

Teilprojekt C2: **Theorie zur optischen Kontrolle zeitabhängiger Prozesse in Molekülen, Clustern und deren Reaktionen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Vlasta Bonačić-Koutecký**

Dienstanschrift: **Humboldt-Universität Berlin, Institut für Chemie,
Brook-Taylor-Str. 2,
12489 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 2093 5579, Fax: 0049 30 2093 5573
e-mail: vbk@chemie.hu-berlin.de
Internet: <http://www.chemie.hu-berlin.de>

Fachgebiet und Ausrichtung: **Theoretische Chemie, Quantenchemie, Moleküldynamik**

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

Summary of results from the years 2001 -2003

In the last period the project was characterized by achievements in three main directions:

1. Establishing the conditions for experimentally observable processes and their elucidation by analysis and control,
2. Reactivity of Clusters and
3. New Strategy for Optimal Control in complex Systems.

1. Analysis and control of ultrafast processes in molecules and clusters allowed us to determine conditions under which individual processes can be observed and this has been experimentally realized in cooperation with TPA1. The examples which illustrate these findings are:

i) Analysis of the pump-probe Signals for Na₂F which show periodic dynamics of metallic bond breaking in electronic excited state /HPB2001a/, /VLM2002/ and ii) the analysis of NeNePO signals for Ag₂Au which illustrates that the resolution between the geometric relaxation and internal vibronic relaxation (IVR) can be achieved only under ZEKE-like (zero electron kinetic energy) conditions /MHS2002/, /HSB2003/. iii) Moreover, the optimal control of photoionisation process in NaK molecule has been exploited in order to analyse the

contributions from different processes which are reflected in the pulse shapes. Agreement between forms of experimentally and theoretically optimized pulses allowed us to reveal responsible mechanisms for the optimisation of the ionisation process which involve primarily a direct two-photon process although sequential one-photon processes contribute as well. /SMB2003/

2. We have searched for reactive centers in transition metal and noble metal clusters and we have determined the structure-reactivity relation in dependence on the cluster size as well as on its charge. These findings allowed us for successful clarification of available experimental results on reactivity of these systems towards organic and inorganic molecules /JMM2003/, /JCM2003/, /WWW2003/, /KCM2003a/, /KCM2003b/, /Mit2003/. This part of the project permits to choose the suitable systems for which the control of the reaction channels should be feasible in the framework of different spectroscopic techniques such as NeNePo or real-time photodetachment spectroscopy.

3. Development of new strategy for the optimal control in systems of moderate complexity allowed us to answer the conceptual question if and under which conditions the processes in such systems can be controllable under participation of more than one electronic state. We introduced the concept of the intermediate target which corresponds to an localized ensemble (wave packet) in the excited electronic state that at the optimal time delay guarantees the maximum overlap with the objective in the ground state. This means that if the intermediate target exists in the excited state the connective pathway between the initial state and the target in the ground state can be established and the controllability, for example of isomerisation process in Na_3F_2 , is insured /MHP2002/, /MHP2003/, /BMH2003/, /Mit2003/. For this purpose we use a combination of the Wigner distribution method and the MD “on the fly”, allowing to treat all degrees of freedom /HPB2001a/, /HPB2001b/, which we have developed in the frame of this project.

In der zweiten Förderperiode war dieses Vorhaben durch drei Richtungen geprägt:

1. Voraussetzungen für experimentell beobachtbare Prozesse und deren Aufklärung mittels Analyse und Kontrolle,
2. Reaktivität von Clustern und
3. Neue Strategien für optimale Kontrolle in komplexen Systemen.

1. Durch die Analyse und Kontrolle ultraschneller Prozesse in Molekülen und Clustern wurden die Bedingungen gefunden, unter welchen einzelne Vorgänge beobachtbar sind, und dies wurde in Zusammenarbeit mit TP A1 experimentell realisiert.

Beispiele dafür sind: i) die Analyse der *pump-probe* Signale von Na₂F, die die periodische Dynamik des metallischen Bindungsbruches im elektronisch angeregten Zustand zeigt /HPB201a/, /VLM2002/, und ii) die Analyse der NeNePo-Signale von Ag₂Au, die ergeben hat, dass eine Auflösung zwischen der Geometrierelaxation und Intra-Cluster-Schwingungs-Relaxation (IVR) nur unter ZEKE-ähnlichen Bedingungen, bei welchen emittierte Photoelektronen keine kinetische Energie besitzen, möglich ist /MHS2002/, /HSB2003/.

iii) Darüber hinaus diente die optimale Kontrolle des Photoionisationsprozesses im NaK-Molekül zur Analyse der Beiträge unterschiedlicher Prozesse, die in der Pulsform identifizierbar sind. Die gute Übereinstimmung zwischen theoretisch und experimentell optimierten Pulsformen erlaubte die Aufklärung der verantwortlichen Mechanismen für die Optimierung der Photoionisationsausbeute, die die Beteiligung vorwiegend direkter Zwei-Photonen-Prozesse, aber auch zu späteren Zeiten sequentieller Ein-Photon-Prozesse aufweist /SMB2003/.

2. Wir haben uns auf die Ermittlung reaktiver Zentren von Übergangsmetall- und Edelmetall-Clustern, sowie deren Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen in der Abhängigkeit von Größe und Ladung konzentriert, wobei die experimentellen Ergebnisse über die Reaktivität von diesen Systemen gegenüber anorganischen und organischen Molekülen vollständig aufgeklärt werden konnten /JMM2003/, /JCM2003/, /WWW2003/, /KCM2003a/, /KCM2003b/, /Mit2003/. Dieser Teil des Vorhabens erlaubt uns, eine Auswahl der Systeme zu treffen, die für die Kontrolle der chemischer Reaktionen geeignet sind, und die im Rahmen

unterschiedlicher fs-spektroskopischer Verfahren, wie z.B. NeNePo- oder zeitaufgelöster Photodetachment-Spektroskopie, realisierbar sein können.

3. Die eigenständige Entwicklung neuer Strategien für die optimale Kontrolle von Systemen moderater Komplexität erlaubte, die konzeptionelle Frage zu beantworten, ob und unter welchen Voraussetzungen solche Systeme unter Beteiligung von mehr als einem elektronischen Zustand kontrollierbar sind. Wir haben dazu das Konzept des Intermediate-Target eingeführt, das einem lokalisierten Wellenpaket oder Ensemble im elektronisch angeregten Zustand entspricht, welches bei der optimalen Zeitverzögerung eine maximale Überlappung mit dem Endziel (Target) im Grundzustand garantiert. Die Existenz des Intermediate-Targets sichert einen Verbindungsweg zwischen dem Anfangszustand und dem Endziel (Target) und dadurch die Kontrollierbarkeit z. B. des Isomerisierungsprozesses in Na_3F_2 /MHP2002/, /MHP2003/, /BMH2003/, /Mit2003/. Dafür wurde die von uns entwickelte Kombination aus der Methode der Wignerverteilungen und *ab initio* Mehrzustands-Molekulardynamik „on the fly“ im elektronisch angeregten und im Grundzustand eingesetzt, die die Behandlung aller Freiheitsgrade ermöglicht /HPB2001a/, /HPB2001b/.

Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum 2001-2003

UP1: Analyse und Kontrolle adiabatischer Mehrzustandsdynamik

In diesem Unterprojekt wurden die Fragestellungen 1. zu den Voraussetzungen für experimentell beobachtbare Prozesse und deren Aufklärung mittels Analyse und Kontrolle und 2. zu der Reaktivität von Clustern bearbeitet. Zunächst werden die Erkenntnisse, die durch die Analyse der simulierten *pump-probe* Signale und deren Vergleich mit experimentellen Ergebnissen gewonnen wurden, dargestellt. Anschließend wird der Zusammenhang zwischen den optimierten Pulsformen für die Photoionisationsausbeute im NaK Dimer und den zugrunde liegenden dynamischen Prozessen gezeigt. Schließlich werden die Ergebnisse über die größen- und strukturelektive Reaktivität von Clustern präsentiert.

Analyse der *pump-probe* Signale. Die Ergebnisse, die mittels einer Kombination aus der Methode der Wignerverteilungen und unserer *ab initio* Mehrzustands-Molekulardynamik „on the fly“ in elektronisch angeregten sowie in Grundzuständen gewonnen wurden, haben im TP A1 sowohl *pump-probe* Experimente an Na_2F /VLM2002/, als auch NeNePo Experimente an Ag_2Au /HSB2003/ initiiert. Unser methodischer Ansatz, der im Hinblick auf die Behandlung

größerer Systeme entwickelt wurde, setzt voraus, dass schwache Felder, kurze Pulse und klassische Kernbewegung für die Beschreibung geeignet sind. Deswegen war es von besonderem Interesse zu überprüfen, ob die theoretisch simulierten fs-Signale experimentell bestätigt werden können. In beiden Fällen ist dies quantitativ gelungen.

