

DFG Schwerpunktprogramm 470
Zeitabhängige Phänomene und Methoden in
Quantensystemen der Physik und Chemie

Förderungszeitraum: 01.06.1995 – 31.12.2001

Abschlussbericht

Abschlussbericht des DFG Schwerpunktprogrammes 470**Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik
und Chemie**

<http://aleph.physik.uni-kl.de>

Förderungszeitraum: 01.06.1995 – 31.12.2001

Koordinatoren:

Prof. Dr. Hans Jürgen Korsch
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern

Prof. Dr. Jörn Manz
Institut für Chemie – Physikalische und Theoretische Chemie,
Freie Universität Berlin

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung	4
2	Projektleiter	7
3	Personalia	12
4	Projekte	15
4.1	Projekte im 1. Förderungszeitraum (1995 - 1997)	15
4.2	Projekte im 2. Förderungszeitraum (1997 - 1999)	18
4.3	Projekte im 3. Förderungszeitraum (1999 - 2001)	22
5	Kolloquien und Workshops	25
5.1	Berichts- und Diskussions-Kolloquien	25
5.2	Workshops	34
6	Berichte über die Projekte	35
6.1	Al 417/1 Stochastische Dynamik in fluktuierenden Laserfeldern	36

6.2	Be 784/5	Systeme in starken Laserfeldern	39
6.3	Bo 627/15	<i>An initio</i> Dichtematrix-Zugang zu zeitabhängigen Phänomenen	44
6.4	Br 306/22	Gemischt klassisch-quantenmechanische Kerndynamik	48
6.5	Br 1611/1	Stochastische Simulation dissipativer Quantendynamik	50
6.6	De 293/6	Photoinduced stabilization of collision pairs	52
6.7	Di 511/2	Dissipative Dynamik mit periodischem Antrieb	55
6.8	Eg 96/3	Dissipative Quantendynamik von Wellenpaketen	58
6.9	En 241/4	Kurzzeitspektroskopie an kleinen Molekülen	61
6.10	En 241/6	Kern- und Elektronendynamik jenseits adiabatischer Näherungen	65
6.11	Fa 160/12	Phasengesteuerte ATI	68
6.12	Fr 637/11	Zeitabhängige Prozesse im Schwerionenstoß	70
6.13	Ge 414/6	Phononinduzierte Relaxation elementarer Anregungen	73
6.14	Gr 638/17	Semiklassische Dynamik des Spin-Boson-Modells	76
6.15	Gr 1262/5	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie	79
6.16	Ha 1517/14	Control of quantum-dynamical processes	83
6.17	Ho 356/27	Quantendynamische Rechnungen an Molekülen	87
6.18	Ho 1771/1	Kontrolle kleiner Moleküle durch Laserpulse	91
6.19	Ja 356/4	Reaktive Streuprozesse bei Ionen-Molekül-Stößen	94
6.20	Kl 315/5	Systeme in starken Laserfeldern	96
6.21	Ko 686/5	Semiklassische Methoden für getriebene Quantensysteme	97
6.22	Ko 945/3	Dynamik intramolekularer Umlagerungsreaktionen	102
6.23	Ko 945/4	Strahlungslose Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation	104
6.24	Le 330/11	Pseudo-klassische effektive Potentiale	107
6.25	Li 300/13	NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs	109
6.26	Li 417/3	Dissipative Ionenbewegung in der Paulfalle	113
6.27	Ma 515/14	Photoinduced stabilization of collision pairs	116
6.28	Ma 515/16	Atom- und Moleküldynamik an Oberflächen	116
6.29	Ma 515/17	Photochemische Elementarprozesse an Festkörperoberflächen .	116
6.30	Ma 1356/6	Wasserstofftransfer in kondensierter Phase	117
6.31	Ma 1483/3	Zeitabhängige MCTDH Beschreibung chemischer Reaktionen .	120
6.32	Ma 1564/3	Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen . . .	123
6.33	Me 623/6	Schwingungsspektren mit MCTDH	127
6.34	Me 623/7	Propagation von Dichteoperatoren mit MCTDH	128
6.35	Sa 547/2	Photochemische Elementarprozesse an Festkörperoberflächen .	130
6.36	Sa 547/3	Atom- und Moleküldynamik an Oberflächen	133
6.37	Schi 254/7	Photoabsorption und -dissoziation von Molekülen	135
6.38	Schl 349/5-1	Fractional Revivals von Wellenpaketen	137

Schl 349/5-2 Holographie eines Quantenzustands	138
Schl 349/5-3 Wellenpaketdynamik und Primzahlzerlegung	140
6.39 Schl 349/9+Schi 254/8 Fractional Revivals in polyatomaren Systemen . . .	143
6.40 Schm 957/4 Dynamik endlicher atomarer Vielteilchensysteme	146
6.41 Schr 231/14 Photoinduzierter intermolekularer Ladungstransfer	150
6.42 Schr 231/18 Elektronentransfer in dissipativen Dreizentrenmodellen	155
6.43 Ste 241/9-1 Dynamische Lokalisierung in periodisch getriebenen Systemen	158
Ste 241/9-2 Quantenlokalisierung in komplexen Quantensystemen	159
6.44 Sto 247/4 Semiklassische Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse	162
6.45 Sto 256/3 Funktionalintegrale über kohärente Zustände	165
6.46 We 984/12 Photodissoziation kleiner Moleküle	168
7 Publikationen	171
8 Stichwortverzeichnis	174
8.1 Methoden	174
8.2 Zeitabhängige Phänomene	177
8.3 Quantensysteme	183
9 Danksagung	186

1 Zusammenfassung

Das Schwerpunktprogramm (SPP) 470 "Zeitabhängige Phänomene und Methoden in Quantensystemen der Physik und Chemie" wurde im Zeitraum 1.6.1995 bis 31.12.2001 durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft gefördert. Es ermöglichte die Kooperation von Arbeitsgruppen mit 42 Projekten aus der Theoretischen Physik und der Theoretischen Chemie sowie aus der Informatik/Numerischen Mathematik und aus drei assoziierten experimentellen Forschungsvorhaben auf diesem weltweit aktuellen Gebiet des SPP. Gemeinsam wurden zeitabhängige Prozesse der Hamiltonschen sowie der dissipativen und inkohärenten Quantendynamik in Quantensystemen untersucht, welche sowohl für die Physik als auch für die Chemie von Bedeutung sind, und es wurden die dafür erforderlichen Methoden neu- oder weiterentwickelt bzw. neuartig verknüpft. Zu den Quantensystemen zählen insbesondere Atome, Moleküle, Cluster, Spin-Systeme sowie entsprechende Modellsysteme mit unterschiedlichen (z.B. vibronischen, Spin-Bahn-) Kopplungen, die mit äußeren Feldern und/oder vielfältigen Umgebungen wechselwirken. Physik und Chemie boten dafür naturgemäß unterschiedliche spezifische Szenarien und Realisierungen — sie reichen von Ionen in einer Paulfalle, Atomen in Quantenrutschen über Adsorbate auf Metalloberflächen, Moleküle in Zeolithkäfigen bis zu biochemisch relevanten Donor-Brücken-Akzeptor-Komplexen in einer Protein-Umgebung. Die zeitabhängigen Phänomene, die in solch unterschiedlichen, jeweils ausgewählten Quantensystemen in vergleichbarer Weise auftreten und untersucht wurden, erwiesen sich durchweg als "hot topics" im aktuellen SPP-Gebiet, z.B.

- Anregungsprozesse und Ionisierung, Dissoziation und Isomerisierung von Atomen/Molekülen infolge starker, gepulster Laserfelder ('harmonic generation', 'above-threshold ionization');
- Bildung und Zerfall von Resonanzzuständen sowie Coulomb-Explosion;
- Kontrolle quantenmechanischer Prozesse durch äußere periodische oder gepulste Felder (Assoziation von Fragmenten zu größeren Systemen, selektive Kontrolle chemischer Reaktionen, Lokalisierung und selektive Stabilisierung von Resonanzzuständen, Unterbindung oder Förderung von Tunneln, Chiralitätskontrolle);
- Interferenzphänomene ("quantum beats", "Revivals", Rekonstruktion von Quantenzuständen);
- Symmetriebrechung und Zerstörung von Kohärenz;
- Relaxationsprozesse bei Wechselwirkung mit einer thermischen Umgebung (Ausbreitung im Phasenraum, chaotische versus reguläre Dynamik, Dephasierung, Einfluss von Fluktuationen, Lösungsmittelleffekte, Spin-Relaxation, Quantenzustandsdiffusion);

- Stoß- und (Kern-)Bewegungs-induzierte Prozesse (Energie- und Ladungstransfer, nicht-adiabatische vibronische Übergänge inkl. Effekte konischer Durchschneidungen, wechselseitiger Einfluss von Kern- und Spin-Dynamik, Strahlungsemission, chemische Reaktionen, Dissoziation und Haften auf Oberflächen).

Je nach Quantensystem und Phänomen laufen die meisten dieser Prozesse im Zeitbereich von Femto(fs)– bis Picosekunden(ps) ab, einige sogar im noch kürzeren Attosekundenbereich (as); andere ziehen sich hin bis in den Nanosekunden(ns)–, Mikrosekunden(μ s)–, Millisekunden(ms) oder sogar Sekundenbereich, so dass in diesem SPP insgesamt Prozesse untersucht wurden, deren Zeitbereiche ca. 18 Größenordnungen abdecken ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$, $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$, ... usw. bis 1 s).

Die Beschreibung bzw. Vorhersage solch mannigfacher zeitabhängiger Phänomene in den verschiedenen Quantensystemen erforderte die Entwicklung und die Verknüpfung angemessener Methoden zur Berechnung der Zeitevolution von Quantenzuständen in abgeschlossenen sowie in offenen Systemen. Zu diesen Methoden zählen insbesondere die Zeit-Propagation repräsentativer Wellenpakete, d.h. von Wellenfunktionen und Dichtematrizen in verschiedenen, ggf. auch hoch-dimensionalen Darstellungen des Hilbert- bzw. Liouville-Raums mit adäquaten Verfahren (z.B. die Multiconfiguration Time-dependent Hartree MCTDH Methode, die Monte-Carlo-Wellenfunktionsmethode, stochastische Wellenfunktionsmethoden, Pfadintegrale), die Verknüpfung von solchen quantenmechanischen mit klassischen Methoden (z.B. mittels der Wigner-Darstellung von Wellenfunktionen) zur Beschreibung komplexer Systeme sowie schließlich der Einsatz von adäquaten Näherungen, z.B. mit Hilfe der Langevin-Gleichung, der Quanten-Master-Gleichung und semiklassischer Verfahren.

Nachdem die unterschiedlichen Projekte aus der Physik und der Chemie ursprünglich jeweils ihre spezifischen Quantensysteme, ggf. gekoppelt an vielfältige Umgebungen, einbrachten, wurden im Laufe des SPP viele Analogien nicht nur bei den Quantensystemen, sondern vor allem bei den zeitabhängigen Phänomenen entdeckt. Das so entwickelte bzw. vertiefte gemeinsame Interesse an vergleichbaren zeitabhängigen Phänomenen in Quantensystemen aus Physik *und* Chemie wirkte sich wechselseitig fruchtbar aus, wobei die jeweils fachspezifischen Ansprüche und Normen selbstverständlich respektiert wurden: Theoretische Physiker/innen entwarfen vor allem neuartige Modell-Szenarien und erkundeten neue Phänomene in weiten Parameterbereichen, Theoretische Chemiker/innen entdeckten solche oder vergleichbare Phänomene für molekulare Systeme mit Eigenschaften und Parametern, die durch harte quantenchemische Fakten (die es erst einmal zu berechnen galt!) vorgegeben sind. Diese kooperative Wirkung des SPP kam nicht nur speziellen Partnerprojekten, sondern allen zugute, und zwar besonders gefördert durch den Informations- und Erfahrungsaustausch bei den jährlichen SPP-Berichts- und Diskussions-Kolloquien sowie bei einer beträchtlichen Zahl von jeweils thematisch fokussierten Workshops mit Beiträgen komplementärer Teilprojekte. Nicht zuletzt der durch den SPP eröffnete Methoden-Transfer führte schließlich zu einer Fülle von Entdeckungen zeitabhängiger Phänomene und weiteren Methoden-Entwicklungen in allen beteiligten Gebieten, welche in insgesamt 450 Publikationen dokumentiert wurden. Hierbei seien

neben den detaillierten Originalarbeiten auch zwei Sonderhefte mit jeweils mehreren Beiträgen aus dem SPP, dazu elf Übersichtsartikel sowie sieben Bücher und nicht zuletzt zwei umfangreiche Programm-Pakete hervorgehoben. All dies lässt eine nachhaltige Wirkung des SPP über die Förderzeit hinaus erwarten, mit dem Potential einer ergiebigen Wirkung auch für benachbarte Gebiete. Der zukunftsweisende Erfolg des SPP — sicherlich begünstigt durch international rückkoppelnde Bestätigung der Aktualität und Fruchtbarkeit des Gebiets des SPP — wird nicht zuletzt auch durch zahlreichen (siehe Abschnitt 3) Ehrungen sowie Berufungen von Mitgliedern des SPP bestätigt.

