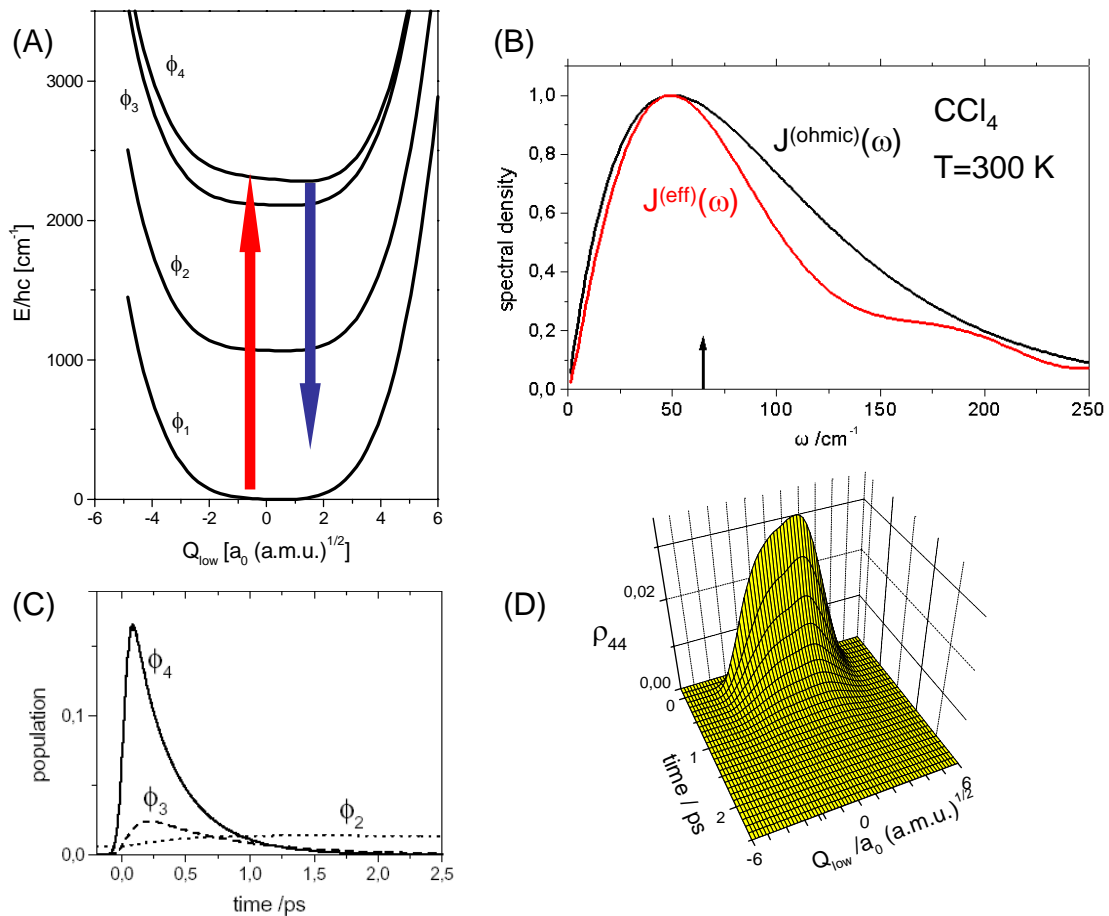


Abb. 4: Dissipatives 3-Moden Modell für das PMME-D. (A) Diabatische Potentialenergiekurven der niederfrequenten Mode. Nach Anregung des OD-Streckübergangs ($\phi_1 \rightarrow \phi_4$) kommt es zu einer schnellen Relaxation zurück in den Grundzustand (Pfeile). (B) Spektraldichte für die niederfrequente Mode aus Molekulardynamiksimulation (J^{eff}); der Pfeil zeigt die Übergangsfrequenz dieser Mode an. (C) Die Populationen der diabatischen Zustände nach Ultrakurzzeitanregung ($\phi_1 \rightarrow \phi_4$). Der Fundamentalübergang der Biegeschwingung (ϕ_2) wird dabei nicht merklich besetzt. (D) Die Wellenpaketdynamik im angeregten Zustand ist durch dessen schnelle Depopulation gekennzeichnet. (Siehe auch Publikation und Titelseite in *Phys. Chem. Chem. Phys.* [KuN03]).

Hartree-Näherung zurückzuführen ist. In [NWM02] wurde in Zusammenarbeit mit der Gruppe von H.-D. Meyer (Heidelberg) gezeigt, dass die Zeitskala für die Relaxation selbst in einem 9-dimensionalen numerisch exakt propagierten Fall deutlich über den ca. 400 fs des Experiments liegt. Dieses Modell wurde in [NaK02] dann noch um weitere 10 Moden erweitert, die wiederum in der Hartree-Näherung berücksichtigt worden waren. Ein prinzipieller Effekt auf die Zeitskala der Relaxation konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Damit ergab sich für das PMME-D die Schlussfolgerung, dass die Wechselwirkung mit dem

Lösungsmittel erheblichen Einfluss auf die Relaxationsdynamik haben muss. Darüber hinaus musste der Frage nachgegangen werden, ob eventuell die in der Reaktionsfläche implizierte Form der Anharmonizität die Situation nicht ausreichend beschreibt. In [Küh02] haben wir beide Punkte in ein Modell für die dissipative Dynamik im PMME-D zusammengeführt. Ausgangspunkt der Überlegungen war die durch die Reaktionsflächenberechnungen nahe gelegte Wahl von relevanten Systemkoordinaten in einem System-Bad Modell. Hierbei wurden 3 relevante Koordinaten berücksichtigt: die hochfrequente OD-Streck- und –Biege-Schwingung sowie die niederfrequente O..D..O Wasserstoffbrückenmode. Anharmonizitäten höherer Ordnung wurden mit Hilfe einer 2-Moden Darstellung (siehe Gl. (4)) des Potentials für die relevanten Moden einbezogen. Unter Berücksichtigung der wesentlichen Kopplungen an die verbleibenden intramolekularen und die Lösungsmittelkoordinaten wurde dann ein Modell entworfen, das eine Erklärung der IR Linienbreite und der ultrakurzen Dephasierungs- und Relaxationszeiten liefern konnte. Kernstück war dabei ein Relaxationsprozess 4. Ordnung, bei dem die Energie der OD-Streckschwingung an zwei intramolekulare Moden und eine Lösungsmittelmode abgegeben wird (siehe Abb. 4). Das breite Spektrum der Lösungsmittelmoden im niederfrequenten Bereich garantiert dabei, dass der Relaxationsprozess auf einen resonanten Übergang beruht.