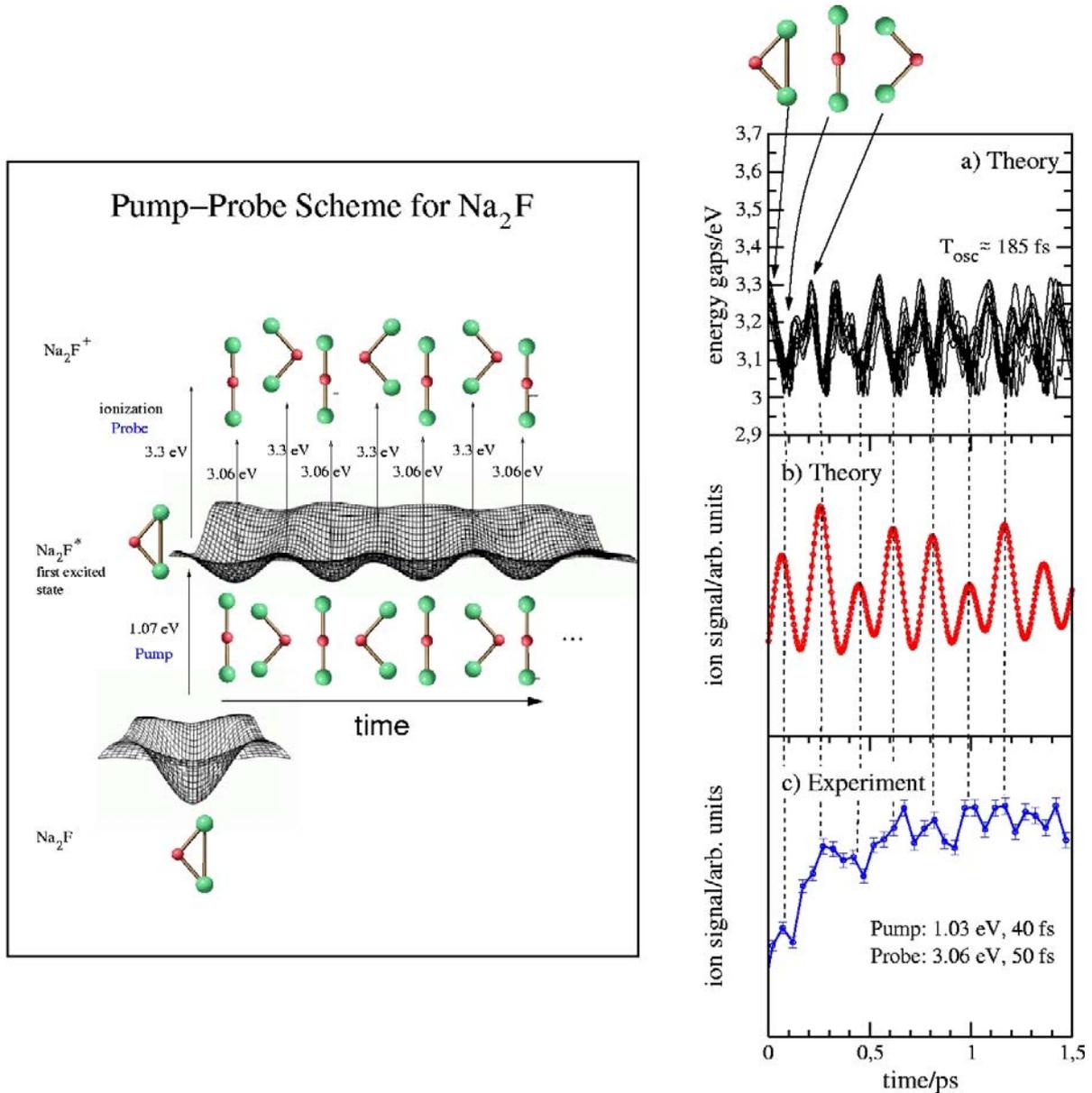


Abb. 1: (links) Schema der Multizustandsdynamik in Na₂F. (rechts) Vergleich zwischen theoretischen und experimentellen Ergebnissen: (a) Energielücken zwischen dem ersten angeregten Zustand von Na₂F und dem kationischen Grundzustand; (b) Simulierte pump-probe Signale; (c) experimentelle pump-probe Signale (TPA1) /VLM2002/.

Abb. 1 zeigt, dass die vorausgesagten schmetterlingsähnlichen, periodischen Geometrieänderungen im ersten angeregten Zustand von Na_2F durch das gemessene transiente Ionensignal perfekt reproduziert wurden. So konnte aus dem Ensemble zeitabhängiger Energielücken zwischen dem ersten angeregten Zustand von Na_2F^* und dem kationischen Zustand Na_2F^+ (Abb. 1) die periodische Relaxationsdynamik von ~ 185 fs identifiziert werden. Die Maxima entsprechen der gewinkelten und die Minima der linearen Geometrie. Für die Ionisationsenergie von 3.06 eV werden die linearen Geometrien geprobt, die maximale Intensitäten in den Signalen ergeben. Das periodische Verhalten des Signals in Analogie zu den Energielücken entspricht den strukturellen Veränderungen von der dreieckigen zur linearen Form während der schmetterlingsähnlichen Relaxationsdynamik. Dadurch konnte die Zeitskala für einen metallischen Bindungsbruch im angeregten Zustand aus dem *pump-probe* Signal zu ~ 90 fs bestimmt werden /HPB2001/, /VLM2002/.

Im Fall des NeNePo Signals von Ag_2Au ergab sich eine stimulierende Wechselwirkung zwischen Theorie und Experiment. In der Tat wurden das erste Mal Messungen unter ZEKE-ähnlichen Bedingungen durchgeführt, so dass für unterschiedliche *probe*-Laserwellenlängen die Intensitäten der Signale bei unterschiedlichen Zeitskalen gefunden wurden, die der Geometrierelaxation von der linearen zur dreieckigen Struktur und der internen Schwingungsumverteilung (IVR) innerhalb des Dreiecks entsprechen /HSB2003/. Dies wurde durch unsere Simulationen vorausgesagt /HBP98a/, /HBP98b/, /MHS2002/. Da aber die energetische Reihenfolge der Isomere im neutralen Ag_2Au von Details der methodischen Ansätze abhängig ist, wurde eine perfekte Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nur erzielt (vergleiche Antrag), wenn relativistische effektive Pseudopotentiale für 19 Elektronen für die Ag- und Au-Atome im Rahmen der DFT Methode eingesetzt wurden. Die gemessenen NeNePo Spektren konnten zudem die adäquate Genauigkeit des methodologischen Ansatzes belegen. In diesem Fall ist die lineare Struktur mit einem peripheren Au-Atom nur im anionischen Zustand ein Minimum, so dass nach dem Photodetachment die Dynamik im neutralen Grundzustand durch kein lokales lineares Minimum, sondern durch Geometrierelaxation in die Dreiecksstruktur geprägt ist, wie aus Abb. 2 mit den Energielücken zwischen neutralem und kationischem Zustand zu entnehmen ist. Die Energielücken zeigen deutlich zwei energetische Bereiche, die man der Geometrierelaxation bzw. der IVR in der Dreieckstruktur zuordnen kann.

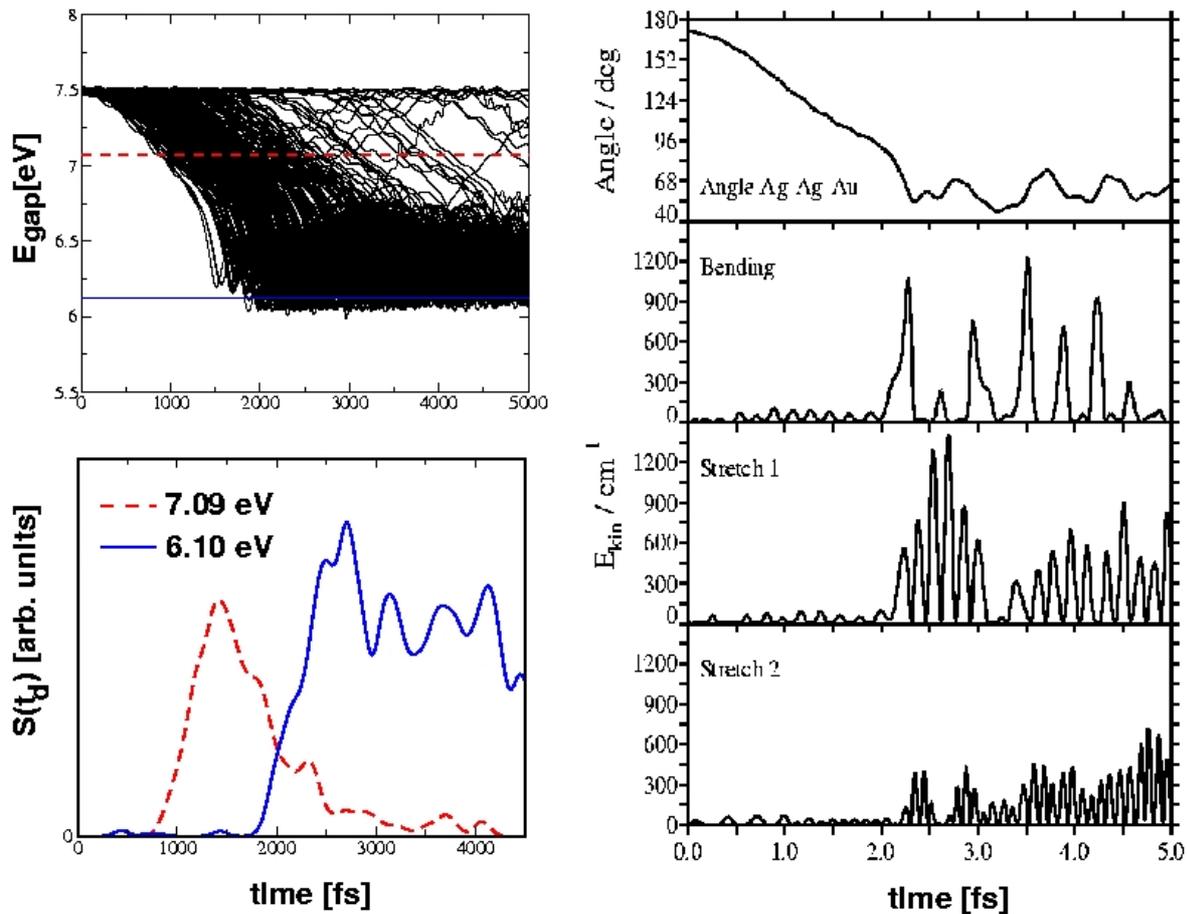


Abb. 2: (links) Energielücken zwischen Grundzuständen von Ag_2Au und Ag_2Au^+ und simulierte NeNePo-ZEKE pump-probe Signale für zwei Probe-Energien. (rechts) Ag-Ag-Au Winkel als Funktion der Zeit aus der MD im neutralen Zustand und die Zerlegung der kinetischen Energie in Normalmoden der Dreieckstruktur im neutralen Ag_2Au /HSB2003/.