Die folgenden Kapitel 2–5 geben tabellarische Listen der Projektleiter mit den aktuellen (September 2002) Adressen, den Ehrungen und Berufungen, den in den drei Förderungs-Zeiträumen 1995–1997, 1997–1999 und 1999–2001 unterstützten Teilprojekten sowie den Kolloquien und Workshops. Kapitel 6 bringt als wichtigstes Dokument dieses Berichts kurze (Vorgabe: ca. 2 Seiten) Zusammenfassungen der insgesamt 46 geförderten Projekte sowie der erzielten Publikationen. Kapitel 7 hebt einige besondere Publikationen — Sonderhefte, Übersichtsartikel, Bücher, Programm-Pakete — hervor. Kapitel 8 bringt schließlich ein detailliertes Stichwortverzeichnis zu den im SPP untersuchten zeitabhängigen Phänomenen (P) und den zugehörigen Methoden (M) in den verschiedenen Quantensystemen (Q) der Physik und Chemie. In Kapitel 9 sagen wir Dank.

(Anmerkung: In diesem Bericht schließen die Bezeichnungen von Personen-Gruppen, z.B. “Projektleiter”, grundsätzlich Personen beider Geschlechter ein. Zahlenmäßig überwiegen allerdings die beteiligten (männlichen) Wissenschaftler zu über 95% — dies weist auf einen eklatanten Nachholbedarf (weiblicher) Wissenschaftlerinnen im aktuellen Themenbereich des SPP hin.)

2 Projektleiter

Am SPP 470 haben sich 44 Hochschullehrer und Mitarbeiter als Projektleiter beteiligt - sie kommen vorwiegend aus der Theoretischen Physik und der Theoretischen Chemie, ergänzt durch drei Projekte aus der Experimental-Physik, der Organischen Chemie und der Physikalischen Chemie. Einer der theoretisch-chemischen Projekt-Leiter (B. Schmidt) wechselte mit seinem Projekt in den Bereich der Informatik/Numerische Mathematik. Die nachfolgende Liste der Projektleiter gibt ihre aktuellen Adressen vom Stand September 2002 sowie die Zuordnung zu den Projekten gemäß den Aktenzeichen der DFG, vgl. die zugehörigen Kurzberichte in Kapitel 6 sowie die Liste der Publikationen und der Stichworte in den Kapiteln 7 und 8.

Prof. Dr. Gernot Alber gernot.alber@physik.tu-darmstadt.de
Institut für Angewandte Physik, Universität Darmstadt, Hochschulstrasse 4 a, 64289
Darmstadt
Projekt Al 417/1 (Seite 36)

Priv. Doz. Dr. Joachim Ankerhold ankerhold@physik.uni-freiburg.de
Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg
Projekt Eg 96/3 (Seite 58)

Priv. Doz. Dr. Wilhelm Becker wbecker@mbi-berlin.de
Max-Born-Institut, Max-Born-Str. 2a, 12489 Berlin
Projekt Be 784/5 (Seite 39)

Prof. Dr. Vlasta Bonačić-Koutecky vbk@chemie.hu-berlin.de
Inst. für Physikal. und Theoret. Chemie, Humboldt-Universität Berlin, Brook-Taylor-
Straße 2, 12489 Berlin
Projekt Bo 627/15 (Seite 44)

Prof. Dr. Christian von Borzyskowski borzyskowski@physik.tu-chemnitz.de
Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz, 09107 Chemnitz
Projekt Schr 231/14 (Seite 150)

Priv. Doz. Dr. Heinz-Peter Breuer breuer@physik.uni-freiburg.de
Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg
Projekt Br 1611/1 (Seite 50)

Prof. Dr. Jürgen Brickmann brick@pc.chemie.tu-darmstadt.de
Institut für Physikalische Chemie I, Technische Hochschule Darmstadt, 64289 Darmstadt
Projekt Br 306/22 (Seite 48)

Prof. Dr. Peter Deuffhard deuffhard@zib.de
Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, Takustr. 7, 14195 Berlin
Projekt De 293/6 (Ma 515/14) (Seite 52)

-
- Prof. Dr. Thomas Dittrich dittrich@ciencias.unal.edu.co
Department of Physics, National University, Bogotá, Kolumbien
Projekt Di 511/2 (Seite 55)
- Prof. Dr. Reinhold Egger egger@thphy.uni-duesseldorf.de
Institut für Theoretische Physik IV, Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225
Düsseldorf
Projekt Eg 96/3 (Seite 58)
- Prof. Dr. Volker Engel voen@phys-chemie.uni-wuerzburg.de
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg
Projekte En 241/4, En 241/6 (Seite 61, 65)
- Prof. Dr. Farhad H. M. Faisal ffaisal@physik.uni-bielefeld.de
Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, 33501 Bielefeld
Projekt Fa 160/12 (Seite 68)
- Prof. Dr. Burkhard Fricke fricke@physik.uni-kassel.de
Institut für Theoretische Physik Universität-Gesamthochschule, Heinrich-Plett-Str. 40,
34132 Kassel
Projekt Fr 637/11 (Seite 70)
- Prof. Dr. Bernd Gerlach gerlach@fkt.physik.uni-dortmund.de
Institut für Physik, Universität Dortmund, 44221 Dortmund
Projekt Ge 414/6 (Seite 73)
- Prof. Dr. Hermann Grabert grabert@physik.uni-freiburg.de
Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 79104 Freiburg
Projekt Gr 638/17 (Seite 76)
- Prof. Dr. Eberhard K. U. Groß hardy@physik.fu-berlin.de
Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin
Projekt Gr 1262/5 (Seite 79)
- Prof. Dr. Peter Hänggi peter.hanggi@physik.uni-augsburg.de
Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg, Memminger Str. 6, 86135
Augsburg
Projekt Ha 1517/14 (Seite 83)
- Prof. Dr. Bernd Hartke hartke@phc.uni-kiel.de
Institut für Physikalische Chemie, Olshausenstraße 40, 24098 Kiel
Projekt We 984/12 (Seite 168)
- Prof. Dr. Michael Hartmann michael.hartmann@otahochschule.de
Professur fuer Informationstechnologie, OTA Hochschule, Josef-Orlopp-Str. 45-49, 10365
Berlin
Projekt Bo 627/15 (Seite 44)

Prof. Dr. G. Hohlneicher gehohl@fock.pc.uni-koeln.de
Lehrstuhl für Theoret. Chemie, Universität Köln, Luxemburger Str. 116, 50939 Köln
Projekt Ho 356/27 (Seite 87)

Prof. Dr. Martin Holthaus holthaus@marvin.physik.uni-oldenburg.de
Fachbereich Physik, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, 26111 Oldenburg
Projekt Ho 1771/1 (Seite 91)

apl. Prof. Dr. Ralph Jaquet theo@theo.chemie.uni-siegen.de
Theoretische Chemie, Universität Siegen, 57068 Siegen
Projekt Ja 356/4 (Seite 94)

Prof. Dr. Manfred Kleber manfred_kleber@physik.tu-muenchen.de
Physik-Department Theoret. Physik, Tech. Universität München, 85748 Garching
Projekt Kl 315/5 (Seite 96)

apl. Prof. Dr. Horst Köppel horst.koepfel@tc.pci.uni-heidelberg.de
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229,
69120 Heidelberg
Projekte Ko 945/3, Ko 945/4 (Seite 102, 104)

apl. Prof. Dr. H. J. Korsch korsch@physik.uni-kl.de
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern, 67653 Kaiserslautern
Projekt Ko 686/5 (Seite 97)

Prof. Dr. Hajo Leschke hajo.leschke@physik.uni-erlangen.de
Institut für Theoretische Physik, Universität Erlangen-Nürnberg, Staudtstr. 7, 91058
Erlangen
Projekt Le 330/11 (Seite 107)

Prof. Dr. Hans-Heinrich Limbach limbach@chemie.fu-berlin.de
Institut für Chemie – Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin,
Takustr. 3 14195 Berlin
Projekt Li 300/13 (Seite 109)

Prof. Dr. Albrecht Lindner alindner@physnet.uni-hamburg.de
Fachbereich Physik, Universität Hamburg, 20355 Hamburg
Projekt Li 417/3 (Seite 113)

Priv. Doz. Dr. Uwe Manthe manthe@ch.tum.de
Theoretische Chemie, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Gar-
ching
Projekt Ma 1483/3 (Seite 120)

Prof. Dr. Jörn Manz jmanz@chemie.fu-berlin.de
Institut für Chemie – Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin,
Takustr. 3, 14195 Berlin
Projekte Ma 515/14, Ma 515/16, Ma 515/17 (Seite 116)

Prof. Dr. Arnulf Materny a.materny@iu-bremen.de
School of Engineering and Science, International University Bremen, Campus Ring 1,
28759 Bremen

Projekt Ma 1564/3 (Seite 123)

Dr. habil. Volkhard May may@physik.hu-berlin.de
Institut für Physik, Humboldt-Universität Berlin, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin

Projekt Ma 1356/6 (Seite 117)

Priv. Doz. Dr. Hans-Dieter Meyer dieter@tc.pci.uni-heidelberg.de
Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 229, 69120 Heidelberg

Projekte Me 623/6, Me 623/7 (Seite 127,128)

apl. Prof. Dr. Francesco Petruccione petruccione@physik.uni-freiburg.de
Fakultät für Physik, Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 3, 9104 Freiburg

Projekt Br 1611/1 (Seite 50)

Prof. Dr. Peter Saalfrank peter.saalfrank@chemie.uni-regensburg.de
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universitaet Regensburg, 93040
Regensburg

Projekte Sa 547/2, Sa 547/3 (Seite 130, 133)

Priv. Doz. Dr. Reinhard Schinke rschink@gwdg.de
Max-Planck-Inst.für Strömungsforschung, Bunsenstr. 10, 37073 Göttingen

Projekte Schi 254/7, Schl 349/9+Schi 254/8 (Seite 135, 143)

Prof. Dr. Wolfgang P. Schleich schleich@physik.uni-ulm.de
Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm, 89069 Ulm

Projekte Schl 349/5-1,2,3, Schl 349/9+Schi 254/8 (Seite 137, 143)

Priv. Doz. Dr. Burkhard Schmidt burkhard@math.fu-berlin.de
Institut für Mathematik II, Freie Universität Berlin, Arnimallee 2-6 14195 Berlin

Projekt De 293/6(Ma 515/14) (Seite 52)

Prof. Dr. Rüdiger Schmidt schmidt@physik.tu-dresden.de
Inst. für Theoret. Physik, Techn. Universität Dresden, 01062 Dresden

Projekt Schm 957/4 (Seite 146)

Prof. Dr. Michael Schreiber m.schreiber@iu-bremen.de
School of Engineering and Science, International University Bremen, Campus Ring 1,
28759 Bremen

Projekte Schr 231/14, Schr 231/18 (Seite 150, 155)

Dr. Wolf-Dieter Sepp sepp@physik.uni-kassel.de
Institut für Theoretische Physik, Universität-Gesamthochschule, Heinrich-Plett-Str. 40,
34132 Kassel

Projekt Fr 637/11 (Seite 70)

Prof. Dr. Frank Steiner frank.steiner@physik.uni-ulm.de
Abteilung Theoret. Physik, Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89069 Ulm
Projekt Ste 241/9-1,2 (Seite 158)

Prof. Dr. Gerhard Stock stock@theochem.uni-frankfurt.de
Theoretische Chemie, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt, 60439 Frankfurt
am Main
Projekt Sto 247/4 (Seite 162)

apl. Prof. Dr. Joachim Stolze stolze@physik.uni-dortmund.de
Inst. für Physik, Universität Dortmund, 44221 Dortmund
Projekt Sto 256/3 (Seite 165)

Prof. Dr. Hans-Joachim Werner werner@theochem.uni-stuttgart.de
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, 70569
Stuttgart
Projekt We 984/12 (Seite 168)

3 Personalia

Infolge der Kooperationen im SPP 470 wurden folgende Projektleiter und Mitarbeiter auf neue Stellen berufen, bzw. sie haben sich habilitiert, oder sie erhielten Preise, Ehrungen oder mit Auszeichnung verbundene Förderungen:

Neue Positionen:

- Gernot Alber: C4 Professur für Theoretische Physik, Universität Darmstadt (2002).
- Wilhelm Becker: Wechsel an das Max-Born-Institut für Nichtlineare Optik und Kurzzeitspektroskopie in Berlin (1997).
- Hans-Peter Breuer: Vertretung einer C4 Professorenstelle für Theoretische Physik/Statistische Physik, Universität Oldenburg (2002).
- Gerd Buntkowsky (Projekt Limbach): Habilitation, Freie Universität Berlin (2000).
- Thomas Dittrich: Professur Universidad de los Andes, Bogotá/Kolumbien (1998).
- Reinhold Egger: C4-Professur für Theoretische Physik, Universität Düsseldorf (2001).
- Milena Grifoni (Projekt Hänggi): Associate Professor, Delft University of Technology, Niederlande (2002).
- Eberhard K. U. Groß: C4 Professur für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin (2001).
- Bernd Hartke: C3 Professur für Theoretische Chemie, Universität Kiel (2002).
- Michael Hartmann: Professur für Informationstechnologie, OTA Hochschule Berlin (2002).
- Martin Holthaus: Habilitation, Universität Marburg (1996);
Bewilligung eines Heisenberg-Stipendiums (1999);
C4-Professur für Theoretische Physik, Universität Oldenburg (2000).
- Hans-Jürgen Korsch: Vertretung einer C4 Professorenstelle für Theoretische Physik, Universität Kaiserslautern (2002).
- Uwe Manthe: Bewilligung eines Heisenberg-Stipendiums (1999);
Wechsel an das Institut für Theoretische Chemie, Technische Universität München (1999).
- Arnulf Materny: Habilitation, Universität Würzburg (1998);
Bewilligung eines Heisenberg-Stipendiums (1999);
C4 Professur an der 'School of Engineering and Science', International University Bremen (2001).