Das experimentell im TP B2 bestimmte lineare IR Spektrum ist an Hand dieses Modells zugeordnet worden. Wesentlich hierbei ist die durch eine Fermi-Resonanz-Wechselwirkung zwischen dem $\nu_{OD}=0 \rightarrow 1$ Streck- und dem $\delta_{OD}=0 \rightarrow 2$ Biegeschwingsungsübergang hervorgerufene Doppel-Peak-Struktur. Darüber hinaus sind unter der breiten Absorptionsbande im Strichlinienspektrum Kombinationsübergänge der niederfrequenten Mode zu erkennen. Letztere sind für die im Experiment gefundene Wellenpaketdynamik verantwortlich. In Abb. 4 sind die Potentialflächen für die Bewegung der niederfrequenten Mode in einer diabatischen Darstellung bzgl. der schnellen Koordinaten gezeigt. Die Verbreiterung kommt wesentlich von Prozessen der reinen Dephasierung (T_2^*) und der durch den Mechanismus 4. Ordnung hervorgerufenen T_1 -artigen Dephasierung (beide ca. 100 fs). Während die Modellparameter der hochfrequenten Moden zu diesem Zeitpunkt zunächst einmal an Hand der experimentellen Relaxationszeiten angepasst werden konnten, gab es keine Information zur Relaxation der niederfrequenten Mode. Einzig die Dephasierungszeit für die Wellenpaketdynamik von ca. 600 fs war bekannt [37]. Darüber hinaus war eine langsame ca. 20 ps dauernde Schwingungs-

abkühlung gemessen worden. Da diese Zeitskala jedoch jenseits der Gültigkeit des 3-dimensionalen Modells liegt, musste die Energierelaxation der niederfrequenten Mode unabhängig bestimmt werden. Dies wurde in [KüN03] vorgenommen, wobei dazu Korrelationsfunktionen gemäß Gl. (6) berechnet wurden. Die resultierende Spektraldichte ist in Abb. 4 gezeigt. Im Vergleich zu der ebenfalls dargestellten empirischen Ohmschen Spektraldichte zeigt sich lediglich bei höheren Frequenzen ein signifikanter Unterschied, da es dort intramolekulare Schwingungsmoden des Lösungsmittels CCl_4 gibt. Zur Bestimmung der T_1 -Zeit für die niederfrequente Mode wird lediglich der Wert der Spektraldichte an der entsprechenden Übergangsfrequenz benötigt, was eine Zeitkonstante von 1.67 ps ergibt. Die aus diesem Modell resultierende Populationsdynamik der diabatischen Zustände ist ebenfalls in Abb. 4 gezeigt. Die schnelle Relaxation der OD-Streckschwingung ist in Abb. 4 auch an Hand der Wellenpaketdynamik dargestellt. Diese Abbildung legt den Schluß nahe, daß die beobachtete quasi-kohärente Wellenpaketdynamik im diabatischen Grundzustand stattfindet.

Eine Grundannahme des Modells war die direkte Relaxation der OD-Streckschwingung in den Grundzustand, d.h. der Fundamentalübergang der OD-Biegeschwingung wurde in diesem Schema nicht nennenswert besetzt (siehe Abb. 4). Neuere Zwei-Farben Pump-Test Experimente im TP B2 deuten jedoch darauf hin, dass zumindest für die normale Form (PMME-H) dieser Zustand während der Relaxation besetzt wird und dann auf einer Subpikosekunden-Zeitskala zerfällt. Dies bedeutet, dass das Modell für das PMME-D nicht ohne Modifikation auf das PMME-H zu übertragen ist. Diese Schlussfolgerung legt allerdings bereits das lineare IR Spektrum nahe, welches im Vergleich zum OD-Fall im Bereich der OH-Streckschwingung deutlich strukturierter ist. Da es sich hierbei um eine Fragestellung von großer Relevanz für das Verständnis von intramolekularen H-Brücken handelt, wurden von uns quantenchemische Kraftfeld-Rechnungen für das PMME-H durchgeführt. Dabei werden Terme bis zu 4. Ordnung berücksichtigt (siehe Gl. (3)). Es zeigt sich, dass es im PMME-H neben der Fermi-Resonanz mit der Biegeschwingung mindestens zwei weitere Kanäle gibt, durch die über Kombinationsübergänge der Fundamentalschwingungsübergang der Biegeschwingung besetzt werden kann. Die Analyse der experimentellen Resultate wird auf dieser Grundlage gegenwärtig vorgenommen.