Durch die Wahl der *probe*-Puls Energie im Bereich von 6.75 eV bis 7.5 eV kann die geometrische Relaxation geprobt werden. Das entsprechende Signal für die Energie von 7.09 eV (vgl. Abb. 2) zeigt ein Maximum bei ≈ 1.3 ps, was uns die Bestimmung der Zeitskala für die Geometrierelaxation erlaubte. Die IVR kann im energetischen Bereich von 6.1 eV bis 6.75 eV geprobt werden und führt für eine Energie des *probe*-Pulses von 6.10 eV zu einem Signal, das ein Maximum bei ≈ 2.3 ps zeigt und sich durch aperiodische Oszillationen in der Dreieckstruktur auszeichnet. Die Umverteilung der Schwingungsenergie während der Dynamik ist aus einer Zerlegung in die Normalmoden ersichtlich. Dabei beginnt die Energie in der Biegeschwingung bei etwa 2.0 ps zu steigen (vgl. rechte Seite der Abb. 2), um nach Durchlaufen eines Maximums kurz danach wieder auf Null zu fallen. Dies wird durch eine

interne Kollision der endständigen Atome verursacht, die einem lokalen Minimum des Bindungswinkels entspricht. Die Energie fließt bei diesem Prozess in zwei Streckschwingungen, die aus Abb. 2 zu entnehmen sind. Darüber hinaus ist es ersichtlich, dass der IVR Prozess bereits einsetzt, bevor die geometrische Relaxation abgeschlossen wird (vgl. Abb. 2). Zusammenfassend hat die Theorie die konzeptionellen Voraussetzungen für die Beobachtung unterschiedlicher Prozesse geliefert, die dann experimentell realisiert wurden /MHS2002/, /HSB2003/.

Optimale Kontrolle und Analyse. Trotz der Erfolge des closed loop learning Algorithmus (CLL) und erzielter Fortschritte in Puls-Shaping Verfahren [1-4] bietet die Untersuchung einfacher Systeme, wie z.B. die Optimierung der Ionisationsausbeute in NaK, die Möglichkeit zu lernen, wie man die Kontrolle als Werkzeug für die Analyse der beteiligten Prozesse benutzen kann. Dies verlangt eine gute Reproduzierbarkeit der optimierten Pulsformen, so dass der Zusammenhang zwischen deren Form und den einzelnen beteiligten Prozessen erstellt werden kann. Wir haben gemeinsame theoretische und experimentelle Untersuchungen durchgeführt, um die verantwortlichen Prozesse für die optimale Ionisationsausbeute in NaK in der Form der optimierten Pulse, die im Rahmen des Kosloff-Rice-Tannor Schemas [5] theoretisch und mittels CLL-Verfahren experimentell erhalten wurden, zu identifizieren. Die beiden Pulsformen sind aus Abb. 3 zu entnehmen /SMB2003/. Für die theoretische optimale Kontrolle wurde als Anfangspuls der experimentell optimierte Puls verwendet. Somit wurde gezeigt, dass die Hauptmerkmale der Pulsform unabhängig von den Anfangsbedingungen sind (vgl. Antrag). Basierend auf der guten Übereinstimmung zwischen beiden, theoretischen und experimentellen, Pulsformen haben wir erstens Bedingungen gefunden, unter welchen die experimentellen Pulse reproduzierbar sind und zweitens konnte der Mechanismus für die Optimierung der Photoionisationsausbeute entschlüsselt werden. Die experimentellen Pulse waren nur reproduzierbar, wenn ein adäquates Modell für das Kontinuum des kationischen Zustands eingeführt wurde. Als drittes wurde die Rolle der unterschiedlichen Ionisationspfade dadurch bestimmt, dass die intensivsten Subpulse dem direkten Zwei-Photonen-Prozess zugeordnet wurden, weil die schwächeren Subpulse zu späteren Zeiten für die sequentiellen Ein-Photon-Prozesse verantwortlich sind (Vergleiche Snapshots in Abb. 3). Die zusätzliche Information über die Energetik und temporäre Struktur des optimierten Pulses kann aus der

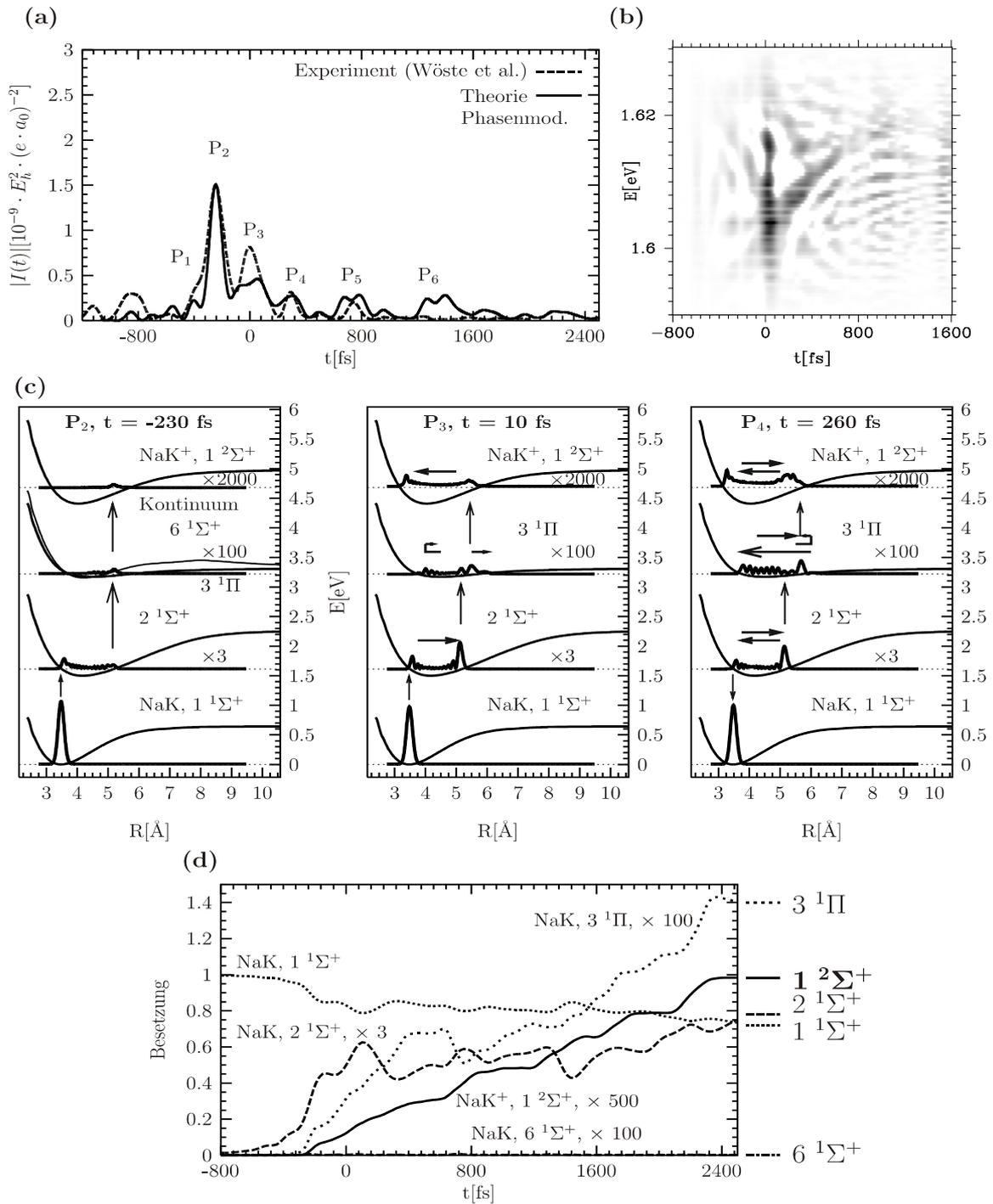


Abb. 3: (a) Vergleich des in Phase zur Ionisation von NaK optimierten Pulses (ausgehend von der experimentellen Pulsform) mit experimentellen Ergebnissen (TPA1), (b) Wigner-Ville-Darstellung des theoretisch optimierten Pulses, (c) Snapshots der Wellenpaketpropagation zu den in Abb. 3(a) gekennzeichneten Zeitpulsen P_2, P_3 und P_4 , (d) zeitabhängige Besetzung der beteiligten elektronischen Zustände /SMB2003/.

Wigner-Ville Darstellung erhalten werden. Ein up-chirp im Energieintervall 1.59 – 1.63 eV kann mit den sequentiellen Ein-Photon-Prozessen unter Beteiligung der Wellenpaketpropagation auf einem höheren angeregten Zustand ($3^1\Pi$) in Verbindung gebracht werden, was auch in vollem Umfang den experimentellen Ergebnissen entspricht. Diese gemeinsam mit TP A1 erhaltenen Erkenntnisse über die Analyse der beteiligten Prozesse in einfachen Systemen mittels optimierter Pulsformen dienen als guter Ausgangspunkt, in Zukunft Auskunft über die Natur der beteiligten Prozesse in der optimalen Kontrolle komplexer Systeme zu erhalten.

Reaktivität von Clustern. Die Suche nach reaktiven Zentren, die die Reaktionen zwischen Clustern und Molekülen maßgebend beeinflussen und zur Entschlüsselung entsprechender Mechanismen auf molekularer Ebene herangezogen werden können, ist ein wichtiger Beitrag zum Verständnis katalytischer Aktivität und Selektivität. Gleichzeitig dienen die Erkenntnisse über Struktur-Reaktivitäts Beziehungen als ein guter Ausgangspunkt für eine zeitaufgelöste Untersuchung dieser Reaktionen und für die Steuerung ausgewählter Reaktionskanäle, die ausschließlich zu gewünschten Produkten führen. So wurden z. B. kationische Gasphasen-Vanadiumoxid Cluster als geeignete Modellsysteme für aktive Zentren bei der Reaktion mit kleinen organischen Molekülen experimentell untersucht [6].

Basierend auf der aus DFT Berechnungen erhaltenen Struktur-Reaktivitäts-Beziehung haben wir ein Radikal-Zentren-Mechanismus für die gröbenselektiven Sauerstofftransfer-Reaktionen zwischen $(V_2O_5)_{n=1,2}^+$ und Ethylen vorgeschlagen [JMM2003/, [JCM2003/, [Mit2003/. Darüber hinaus waren wir in der Lage, die ermittelten strukturellen Eigenschaften der Vanadiumoxid-Ethylen Komplexe, die während der Reaktion gebildet werden, mit Hilfe von IR Multi-Photon Dissociation (IR-MPD) Experimenten zu bestätigen [FMM2003/. Die strukturelle Zuordnung der $V_2O_5C_2H_4^+$ und $V_2O_6C_2H_4^+$ Komplexe erfolgte durch den Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Infrarotspektren, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist. Diese gemeinsamen Ergebnisse mit dem experimentellen Arbeitskreis Meyer/von Helden stellen eine gute Voraussetzung für die Zusammenarbeit mit TP B7 in der beantragten Förderperiode dar.