-
- Burkhard Schmidt: Habilitation, Freie Universität Berlin (1998);
Wissenschaftlicher Mitarbeiter (BAT Ib) am Konrad-Zuse-Zentrum für Informatik Berlin (1999)
C2 Oberassistent, Institut für Mathematik II, Freie Universität Berlin (2000).
 - Peter Saalfrank: Senior Lecturer, Chem. Dept., University College London (1998);
C3 Professur für Theoretische Chemie, Universität Regensburg (2000);
Ruf auf eine C4-Professur, Universität Potsdam (2002).
 - Gerhard Stock: C4-Professur für Theoretische Chemie, Universität Frankfurt (2000).

Ehrungen und Preise:

- Vlasta Bonačić-Koutecký:
Professorship Award at The Miller Institute for Basic Research in Science, Universität of Calif., Berkeley (1999).
- Reinhold Egger: Gerhard–Hess–Förderpreis;
Akademiepreis für Physik 1998 (Akademie der Wissenschaften zu Göttingen).
- Markus Glück (Projekt H. J. Korsch):
Preis des Freundeskreises der Universität Kaiserslautern für seine Dissertation (2001).
- Eberhard K. U. Gross:
Benjamin-Meaker-Professur (Stiftungsprofessur der Universität Bristol) im Jahr 2000.
- Peter Hänggi:
Nicolas Cabrera Professorship of the Universidad Autonoma de Madrid, 1995;
Michael Visiting Professur 1998/99 (Weizman Institute, Rehovot, Israel);
Fellow of the Institute of Physics, Great Britain (1999);
Auswärtiges Wissenschaftliches Mitglied des Max Planck Institutes für Physik komplexer Systeme (MPIPKS) (Dresden, 2001);
Humboldt Honorary Research Fellowship of the Polish Science Foundation (2002).
- Bernd Hartke:
Karl-Winnacker-Stipendium (2000).
- Martin Holthaus:
Gustav-Hertz-Preis der DPG (1998).
- Richard Kopold (Projekt W. Becker):
Doktorandenpreis 2001 der Wissenschaftsgesellschaft Leibniz; Röntgenpreis 2001 (Universität Würzburg).

- Thomas Kreibich (Projekt E. K. U. Groß):
Röntgenpreis der Universität Würzburg 2001.
- Hans-Heinrich Limbach:
Honorary Professor of Physics at the Faculty of Physics, State University St. Petersburg, Russland (2000);
Verleihung der Hermaos Elhuyar–Hans Goldschmidt–Vorlesung durch die Gesellschaft Deutscher Chemiker und die Real Sociedad Española de Química (1999).
- Uwe Manthe:
Gerhard–Hess–Förderpreis der DFG (1999);
Hans G. A. Hellmann-Preis 2002 für Theoretische Chemie (2001).
- Reinhard Schinke:
Preis Gay-Lussac/Humboldt (2002) durch das französische Ministerium für Wissenschaft in Assoziation mit der Alexander-von-Humboldt-Stiftung.
- Wolfgang P. Schleich:
Fellow of the Optical Society (1997);
Fellow of the Institute of Physics London (1999);
Fellow of the American Physical Society (2000).
- Hans-Joachim Werner:
Max-Planck-Preis für internationale Kooperationen (1996);
Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Preis (2000).

4 Projekte

Das SPP 470 umfasste drei Förderperioden, Juli 1995 – Juni 1997, Juli 1997 – Juni 1999 und Juli 1999 – Dezember 2001. Im folgenden werden alle Projekte chronologisch aufgelistet, so wie sie in diesen Förderperioden im SPP 470 kooperiert haben. In einigen dieser Projekte ergaben sich dabei Wechsel der Projektleiter, z.B. infolge von Berufungen, in anderen eine thematische Verschiebung – nähere Angaben dazu finden sich ggf. bei den Kurzberichten, Kapitel 6. (Die tatsächliche Laufzeit eines Projektes konnte im Einzelfall - z.B. im Zusammenhang mit solch einer Berufung/Ortswechsel – im Rahmen der bewilligten Mittel auch über eine Förderperiode hinaus reichen.)

In den einzelnen Förderperioden wurden die jeweiligen Projekte in der Regel durch die Finanzierung einer Doktoranden-Stelle (1/2 BAT IIa) für jeweils 2 Jahre aus Mitteln der DFG unterstützt, ggf. ergänzt durch projektspezifische Verbrauchsmittel. Drei Projekte (Ha 1517/14, Ko 686/5, Schm 957/4) erhielten zusätzliche (bis zu 1.5 BAT IIa) Personalmittel, und drei weitere (Li 300/13, Ma 1564/3, Schr 213/14) ggf. Sachmittel für die assoziierten Experimente. In Ausnahmefällen – z.B. zum Abschluss weit fortgeschrittener Promotionen – wurden befristete Verlängerungen über die jeweilige Förderperiode hinaus bewilligt, oder die Förderung begann erst im Lauf einer Förderperiode (vgl. ggf. genauere Angaben bei den Kurzberichten, Kapitel 6).

Über die projektspezifische finanzielle Unterstützung hinaus wurden in jeder Förderperiode des SPP alle jeweils beteiligten Teilprojekte durch Mittel für die gemeinsamen Berichts- und Diskussionskolloquien sowie thematisch fokussierte Workshops (vgl. Kapitel 5) sowie durch Reisemittel für Forschungsreisen zu ausgewählten Kooperationspartnern bzw. zur Präsentation der erzielten Ergebnisse bei Fach-Konferenzen gefördert. Diese zusätzlichen Fördermittel dienten unmittelbar der Zusammenarbeit im SPP, mit erheblicher Wirkung für den Gesamterfolg des SPP 470.

4.1 Projekte im 1. Förderungszeitraum (1995 - 1997)

1. G. Alber Al 417/1 (Seite 36)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Stochastische Dynamik elektronischer Rydbergwellenpakete in intensiven, fluktuierenden Laserfeldern
2. V. Bonačić-Koutecky Bo 627/15 (Seite 44)
Inst. für Physikal. und Theoret. Chemie, Humboldt-Universität Berlin
Ab initio Dichtematrix-Zugang zu zeitabhängigen Phänomenen in Molekülsystemen
3. H.-P. Breuer, F. Petruccione Br 1611/1 (Seite 50)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Analyse und Simulation dissipativer Quantendynamik durch stochastische Prozesse

4. J. Brickmann Br 306/22 (Seite 48)
Inst. für Physikal. Chemie, Techn. Hochschule Darmstadt
Behandlung von intramolekularer Kerndynamik im Rahmen eines Formalismus mit
gemischt klassischen und quantenmechanischen Freiheitsgraden
5. T. Dittrich Di 511/2 (Seite 55)
MPI für Physik komplexer Systeme, Dresden
Behandlung dissipativer Quantendynamiken mit periodischem Antrieb im Rahmen
des Floquetformalismus
6. V. Engel En 241/4 (Seite 61)
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Kurzzeitspektroskopie an kleinen Molekülen
7. F. H. M. Faisal Fa 160/12 (Seite 68)
Fakultät für Physik, Universität Bielefeld
Phasengesteuerte ‘Above Threshold Ionization’ und kohärente Photonenemission in
Zwei-Farben Femtosekunden Laserpulsen
8. B. Gerlach Ge 414/6 (Seite 73)
Inst. für Physik, Universität Dortmund
Phononinduzierte Relaxation elementarer Anregungen in Quantensystemen
9. H. Grabert, R. Egger Gr 638/17 (Seite 76)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Quantendynamik des photosynthetischen Reaktionszentrums
10. E. K. U. Groß Gr 1262/5 (Seite 79)
Inst. für Theoret. Physik, Universität Würzburg
Behandlung zeitabhängiger Phänomene in Quantensystemen mittels zeitabhängiger
Dichtefunktionaltheorie
11. P. Hänggi Ha 1517/14 (Seite 83)
Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg
Selektion und zeitabhängige Kontrolle spektroskopischer Prozesse ohne und mit dis-
sipativer Wechselwirkung
12. G. Hohlneicher Ho 356/27 (Seite 87)
Lehrstuhl für Theoret. Chemie, Universität Köln
Kurzzeitdynamik der Photodissoziation größerer Moleküle
13. M. Holthaus Ho 1771/1 (Seite 91)
Fachbereich Physik, Universität Marburg
Aktive Kontrolle kleiner Moleküle durch kurze, starke Laserpulse
14. R. Jaquet Ja 356/4 (Seite 94)
Theoret. Chemie, Universität Gesamthochschule Siegen

Zeitabhängige Untersuchungen zu reaktiven Streuprozessen bei Ionen-Molekül Stößen

15. M. Kleber Kl 315/5 (Seite 96)
Physik-Department, Technische Universität München
Modellmäßige Behandlung der Wechselwirkung von Atomen mit starken Laserfeldern
16. H. Köppel Ko 945/3 (Seite 102)
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Femtosekunden-Dynamik intramolekularer Umlagerungen
17. H. J. Korsch Ko 686/5 (Seite 97)
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern
Semiklassische Methoden zur Dynamik getriebener Quantensysteme
18. H. Leschke Le 330/11 (Seite 107)
Inst. für Theoret. Physik I, Universität Erlangen-Nürnberg
Pseudo-klassische effektive Potentiale für die Quantendynamik
19. H.-H. Limbach Li 300/13 (Seite 109)
Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin
NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden:
Quantenphänomene im Bereich der Sekunden- bis Mikrosekundenzeitskala
20. A. Lindner Li 417/3 (Seite 113)
Fachbereich Physik, Universität Hamburg
Dissipation in der Quantentheorie am Beispiel der Ionenbewegung in der Paulfalle
21. U. Manthe Ma 1483/3 (Seite 120)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Zeitabhängige Beschreibung von chemischen Reaktionen mittels der Multikonfigurations-Hartree-Methode
22. J. Manz, B. Schmidt Ma 515/14 (Seite 116)
Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
Laserpuls- versus käfiginduzierte Stabilisierung von Stoßkomplexen
23. A. Materny Ma 1564/3 (Seite 123)
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Femto-/Pikosekunden-Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen
24. V. May Ma 1356/6 (Seite 117)
Institut für Physik, Humboldt-Universität Berlin
Langzeitkohärenzphänomene bei Zwei-Teilchen-Austauschreaktionen
Wasserstofftransfer in der kondensierten Phase

25. P. Saalfrank Sa 547/2 (Seite 130)
Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen
26. R. Schinke Schi 254/7 (Seite 135)
MPI für Strömungsforschung, Göttingen
Photodissoziation von Molekülen mit intensiven und kurzen Laserpulsen
27. W. P. Schleich Schl 349/5-1 (Seite 137)
Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm
Fractional Revivals von Wellenpaketen
28. R. Schmidt Schm 957/4 (Seite 146)
Inst. für Theoret. Physik, Techn. Universität Dresden
Dynamik endlicher atomarer Vielteilchensysteme
29. M. Schreiber, C. von Borczyskowski Schr 231/14 (Seite 150)
Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz
Modellrechnungen zum photoinduzierten intermolekularen Ladungstransfer in selbstorganisierten molekularen Aggregaten
30. G. Stock Sto 247/4 (Seite 162)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Semiklassische Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse in größeren molekularen Systemen
31. J. Stolze Sto 256/3 (Seite 165)
Inst. für Physik, Universität Dortmund
Dynamik von Quantensystemen und Funktionalintegrale über kohärente Zustände
32. H.-J. Werner, B. Hartke We 984/12 (Seite 168)
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten Potentialenergie-Hyperflächen

4.2 Projekte im 2. Förderungszeitraum (1997 - 1999)

1. G. Alber Al 417/1 (Seite 36)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Stochastische Dynamik elektronischer Rydbergwellenpakete in intensiven, fluktuierenden Laserfeldern
2. W. Becker Be 784/5 (Seite 39)
Klassische und Quantenmechanik von gebundenen Systemen in starken Laserfeldern