(ii) Protontransfer-Systeme

Eines der Fernziele des UP 3 ist die Kontrolle von Protontransferreaktionen mit Hilfe maßgeschneiderter IR Laserpulse. Wie die Voruntersuchungen in unserer Arbeitsgruppe zeigen, sind Systeme mit relativ niedriger Barriere (ca. 2000-3000 cm^{-1}) hierbei besonders geeignet [DoK00]. Zum allgemeinen Verständnis entsprechender IR Spektren ist jedoch festzustellen, dass die mit dem Doppelminimumcharakter der Potentialfläche einhergehende verstärkte Anharmonizität die eindeutige Zuordnung von Übergängen im Sinne von harmonischen Schwingungen oftmals sehr schwierig macht. Als ein Standardbeispiel für derartige Systeme haben wir in Zusammenarbeit mit N. Došlić (Zagreb) das IR Spektrum von Malonaldehyd untersucht [DoK03]. Dabei kam ein 4-dimensionales (OH Streck- und Biegeschwingungen sowie H-Brückenmode) Modell zum Einsatz. Neben der Zuordnung der experimentellen Absorptionsbanden ergab sich als überraschendes Resultat, dass die Struktur der OH-Streckschwingungsbande zwar mit 3 berechneten Linien die allgemein erwartete Schwingungsprogression der Kombinationsübergänge mit der H-Brückenmode widerspiegelt, dass es sich hierbei aber nicht um einfache Kombinationsübergänge handelt, sondern vielmehr eine starke Modenmischung vorliegt.

Tropolon ist ein weiteres Standardsystem für intramolekulare H-Brücken mit geringer Barrierrhöhe. Tropolon selbst als symmetrisches Molekül ist jedoch z.B. für die Kontrolle des Protontransfers nicht geeignet. Aus diesem Grund haben wir in Zusammenarbeit mit Y.J. Yan (Hongkong) in [XYK02] das asymmetrisch substituierte 3-Chlorotropolon untersucht. Ziel dabei war es, die Möglichkeit und den Weg aufzuzeigen, wie man aus einem kartesischen Reaktionsflächen-Hamiltonian ein System-Bad Hamiltonian konstruiert [MaK04], wobei die Dephasierungs- und Relaxationszeiten durch intramolekulare Wechselwirkungen direkt aus den ab initio Rechnungen folgen und damit spezifischen Schwingungsmoden zugeordnet

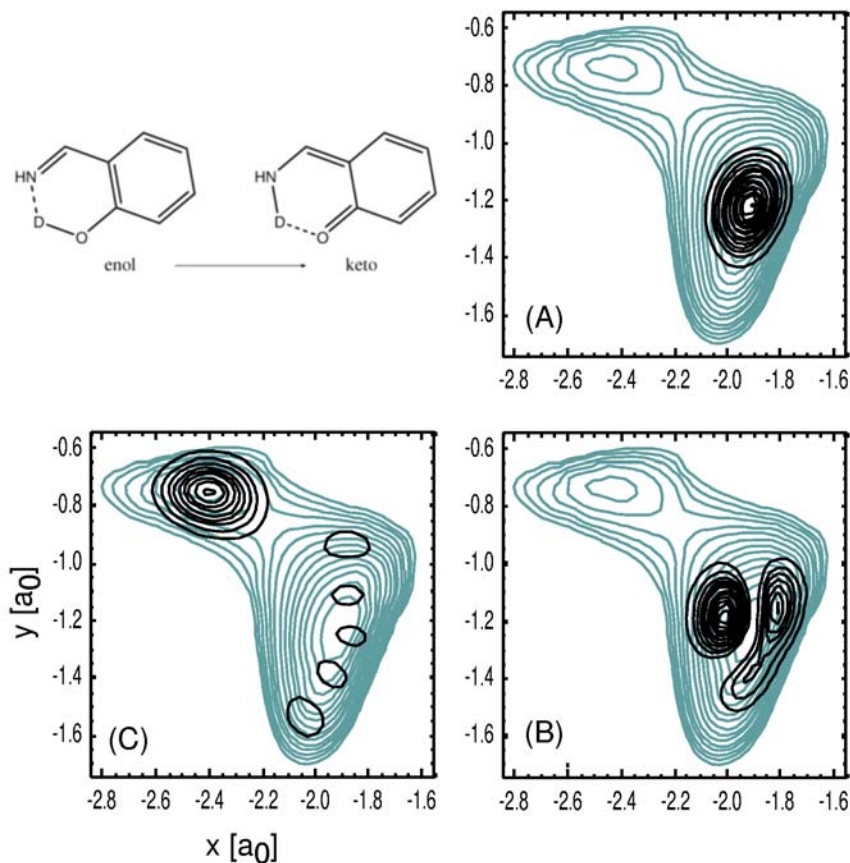


Abb. 5: Enol-keto Tautomerismus im deuterierten Salicylaldimine. Die Potentialenergiefläche für die Protonbewegung ist in (A)-(C) zusammen mit dem Absolutquadrat der diabatischen Wellenfunktionen für den Grund- (A), den OD-Streck- (B) und den Produktzustand (C) gezeigt [PeK04b].

werden können. Die Weiterführung dieser Rechnungen hin zu quantendynamischen Simulationen in externen Laserfeldern ist in Hongkong geplant.

Eines der wichtigsten Systeme auf das wir uns in der vergangenen Förderperiode konzentriert haben, war das in Abb. 5 gezeigte Salicylaldimin. Ausgangspunkt war wieder eine Reaktionsfläche für die intramolekularen Freiheitsgrade, wobei eine Analyse der anharmonischen Kopplungen eine Reduzierung auf ein planares 7-dimensionales Modell für den Protontransfer ermöglichte [PeK03]. Zur korrekten Beschreibung der Regionen der stationären Punkte auf der Potentialenergiefläche war es dabei erforderlich, die Geometrie des Gerüsts für jede Position des Protons zu relaxieren. Dies erwies sich als sehr schwierig insbesondere für Konfigurationen, die weiter entfernt vom Reaktionsweg minimaler Energie lagen. Eine Lösung ergab sich hierbei durch die Verwendung einer sogenannten groben diabatischen (*crude diabatic*) Darstellung des Hamiltonoperators. Die Wellenfunktionen der für die Protonbewegung