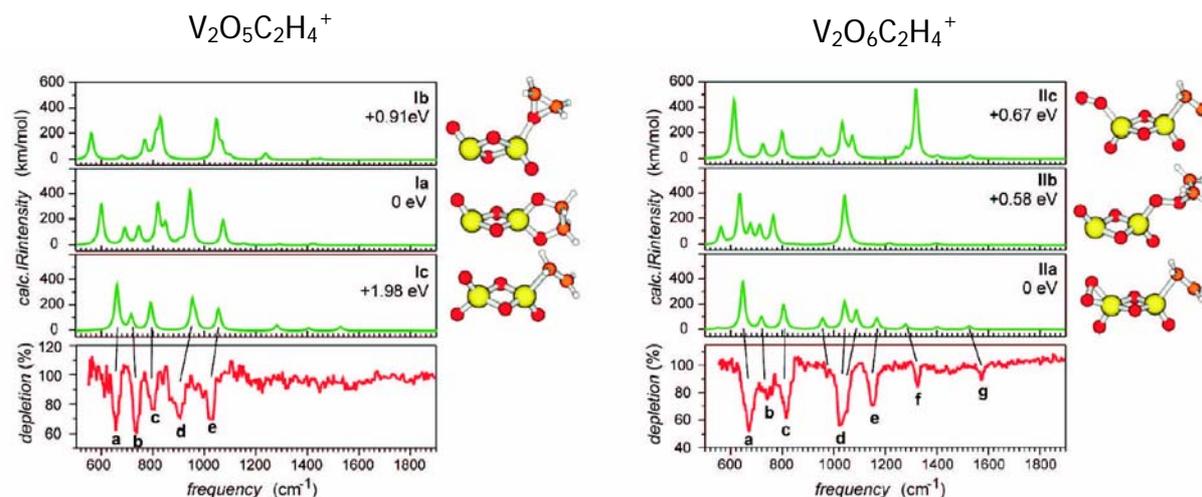


Abb. 4: Vergleich zwischen simulierten IR-Spektren von $V_2O_5C_2H_4^+$ und $V_2O_6C_2H_4^+$ und experimentellen IR-MPD Spektren und die Zuordnung von Spektren zu den Strukturen von $V_2O_5C_2H_4^+$ und $V_2O_6C_2H_4^+$ /FMM2003/.

Die Aufklärung der Mechanismen der Oxidationsreaktionen von Silber-, Gold- und gemischten Silber-Gold Clustern in der Gasphase ist ein besonders aktuelles Forschungsthema, da die Größe, Struktur, Zahl der Elektronen und Ladung dieser Cluster einen direkten Einfluss auf die Selektivität und Aktivität der katalytisch relevanten Prozesse haben können. Eine besonders wichtige Fragestellung betrifft die Aktivierung und damit verbunden die Erhöhung der Reaktivität von gröbenselektierten Clustern. In diesem Zusammenhang haben wir nach kooperativen Effekten an anionischen Gold- und Silberclustern gesucht /Mit2003/.

Mit dieser Zielsetzung haben wir den Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Reaktivität von anionischen Goldclustern gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht /WWW2003/. Durch den Vergleich der Stabilität von $Au_nO_2^-$ und Au_nOH^- Komplexen als Funktion der Clustergröße n konnten wir zeigen, dass wegen des stärker ausgeprägten elektronenziehenden Charakters der OH-Gruppe im Vergleich zu O_2 die OH-Gruppe viel stärker an den Au_n^- Cluster bindet. Das Sauerstoffmolekül als ein schwächerer Ein-Elektron Akzeptor bindet nur an anionische Goldcluster mit einer ungeraden Anzahl von Elektronen (gerade Anzahl von Atomen n ; vgl. oszillatorisches Verhalten der Bindungsenergien in Abb. 5 (linke Seite). Im Gegensatz dazu sind auch die Au_nOH^- Komplexe mit einer geraden Anzahl von Atomen

stabil. Der Elektronentransfer von den anionischen Goldclustern zur OH-Gruppe induziert eine Neutralisierung der Goldcluster und infolgedessen wird die Reaktivität gegenüber

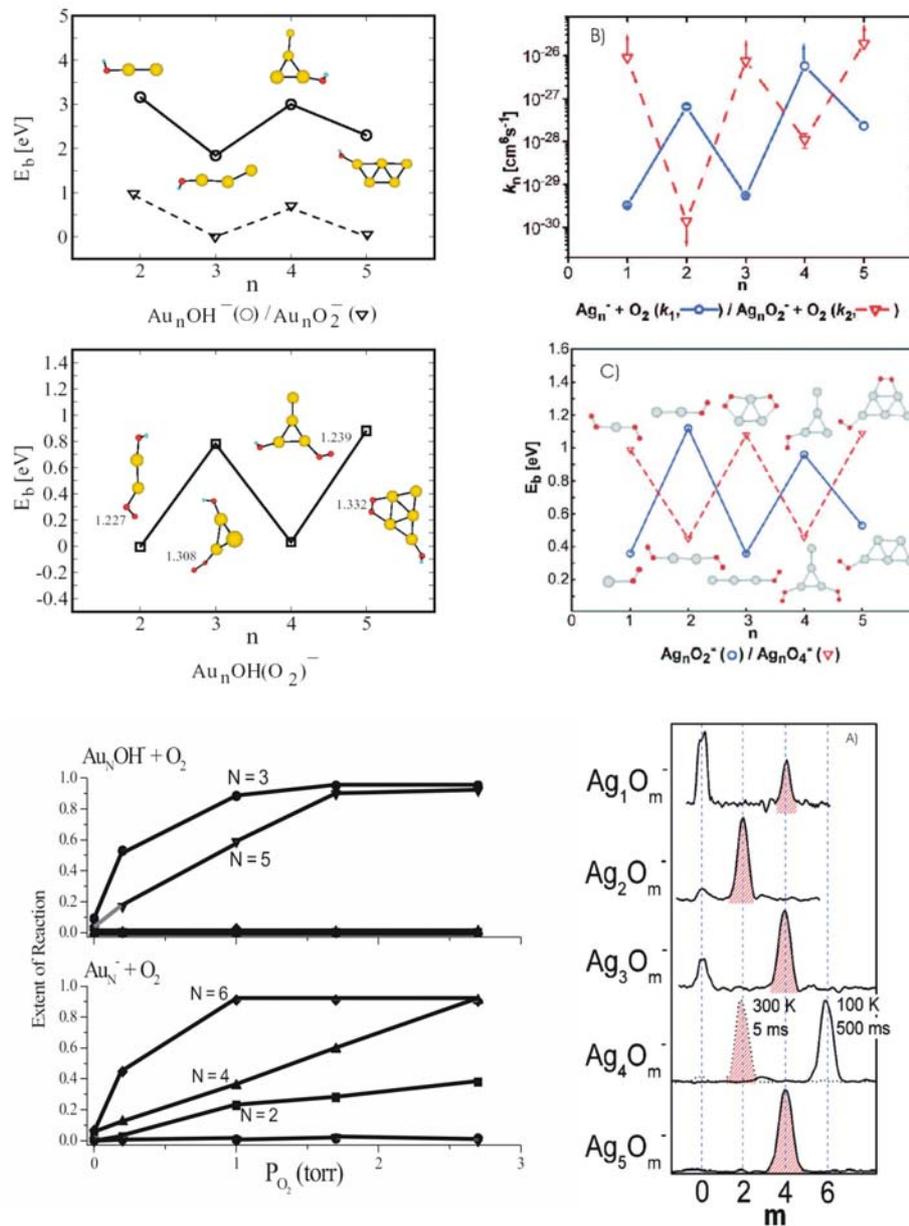


Abb. 5: (links) Bindungsenergien für OH und O_2 an Au_n^- ($n=2-5$) Cluster und experimentelle Adsorptionskurven für die Adsorption von O_2 an Au_n^- und $\text{Au}_n^- \text{OH}$ Cluster /WWW2003/. (rechts) Bindungsenergien für die Adsorption von O_2 and Ag_n^- ($n = 1-5$) Cluster und experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von O_2 und Massenspektren (TPA1) /HSL2003/.

molekularem Sauerstoff für anionische Cluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen erhöht und die Reaktivität der Cluster mit einer geraden Anzahl von Atomen unterdrückt (vgl. unten links in Abb. 5). Die größenselektiven kooperativen Effekte bei der Koadsorption von OH und O₂ an Au_n⁻ Cluster stehen in direktem Zusammenhang mit den elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Cluster und konnte experimentell in vollem Umfang bestätigt werden (siehe linke Seite der Abb. 5). Gleichzeitig dienen diese Arbeiten als guter Ausgangspunkt für die Untersuchung der Reaktivität mit dem CO Molekül, insbesondere hinsichtlich der Analyse und Kontrolle entsprechender zeitaufgelöster Prozesse.

Wir haben einen analogen Mechanismus für die Aktivierung von molekularem Sauerstoff und der kooperativen Anbindung von zwei Sauerstoffmolekülen an anionische Silbercluster vorgeschlagen, wobei das erste adsorbierte O₂ Molekül eine Aktivierungsrolle übernimmt. Da die anionischen Silbercluster im allgemeinen eine kleinere VDE (vertical detachment energy) als Goldcluster besitzen, können auch schwächere Elektronenakzeptoren wie O₂ einen Elektronentransfer induzieren und dadurch die Cluster aktivieren. Der Mechanismus für die Adsorption des ersten Sauerstoffmoleküls involviert einen Elektronentransfer vom Cluster in das π* MO von O₂, wodurch die elektronische Struktur des Clusters verändert wird und eine stärkere kooperative Anbindung des zweiten Sauerstoffmoleküls verursacht wird.

Als Folge dessen zeigen die Bindungsenergien für das zweite O₂ Molekül in Ag_nO₄⁻ als Funktion der Clustergröße ein umgekehrtes Muster verglichen mit Ag_nO₂⁻ und ist auf der rechten Seite der Abb. 5 illustriert. Die Cluster mit ungerader Anzahl von Atomen binden das zweite O₂ Molekül stärker als die mit geraden *n*. Die letzteren, die eine ungerade Anzahl von Elektronen besitzen, binden bevorzugt ein Sauerstoffmolekül, da sie durch den beschriebenen Elektronentransfer ein Elektron verlieren und mit einer geschlossenen Schale verbleiben. Diese Ergebnisse wurden vollständig durch im TP A1 durchgeführte Experimente bestätigt, wie aus den Massenspektren (unten) und Geschwindigkeitskonstanten (oben) auf der rechten Seite der Abb. 5 ersichtlich ist [HSL2003/], und stellen eine gute Basis für die Analyse und Steuerung der Reaktivität von Silberclustern im Rahmen der NeNePo- und zeitaufgelösten Photodetachment-Spektroskopie dar.