3. V. Bonačić-Koutecky, M. Hartmann Bo 627/15 (Seite 44)
Inst. für Physikal. und Theoret. Chemie, Humboldt-Universität Berlin
Ab initio Dichtematrix-Zugang zu zeitabhängigen Phänomenen in Molekülsystemen
4. H.-P. Breuer, F. Petruccione Br 1611/1(Seite 50)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Analyse und Simulation dissipativer Quantendynamik durch stochastische Prozesse
5. T. Dittrich Di 511/2 (Seite 55)
MPI für Physik komplexer Systeme, Dresden
Behandlung dissipativer Quantendynamiken mit periodischem Antrieb im Rahmen des Floquetformalismus
6. R. Egger Eg 96/3 (Seite 58)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Dissipative Quantendynamik von Wellenpaketen
7. V. Engel En 241/4 (Seite 61)
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Kurzeitspektroskopie an kleinen Molekülen
8. V. Engel*, E. K. U. Groß† En 241/6 (Seite 65)
* Institut für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
† Institut für Theoretische Physik, Universität Würzburg
Theoretische Beschreibung gekoppelter Kern- und Elektronendynamik jenseits adiabatischer Näherungen
9. B. Fricke, W.-D. Sepp Fr 637/11 (Seite 70)
Fachbereich Physik, Universität Kassel
Zeitabhängige molekulare Translationsfaktoren im Schwerionenstoß
10. H. Grabert Gr 638/17 (Seite 76)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Semiklassische Beschreibung der Dynamik des Spin-Boson-Modells
11. E. K. U. Groß Gr 1262/5 (Seite 79)
Inst. für Theoret. Physik, Universität Würzburg
Behandlung zeitabhängiger Phänomene in Quantensystemen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie
12. P. Hänggi Ha 1517/14 (Seite 83)
Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg
Selektion und zeitabhängige Kontrolle spektroskopischer Prozesse ohne und mit dissipativer Wechselwirkung
13. G. Hohlneicher Ho 356/27 (Seite 87)
Lehrstuhl für Theoret. Chemie, Universität Köln
Kurzzeitdynamik der Photodissoziation größerer Moleküle

14. M. Holthaus Ho 1771/1 (Seite 91)
Fachbereich Physik, Universität Marburg
Aktive Kontrolle kleiner Moleküle durch kurze, starke Laserpulse
15. R. Jaquet Ja 356/4 (Seite 94)
Theoret. Chemie, Universität Gesamthochschule Siegen
Zeitabhängige Untersuchungen zu reaktiven Streuprozessen bei Ionen-Molekül
Stößen
16. H. Köppel Ko 945/3 (Seite 102)
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Femtosekunden-Dynamik intramolekularer Umlagerungen
17. H. Köppel Ko 945/4 (Seite 104)
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Mehrstufige strahlungslose Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation und Derivaten
18. H. J. Korsch Ko 686/5 (Seite 97)
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern
Semiklassische Methoden zur Dynamik getriebener Quantensysteme
19. H.-H. Limbach Li 300/13 (Seite 109)
Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin
NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden:
Quantenphänomene im Bereich der Sekunden- bis Mikrosekundenzeitskala
20. A. Lindner Li 417/3 (Seite 113)
Fachbereich Physik, Universität Hamburg
Dissipation in der Quantentheorie am Beispiel der Ionenbewegung in der Paulfalle
21. U. Manthe Ma 1483/3 (Seite 120)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Zeitabhängige Beschreibung von chemischen Reaktionen mittels der Multikonfigu-
rations -Hartree-Methode
22. J. Manz, B. Schmidt Ma 515/14 (Seite 116)
Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
Laserpuls- versus käfiginduzierte Stabilisierung von Stoßkomplexen
23. A. Materny Ma 1564/3 (Seite 123)
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Femto-/Pikosekunden-Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen ein-
facher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen
24. V. May Ma 1356/6 (Seite 117)
Institut für Physik, Humboldt-Universität Berlin
Langzeitkohärenzphänomene bei Zwei-Teilchen-Austauschreaktionen
Wasserstofftransfer in der kondensierten Phase

-
25. H. D. Meyer Me 623/6 (Seite 127)
Theoretische Chemie, Universität Heidelberg
Berechnung von Schwingungsspektren mit Filter-Diagonalisierung und dem *multi-configuration time-dependent Hartree* (MCTDH) Verfahren
26. P. Saalfrank Sa 547/2 (Seite 130)
Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen
27. R. Schinke Schi 254/7 (Seite 135)
MPI für Strömungsforschung, Göttingen
Photodissoziation von Molekülen mit intensiven und kurzen Laserpulsen
28. W. P. Schleich Schl 349/5-2 (Seite 138)
Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm
Holographie eines Quantenzustandes
29. W. P. Schleich*, R. Schinke† Schl 349/9, Schi 254/8 (Seite 143)
*Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm
† Max-Planck-Inst. für Strömungsforschung, Göttingen
Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm
Revivals und Fractional Revivals in polyatomaren Systemen
30. R. Schmidt Schm 957/4 (Seite 146)
Inst. für Theoret. Physik, Techn. Universität Dresden
Dynamik endlicher atomarer Vielteilchensysteme
31. M. Schreiber, C. von Borczyskowski Schr 231/14 (Seite 150)
Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz
Modellrechnungen zum photoinduzierten intermolekularen Ladungstransfer in selbstorganisierten molekularen Aggregaten
32. F. Steiner Ste 241/9 (Seite 158)
Abteilung Theoret. Physik, Universität Ulm
Theorie dynamischer Lokalisierung in periodisch getriebenen Systemen mit resonanter Dynamik
33. G. Stock Sto 247/4 (Seite 162)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Semiklassische Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse in größeren molekularen Systemen
34. H.-J. Werner, B. Hartke We 984/12 (Seite 168)
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten Potentialenergie-Hyperflächen

4.3 Projekte im 3. Förderungszeitraum (1999 - 2001)

1. G. Alber
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Stochastische Dynamik elektronischer Rydbergwellenpakete in intensiven, fluktuierenden Laserfeldern

Al 417/1 (Seite 36)
2. W. Becker
Klassische und Quantenmechanik von gebundenen Systemen in starken Laserfeldern

Be 784/5 (Seite 39)
3. V. Bonačić-Koutecky, M. Hartmann
Inst. für Physikal. und Theoret. Chemie, Humboldt-Universität Berlin
Ab initio Dichtematrix-Zugang zu zeitabhängigen Phänomenen in Molekülsystemen

Bo 627/15 (Seite 44)
4. P. J. Deuffhard, B. Schmidt
Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin
Laserpuls- versus käfiginduzierte Stabilisierung von Stoßkomplexen

De 293/6 (Seite 52)
5. R. Egger, J. Ankerhold
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Dissipative Quantendynamik von Wellenpaketen

Eg 96/3 (Seite 58)
6. V. Engel
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Kurzeitspektroskopie an kleinen Molekülen

En 241/4 (Seite 61)
7. V. Engel*, E. K. U. Groß[†]
* Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
[†] Inst Theoretische Physik, Universität Würzburg
Theoretische Beschreibung gekoppelter Kern- und Elektronendynamik jenseits adiabatischer Näherungen

En 241/6 (Seite 65)
8. B. Fricke, W.-D. Sepp
Fachbereich Physik, Universität Kassel
Zeitabhängige molekulare Translationsfaktoren im Schwerionenstoß

Fr 637/11 (Seite 70)
9. H. Grabert
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Semiklassische Beschreibung der Dynamik des Spin-Boson-Modells

Gr 638/17 (Seite 76)
10. E. K. U. Groß
Inst. für Theoret. Physik, Universität Würzburg
Behandlung zeitabhängiger Phänomene in Quantensystemen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

Gr 1262/5 (Seite 79)
11. P. Hänggi
Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg

Ha 1517/14 (Seite 83)

Selektion und zeitabhängige Kontrolle spektroskopischer Prozesse ohne und mit dissipativer Wechselwirkung

12. G. Hohlneicher Ho 356/27 (Seite 87)
Lehrstuhl für Theoret. Chemie, Universität Köln
Kurzzeitdynamik der Photodissoziation größerer Moleküle
13. H. Köppel Ko 945/3 (Seite 102)
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Femto- und Picosekunden-Dynamik intramolekularer Umlagerungen
14. H. Köppel Ko 945/4 (Seite 104)
Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg
Mehrstufige strahlungslose Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation und Derivaten
15. H. J. Korsch Ko 686/5 (Seite 97)
Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern
Semiklassische Methoden zur Dynamik getriebener Quantensysteme
16. H.-H. Limbach Li 300/13 (Seite 109)
Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin
NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden:
Quantenphänomene im Bereich der Sekunden- bis Mikrosekundenzeitskala
17. U. Manthe Ma 1483/3 (Seite 120)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Zeitabhängige Beschreibung von chemischen Reaktionen mittels der Multikonfigurations-Hartree-Methode
18. J. Manz*, P. Saalfrank[†] Ma 515/16 (Seite 116)
* Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
[†] Chemistry Department, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H OAJ, UK
Grundzustandsdynamik von Atomen und Molekülen an nicht-rigiden Oberflächen
19. J. Manz*, P. Saalfrank[†] Ma 515/17 (Seite 116)
* Physikal. u. Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin
[†] Chemistry Department, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H OAJ, UK
Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen
20. A. Materny Ma 1564/3 (Seite 123)
Inst. für Physikal. Chemie, Universität Würzburg
Femto-/Pikosekunden-Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen

-
21. H.-D. Meyer Me 623/6 (Seite 127)
Theoretische Chemie, Universität Heidelberg
Berechnung von Schwingungsspektren mit Filter-Diagonalisierung und dem *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH) Verfahren
22. H.-D. Meyer Me 623/7 (Seite 128)
Theoretische Chemie, Universität Heidelberg
Propagation von Dichteoperatoren mit Hilfe des *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH) Verfahrens
23. W. P. Schleich Schl 349/5-3 (Seite 140)
Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm
Wellenpaketdynamik und Primzahlzerlegung
24. R. Schmidt Schm 957/4 (Seite 146)
Inst. für Theoret. Physik, Techn. Universität Dresden
Dynamik endlicher atomarer Vielteilchensysteme
25. M. Schreiber Schr 231/18 (Seite 155)
Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz
Elektronentransfer in dissipativen Dreizentrenmodellen
26. F. Steiner Ste 241/9 (Seite 158)
Abteilung Theoret. Physik, Universität Ulm
Theorie dynamischer Lokalisierung in periodisch getriebenen Systemen mit resonanter Dynamik
27. G. Stock Sto 247/4 (Seite 162)
Fakultät für Physik, Universität Freiburg
Semiklassische Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse in größeren molekularen Systemen
28. H.-J. Werner, B. Hartke We 984/12 (Seite 168)
Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart
Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten Potentialenergie-Hyperflächen

5 Kolloquien und Workshops

5.1 Berichts- und Diskussions-Kolloquien

Innerhalb jeder Förderperiode (vgl. Kapitel 4) fanden jeweils zwei (in der Regel:) 2-tägige SPP-Kolloquien statt, an denen ausnahmslos alle jeweils geförderten Projekte ihre erzielten Ergebnisse und weiteren Vorhaben durch Vorträge oder Poster vorstellten. Als Zeitpunkt für diese SPP-Kolloquien wurde einheitlich die erste oder zweite Märzwoche gewählt. Das jeweils erste dieser SPP-Kolloquien, welches also etwa acht Monate nach Beginn der Förderperiode plazierte, bot den Projektleitern und Mitarbeitern ergiebige Möglichkeiten zum Erfahrungsaustausch, Methodentransfer und zur Diskussion weiterer möglicher Kooperationen in entspannter Atmosphäre. Es wirkte daher besonders "katalytisch". Dieser stimulierende Effekt wurde zusätzlich gefördert durch Vorträge ausgewählter international führender Kollegen auf dem Gebiet des SPP, selbstverständlich zum gegenseitigen Vorteil dieser Kollegen und der SPP-Teilnehmer. Das zweite dieser SPP-Kolloquien, welches folglich etwa vier Monate vor dem Ende der jeweiligen Förderperiode stattfand, diente naturgemäß insbesondere der Begutachtung der Projekte, d.h. es gab weniger Raum für auswärtige Vorträge und dafür mehr – gleichwohl fruchtbare – wissenschaftliche Spannung bzgl. der Fortsetzung der Forschungsvorhaben.

Die SPP-Kolloquien wurden in der Regel von den Koordinatoren gemeinsam mit den Mitgliedern des Programm-Ausschusses im SPP wissenschaftlich vorbereitet – dazu zählten insbesondere P. Hänggi und M. Schreiber. Die Bürde der Vorbereitung und Organisation vor Ort übernahmen - in historischer Reihenfolge – federführend die Teilprojektleiter H. J. Korsch (1996, Bleibach), V. Engel (1997, 1998, 1999 Würzburg) sowie B. Fricke (2000, 2001, Schauenburg-Elmshagen bei Kassel), gemeinsam mit ihren Mitarbeitern.