bei

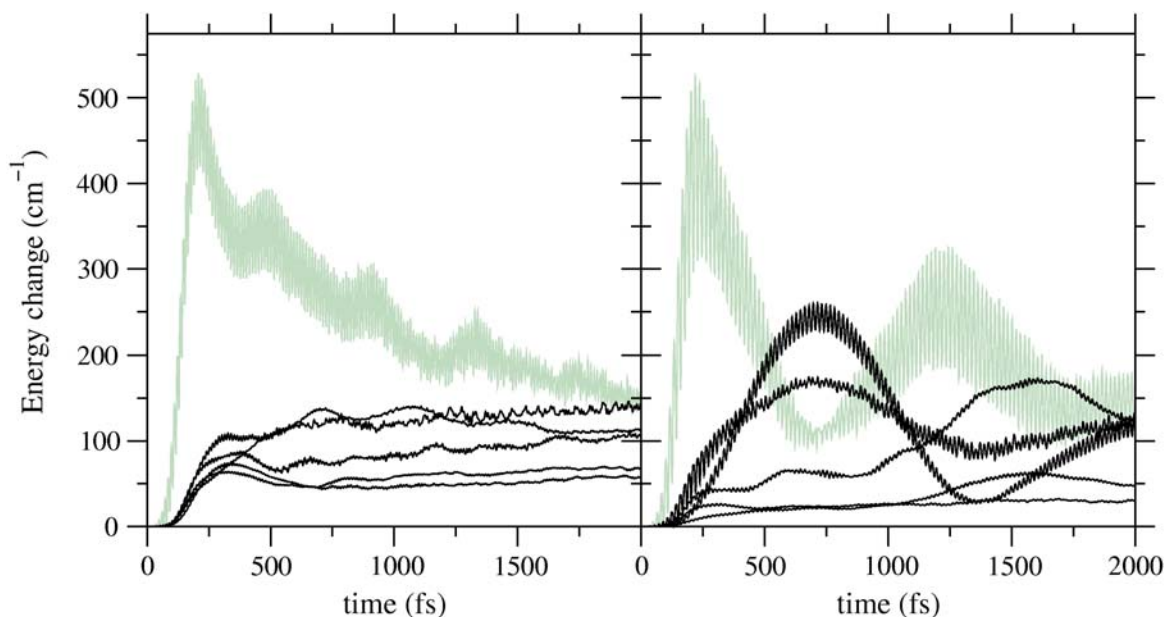


Abb. 6: Dynamik im Salicylaldehyde nach Ultrakurzzeitanregung der OH- (links) und OD-Streckschwingung (rechts). Dargestellt sind die Erwartungswerte der Energie für die Reaktionskoordinaten (grau) und die 5 berücksichtigten Gerüstmoden (scharz). Deutlich sichtbar ist die sehr schnelle intramolekulare Energieumverteilung im OH Fall [PeK04a].

fixiertem Gerüst definierten diabatischen Zustände sind im relevanten Teil der Potentialfläche lokalisiert (siehe Abb. 5). Das bedeutet, dass zur Berechnung von Matrixelementen z.B. der Hessematrix der Gerüstmoden nur quantenchemische zweite Ableitungen in einem beschränkten Gebiet der Potentialfläche benötigt werden.

Auf Grund des Doppelminimumcharakters der Potentialfläche weist dieses System eine starke anharmonische Kopplung bereits im Bereich des OH-Streck-Fundamentalübergangs auf. Dies führt zu einem komplexen Absorptionsspektrum und damit verbunden zu einer sehr schnellen ~ 0.7 ps *intramolekularen* Energieumverteilung nach Ultrakurzzeitanregung (siehe Abb. 6). Im TP B2 wurde parallel zu unseren Rechnungen das sehr ähnliche N-H \rightarrow N-Ph Derivat in Lösung untersucht. Vorläufige Ergebnisse zeigen eine relativ gute Übereinstimmung sowohl bezüglich der Lage der mit der H-Brücke verbundenen Absorptionsbanden als auch im Hinblick auf die Zeitskala der Schwingungsrelaxation.

Die Dynamik in diesem System wird stark durch eine Deuterierung der H-Brücke beeinflusst. Insbesondere die Anregung der OD Streckschwingung führt hier lediglich zu einem kohären-

ten Energieaustausch zwischen den Reaktions- und einigen Gerüstfreiheitsgraden, aber nicht zu der für die OH Schwingung charakteristischen schnellen intramolekularen Phasen- und Energierelaxation (siehe Abb. 6) [PeK04a,PeK04b]. Dies ist eine Konsequenz des durch die Deuterierung verschobenen OD-Streckschwingungsübergangs in einen Bereich geringerer Zustandsdichte der Gerüstmoden.

Die sich damit aufwerfende Frage der Kontrollierbarkeit des Protontransfers in diesem System wurde in [PeK04b] diskutiert. Von besonderem Interesse war dabei das Auffinden eines auf der Produktseite lokalisierten Zielzustandes. In der Tat findet man im diabatischen Bild einen solchen Zustand (siehe Abb. 5C), und erste Ergebnisse zeigen, dass eine stabile Population in diesem Zustand nach anfänglicher vollständiger Besetzung zumindest in einem Zeitfenster von 1 ps existiert. Geplante Simulationen zur Laserkontrolle werden zeigen, ob dieser Zustand in der Tat über einen die OD Streckschwingung (siehe Abb. 5B) einbeziehenden Zwischenschritt selektiv bevölkert werden kann.

5. Vergleich mit anderen Arbeiten, offene Fragestellungen

Im Zusammenhang mit dem UP3 ist insbesondere die Entwicklung auf dem Gebiet der nicht-linearen zeitaufgelösten IR Spektroskopie von Bedeutung. Ein Großteil der experimentellen und theoretischen Arbeiten bezieht sich dabei auf das Wasser, d.h. HOD in D₂O. Hierbei gab es auch wichtige Beiträge aus dem TP B2 [47]. Darüber hinaus gibt es z.B. neuere Messungen von Tokmakoff und Mitarbeitern [48] sowie eine Reihe von Simulationsrechnungen, z.B., von der Gruppe um Hynes [49] und (in einer Serie von Arbeiten) von Skinner und Mitarbeitern (z.B. [50]).