Die Ergebnisse über die Reaktivität von Clustern sind stark von den experimentellen Bedingungen abhängig. Dies konnten wir in enger Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment für die Reaktionen der Au_n⁻ Cluster (*n* = 1-3) am Beispiel der Oxidation von CO

in der Anwesenheit nicht nur von molekularem, sondern auch von atomarem Sauerstoff nachweisen.

Wir konnten zeigen, dass präoxidierte, anionische Gold-Spezies die Oxidation von CO induzieren können /KCM2003b/. Der zugrunde liegende Mechanismus beinhaltet mehrere mögliche Reaktionspfade, die entweder eine Umlagerung durch einen Au-O-Bindungsbruch und gleichzeitiger Bildung einer Au-C-Bindung oder die Bildung eines Komplexes mit schwach gebundenem CO₂ beschreiben. In beiden Fällen kommt es im letzten Schritt zur

Abspaltung von CO₂. Die Allgemeingültigkeit dieses Mechanismus konnte an Untersuchungen von Clustern, die in Anwesenheit von atomarem Sauerstoff erzeugt wurden, demonstriert werden und ist am Beispiel von Au₃O₄⁻ in Abb. 6 illustriert.

Durch diese experimentellen Bedingungen werden die thermodynamisch stabilsten Cluster erhalten, die sich in der Geometrie grundlegend von den mit molekularem Sauerstoff erzeugten Clustern unterscheiden können. Die beschriebenen Erkenntnisse zeigen, dass die

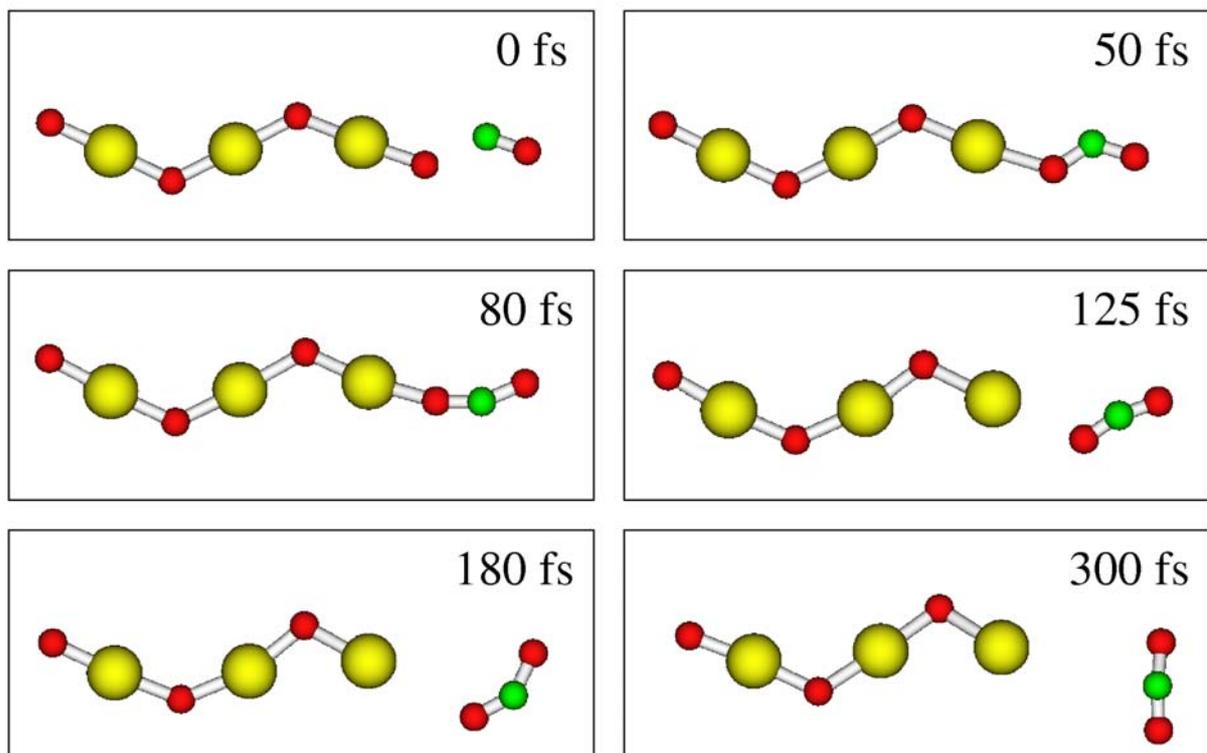


Abb. 6: MD Simulation der Reaktion von Au₃O₄⁻ mit CO im Triplettzustand mit null kinetische Anfangsenergie.

Theorie eine essentielle Rolle für die Aufklärung von experimentellen Ergebnissen und zwar durch Berücksichtigung unterschiedlicher Bedingungen spielt.

UP2: Analyse und Kontrolle gekoppelter Elektron-Kerndynamik

In diesem Unterprojekt haben wir zu den Voraussetzungen für experimentell beobachtbare Prozesse und deren Aufklärung mittels Analyse der *pump-probe* Signale von Na₂K beigetragen. Darüber hinaus wollen wir über unsere neue Strategie für die optimale Kontrolle in komplexen Systemen berichten, die einen Schwerpunkt dieses Unterprojekts darstellt.

Analyse der *pump-probe* Signale in Na₂K. Ausgehend von dreidimensionalen Potentialflächen für Grund- sowie für angeregte Zustände und von der angenäherten Behandlung nichtadiabatischer Kopplungen haben wir eine nichtadiabatische Mehrzustandsdynamik mittels Tully-surface-hopping Methode durchgeführt. In Anbetracht der sehr komplexen elektronischen Struktur von Na₂K wurde eine vollständige quantenmechanische Behandlung der Kerndynamik bis jetzt nicht vorgenommen. Die Simulation von *pump-probe* Signalen im Rahmen der Methode der Wignerverteilungen bietet eine realistische Alternative, da im Falle von NaK die erhaltenen Ergebnisse in einer hervorragenden Übereinstimmung mit der vollen quantenmechanischen Behandlung erhalten wurden. Entsprechend haben wir den analytischen Ausdruck für die *pump-probe* Signale so modifiziert, dass die elf angeregten Zustände und die entsprechenden nichtadiabatischen Übergangswahrscheinlichkeiten berücksichtigt werden können. Die vorläufigen Ergebnisse für die erhaltenen *pump-probe* Signale zusammen mit einem Ausschnitt der involvierten angeregten Zustände sind aus Abb. 7 zu entnehmen /PBS2003/. Die ausgewählten *pump*- und *probe*-Energien erlaubten, die Signale für drei angeregte Zustände $6^2A'$, $2^2A''$ und $3^2A''$, die im Bereich der experimentell zugänglichen Laserbedingungen liegen, zu erhalten, wobei nur der $6^2A'$ -Zustand einen dominanten Übergang aufweist. Aus Abb. 7 ist ersichtlich, dass die Fragmentierung nur aus dem $6^2A'$ - sowie aus dem $2^2A''$ -Zustand stattfinden kann. Die Hauptmerkmale des Signals für den $6^2A'$ -Zustand ist eine schnelle Depopulation durch nichtadiabatische Übergänge, die zur Fragmentierung führen. Im Gegensatz dazu verbleibt das Ensemble (Wellenpaket) eine beträchtliche Zeit im $2^2A''$ -Zustand, bevor eine Fragmentierung stattfindet, wie aus dem periodischen Verhalten des Signals zu erkennen ist. Diese vorläufigen Ergebnisse bestätigen die in TP A1 experimentell gefundene Fragmentierung von Na₂K und stellen gleichzeitig

einen guten Ausgangspunkt für die weitere Analyse und Kontrolle der Fragmentierung und Ionisationsprozesse in Trimeren dar.