Schwerpunktkolloquium 1996

(26.–27. Februar, Hotel Silberkönig, Bleibach b. Freiburg)

Vorträge

M. Quack (Physikal. Chemie, ETH Zürich)

Some new results in quantum molecular dynamics and kinetics during and after infrared multiphoton excitation

F. Seyl (MPI für Strömungsforschung, Göttingen)

Multiphoton dissociation of H_2^+ : 3D wavepacket propagation including electronic and nuclear motion

V. Engel (Phys. Chemie, Univ. Würzburg)

Mapping of photoelectron distributions via pump/probe photoelectron spectroscopy

H. Köppel (Theoret. Chemie, Univ. Heidelberg)

Geometrie phase effects and nuclear dynamics on intersecting potential energy surfaces

M. Kleber (Physik Departm., TU München)

Wave-packet approach to tunneling

- C. Leichtle (Abt. Quantenphysik, Univ. Ulm)
'Revivals' and 'Fractional Revivals' of wave packets: A universal quantum phenomenon
- A. Lindner (Inst. für Laser-Physik, Univ. Hamburg)
The uncertainty relation between particle number and phase — a bridge to define a time operator?
- M. Grifoni (Inst. für Physik, Univ. Augsburg)
Quantum stochastic resonance
- S. Kohler (Inst. für Physik, Univ. Augsburg)
Floquet-theory for a linear, dissipative quantum system: the parametrically driven harmonic oscillator
- E. Pollak (Weizmann Institute, Rehovot)
The theory of activated rate processes
- H. P. Breuer (Fak. für Physik, Univ. Freiburg)
Dissipative quantum dynamics and stochastic processes in Hilbert space: an introduction
- R. B. Gerber (Hebrew university, Jerusalem)
Quantum molecular dynamics simulations of processes in large clusters
- P. Saalfrank (Physikal. u. Theoret. Chemie, FU Berlin)
New methods to solve Liouville–von Neumann equations for dynamical gas-surface problems
- C. von Borczyskowski (TU Chemnitz-Zwickau)
Superexchange processes in molecular aggregates
- R. Egger (Fak. für Physik, Univ. Freiburg)
Quantum dynamics of the primary electron transfer step in bacterial photosynthesis
- H. H. Limbach (FB Chemie, FU Berlin)
Quantum dynamics of the hydrogen motion in metalhydrides
- G. Buntkowsky (FB Chemie, FU Berlin)
Quantum dynamics of the addition of spin correlated Di-Hydrogen to metal complexes

Schwerpunktkolloquium 1997

(10.–11. März, Technikum Hotel, Würzburg)

Vorträge

- H. Haug (Inst. für Theoret. Physik, Univ. Frankfurt)
SPP 'Quantenkohärenz in Halbleitern
- W. P. Schleich (Abt. für Quantenphysik, Univ. Ulm)
Holographie eines Quantenzustandes
- W. Becker (Max-Born Inst. für Nichtlin. Optik, Berlin)
Klassische und Quantenmechanik von gebundenen Systemen in starken Laserfeldern

B. Esser (Inst. für Physik, HU Berlin)

Chaotische und reguläre Transferprozesse / nichtadiabatische Übergänge in molekularen Aggregaten und dynamischen Quantentöpfen

G.-L. Ingold (Inst. Für Physik, Univ. Augsburg) und K. Richter (MPI für Physik komplexer Systeme, Dresden)

Ballistischer Quantentransport im Rahmen der Fredholm Theorie

F. Steiner (Univ. Ulm)

Theorie dynamischer Lokalisierung in periodisch getriebenen Systemen mit resonanter Dynamik

H. Grabert (Fak. für Physik, Univ. Freiburg)

Semiklassische Beschreibung des Spin-Boson-Modells

I. Burghardt (Physikal. u. Theoret. Chemie, Univ. Bonn)

'Curve-crossing'-Dynamik in Kondensierter Phase: Kohärenz, Dephasierung und Relaxation untersucht mit Hilfe der Mastergleichung und Nichtadiabatischer Molekulardynamik

O. Kühn (Physikal. u. Theoret. Chemie, FU Berlin)

Photoinduzierte molekulare Quantendynamik in Lösung: Relaxationsprozesse, Solvatisierung und Käfigeffekt

J. Dobson (Griffith Univ., Brisbane, Australien)

Memory effects in the infrared spectrum of quantum wells

W. Zinth (Inst. für Medizin. Optik Univ. München)

SPP 'Femtosekunden-Spektroskopie elementarer Anregungen in Atomen, Molekülen und Clustern'

Schwerpunktkolloquium 1998

(2.–4. März, Economy Hotel, Würzburg)

Vorträge¹

A. Materny (Univ. Würzburg)

Experimental study of elementary molecular dynamics in gas-phase and in solution

B. Hartke*, D. Simah, H.-J. Werner (Univ. Stuttgart)

Photodissociation on coupled potential energy surfaces: Quantum mechanical methods and first applications

M. Hartmann*, J. Pittner, V. Bonačić-Koutecký, A. Heidenreich, J. Jortner (HU Berlin/Tel Aviv University)

Theoretical exploration of femtosecond multi state nuclear dynamics of small clusters

M. Warken*, V. Bonačić-Koutecký (HU Berlin)

Quantum mechanical treatment of nuclear dynamics in bound electronic states for systems with a moderate number of degrees of freedom

¹Bei Vorträgen mit mehreren Autoren kennzeichnet * den Vortragenden.

- N. E. Henriksen (Tech. Univ. Denmark, Lyngby)
Two-pulse laser control of nuclear and electronic motion
- Y. Castin (ENS Paris)
Quantum motional effects with laser-cooled atoms
- C. Keitel (Univ. Freiburg)
The relativistic regime in laser atom interaction
- B. Fricke (Univ. Kassel)
A generalized description of time-dependent ion-atom collisions
- P. Backhaus, J. Manz, B. Schmidt* (FU Berlin)
Making molecules in a flash
- A. Suzor-Weiner (Univ. Paris-Sud, Orsay)
Molecular dynamics in strong laser fields: Time-dependent versus time-independent descriptions
- U. Kleinekathöfer*, D. J. Tannor, M. Schreiber (Univ. Chemnitz / Weizmann Institute, Rehovot)
Generalization of the mapped Fourier method to time dependent problems
- O. Knospe*, R. Schmidt (Univ. Dresden) *Dynamical processes in clusters and fullerenes*
- E. Charron (Univ. Paris-Sud, Orsay)
Femtosecond Pump-Probe Control of NaI Dissociative Ionization
- V. May*, O. Linden (HU Berlin)
Correlated two-particle dynamics in the condensed phase

Schwerpunktkolloquium 1999
(8.–9. März, Universität Würzburg)

Vorträge²

- A. Materny*, G. Knopp, G. Flachenecker (Würzburg)
Femtosekunden-zeitaufgelöste Spektroskopie zur Untersuchung chemischer Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen
- V. Engel (Würzburg)
Femtosekundenspektroskopie an Stoßkomplexen
- P. Deuffhard, B. Schmidt* (Berlin)
Laserpuls- versus käfiginduzierte Stabilisierung von Stoßkomplexen
- G. Stock (Freiburg)
Klassische Beschreibung nichtadiabatischer Quantendynamik
- E. K. U. Groß, T. Kreibich, N. Gidopoulos (Würzburg)

²Bei Vorträgen mit mehreren Autoren kennzeichnet * den Vortragenden.

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie für Atome und Moleküle in starken Laserpulsen

V. Engel*, E. K. U. Groß (Würzburg)

Ionisationsdynamik in Wenig-Teilchen Coulombsystemen

B. Fricke*, J. Anton, D. Geschke, W.-D. Sepp (Kassel)

Explizit zeitabhängige Translationsfaktoren und zeitabhängige Prozesse im Schwerionenstoß

T. Kunert, R. Schmidt* (Dresden)

Nichtadiabatische Quantenmolekulardynamik: Laserwechselwirkung mit atomaren Clustern

M. Hartmann*, J. Pittner, V. Veyret, V. Bonačić-Koutecký (Berlin)

Theorie zur Pump-Probe-Spektroskopie ultraschneller struktureller Relaxation in elektronisch angeregten Zuständen durch konische Durchschneidungen

R. Schork, H. Köppel* (Heidelberg)

Femto- und Picosekundendynamik der 1,2-Wasserstoffverschiebung im System Vinyliden-Acetylen

M. Döscher, H. Köppel* (Heidelberg)

Theoretische Modellierung mehrstufiger Femtosekunden-Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation

K. Malsch*, G. Hohlneicher (Köln)

Quantendynamische Untersuchungen des spektroskopischen Verhaltens von Acetylen und Cyclohexadien

H.-J. Werner, B. Hartke* (Stuttgart)

Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten ab-initio-Potentialflächen

G. Alber (Ulm)

Stochastische Wellenpaketdynamik in fluktuierenden Laserfeldern

R. Kopold, W. Becker* (Berlin)

Above-Threshold Ionisation hoher Ordnung und Emission von hohen Harmonischen: zeitliche Aspekte

F. Straub, W. P. Schleich* (Ulm)

Wellenpaketdynamik und Primzahlzerlegung

V. May (Berlin)

Zur Theorie der Quantendynamik einzelner Moleküle

U. Kleinekathofer*, M. Schreiber (Chemnitz)

Dichtematrixtheorie des ultraschnellen Elektronentransfers in dissipativen Dreizentrenmodellen

F. Renzoni, A. Lindner* (Hamburg)

Kohärenter Besetzungseinfang in offenen Systemen: Schmale Dunkelresonanzen

A. Alscher, H. Grabert* (Freiburg)

Semiklassische Dynamik mit spinkohärenten Zuständen

R. Egger, J. Ankerhold* (Freiburg),

Dissipative Quantendynamik von Wellenpaketen

H. H. Limbach*, G. Buntkowsky, F. Wehrmann, S. Gründemann (Berlin)

NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden

H. J. Korsch (Kaiserslautern)

Semiklassische Methoden zur Dynamik getriebener Quantensysteme

F. Steiner (Ulm)

Das Langzeitverhalten komplexer Quantensysteme

H.-D. Meyer*, M. H. Beck (Heidelberg)

Berechnung von Schwingungsspektren mit Filter-Diagonalisierung und dem multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) Verfahren

H.-D. Meyer*, A. Raab (Heidelberg)

Propagation von Dichteoperatoren mit Hilfe des multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) Verfahrens

U. Manthe*, T. Gerdts (Freiburg)

Wellenpaketdynamik und dissipative Effekte in molekularen Systemen: reduzierte Dichtematrix- und MCTDH-Beschreibungen

T. Klamroth*, J. Manz (Berlin), P. Saalfrank (London)

Grundzustandsdynamik an nicht-rigiden Oberflächen

J. Manz, M. Nest* (Berlin), P. Saalfrank (London)

Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen

P. Hänggi (Augsburg)

*Gesteuerte Quantenphänomene***Schwerpunktkolloquium 2000****(13.–15. März, Hotel Tannenhof, Schauenburg-Elmshagen bei Kassel)****Vorträge³**

H.-D. Meyer (Univ. Heidelberg)

Die zeitabhängige Multikonfigurations Hartree Methode (MCTDH): Ein effizientes Verfahren zur Lösung der Quantendynamik großer Systeme

K. Malsch, G. Hohlneicher* (Univ. Köln)

Quantendynamische Beschreibung des UV-Spektrums von Acetylen

D. Marx (Univ. Bochum)

³Bei Vorträgen mit mehreren Autoren kennzeichnet * den Vortragenden.

Ab initio Pfadintegrale: Von Feynman zur Quantendynamik

U. Manthe (TU München)

Dissipative Quantenmolekulardynamik: Probleme und Lösungsansätze

I. Goychuk*, L. Hartmann, M. Grifoni, P. Hänggi (Univ. Augsburg)

Driven Tunneling Dynamics: Bloch Redfield Theory vs. Path Integral Approach

G. Gerber (Univ. Würzburg)

Adaptive Laserpulskontrolle in der molekularen Femtosekundenchemie

A. Lindner, D. Reiss* (Univ. Hamburg)

Dissipation mit Gedächtnis

G. Buntkowsky*, F. Wehrmann, J. Albrecht, G. Facey, R. Morris, G. Kubas, H.-H. Limbach, (FU-Berlin / Univ. Ottawa / Univ. Toronto / Los Alamos National Lab.)