Als eine neue spektroskopische Methode zur Untersuchung korrelierter Kerndynamik insbesondere in kondensierter Phase hat sich die multidimensionale IR Schwingungsspektroskopie etabliert. Erste experimentelle und theoretische Ergebnisse zur H-Brücken-Dynamik in Methanol-OD Oligomeren [51] aber auch zu Modellsystemen [52] deuten bereits auf das erhebliche Potential dieser Methode für die Untersuchung von Protontransferreaktionen hin. Die Verbindung dieser Konzepte mit der IR induzierten Reaktionskontrolle ist ohne Zweifel eine der wesentlichen Herausforderungen für die nächste Zukunft.

Auf dem Gebiet der Simulation von Protontransferreaktionen in kondensierter Phase sind unbedingt die Arbeiten von S. Hammes-Schiffer zu erwähnen. Hier wurde insbesondere eine Verbindung von klassischer Beschreibung der Umgebung mit einer quantenmechanischen Modellierung des Protons - und u.U. einer ausgewählten Wasserstoffbrückenmode – im Rahmen eines *surface hopping* Zugangs (siehe UP 2) demonstriert (z.B. [53]).

Die im UP 3 erzielten Resultate fanden breite Aufmerksamkeit in der Fachöffentlichkeit, was durch eine Reihe von Vortragseinladungen und durch die Auswahl des PMME Themas für die Titelseite von *Physical Chemistry Chemical Physics* (Heft 1, 2003) dokumentiert wird. Desweiteren wurden wir eingeladen, einen Review zum Thema „Femtosecond Proton Transfer Dynamics“ für das „Handbook of Hydrogen Transfer“ (R. L. Schowen, Ed., Wiley-VCH) zu schreiben.

Weitere Projekte

Im TP C1 wurden antragsgemäß zusätzlich zu den UP 1,2,3 zwei weitere Kooperationen mit experimentellen Partnergruppen des Sfb450 verfolgt.

Im TP A2 waren sehr schnelle und intensive IR und UV Laserpulse entwickelt worden- darauf beruhte der Vorschlag, die Vorteile beider Pulse zu verbinden und daraus eine neue Art der Laserpuls-Kontrolle zu entwickeln, mit Anwendung auf das vielfach bewährte Testsystem HOD. Wir haben folglich folgendes Konzept entwickelt: Ein intensiver IR-Laserpuls mit wenigen Zyklen regt selektiv eine molekulare Schwingung derart an, dass ein gezielter Impuls in Richtung auf die Dehnung einer Bindung erzeugt wird, welche gebrochen werden soll. Ein UV Puls überträgt dann diesen Impuls in einem Franck-Condon-artigen Übergang vom elektronischen Grundzustand in einen geeigneten dissoziativen angeregten Zustand. Dort führt der Impuls zum selektiven Bindungsbruch selbst dann, wenn ein Franck-Condon-Übergang im gleichen Franck-Condon-Fenster ohne IR-Voranregung nicht selektiv ist. Die Ergebnisse sind für das Modellsystem HOD in [EKM03] publiziert. Voraussetzung ist die genaue Einhaltung der erforderlichen Zeitverzögerung und damit der Phasenbeziehung zwischen IR- und UV-

Laserpuls. Entsprechende Realisierungen wurden für UV-Pulse bereits mit einer Genauigkeit von ca. 10 as (!) erreicht [54], so dass diese Forderung in Zukunft auch für IR und UV Laserpulse erfüllbar sein sollte - dies bedeutet allerdings eine erhebliche Anforderung an das Experiment. Die Bedeutung dieses Laserpuls-Kontrollkonzepts ist überdies grundsätzlicher, allgemeiner Art - d.h. es wird gezielt intramolekularer Impuls erzeugt und genutzt. Es sollten sich dafür absehbar einfachere Anwendungen in Molekülen mit langsameren Schwingungen ergeben.

Im TP A4 war für das Prototyp-System BaFCH₃ aufgrund von Voruntersuchungen [55] die Arbeitshypothese aufgestellt worden, dass IR Laserpuls-Voranregung mit nachfolgender UV Anregung zum Bindungsbruch der starken CF-Bindung führen sollte, während thermisch allenfalls die schwächere Ba-F-Bindung bricht. Im Verlauf der Förderperiode wurde dies bestätigt: Ein IR Laserpuls regt dabei resonant die CH₃-Streck-Schwingung an, gefolgt von UV-Anregung in den \tilde{A}' -Zustand und anschließender Bildung des BaF-Fragments, d.h. Bruch der FC-Bindung. Der Mechanismus sowie die quantitative Ausbeute sowie die Selektivität dieser IR+Vis Laserpulse blieb allerdings experimentell offen. Wir haben dazu im Rahmen eines 3-dimensionalen Modells, welches die wichtigsten Freiheitsgrade berücksichtigt (d.h. die Ba-F, F-C Bindungen und die CH₃ Streckschwingung), gemeinsam mit dem TP A4 und Dr. G. K. Paramonov (Minsk) quantenchemische und quantendynamische Modellsimulationen durchgeführt, welche den beobachteten Befund bestätigen und quantitativ aufklären. Demnach wird die Schwingungs-Voranregung der CH₃-Streckschwingung auf der fs-Zeitskala des Experiments durch den Vis Puls in den angeregten elektronischen Zustand transferiert und führt dort (und nicht im elektronischen Grundzustand) zur intramolekularen Schwingungsenergie-Umverteilung von der CH₃ - in die CF-Schwingung mit nachfolgendem Bindungsbruch sowohl der CF-Bindung als auch der BaF-Bindung. Dieser Bindungsbruch lässt sich auch zur isotopomeren Selektion (BaFCH₃ versus BaFCD₃) nutzen. Die gemeinsamen experimentellen und theoretischen Ergebnisse sind in [LMO04] dargestellt. Sie sind richtungweisend auch für unsere geplante Kooperation mit dem TP A4 zur IR+UV/Vis Laserkontrolle in der nächsten Förderperiode.