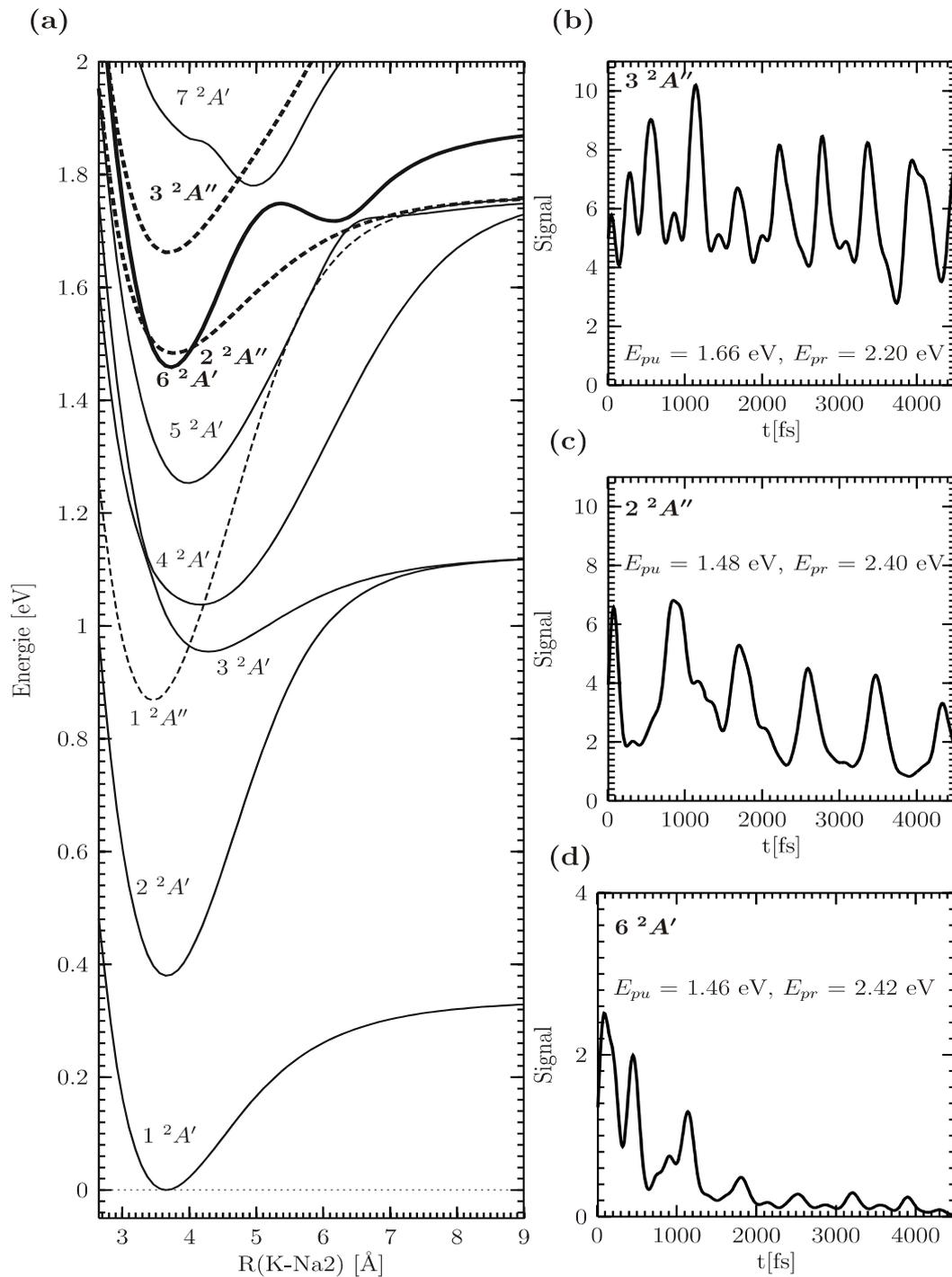


Abb.7: a) Schnitt durch die Potentialhyperfläche von Na₂K und pump-probe Signale für unterschiedliche pump- und probe-Energien und Zustände: (b) 3 ²A'', (c) 2 ²A'' und (d) 6 ²A'.

Neue Strategie für optimale *pump-dump* Kontrolle in komplexen Systemen. Das Ziel war, eine neue Strategie im Rahmen unserer Wignerverteilungsmethode zu entwickeln, die es ermöglicht, Isomerisierungsprozesse in komplexen Systemen mittels optimierter *pump*- und *dump*-Pulse zu steuern. Dabei sollte die zentrale Frage beantwortet werden, ob ein Verbindungsweg zwischen dem Anfangszustand und dem Endziel (Target) über angeregte elektronische Zustände existiert. Im Falle eines Isomerisierungsprozesses kann das Endziel im Grundzustand in Wignerdarstellung durch den Operator $A = A(\Gamma) |g\rangle\langle g|$ dargestellt werden, wobei $A(\Gamma)$ das Wignertransform des Endziels im Grundzustand repräsentiert. Da wir eine maximale Bevölkerung eines ausgewählten Isomers im Grundzustand erzielen wollen, hat der Target Operator die Form:

$$A(p, q) = \prod_{i=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta q_i}} e^{-\frac{(q_i - \bar{q}_i)^2}{2(\Delta q_i)^2}} \Theta\left(E_{\min} - \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m_i}\right), \quad (1)$$

wobei \bar{q}_i die kartesischen Koordinaten des gewünschten Isomers sind, und die Theta-Funktion garantiert, dass die kinetische Energie kleiner als die niedrigste Isomerisierungsbarriere ist. Die optimalen *pump*- und *dump*- Pulse können dann durch die Optimierung des Funktionals

$$J(t_f) = A(t_f) - \lambda_p \int_0^{t_f} |E_p(t)|^2 dt - \lambda_D \int_0^{t_f} |E_D(t)| dt \quad (2)$$

erhalten werden was zu einem Satz von gekoppelten Integralgleichungen des Fredholmschen Typs führt:

$$\int_0^{t_f} d\tau' M_p(\tau, \tau'; E_D) E_p(\tau') = \lambda_p E_p(\tau) \quad (3)$$

$$\int_0^{t_f} d\tau' M_D(\tau, \tau'; E_p) E_D(\tau') = \lambda_D E_D(\tau). \quad (4)$$

Die Kernel Funktionen sind gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 M_P(\tau, \tau'; E_D) = & \iint d^2\Gamma_0 \int_0^{t_f} d\tau'' \int_0^{\tau''} d\tau''' A(\Gamma_g(t_f - \tau''; \Gamma_e(\tau''' - \tau; \Gamma_0))) \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_e(\tau''' - \tau; \Gamma_0)))(\tau'' - \tau''')} \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_0))(\tau - \tau')} \rho_{gg}(\Gamma_0) E_D(\tau''') E_D^*(\tau'') \quad \tau \geq \tau' \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_D(\tau, \tau'; E_D) = & \iint d^2\Gamma_0 \int_0^{\tau'} d\tau'' \int_0^{\tau''} d\tau''' A(\Gamma_g(t_f - \tau; \Gamma_e(\tau' - \tau''; \Gamma_0))) \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_e(\tau' - \tau''; \Gamma_0)))(\tau - \tau')} \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_0))(\tau'' - \tau''')} \rho_{gg}(\Gamma_0) E_P(\tau''') E_P^*(\tau'') \quad \tau \geq \tau'. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Diese gekoppelte Gleichungen können im Prinzip iterativ gelöst werden. Dies ist aber für komplexe Systeme kaum durchführbar, da eine gekoppelte Propagation des Ensembles im Grund- und in angeregten elektronischen Zuständen erfordert wird.

Unsere neue Strategie für die optimale Kontrolle in komplexen Systemen basiert auf dem Konzept des Intermediate Targets, das einem lokalisierten Ensemble im angeregten Zustand bei der optimalen Zeitverzögerung entspricht und dessen Rolle darin besteht, den Verbindungsweg zwischen dem Anfangszustand und dem Target sicherzustellen. Um die Gleichungen für die optimale *pump*- und *dump*-Pulse zu entkoppeln, können die Kernel Funktionen M_P und M_D in nullter Näherung unter Annahme ultrakurzer Pulse $E_P \approx \delta(t)$ und $E_D \approx \delta(t - t_d)$ berechnet werden und nehmen die folgende Form an:

$$\begin{aligned}
 M_P^{(0)}(\tau, \tau') = & \iint d^2\Gamma_0 A(\Gamma_g(t_f - t_d; \Gamma_e(t_d - \tau; \Gamma_0))) \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_0))(\tau - \tau')} \rho_{gg}(\Gamma_0) \quad \tau \geq \tau' \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 M_D^{(0)}(\tau, \tau') = & \iint d^2\Gamma_0 A(\Gamma_g(t_f - \tau; \Gamma_e(\tau'; \Gamma_0))) \\
 & \times e^{i(\omega_{eg} - U_{eg}(\Gamma_e(\tau'; \Gamma_0)))(\tau - \tau')} \rho_{gg}(\Gamma_0) \quad \tau \geq \tau'. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Die Optimierung des *pump*-Pulses benötigt die Propagation im angeregten Zustand $\Gamma_e(t_d - \tau; \Gamma_0)$ von $\tau = 0$ bis $\tau = t_d$ ausgehend vom Anfangsensemble Γ_0 . Die Optimierung des *dump*-Pulses erfordert die Propagation im Grundzustand $\Gamma_g(t_f - \tau; \Gamma_e(t_d))$ von $\tau' = t_d$ bis $\tau' = t_f$ mit den Anfangsbedingungen, die dem Ensemble im angeregten Zustand $\Gamma_e(t_d)$ bei t_d entsprechen und das wir Intermediate Target nennen. Das Intermediate Target wird als

maximale Überlappung zwischen vorwärts propagiertem Ensemble im angeregten Zustand ausgehend von Isomer I und rückwärts propagiertem Ensemble ausgehend von Isomer II im Grundzustand definiert. Mittels dieses lokalisierten Ensembles wird zunächst der *pump*-Puls optimiert. Danach wird bei der optimalen Zeitverzögerung t_d der *dump*-Puls optimiert, der dann zu einer maximalen Lokalisierung des Ensembles im Isomer II führt.

Diese Strategie haben wir am Beispiel der Isomerisierung von Na_3F_2 illustriert. Das Ziel bestand darin, die optimalen *pump*- und *dump*-Pulse zu bestimmen, die eine unselektive Isomerisierung durch die konische Durchschneidung verhindern und zu einer selektiven Besetzung des zweiten Isomers im Grundzustand führen. Durch die Propagation im Grund- und angeregten Zustand wurden das Intermediate Target und die optimale Zeitverzögerung bestimmt (vgl. Abb. 8). Im rechten Teil der Abbildung 8 sind die optimierten *pump*- und *dump*-Pulse gezeigt, die zu einer 78%igen Besetzung des zweiten Isomers führen.