2H Festkörper NMR Untersuchungen der kohärenten und inkohärenten Diwasserstoffdynamik in Übergangsmetallhydriden

T. Brabec (TU Wien)

Attosekundenpulse: Erzeugung, Messung und Anwendungen

R. Schmidt*, T. Kunert (TU Dresden)

Dynamik atomarer Cluster in starken Feldern

J. S. Briggs (Univ. Freiburg)

Time in Quantum Mechanics

G. Alber (Univ. Ulm)

Stochastische Dynamik von Rydbergelektronen

B. Nest*, P. Saalfrank (FU-Berlin / Univ. College London)

Die Mapped-Fourier-Methode: Kombination von pseudospektralen Methoden mit nichtäquidistanten Gittern

V. Engel (Univ. Würzburg)

Stoßinduzierte Rekombinationsdynamik und ihr Nachweis durch zeitabhängige Spektroskopie

M. Glück*, A. Kolovsky, H. J. Korsch (Univ. Kaiserslautern)

Fraktale Zerfallsdynamik in getriebenen optischen Gittern

P. Hänggi (Univ. Augsburg)

Quanten-Brownsche-Motoren

Schwerpunktkolloquium 2001**(5.–7. März, Schauenburg-Elmshagen bei Kassel)****Vorträge⁴**

A. Materny*, G. Flachenecker (Würzburg)

Einfluß der Struktur einer mikrokristallinen Umgebung auf die photoinduzierte Reaktionsdynamik der eingelagerten Gasmoleküle

V. Engel (Würzburg)

Simulationen zur Femtosekundenspektroskopie von Molekülen in Edelgasumgebungen und Käfigstrukturen

G. Stock (Frankfurt)

Klassische Beschreibung nichtadiabatischer Quantendynamik

V. Bonačić-Koutecký*, M. Hartmann (Berlin)

Entwicklung des ab initio-Wigner-Verteilungszugangs zur Untersuchung von Ultrakurzzeitprozessen

B. Schmidt (Berlin)

Quantenklassische Molekulardynamik unter dem Einfluß äußerer Felder

R. Schmidt (Dresden)

Dynamik atomarer Cluster

W. Jakubetz (Wien)

IR-Laserinduzierte Isomerisierung von HCN

M. Holthaus (Oldenburg)

Kontrolle durch Antrieb

W. P. Schleich (Ulm)

Wellenpaketdynamik: von Revivals über Zustandsholographie und COIN-Spektroskopie zur Primzahlzerlegung

G. Alber (Ulm)

Stochastische Dynamik elektronischer Wellenpakete

W. Becker (Berlin)

Quantenorbits: Feynman's Pfadintegral angewandt auf Atome in starken Laserfeldern

M. Kleber (München)

Mehrpfad-Interferenz im Photo-Ionisationsmikroskop

E. K. U. Gross (Würzburg)

Elektronen- und Kerndynamik in intensiven, kurzen Laserpulsen

B. Fricke (Kassel)

Zeitabhängige Viel-Teilchen Beschreibung des Ion-Atom Stoßes und der molekularen Röntgenstrahlung

⁴Bei Vorträgen mit mehreren Autoren kennzeichnet * den Vortragenden.

R. Jaquet (Siegen)

Reaktive Wellenpaket-Dynamik für Ionen-Neutral-Systeme

H. Köppel (Heidelberg)

I. Mikroskopische Modellierung mehrstufiger ultraschneller innerer Konversionsprozesse: das Benzol-Radikalkation

II. Ab initio quantendynamisches Studium der Vinyliden-Acetylen Isomerisierung

G. Hohlneicher (Köln)

Quantendynamische Behandlung einiger spektroskopischer Probleme

B. Hartke (Stuttgart)

Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten Potentialenergieflächen

U. Manthe (Freiburg)

Wellenpaketdynamik komplexer Zerfallsprozesse: Schwingungsprädissoziation von I_2Ne_2 im Dreiteilchenkontinuum

P. Saalfrank (Regensburg)

Dissipative Quantendynamik an Oberflächen

H. J. Korsch (Kaiserslautern)

Zerfalldynamik angetriebener Quantensysteme

A. Lindner (Hamburg)

Jaynes-Cummings-Modell mit Dissipation (bei Resonanz)

U. Kleinekathöfer*, M. Schreiber (Chemnitz)

Dichtematrixtheorie des ultraschnellen Elektronentransfers

J. Ankerhold*, R. Egger (Freiburg)

Vibronische Wellenpaketdynamik und Elektrontransfer

L. Hartmann, I. Goychuk, P. Hänggi* (Augsburg)

Elektronentransfer in starken Zeit-periodischen Feldern: mehr als die goldene Regel

H. Grabert (Freiburg)

Semiklassische Dynamik eines Spins

F. Steiner (Ulm)

Der Einfluß des Spins auf die Zeitabhängigkeit eines komplexen Quantensystems

H.-H. Limbach, G. Buntkowsky* (Berlin)

NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden: Quantenphänomene im Bereich der Sekunden- bis zur Mikrosekundenzeitskala

5.2 Workshops

Innerhalb des Gesamt-Themas des SPP 470 konzentrierten sich jeweils mehrere (d.h. typischerweise ca. ein Viertel aller) Projekte, die verschiedene Quantensysteme der Physik und Chemie untersuchten, auf spezielle zeitabhängige Phänomene und Methoden von gemeinsamen Interesse. Diese speziellen Themen wurden meist zu Beginn einer Förderperiode fokussiert. Nach sorgfältiger Vorbereitung wurden dazu ca. 2-3-tägige Workshops als Forum für Erfahrungsaustausch und Methoden-Transfer durchgeführt, mit stimulierender Wirkung für alle Beteiligten. Die DFG hat im SPP 470 insgesamt acht dieser Workshops gefördert — ein wesentlicher Beitrag zur Verwirklichung ergiebig konzipierter Kooperationen.

Für die Organisation dieser acht Workshops engagierten sich insgesamt zehn Projektleiter, oft auch partnerschaftlich aus verschiedenen Projekten. Der letzte dieser Workshops wurde gemeinsam mit dem SPP 1007 “Femtosekunden-Spektroskopie elementarer Anregungen in Atomen, Molekülen und Clustern” durchgeführt, mit dem Potential zum Brückenschlag zwischen den vorwiegend theoretischen bzw. experimentellen Arbeitsgruppen beider Schwerpunkte.

1. Förderungszeitraum

- **Liouville-Kolloquium Dissipative Quantendynamik**
Berlin, 15.-17.9.1996 (Organisation im Schwerpunkt: J. Manz)
- **Gemischt klassisch-quantenmechanische Systeme**
Dresden, 1.10.-2.10.1996
(Organisation im Schwerpunkt: R. Schmidt)

2. Förderungszeitraum

- **Photo-Induced Nonlinear Dynamics in Strong Laser Fields**
Technion, Haifa/Israel, 22.-27.2.1998
(Winterschule/Workshop gemeinsam mit Kollegen aus Israel)
(Organisation im Schwerpunkt: H. J. Korsch)
- **Spin-Boson Systeme in der Physik und Chemie**
Freiburg, Mai 1998
(Organisation im Schwerpunkt: R. Egger, H. Grabert)
- **Wellenpaketdynamik und Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie**
Krippen (Sächs. Schweiz), 6.10.-9.10.1998
(Organisation im Schwerpunkt: E. K. U. Groß, R. Schmidt)

3. Förderungszeitraum

- **Quantum Transport**

Wissenschaftszentrum Schloss Reisenburg (Günzburg/Donau), 25.6.-28.6.2000
(Organisation im Schwerpunkt: G. Alber, F. Steiner und W. Schleich)

- **Driven Quantum Systems**

(im Rahmen eines WE-Heraeus-Seminars), Tutzing, 17.-21. 9. 2000
(Organisation im Schwerpunkt: P. Hänggi, H. J. Korsch)

- **Molekulare Wellenpaketdynamik – Experiment und Theorie**

(gemeinsam mit dem SPP 1007 *Femtosekunden-Spektroskopie elementarer Anregungen in Atomen, Molekülen und Clustern*)
München, 12.10.-13.10.2000
(Organisation: J. Manz (SPP 470), und E. Riedle (SPP 1007))

6 Berichte über die Projekte

Die folgenden Zusammenfassungen aller 43 Projekte des SPP470 stehen im Zentrum dieses Berichts. Sie stellen jeweils in knapper Form (Vorgabe: ca 2 Seiten) die wissenschaftlichen Ergebnisse vor, die aufgrund der in den Kapiteln 1–5 dargelegten Förderung durch die DFG erreicht wurden. Dabei werden für die projekt-spezifischen Quantensysteme der Physik und Chemie in der Regel zunächst die untersuchten bzw. entdeckten zeitabhängigen Phänomene, dann die dazu entwickelten bzw eingesetzten Methoden und schließlich die jeweiligen Kooperationen im SPP 470 vorgestellt. Gelegentlich, aber keineswegs systematisch werden hier auch weitere Kooperationen über den SPP 470 hinaus hervorgehoben, vgl. auch die jeweiligen Ko-Autoren bzw Danksagungen in den Publikationen.

Im Anschluss an jeden Kurzbericht folgt zu jedem Projekt jeweils eine Liste der mit DFG-Förderung im SPP 470 erzielten Publikationen. Im Fall von gemeinsamen Veröffentlichungen mehrerer Teilprojekte werden diese in der Liste jedes Teilprojektes aufgeführt. Zusätzliche Literatur-Zitate erscheinen unmittelbar im Text. Ebenfalls angegeben sind die im jeweiligen SPP-Projekt mit DFG-Mitteln geförderten abgeschlossenen Promotionen.

6.1 Al 417/1**(1.4.1996 - 30.4.2001)****G. Alber****Abteilung für Quantenphysik, Universität Ulm¹****Stochastische Dynamik elektronischer Rydbergwellenpakete in intensiven, fluktuierenden Laserfeldern**

Zwei Fragestellungen betreffend die Dynamik von Rydbergsystemen in Wechselwirkung mit elektromagnetischen Feldern standen im Mittelpunkt des Interesses in diesem Forschungsprojekt:

(1) Wie wird Quantenkohärenz durch stochastische Umgebungseinflüsse zerstört und welche charakteristischen neuen Quantenphänomene sind mit dieser Kohärenzzerstörung verbunden?

(2) Welche neuartigen, kohärenten Quantenphänomene treten bei der Wechselwirkung mit elektromagnetischen Halbzyklenpulsen auf?

Ziel dieses Projekts war es, anhand der Dynamik von Rydbergsystemen unter dem Einfluss von fluktuierenden Laserfeldern bzw. unter dem Einfluss von elektromagnetischen Halbzyklenpulsen diesen Problemkreis theoretisch zu untersuchen.

Durch neue methodische Entwicklungen, die auf einer Kombination von Methoden der Quantendefekttheorie und semiklassischen Methoden mit stochastischen Simulationen beruhen, konnte gezeigt werden, dass die Langzeitdynamik von Rydbergsystemen in fluktuierenden Laserfeldern von *stochastischer Ionisation* dominiert wird. Die Zeitentwicklung dieses neuartigen Phänomens wird durch Potenzgesetze bestimmt, deren charakteristische Exponenten teilweise unabhängig von den Details der Laserfluktuationen sind und charakteristische Eigenschaften des Coulombproblems widerspiegeln. Das Wechselspiel dieses neuartigen, stochastischen Ionisationsmechanismus mit kohärenten Ionisationsmechanismen, wie Autoionisation, und mit den für kohärentes Langzeitverhalten typischen Revivalphänomenen führt zu interessanten neuen Quantenphänomenen. Als weiteres Hauptergebnis dieses Forschungsprojekts konnte mit Hilfe multidimensionaler semiklassischer Methoden ein effizientes Verfahren zur theoretischen Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Halbzyklenpulsen mit Rydbergsystemen entwickelt werden, das sowohl numerisch wesentliche Vorteile bringt als auch quantitativ die Verbindung mit der zugrunde liegenden klassischen Dynamik herstellt. Aufgrund der daraus resultierenden einfachen Relation zwischen anfänglich präpariertem Quantenzustand und resultierendem Endzustand nach der Wechselwirkung mit einem Halbzyklenpuls könnte diese Methode in Zukunft z.B. für die Quanteninformationsverarbeitung bei der Zustandsrekonstruktion von Quantenzuständen von Bedeutung sein.