Referenzen:

- [1] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* 282, 919 (1998).
- [2] O. Rubner, V. Engel, *J. Chem. Phys.* 115, 2936 (2001).
- [3] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* 68, 1500 (1992).
- [4] M. Baer, *Adv. Chem. Phys.* 82, 187 (1992).
- [5] G. Hirsch, P. J. Bruna, R. J. Buenker, S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.* 45, 335 (1980).
- [6] D. Mehulach, Y. Silberberg, *Phys. Rev. A* 60, 1287 (1999).
- [7] S. A. Hosseini, D. Goswami, *Phys. Rev. A* 64, 033410 (2001).
- [8] S. Shi, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 92, 2927 (1990).
- [9] I. Sola, J. Santamaria, D. J. Tannor, *J. Phys. Chem. A* 102, 4301 (1998).
- [10] J. Manz, K. Sundermann, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* 290, 4125 (1998).
- [11] W. Zhu, H. Rabitz, *J. Chem. Phys.* 111, 472 (1999).
- [12] Š. Vajda, R. Rosendo-Francisco, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, L. Wöste, *Eur. Phys. J. D* 16, 161 (2001).
- [13] T. Brixner, N. H. Damrauer, G. Gerber, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 46, 1 (2001).
- [14] J. L. Herek, W. Wohlleben, R. J. Codgell, D. Zeidler, M. Motzkus, *Nature* 417, 533 (2002).
- [15] T. Hornung, M. Motzkus, R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. A* 65, 021403(R) (2002).
- [16] A. Mitra, H. Rabitz, *Phys. Rev. A* 67, 033407 (2003).
- [17] J. L. White, B. J. Pearson, P. H. Bucksbaum, submitted.
- [18] S. A. Trushin, W. Fuss, W. E. Schmid, submitted to *J. Chem. Phys.*
- [19] A. Hofmann, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* 346, 299 (2001).
- [20] I. H. Gersonde, H. Gabriel, *J. Chem. Phys.* 104, 587 (1996).
- [21] E. O. Ellison, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3540 (1963).
- [22] V. S. Batista, D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* 105, 4033 (1996).
- [23] A. I. Krylov, R. B. Gerber, *J. Chem. Phys.* 106, 6574 (1997).
- [24] J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 93, 1061 (1990).
- [25] R. Zadoyan, Z. Li, P. Ashjuian, C. C. Martens, V. A. Apkarian, *Chem. Phys. Lett.* 218, 504 (1993).
- [26] B. Kohler, V. V. Yakovlev, J. Chen, J. Krause, M. Messina, K. R. Wilson, N. Schwentner, R. M. Whittell, Y.-J. Yan, *Phys. Rev. Lett.* 74, 3366 (1995).
- [27] V. A. Apkarian, N. Schwentner, *Chem. Rev.* 99, 1398 (1999).
- [28] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, *J. Chem. Phys.* 103, 205 (1995).
- [29] M. Pettersson, J. Lundell, M. Räsänen, *Eur. J. Inor. Chem.* 729 (1999).
- [30] L. Khriachtchev, M. Pettersson, N. Runeberg, J. Lundell, M. Räsänen, *Nature*

- 406, 874 (2000).
- [31] L. Khriachtchev, M. Tanskanen, J. Lundell, M. Pettersson, H. Kiljunen, M. Räsänen, *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **125**, 4696 (2003).
- [32] V. I. Feldman, F. F. Sukhov, A. Yu. Orlov, I. V. Tyulpina, *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **125**, 4698 (2003).
- [33] M. Karavitis, D. Segale, Z. Bihary, M. Pettersson, V. A. Apkarian, *Low Temp. Phys.* **29**, 814 (2003).
- [34] A. V. Danilchev, V. A. Apkarian, H. Kajihara, S. Tanaka, S. Koda, *Low. Temp. Phys.* **26**, 669 (2000).
- [35] S. Bonella, D. F. Coker, *J. Chem. Phys.* **118**, 4370 (2003).
- [36] B. A. Ruf, W. H. Miller, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **84**, 1523 (1988).
- [37] J. Stenger, D. Madsen, J. Dreyer, E. T. J. Nibbering, P. Hamm, T. Elsaesser, *J. Phys. Chem. A* **105**, 2929 (2001).
- [38] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, H.-D. Meyer, *Phys. Rep.* **324**, 1 (2000).
- [39] S. Gnanakaran, R. M. Hochstrasser, *J. Chem. Phys.* **105**, 3486 (1996).
- [40] S. Bratos, J.-C. Leicknam, G. Gallot, H. Ratajczak, in *Ultrafast Hydrogen Bonding-Dynamics and Proton Transfer Processes in the Condensed Phase*, T. Elsaesser, H. J. Bakker (eds.), Kluwer Academic, Dordrecht, 2002, p. 5.
- [41] A. G. Császár, *Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. von Rague-Schleyer (ed.), Wiley, New York, 1998, p. 13.
- [42] X. Huang, H. M. Cho, S. Carter, L. Ojamäe, J. L. Bowman, S. J. Singer, *J. Phys. Chem. A* **107**, 7142 (2003).
- [43] W. H. Miller, N. C. Handy, J. E. Adams, *J. Chem. Phys.* **72**, 99 (1980).
- [44] D. P. Tew, N. C. Handy, S. Carter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1958 (2001).
- [45] B. Fehrensen, D. Luckhaus, M. Quack, *Z. Phys. Chem.* **209**, 1 (1999).
- [46] N. Shida, P. F. Barbara, J. E. Almlöf, *J. Chem. Phys.* **91**, 4061 (1989).
- [47] E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser, *Chem. Rev.* (2004); im Druck.
- [48] C. J. Fecko, J. D. Eaves, J. J. Loparo, A. Tokmakoff, P. L. Geissler, *Science* **301**, 1698 (2003).
- [49] R. Rey, K. B. Møller, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **106**, 11993 (2002).
- [50] C. P. Lawrence, J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **117**, 5827 (2002).
- [51] J. B. Asbury, T. Steinel, C. Stromberg, K. J. Gaffney, I. R. Piletic, M. D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **119**, 12981 (2003).
- [52] O. Kühn, Y. Tanimura, *J. Chem. Phys.* **119**, 2155 (2003).
- [53] S. Y. Kim, S. Hammes-Schiffer, *J. Chem. Phys.* **119**, 4389 (2003).
- [54] K. Ohmori, Y. Sato, E. E. Nikitin, S. A. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 243003 (2003).
- [55] V. Stert, P. Farmanara, H.-H. Ritze, W. Radloff, K. Gasmi, A. Gonzalez-Urena,