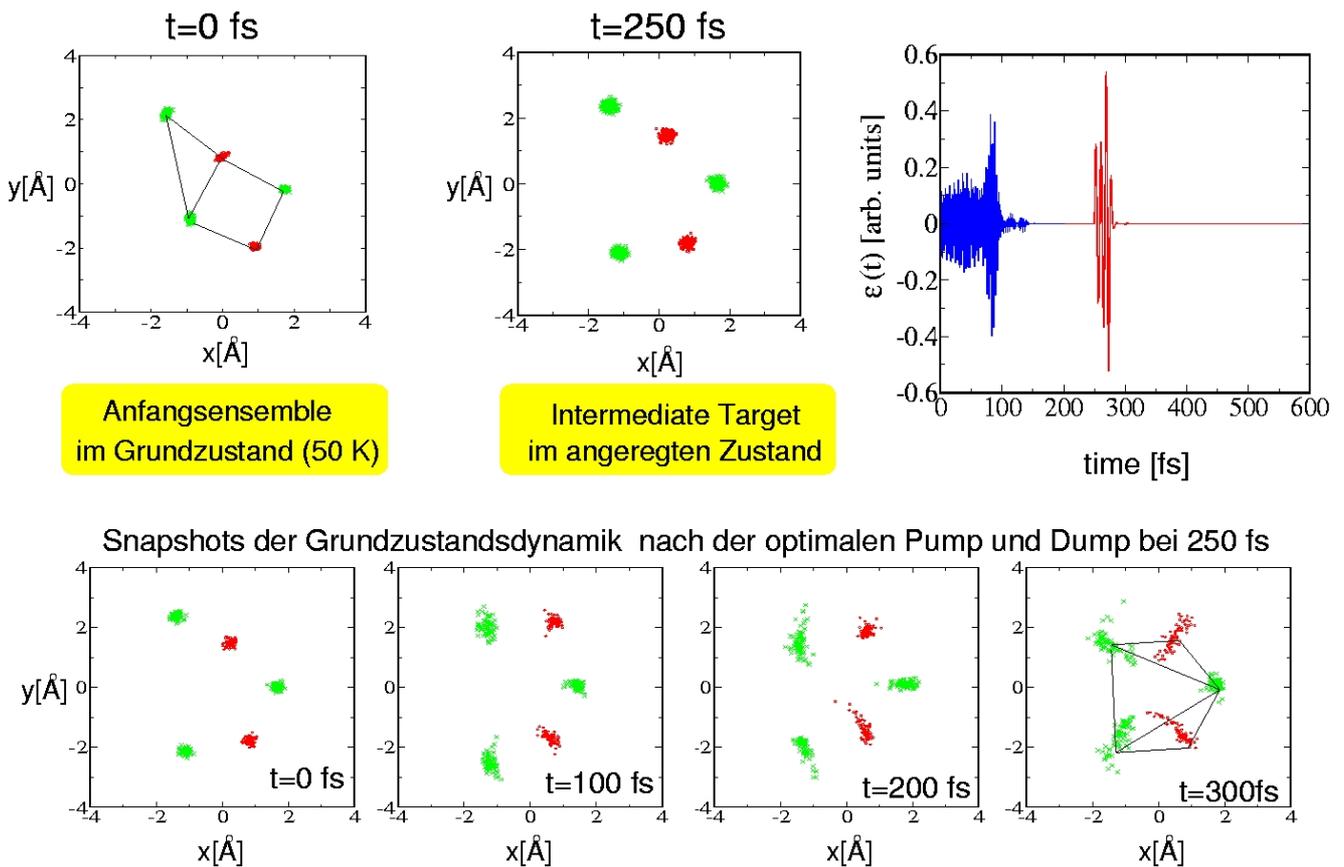


Abb. 8: (oben) Anfangsensemble, Intermediate Target und optimierte pump-dump Pulse für die Steuerung der Isomerisierung im Na_3F_2 Cluster. (unten) Snapshots der Grundzustandsdynamik nach dem Dump bei 250 fs.

Aus der Analyse der optimierten Pulse und der zugrunde liegenden dynamischen Prozesse konnten wichtige Informationen über den Mechanismus der Kontrolle gewonnen werden. Der erste Teil des *pump*-Pulses ist für die Anregung von energetisch niedrigliegenden Schwingungsmoden, die zum Intermediate-Target führen, verantwortlich. Der *dump*-Puls ist ultrakurz und dient der Depopulation des elektronisch angeregten Zustandes. Die Dynamik nach dem *dump*-Puls (vgl. unteren Teil der Abb. 8) zeigt eine selektive Population des zweiten Isomers im Grundzustand.

Zusammenfassend bietet unsere neue Strategie die Möglichkeit, ultraschnelle Prozesse in komplexen Systemen zu steuern, unter der Voraussetzung, dass das Intermediate Target gefunden werden kann. Der Vorteil unserer Strategie besteht zusätzlich darin, dass durch die Analyse der MD Erkenntnisse über die Vorgänge, die für die optimale Kontrolle verantwortlich sind, aus der Form der optimalen Pulse gewonnen werden können /MHP2002/, /MHP2003/, /BMH2003/, /Mit2003/.

UP3: *Approximativ quantenmechanische Methoden zur Analyse und Kontrolle der Kerndynamik*

In der vergangenen Förderungsperiode haben wir uns der Entwicklung effizienter und genauer Methoden, die die Durchführung der Moleküldynamik in angeregten elektronischen Zuständen in komplexen Systemen und unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade ermöglichen, gewidmet. Für diesen Zweck wurden am Beispiel des Na₃F Clusters mit zwei überschüssigen Elektronen Vergleiche zwischen CI-basierten Methoden auf der einen Seite und linear response Methoden, wie z. B. Random Phase Approximation (RPA) und time dependent density functional theory (TDDFT), auf der anderen Seite durchgeführt. Dabei hat sich herausgestellt, dass die TDDFT Methoden eine ausreichende Genauigkeit für die Beschreibung der elektronisch angeregten Zustände bieten, vorausgesetzt dass ein geeignetes Funktional verwendet wurde und der Doppel-Anregungscharakter der Wellenfunktion nicht dominant ist. Zum Beispiel, zeigt die Abb. 9 eine gute Übereinstimmung zwischen mittels TDDFT berechnetem Absorptionsspektrum (vertikale Übergangsenergien) und dem experimentellen Depletionsspektrum von Na₃F. Darüber hinaus im Falle von Na₃F beeinflussen die vorhandenen vermiedenen Kreuzungen zwischen angeregten Zuständen, für welche Doppelanregungen eine wichtige Rolle spielen, nicht die Dynamik in dem Zeitfenster,

in welchem die *pump-probe* Spektren aufgenommen worden sind. Deswegen ist es für die Simulation von *pump-probe* Signalen akzeptabel, die TDDFT Methode anzuwenden, da sie bessere Ergebnisse als RPA liefert und relativ kleine Abweichungen von CI aufweist. Die vollständige Beschreibung der Dynamik in angeregten Zuständen von Na_3F verlangt die Einführung der nichtadiabatischen Dynamik und bietet ein geeignetes Beispiel für die Einführung quantenmechanischer Korrekturen für die Kerndynamik. Beide Aspekte sind zurzeit in Bearbeitung.

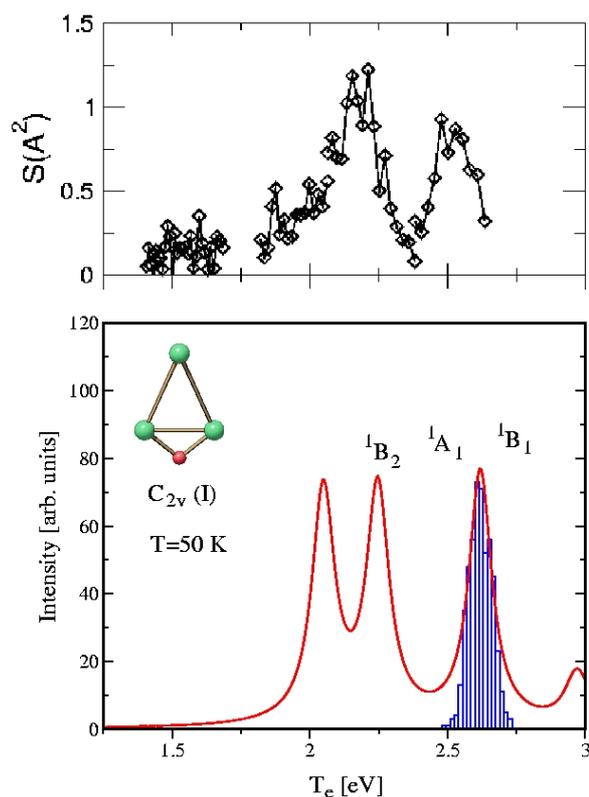


Abb. 9: Vergleich zwischen theoretischen (TDDFT) und experimentellen Absorptionsspektren von Na_3F . /DSH2003/

Die Implementierung der analytischen Energie-Gradienten im Rahmen der TDDFT Methoden hat uns die Durchführung der MD „on the fly“ in angeregten elektronischen Zuständen ermöglicht, was am Beispiel der Simulation von *pump-probe* Spektren von Na_3F im Rahmen der von uns entwickelten Methode der Wignerverteilung illustriert wurde.

Das neutrale Na_3F hat im Grundzustand eine planare trapezoidale Struktur. Die elektronische Anregung zu dem 1^1B_1 Zustand (vgl. Abb. 9) induziert eine Isomerisierung zu der

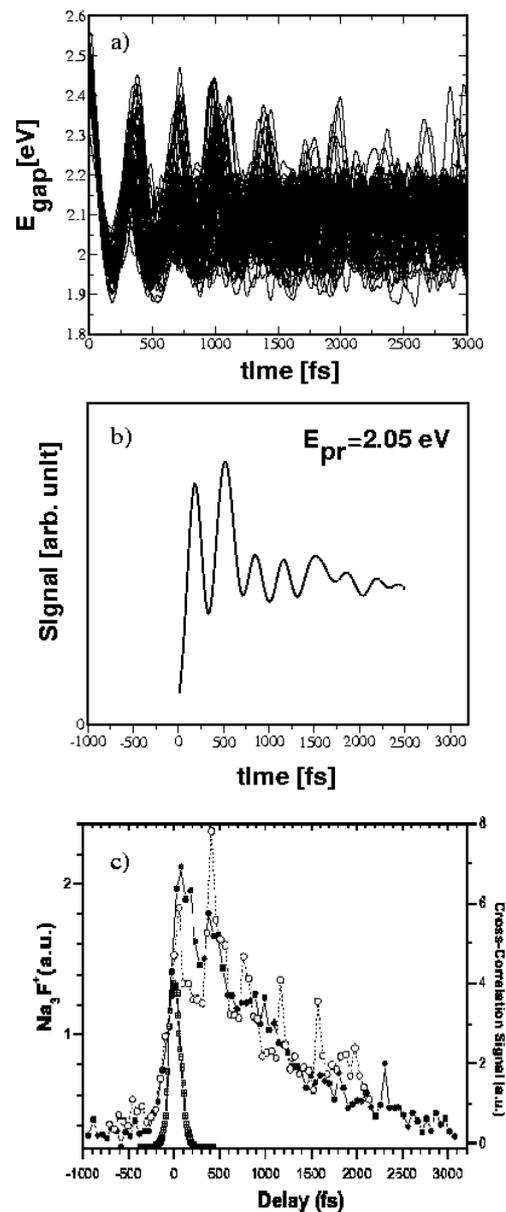


Abb. 10: Vergleich zwischen theoretischen (TDDFT) und experimentellen Ergebnissen /HDS2003/; a) Energielücken zwischen dem dritten angeregten Zustand von Na_3F und dem kationischen Grundzustand; b) simulierte pump-probe Signale; c) experimentelle pump-probe Signale [7].

pyramidalen Struktur, die durch die Bewegung des Fluor Atoms entlang der C_2 Symmetrieachse gekennzeichnet ist. Die periodische Bewegung des Fluoratoms in der Anfangsphase ist reflektiert in den zeitabhängigen Energielücken zwischen dem 1^1B_1 Zustand und dem kationischen Zustand und zeigt eine Periodizität von 390 fs (vgl. Abb. 10).