Kooperationen im SPP

- Prof. W. P. Schleich, Universität Ulm

¹jetzt: Institut für Angewandte Physik, Universität Darmstadt

- PD Dr. Uwe Manthe, Technische Universität München
- Prof. Dr. Gerhard Stock, Universität Frankfurt

Publikationen aus dem Projekt

Thematisch geordnet entstanden während des Förderungszeitraums dieses Projekts folgende Publikationen:

Stochastische Dynamik von Wellenpaketen

- [1] G. Alber and B. Eggers, *Rydberg electrons in intense fluctuating laser fields*, Phys. Rev. A **56** (1997) 820-832
- [2] G. Alber and B. Eggers, *Destruction of quantum coherence and stochastic ionization of Rydberg electrons by fluctuating laser fields*, Optics Express **1** (1997) 203-209
- [3] O. Zobay and G. Alber, *Dynamics of electronic Rydberg wave packets in the presence of laser-induced core transitions*, Progress of Physics **46** (1998) 3-44
- [4] B. Eggers and G. Alber, *Autoionization and stochastic diffusion of Rydberg electrons in fluctuating laser fields*, J. Phys. B **32** (1999) 1019-1031
- [5] G. Alber, *Destruction of quantum coherence and wave packet dynamics*, in *The Physics and Chemistry of Wave Packets*, edited by J. A. Yeazell and T. Uzer (Wiley, New York, 2000) p. 131-158
- [6] B. Eggers and G. Alber, *Stochastic dynamics of electronic wave packets in fluctuating laser fields*, J. Phys. B **34** (2001) 4053-4071

Halbzyklenpulse in Wechselwirkung mit schwach gebundenen Systemen

- [7] G. Alber and O. Zobay, *Semiclassical interferences and catastrophes in the ionization of Rydberg atoms by half cycle pulses*, Phys. Rev. A **59** (1999) R3174-3177
- [8] O. Zobay and G. Alber, *Excitation of weakly bound Rydberg electrons by half-cycle pulses*, Phys. Rev. A **60** (1999) 1314-1323
- [9] G. Alber and O. Zobay, *Probing quantum states of Rydberg electrons by half-cycle pulses*, in *Quantum Communication, Computing, and Measurement 2*, edited by P. Kumar, G. M. D'Ariano and O. Hirota (Kluwer, New York, 2000), p. 187-193

Kohärentes Langzeitverhalten von Wellenpaketen

- [10] I. Jex and G. Alber, *Wave packet dynamics of rotational states of the C₆₀ molecule*, J. Phys. B. **33** (2000) 1663-1674
- [11] F. Saif, G. Alber, V. Savichev and W. P. Schleich, *Quantum revivals in a periodically driven gravitational cavity*, Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics **2** (2000) 668-671

Entwicklung effizienter stochastischer Simulationsmethoden

- [12] T. Steimle and G. Alber, *The continuous Stern-Gerlach effect and the quantum state diffusion model of state reduction*, Phys. Rev. A. **53** (1996) 1982-1991
- [13] M. Rigo, G. Alber, F. Mota-Furtado and P. F. O'Mahony, *The quantum state diffusion model and the driven damped nonlinear oscillator*, Phys. Rev. A **55** (1997) 1665-1673
- [14] M. Rigo, G. Alber, F. Mota-Furtado and P. F. O'Mahony, *Measurement-induced quantum fluctuations and bistability of a relativistic electron in a Penning trap*, Phys. Rev. A **58** (1998) 478-487

Dissertationen

- [1] Burkhard Eggers, *Stochastische Wellenpaketdynamik in Laserfeldern*, Dissertation, Universität Freiburg 2000.

6.2 Be 784/5²

(1.9.1997 – 28.2.2001)

W. Becker

Max-Born-Institut Berlin

Klassische und Quantenmechanik von gebundenen Systemen in starken Laserfeldern

Methoden

Wir berechnen S -Matrixelemente (Übergangsamplituden) von typischen laserinduzierten Prozessen. Das scheint zunächst im Widerspruch zu stehen zu der Thematik des Schwerpunkts, die die Zeitabhängigkeit in den Vordergrund stellt. Denn S -Matrixelemente vergleichen die Situation “vorher” und “nachher”, geben aber im Allgemeinen keinen Aufschluss darüber, was “dazwischen” passiert. Allerdings ist ein Laserfeld ein *zeitabhängiges* äußeres Feld, und insbesondere bei der Superposition zweier solcher Felder ergeben sich interessante zeitabhängige Effekte, z.B. Effekte der relativen Phase, deren Variation “coherent control” erlaubt.

Im Laufe des Schwerpunkts sind wir dazu übergegangen, die S -Matrixelemente mit Hilfe der Methode der *stationären Phase* zu berechnen. Dadurch ergibt sich nun in der Tat ein detaillierter Einblick in den zeitlichen Ablauf des Prozesses. Die Sattelpunktmethode erlaubt es nämlich, die Übergangsamplitude nach den Beiträgen im wesentlichen klassischer Bahnen zu entwickeln, derart, dass das Elektron zu einer bestimmten Zeit durch Tunneln ins Kontinuum gelangt, sich anschließend auf einer (fast) klassischen Bahn im Laserfeld bewegt, die es möglicherweise wieder zum Ion zurückführt, sodass es Gelegenheit hat, zu streuen oder unter Emission von Strahlung zu rekombinieren. Für einen festen Endzustand gibt es viele solcher Bahnen, die nach Art des Feynmanschen Pfadintegrals kohärent addiert werden müssen. Ihre (konstruktive oder destruktive) Interferenz gibt Anlass zu einer Fülle von scheinbar komplizierten Phänomenen, die sich alle auf einfache Elemente zurückführen lassen: nämlich die zuvor beschriebenen “quantum orbits”.

Wir haben das langreichweitige Coulombfeld nur in der Bornschen Näherung berücksichtigt, d.h. die “quantum orbits” sind, außer, wenn sie am Atomrumpf streuen, nur dem Laserfeld unterworfen. Warum diese, wie es scheint, sehr drastische Näherung im Vergleich mit dem Experiment so gut abschneidet, ist ein Rätsel geblieben, das noch zu lösen ist.

Phänomene

Hauptsächlich haben wir uns mit Effekten befasst, die man beobachtet, wenn ein Atom einem intensiven Laserfeld (10^{13} bis 10^{16} W/cm²) im nahen Infrarot ausgesetzt wird. Ein solches Feld ist so stark, dass eine störungstheoretische Behandlung ausgeschlossen ist,

²bis 1997 gefördert als Projekt Kl 315/5-2, M. Kleber, Physik-Department, Techn. Universität München

aber noch nicht so stark, dass es ein Elektron auf relativistische Energien beschleunigt. Insbesondere haben wir untersucht:

– *Above-threshold Ionisation in einem elliptisch polarisierten Laserfeld*: Elliptische Polarisation ruft besonders interessante Phänomene hervor, da sich die feldinduzierte Bewegung des Elektrons in der Ebene abspielt. Aus demselben Grunde ist eine rein numerische Behandlung besonders schwierig. In Zusammenarbeit mit der experimentellen Gruppe von Paulus und Walther (MPQ Garching) konnten wir verschiedene Effekte erklären und auf die Eigenschaften der “quantum orbits” zurückführen.

– *Laserinduzierte nichtsequentielle Mehrfachionisation von Edelgasatomen*: Der Mechanismus der überraschend starken *nichtsequentiellen* Doppelionisation – bei der die verschiedenen Ionisationsstufen also nicht eine nach der anderen erreicht werden, sondern in einem kohärenten Prozess – hatte lange Zeit nicht geklärt werden können. Neue Experimente, die eine vollständige kinematische Analyse der Elektronen und des Ions ermöglichen, haben auch hier den Rückstreumechanismus als entscheidend etabliert. Unsere Modellrechnungen konnten hier zu einer Klärung beitragen und führten zu einem regen Austausch mit den experimentellen Gruppen von Rottke und Sandner (Berlin) und Moshhammer und Ullrich (Freiburg/Heidelberg) einerseits und Dörner (Frankfurt) andererseits.

– *Erzeugung hoher Harmonischer in Molekülen*: Der einfachste Fall eines H_2^- Ions unterscheidet sich qualitativ von dem eines Atoms dadurch, dass eine ausgezeichnete Richtung vorliegt. Die Auswahlregeln für die Emission hoher Harmonischer werden davon beeinflusst. Damit verbunden ist die Existenz von zwei Zentren, an denen die “quantum orbits” entstehen und rekombinieren können. Dies gibt ebenfalls zu einer Reihe von qualitativen Phänomenen Anlass. Leider werden diese quantitativ erst sichtbar für internukleare Abstände, die deutlich größer sind als im Gleichgewicht. Im Verlauf einer Coulombexplosion könnten sie aber eine Rolle spielen.

Kooperationen im Schwerpunkt

Mit Prof. W. Schleich haben wir das Ionisationsverhalten eines Zero-range Atoms im konstanten Feld mit Phasenraummethoden untersucht. Die Analyse der Wignerfunktion stellt einige der üblichen Konzepte in Frage; so scheint das Elektron den Tunnel mit einer von Null verschiedenen Geschwindigkeit zu verlassen. Die physikalische Interpretation der Wignerfunktion ist aber nicht eindeutig.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] W. Becker, A. Lohr, M. Kleber, *Light at the end of the tunnel: two- and three step models in intense-field laser-atom physics*, Quantum Semiclass. Optics **7** (1995) 423-48

-
- [2] B. Gottlieb, A. Lohr, W. Becker, M. Kleber, *Dynamics of electronic wave packets in field emission and intense-field laser-atom physics*, Phys. Rev. A **54** (1996) R1022-5
- [3] W. Becker, A. Lohr, S. Long, J. K. McIver, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, *Intensity dependence of the phase of the field-induced atomic dipole in high-harmonic generation*, Laser Phys. **7** (1997) 88-98
- [4] A. Lohr, M. Kleber, R. Kopold, W. Becker, *Above-threshold ionization in the tunneling regime*, Phys. Rev. A **55** (1997) R4003-6
- [5] A. Lohr, W. Becker, M. Kleber, *High-harmonic generation affected by a static electric field*, Laser Phys. **7** (1997) 615-22
- [6] W. Becker, A. Lohr, M. Kleber, M. Lewenstein, *A unified theory of high-harmonic generation: application to polarization properties*, Phys. Rev. A **56** (1997) 645-56
- [7] G. G. Paulus, F. Zacher, H. Walther, A. Lohr, W. Becker, M. Kleber, *Above-threshold ionization by an elliptically polarized field: quantum tunneling interferences and classical dodging*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 484-7
- [8] W. Becker, M. Kleber, A. Lohr, G. G. Paulus, H. Walther, F. Zacher, *Electron spectra of above-threshold ionization in elliptically polarized laser fields*, Laser Phys. **8** (1998) 56-68
- [9] R. Kopold, W. Becker, and M. Kleber, *Model calculations of high-harmonic generation in molecular ions*, Phys. Rev. A **58** (1998) 4022-38
- [10] R. Kopold, W. Becker, *High-harmonic generation in molecular ions: dipole phases and temporal aspects*, Laser Phys. **9** (1999) 398-402
- [11] R. Kopold, W. Becker, *Interference in high-order above-threshold ionization*, J. Phys. B **32** (1999) L419-24
- [12] G. G. Paulus, F. Grasbon, A. Dreischuh, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, *Above-threshold ionization by an elliptically polarized field: interplay between electronic quantum trajectories*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3791-4
- [13] R. Kopold, D. B. Milošević, W. Becker, *Rescattering processes for elliptical polarization: a quantum trajectory analysis*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3831-4
- [14] D. B. Milošević, W. Becker, R. Kopold, *Generation of circularly polarized high-order harmonics by two-color coplanar field mixing*, Phys. Rev. A **61** (2000) 063403 (15 pages)
- [15] A. Czirják, R. Kopold, W. Becker, M. Kleber, W. P. Schleich, *The Wigner function for tunneling in a uniform static electric field*, Opt. Commun. **179** (2000) 29-38
- [16] R. Kopold, W. Becker, M. Kleber, *Quantum path analysis of high-order above-threshold ionization*, Opt. Commun. **179** (2000) 39-50

- [17] R. Kopold, W. Becker, H. Rottke, W. Sandner, *Routes to nonsequential multiple ionization*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 3781-4
- [18] G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, *Channel-closing-induced resonances in the above-threshold-ionization plateau*, Phys. Rev. A **64** (2001) 021401(R) (4 pages)
- [19] D. B. Milošević, W. Becker, R. Kopold, W. Sandner, *High-harmonic generation by a bichromatic bicircular field*, Laser Phys. **11** (2001) 165-8
- [20] P. Salières, B. Carré, L. le Déroff, F. Grasbon, G. G. Paulus, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, D. B. Milošević, A. Sanpera, M. Lewenstein, *Feynman's path integral in the light of intense-laser-atom experiments*", Science **292** (2001) 292-5
- [21] S. P. Goreslavskii, S. V. Popruzhenko, R. Kopold, W. Becker, *Electron-electron correlation in laser-induced double ionization*, Phys. Rev. A **64** (2001) 053402 (5 pages)
- [22] C. Figueira de Morisson Faria, R. Kopold, W. Becker, J.-M. Rost, *Resonant enhancements of high-order harmonic generation*, Phys. Rev. A **65** (2002) 023404 (5 pages)
- [23] R. Kopold, W. Becker, M. Kleber, G. G. Paulus, *Channel-closing effects in high-order above-threshold ionization and high-order harmonic generation*, J. Phys. B **35** (2002) 217-32
- [24] G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, *Identification and application of quantum trajectories in above-threshold ionization*, Laser Phys. **12** (2002) 262-7
- [25] G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, *Atome im intensiven Laserfeld: Auf Feynman's Quantenpfaden*, Physik in unserer Zeit 2002, Heft 2 (2002) 74-81
- [26] S. P. Goreslavski, Ph. A. Korneev, S. V. Popruzhenko, R. Kopold, W. Becker, *A closer look at electron-electron correlation in laser-induced nonsequential double ionization*, J. Mod. Opt., im Druck
- [27] R. Kopold, W. Becker, D. B. Milošević, *Quantum orbits: a space-time picture of intense-laser-induced processes in atoms*, J. Mod. Opt., im Druck
- [28] W. Becker, F. Grasbon, R. Kopold, D. B. Milošević, G. G. Paulus, H. Walther, *Above-threshold ionization: from classical features to quantum effects*, Adv. At., Mol., Opt. Phys., im Druck