Chem. Phys. Lett. 337, 299 (2001)

Veröffentlichungen

zu UP1

(a) vorangegangene Förderperioden (nicht vollständig)

[DFG01] C. Daniel, J. Full, L. González, C. Kaposta, M. Krenz, C. Lupulescu, J. Manz, S. Minemoto, M. Oppel, P. Rosendo-Francisco, S. Vajda, L. Wöste, *Analysis and control of laser induced fragmentation processes in CpMn(CO)₃*, Chem. Phys. 267 247 (2001).

[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. A. 105, 184 (2001).

(b) Berichtszeitraum

[AOG03] D. Ambrosek, M. Oppel, L. González, V. May. *Theory of ultrafast multi-photon transitions: basics and application to CpMn(CO)₃*, Chem. Phys. Lett. 380, 536 (2003).

[DFG03] C. Daniel, J. Full, L. González, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda, L. Wöste, *Deciphering the Reaction Dynamics underlying optimal control laser fields*, Science 299 536 (2003).

[FDG03] J. Full, C. Daniel, L. González, *Ultrafast nonadiabatic laser driven photodissociation dynamics of CpMn(CO)₃. An ab initio quantum chemical and dynamical study*, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 87 (2003).

[FGM04] J. Full, L. González, J. Manz, *Koopmans's theorem extended beyond frozen orbitals. Applications to photoionization of excited states*, J. Phys. Chem. A, eingereicht.

zu UP2

(a) vorangegangene Förderperioden (nicht vollständig)

- [CGK01] 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*, J. Phys. Chem. A 105, 2770 (2001).
- [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 (2000).

(b) Berichtszeitraum

- [BCG02a] Z. Bihary, G. M. Chaban, R. B. Gerber, *Vibrational spectroscopy and matrix-site geometries of HArF, HKrF, HXeCl, and HXeI in rare-gas solids*, J. Chem. Phys. 116, 5521 (2002).
- [BCG02b] Z. Bihary, G. M. Chaban, R. B. Gerber, *Stability of a chemically bound helium compound in high-pressure solid helium*, J. Chem. Phys. (Communication) 117, 5105 (2002).
- [BCG03] Z. Bihary, G. M. Chaban, R. B. Gerber, *Delayed formation dynamics of HArF and HKrF in rare-gas matrices*, J. Chem. Phys. 119, 11278 (2003).
- [BGA01] Z. Bihary, R. B. Gerber, V. A. Apkarian, *Vibrational self-consistent field approach to anharmonic spectroscopy of molecules in solids: Application to iodine in argon matrix*, J. Chem. Phys. 115, 2695 (2001).
- [BGK02] M. Bargheer, R. B. Gerber, M. V. Korolkov, O. Kühn, J. Manz, M. Schröder, N. Schwentner, *Subpicosecond Spin-flip Induced by the Photodissociation Dynamics of ClF in an Ar Matrix*, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 5554 (2002).
- [BKG01] Z. Bihary, M. Karavitis, R. B. Gerber, V. A. Apkarian, *Spectral inhomogeneity induced by vacancies and thermal phonons and associated observables in time- and frequency-domain nonlinear spectroscopy: I₂ isolated in matrix argon*, J. Chem. Phys. 115, 8006 (2001).
- [BNG02] M. Bargheer, M. Y. Niv, R. B. Gerber, N. Schwentner, *Ultrafast Solvent-Induced Spin-Flip and Non-Adiabatic Coupling: ClF in Argon Solids*, Phys. Rev. Lett. 89, 108301 (2002).

- [CLG01] G.M. Chaban, J. Lundell, R. B. Gerber, *Lifetime and decomposition pathways of a chemically bound helium compound*, J. Chem. Phys. (Communication) 115, 7341 (2001).
- [CLG02] G. M. Chaban, J. Lundell, R. B. Gerber, *Theoretical study of decomposition pathways for HArF and HKrF*, Chem. Phys. Lett. 364, 628 (2002).
- [CLG03] A. Cohen, J. Lundell, R. B. Gerber, *First compounds with argon-carbon and argon-silicon chemical bonds*, J. Chem. Phys. (Communication) 119, 6415 (2003).
- [Ger04] R. B. Gerber, Ann. Rev. Phys. Chem. 45, (in press).
- [JGB02] P. Jungwirth, R. B. Gerber, M. A. Ratner, *Quantum simulations of vibrational dephasing of molecules in a cryogenic environment: HArF in an argon cluster*, Isr. J. Chem. 42, 157 (2002).
- [KoM03] M. V. Korolkov, J. Manz, *Initial processes of laser induced diatomic molecular photodissociation in matrices: Quantum simulations for F₂ in Ar in reduced dimensionality*, Z. Phys. Chem. 217, 115 (2003).
- [KoM04] M. V. Korolkov, J. Manz, *Coherent spin control of matrix isolated molecules by IR+UV laser pulses: Quantum simulations for FCl in Ar*, Chem. Phys. Lett., eingereicht.
- [KTC03] L. Khriachtchev, H. Tanskanen, A. Cohen, R.B. Gerber, J. Lundell, M. Pettersson, *A gate to organokrypton chemistry: HKrCCH*, J. Am. Chem. Soc. 125, 6876 (2003).
- [LCG02] J. Lundell, A. Cohen, R. B. Gerber, *Quantum chemical calculations on novel molecules from xenon insertion into hydrocarbons*, J. Phys. Chem. A 106, 11950 (2002).
- [NBB03] N. H. Nahler, U. Baumfalk, U. Buck, Z. Bihary, R. B. Gerber, *Photodissociation of oriented HXeI molecules generated from HI-Xe_n clusters*, J. Chem. Phys. 119, 224 (2003).
- [PKL02] M. Pettersson, L. Khriachtchev, A. Lignell, M. Räsänen, Z. Bihary, R. B. Gerber, *HKrF in solid krypton*, J. Chem. Phys. 116, 2508 (2002).