Die Simulationen sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen *pump-probe* Spektren und bestätigen die Ergebnisse von quantendynamischen Simulationen. Bei diesen ist die Anzahl der explizit berücksichtigten Freiheitsgrade auf drei beschränkt und sie basieren auf der full CI Beschreibung der beteiligten angeregten Zustände. Der Vergleich der theoretischen Ergebnisse zeigt, dass die TDDFT Methode zusammen mit der Methode der Wignerverteilungen eine adäquate Beschreibung ultrakurzer *pump-probe* Signale liefert /DSH2003/, /HDS2003/.

Die Kombination der MD „on the fly“ für elektronisch angeregte Zustände im Rahmen der TDDFT Methode mit unserem *ab initio* Wignerverteilung Verfahren eröffnet die Möglichkeit der Anwendung auf komplexere Systeme und erlaubt die Anwendung unserer neuen Strategie für die optimale Kontrolle auf diese Systeme zu erweitern.

Referenzen

- [1] R. S. Judson, H. Rabitz, Phys. Rev. Lett., **68**, 1500 (1992).
- [2] H. Rabitz, R. de Vivie-Riedle, M. Motzkus, K. Kompa, Science, **288**, 824 (2000).
- [3] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, Science, **282**, 919 (1998).
- [4] S. Vajda, A. Bartelt, E. C. Kaposta, T. Leisner, C. Lupulescu, S. Minemoto, P. Rosendo-Francisco, L. Wöste, Chem. Phys., **267**, 231 (2001).
- [5] R. Kosloff, S. A. Rice, P. Gaspard, S. Tersigni, D. J. Tannor, J. Chem. Phys., **139**, 201 (1989).
- [6] K. A. Zemski, D. R. Justes, A. W. Castleman Jr., J. Phys. Chem. B, **106**, 6136 (2002).
- [7] J. M. L’Hermite, V. Blanchet, A. Le Padallec, B. Lamory, P. Labastie, J. Chem. Phys., submitted.

Veröffentlichungen des Teilprojekts

- /BHP2001/ V. Bonačić-Koutecký, M. Hartmann, J. Pittner, H. v. Dam:
Theoretical exploration of ultrafast spectroscopy of small clusters, Int. J. Quantum. Chem., **84**, 714 (2001).
- /BKB2002/ V. Bonačić-Koutecký, J. Burda, M. Ge, R. Mitrić, G. Zampella, P. Fantucci:
Density functional study of structural and electronic properties of bimetallic silver-gold clusters; Comparison with pure gold and silver clusters, J. Chem. Phys., **115**, 10450, (2001).
- /BMH2003/ V. Bonačić-Koutecký, R. Mitrić, M. Hartmann, J. Pittner:
Theoretical approach for simulation of femtosecond spectra; new strategies for optical control of complex systems, Int. J. Quantum Chem., im Druck.
- /CMB2003/ S. F. Chekmarev, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký:

Kinetics and equilibrium of small metallic clusters: Ab initio confinement molecular dynamics study of Au₄, Eur. Phys. J. D., **24**, 45 (2003).

- /DSH2003/ G. Durand, F. Spiegelman, M. Heitz, C. Meier, V. Bonačić-Koutecký, J. Pittner, R. Mitrić:
Absorption spectra and conformational changes in ground and excited states of Na₃F, J. Chem. Phys., eingereicht.
- /FMM2003/ A. Fielicke, R. Mitrić, G. Meijer, V. Bonačić-Koutecký, G. v. Helden:
The structures of vanadium oxide cluster-ethene complexes. A combined IR multiple photon dissociation spectroscopy and DFT calculation study, J. Am. Chem. Soc., **125**, 15716 (2003).
- /HDS2003/ M. Heitz, G. Durand, F. Spiegelman, C. Meier, R. Mitrić, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký:
Excited state dynamics and pump-probe signal of Na₃F, J. Chem. Phys., eingereicht.
- /HPB98a/ M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, A. Heidenreich, J. Jortner:
Theoretical exploration of femtosecond multi state nuclear dynamics of small clusters, J. Chem. Phys., **108** (8), 3096 (1998).
- /HPB98b/ M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, A. Heidenreich, J. Jortner:
Ultrafast dynamics of small clusters on the time scale of nuclear motion, J. Phys. Chem. A, **102**, 4069 (1998).
- /HPB2001a/ M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký:
Ab initio adiabatic dynamics involving excited states combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on alkali halide clusters, J. Chem. Phys., **114**, 2106 (2001).
- /HPB2001b/ M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký:
Ab initio nonadiabatic dynamics involving conical intersection combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on Na₃F₂ cluster, J. Chem. Phys., **114**, 2123 (2001).
- /HSB2003/ J. Hagen, L. D. Socaciu, T. M. Bernhardt, L. Wöste, R. Mitrić, A. Heidenreich, V. Bonačić-Koutecký, J. Jortner:
Experimental and theoretical investigation of the ultrafast NeNePo spectroscopy of Ag₂Au cluster, J. Phys. Chem., eingereicht.
- /HSL2003/ J. Hagen, L. D. Socaciu, J. Le Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, R. Mitrić and V. Bonačić-Koutecký:
Cooperative effects in the activation of molecular oxygen by anionic silver clusters, J. Am Chem. Soc., im Druck.
- /JCM2003/ D. R. Justes, A. W. Castleman Jr., R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký:
V₂O₅⁺ reaction with C₂H₄: theoretical consideration of experimental findings, Eur. Phys. J. D, **24**, 331 (2003).
- /JMM2003/ D. R. Justus, R. Mitrić, N. A. Moore, V. Bonačić-Koutecký, A. W. Castleman Jr.:
Theoretical and experimental consideration of the reactions between

- $V_xO_y^+$ and ethylene, J. Am. Chem. Soc., **125**, 6289 (2003).
- /KCM2003a/ M. L. Kimble, A. W. Castleman, Jr., R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký:
Reactivity of pure and oxidized atomic gold anions toward carbon monoxide; experiment and theory, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- /KCM2003b/ M. L. Kimble A. W. Castleman, Jr., R. Mitrić, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký:
Investigations of reactivity of $Au_2O_y^-$ and $Au_3O_y^-$ with carbon monoxid, J. Am. Chem. Soc., eingereicht.
- /MBB2003/ R. Mitrić, C. Bürgel, J. Burda, V. Bonačić-Koutecký:
Structural properties and reactivity of bimetallic silver-gold clusters, Eur. Phys. J. D. **24**, 41 (2003).
- /MHP2002/ R. Mitrić, M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký:
New strategy for optimal control of femtosecond pump-dump processes, J. Phys. Chem. A, **106**, 10477 (2002).
- /MHP2003/ R. Mitrić, M. Hartmann, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký:
New strategies for optimal control of fs-processes illustrated on example of Na_3F_2 cluster, Eur. Phys. J. D, **24**, 17 (2003).
- /MHS2002/ R. Mitrić, M. Hartmann, B. Stanca, V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci:
Ab initio adiabatic dynamics combined with Wigner distribution approach to femtosecond pump-probe negative ion – to neutral – to positive ion (NeNePo) spectroscopy of Ag_2Au , Ag_4 and Au_4 clusters, J. Phys. Chem. A, **105**, 8892 (2001).
- /Mit2003/ R. Mitrić:
Structure-Reactivity relation, optical properties and real-time study of ultrafast processes in atomic clusters, Dissertation, Humboldt Universität zu Berlin (2003).
- /PBS2003/ J. Pittner, B. Schäfer-Bung, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký:
Simulation of fs-pump-probe signals of Na_2K based on ab initio Wigner distribution approach, in Vorbereitung.
- /SMB2003/ B. Schäfer-Bung, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký, A. Bartelt, C. Lupulescu, A. Lindinger, Š. Vajda, S. M. Weber, L. Wöste:
Optimal control of ionization process in NaK; Comparison between theory and experiment, J. Phys. Chem., eingereicht.
- /VLM2002/ Š. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn, L. Wöste, M. Hartmann, J. Pittner and V. Bonačić-Koutecký:
Observation and theoretical description of periodic geometric rearrangement in electronically excited nonstoichiometric sodium-fluoride clusters, Phys. Rev. Lett., **89**, 213404 (2002).
- /WWW2003/ W. T. Wallace, R. B. Wyrwas, R. L. Whetten, R. Mitrić, V. Bonačić-Koutecký: *Oxygen adsorption on hydrated gold cluster anions: experiment and theory*, J Am. Chem. Soc., **125**, 8408 (2003).

Wissenschaftliche Mitarbeiter des Teilprojektes C2 in der Förderperiode 2001 - 2003

Prof. Dr. Vlasta Bonačić-Koutecký, Dr. Michael Hartmann (bis Aug. 2002), Roland Mitrić, Dr. Boris Schäfer-Bung, Dr. Miloš Kalhous

Doktoranden:

Massimiliano Bienati; Roland Mitrić; Jeng Horng Sheu; Elena Franzini; Guiseppa Zampella

Abgeschlossene Dissertationen

/Bie2001/ Massimiliano Bienati: *Ab initio study of the chemical reactivity of metal clusters and metal oxid clusters*, 2001

/Mit2003/ Roland Mitrić: *Structure-Reactivity relation, optical properties and real-time study of ultrashort processes in atomic clusters*, 2003

Promotionen

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

Guiseppa Zampella: *Theoretische Untersuchung der Reaktivität bimetallischer Edelmetall Cluster*

Elena Franzini: *Investigation of conformational changes in aminoacides*

Diplomarbeiten

Christian Bürgel: *Theoretische Untersuchung der Struktur-Reaktivitätsbeziehung von anionischen Goldclustern bei der Oxidation von CO*

Holger Noack: *Theoretische Untersuchung der Struktur-Reaktivitätsbeziehung von anionischen Silbercluster bei der Oxidation von CO*