zu UP3

(a) vorangegangene Förderperioden (nicht vollständig)

- [DoK00] N. Došlić, O. Kühn, *Monitoring Laser Driven Hydrogen Atom Motion by Transient Absorption Spectroscopy*, Chem. Phys. 255, 247 (2000).
- [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 (1999)
- [PNK01] G. K. Paramonov, H. Naundorf, O. Kühn, *Ultrafast Multidimensional Dynamics of Strong Hydrogen Bonds. A Cartesian Reaction Surface Approach*, Eur. J. Phys. D 14, 205 (2001).

(b) Berichtszeitraum

- [DoK03] N. Došlić, O. Kühn, *The Intramolecular Hydrogen-Bond in Malonaldehyde as Seen by Infrared Spectroscopy. A Four-Dimensional Model Study*, Z. Phys. Chem. 217, 1507 (2003).
- [Küh02] O. Kühn, *Dissipative Laser-driven Hydrogen Bond Dynamics in Deuterated o-Phthalic Acid Monomethylester*, J. Phys. Chem. A 106, 7671 (2002).
- [KuN03] O. Kühn, H. Naundorf, *Dissipative Wave Packet Dynamics of the Intramolecular Hydrogen-Bond in o-Phthalic Acid Monomethylester*, Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 79 (2003). (**Titelseite**)
- [NaK02] H. Naundorf, O. Kühn, *Ultrafast Laser-Driven Hydrogen Bond Dynamics*, in "Femtochemistry and Femtobiology", A. Douhal, J. Santamaria (eds.) World Scientific, Singapore, 2002, p. 438.
- [NWM02] H. Naundorf, G. A. Worth, H.-D. Meyer, O. Kühn, *Multiconfiguration Time-Dependent Hartree Dynamics on an ab initio Reaction Surface: Ultrafast Laser-Driven Proton Motion in Phthalic Acid Monomethylester*, J. Phys. Chem. A 106, 719 (2002).
- [PeK03] M. Petković, O. Kühn, *Multidimensional Hydrogen Bond Dynamics in Salicylaldehyde: Coherent Nuclear Wave Packet Motion versus Intramolecular Vibrational Energy Redistribution*, J. Phys. Chem. A 107, 8458 (2003).

- [PeK04a] M. Petković, O. Kühn, *Isotope Effect on the IVR Dynamics after Ultrafast IR Excitation of the Hydrogen-Bond in Salicylaldehyde*, in “Ultrafast Molecular Events in Chemistry and Biology”, M. M. Martin, J. T. Hynes (eds), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [PeK04b] M. Petković, O. Kühn, *Ultrafast Wave Packet Dynamics of an Intramolecular Proton Transfer System: From Vibrational Dynamics to Reaction Control*, Chem. Phys. (special issue “Multidimensional Quantum Reaction Dynamics”), eingereicht.
- [XYK02] R. Xu, Y.-J. Yan, O. Kühn, *Quantum Chemical Construction of a Reduced Reaction Hamiltonian and T_1 -relaxation and Pure T_2 -dephasing Rates for the Proton Transfer in 3-chlorotropolone*, Eur. Phys. J. D 19, 293 (2002).

Weitere Veröffentlichungen im Sfb 450

- [EKM03] N. Elghobashi, P. Krause, J. Manz, M. Oppel, *IR+UV laser pulse control of momenta directed to specific products: Quantum model simulations for $HOD^* \rightarrow H+OD$ versus $HO+D$* , Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 4806 (2003).
- [LMO04] H. Lippert, J. Manz, M. Oppel, G. K. Paramonov, W. Radloff, H.-H. Ritze, V. Stert, *Control of breaking strong versus weak bonds of $BaFCH_3$ by femtosecond IR+VIS laser pulses: Theory and Experiment*, Phys. Chem. Chem. Phys., eingereicht.
- MaK04] V. May, O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, 2nd, Revised and Enlarged Edition, Wiley-VCH, Berlin, 2004.

Abgeschlossene Dissertationen:

[Ful02] J. Full, *Ultrafast photodissociation dynamics of $\eta^5\text{-CpMn}(\text{CO})_3$ (Cymantrene): Theory for analysis and control*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).

[Nau02] H. Naundorf, *Ultraschnelle Laser-getriebene Protonendynamik in Gas- und kondensierter Phase*, Dissertation, Freie Universität Berlin (2002).

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes in der Förderungsperiode 2001-2003

(J=Hebräische Universität Jerusalem, G = Gastwissenschaftler)

Prof. Dr. Jörn Manz, Prof. Dr. Robert B. Gerber (J), PD Dr. Oliver Kühn, Dr. L. González, Dr. Markus Oppel, Dr. Gennadi K. Paramonov (G), Dr. Mikhail Korolkov (G), Dr. Erik Fredj (J)

DokorandInnen

Jürgen Full (05/1999-10/2002), Milena Petković (ab 01/2001), Maike Schröder (ab 04/2000), David Ambrosek (ab 01/2003), Arik Cohen (J, ab 10/2001), Dorit Shemesh (J, ab 10/2001), Hagai Eshet (J, ab 10/2002)