Contributions to Conference Proceedings

- [1] W. Becker, B. Gottlieb, M. Kleber, A. Lohr, G. G. Paulus, H. Walther, *Quantum and classical mechanics of rescattering effects in high-order above-threshold ionization and high-harmonic generation*, in *Super-Intense Laser-Atom Physics IV*, ed. by H. G. Muller and M. V. Fedorov, NATO ASI Series Vol. 3/13 (Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996) pp. 109-22
- [2] A. Lohr, S. Long, W. Becker, J. K. McIver, *Polarization-dependent one-and two-color high-harmonic generation*, in *Super-Intense Laser-Atom Physics IV*, ed. by H. G. Muller and M. V. Fedorov, NATO ASI Series Vol. 3/13 (Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1996) pp. 477-88
- [3] A. Lohr, W. Becker, M. Kleber, *Above-threshold ionization with crosswind: Modeling rescattering effects for elliptical polarization*, in *Multiphoton Processes 1996*, Institute of Physics Conference Series Number 154 (Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, 1997), pp. 87-97
- [4] R. Kopold, W. Becker, *Quantum paths in above-threshold ionization for elliptical polarization*, in *Multiphoton Processes*, L. F. DiMauro et al. (eds.), AIP Conference Proceedings Vol. 525 (American Institute of Physics, Melville, NY, 2000), pp. 11-23
- [5] D. B. Milošević, W. Becker, R. Kopold, *High-harmonic generation by two-color circularly polarized field mixing*, in Conference Proceedings Vol. 71, *Atoms, Molecules, and Quantum Dots in Laser fields: Fundamental Processes*, N. Bloembergen, N. Rahman, and A. Rizzo (Eds.) (Società Italiana Fisica, Bologna, 2001) pp. 239-52
- [6] G. G. Paulus, F. Grassbon, H. Walther, R. Kopold, W. Becker, *Resonances in the above-threshold ionization plateau revisited*, Conference Proceedings Vol. 71, “Atoms, Molecules, and Quantum Dots in Laser fields: Fundamental Processes”, N. Bloembergen, N. Rahman, and A. Rizzo (Eds.) (Società Italiana Fisica, Bologna, 2001), pp. 121-32
- [7] R. Kopold, W. Becker, *Nonsequential double ionization: a minimal-correlation approach*, in *Super-Intense Laser-Atom Physics*, ed. by B. Piraux and K. Rzażewski, NATO Science Series, II. Mathematics, Physics, and Chemistry, Vol. 12 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001) pp. 67-78
- [8] R. Kopold, W. Becker, *Quantum orbits in intense-laser atom physics*, in: *Modern Challenges in Quantum Optics*, ed. by M. Orszag and J. C. Retamal (Springer, Berlin, Heidelberg, 2001), pp. 294-309

Dissertationen

- [1] Richard Kopold, *Atomare Ionisationsdynamik in starken Laserfeldern*, Dissertation, Technische Universität München 2001.

6.3 Bo 627/15

(1.3.1996 – 31.12.2001)

V. Bonačić-Koutecký, M. Hartmann³ (ab 1999)

Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

Ab initio Dichtematrix-Zugang zu zeitabhängigen Phänomenen in Molekülsystemen

Phänomene und Methoden

Gegenstand des Projektes im gesamten Förderzeitraum war die Untersuchung ultrakurzer periodischer struktureller Relaxationen in angeregten elektronischen Zuständen sowie von Geometrieänderungen durch konische Durchschneidungen mit dem Grundzustand in Clustern mit ionisch-metallischen Bindungen. Erstmals wurden hierbei quantenchemische Methoden zur Durchführung der *ab initio* Molekulardynamik mit der Methode der Wignerverteilungen in angeregten elektronischen Zuständen miteinander kombiniert, um damit im Rahmen der fs Pump-Dump- und Pump-Probe-Spektroskopie Aussagen über die Zeitskalen der Relaxationsprozesse und ihrer Beobachtbarkeit zu gewinnen. Die Methodenentwicklung wurde speziell an Hand der nichtstoichiometrischen Natrium-Fluorid-Cluster mit einem überschüssigen Elektron ($\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$) vorgenommen, da diese Systeme die gesamte Palette ultrakurzer Relaxationsphänomene wie periodische strukturelle Relaxationen, unterschiedliche Arten von intramolekularer Schwingungsrelaxation (IVR) sowie strahlungslose Zerfallsprozesse durch konische Durchschneidungen in Abhängigkeit von der Clustergröße zeigen. Darüber hinaus ist die Untersuchung dieser Phänomene für diese Systeme mit moderatem rechnerischen Aufwand möglich, wodurch sie sich sehr gut für Grundlagen-Untersuchungen eignen. Für die adiabatische Dynamik in angeregten elektronischen Zuständen, die Gegenstand der ersten beiden Förderperioden war, wurden dabei folgende methodische Neuentwicklungen vorgenommen [M. Hartmann, J. Pittner, and 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 (2001) 2106-2122]:

- Herleitung analytischer Gradienten in angeregten elektronischen Zuständen im Rahmen der “frozen ionic bond approximation”, was auf die Lösung der “coupled perturbed Hartree Fock” Gleichungen führt
- effiziente Implementation in den quantenchemischen Programmcode GAMESS, um eine Molekulardynamik “one the fly” in angeregten Zuständen durchführen zu können
- Herleitung von Ausdrücken zur Berechnung und Simulation von Pump-Probe- und Pump-Dump-Signalen auf der Grundlage der Methode der Wignerverteilungen in Kombination mit der *ab-initio* MD.

In der letzten Förderperiode wurde die Fragestellung auf die nichtadiabatische Dynamik ausgedehnt, wobei zusätzlich folgende methodische Weiterentwicklungen notwendig waren und vorgenommen wurden:

³jetzt: OTA Hochschule Berlin

- Herleitung analytischer Ausdrücke für die nichtadiabatischen Kopplungsmatrixelemente im Rahmen der “frozen ionic bond approximation”
- effiziente Implementation für eine MD “on the fly” auf der Basis der GMRES-Methode
- Berechnung und Implementation der Hopping-Wahrscheinlichkeiten zwischen elektronischen Zuständen basierend auf der Tully-Methode als Voraussetzung für die Berechnung und Simulation der fs Pump-Probe- und Pump-Dump-Signale bei Anwesenheit konischer Durchschneidungen. Hierfür wurden mittels der Methode der Wignerverteilungen entsprechende Ausdrücke hergeleitet.

Ergebnisse

Adiabatische Dynamik

Ultraschnelle Relaxationsprozesse haben wir im Rahmen des Pump-Dump- und des Pump-Probe-Schemas für $\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$ Cluster unterschiedlicher Größe untersucht [1,2], [M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonačić-Koutecký, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 2106-2122; M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonačić-Koutecký, *Ab initio nonadiabatic dynamics involving conical intersection combined with Wigner distribution approach to ultrafast spectroscopy illustrated on Na_3F_2 cluster*, *J. Chem. Phys.* 114 (2001) 2123-2136].

Na_2F : Die Anregung mittels Pump-Laser aus dem elektronischen Grundzustand heraus (dreieckige Geometrie) führt zu einer Nichtgleichgewichtsverteilung im ersten angeregten elektronischen Zustand, die in das Minimum (lineare Struktur) relaxiert, wobei eine metallische Bindung gebrochen wird. Auf Grund der großen überschüssigen Schwingungsenergie findet eine periodische strukturelle Relaxation zwischen den dreieckigen und der linearen Geometrie mit einer Schwingungsperiode von 185 fs statt. Die Oszillation ist auf Grund der gebrochenen metallischen Bindung nur schwach anharmonisch, demzufolge sind keine IVR-Prozesse identifizierbar. Die periodische strukturelle Relaxation kann in Pump-Probe- und Pump-Dump-Spektroskopie mit Laserimpulsen entsprechender Wellenlänge und 50 fs Pulsdauer aufgelöst werden, wie unsere Simulationen ergaben. Unlängst gelang im Arbeitskreis Wöste an der FU Berlin die experimentelle Verifizierung. Hierbei beteiligten wir uns an der Planung der Experimente und bestimmten die Bedingungen für die Beobachtbarkeit der Relaxationsprozesse. Die experimentellen Ergebnisse stimmen hervorragend mit den theoretische Voraussagen überein [S. Vajda, C. Lupulescu, A. Merli, F. Budzyn, L. Wöste, M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonačić-Koutecký, *First observation and theoretical description of periodic geometric rearrangement in excited electronic states of non stoichiometric sodium-fluoride clusters*, *Phys. Rev. Lett.*, submitted].

Na_4F_3 : Auch hier erfolgt eine periodische strukturelle Relaxation jedoch ohne Bindungsbrüche zwischen der kuboidalen Struktur (Minimum Grundzustand) und dem geöffneten Kubus im Rahmen des Pump-Dump-Schemas. Allerdings sind hierbei in Abhängigkeit von der Anregungsenergie des Lasers unterschiedliche Arten von IVR (resonant und modenselektiv) auf einer Zeitskala von 2 ps identifizierbar. Sowohl die periodische strukturelle Relaxation als auch die IVR-Prozesse sind in den fs Signalen

auflösbar. An diesem Beispiel eines Systems mit 15 gekoppelten Freiheitsgraden wird die Leistungsfähigkeit der von uns entwickelten Methodenkombination deutlich und erlaubt die Zeitskalen und den Charakter physikalisch und chemisch wichtiger Prozesse vorherzusagen.

Nichtadiabatische Dynamik

Na_3F_2 : Mit diesem Cluster ist es uns gelungen ein System zu finden, das einen strahlungslosen Zerfall durch die konische Durchschneidung des ersten angeregten elektronischen Zustandes mit dem Grundzustand zeigt und somit die beiden Isomere mit C_s bzw. C_{2v} Symmetrie verbindet [M. Hartmann, J. Pittner, and V. Bonačić-Koutecký, J. Chem. Phys. 114 (2001) 2123]. Im Rahmen des Pump-Probe-Schemas wird dabei zunächst ein Ensemble im elektronischen Grundzustand mit C_s -Geometrie erzeugt. Die Anregung mittels Pump-Puls induziert eine Relaxationsdynamik im ersten angeregten elektronischen Zustand in Richtung der linearen Geometrie unter Brechung einer metallischen und einer ionischen Bindung, die zur konischen Durchschneidung führt. Bemerkenswert ist, dass die sequentiellen Bindungsbrüche vor Erreichen der konischen Durchschneidung nach etwa 90 fs für den metallischen und 240 fs für den ionischen Bindungsbruch in den Pump-Probe-Signalen bei entsprechenden Laserpuls-Parametern nachweisbar sind. Die konische Durchschneidung ist etwa nach 400 fs erreicht. Im Unterschied zu bioorganischen Systemen ist diese Zeitskala ausreichend lang und der Beobachtbarkeit mittels Pump-Probe-Spektroskopie zugänglich. Nach dem strahlungslosen Zerfall tritt eine Teilung des Phasenraum-Ensembles auf und es findet eine Isomerisierung sowohl zum C_s -Isomer als auch zum C_{2v} -Isomer statt. Ebenfalls sind die relativen Besetzungen der beiden Isomere nach dem strahlungslosen Zerfall an Hand der Signalamplituden bestimmbar. Dieses Beispiel beweist nochmals die Leistungsfähigkeit der entwickelten Methodik in der letzten Förderperiode und hat wichtige Impulse für zukünftige Fragestellungen gegeben. Beispielsweise, ob durch entsprechende amplituden- und phasenmodulierte Laserpulse die Besetzung der Isomere gezielt beeinflusst werden kann. Diese Untersuchungen befinden sich gegenwärtig in der Entwicklung.

Im Rahmen dieses SPP haben wir unsere geplante Zielsetzung erreicht. Dies bedeutet, dass erstmalig die Ultrakurzzeitprozesse, deren Zeitskalen und Charakteristik für Systeme moderater Komplexität mit allen Freiheitsgraden mittels adiabatischer und nichtadiabatischer ab initio Methoden “on the fly” ohne Vorberechnung der Energieflächen vollständig erfasst wurden. Die Methode der Wignerverteilungen in Kombination mit der MD ermöglichte, beobachtbare Größen (Signale) realistisch zu simulieren und Bedingungen für ihre Beobachtbarkeit anzugeben.

Kooperationen

Über den SPP hinaus bestand enge Zusammenarbeit mit J. Pittner (Akademie der Wiss. Tschechiens), H. van Dam (Dalesbury Lab., UK), J. Jortner (Univ. Tel Aviv), A. Heidenreich (Univ. Tel Aviv), L. Wöste (FU Berlin).

Gastprofessur

Prof. V. Bonačić-Koutecký - Visiting Miller Professor, “The Miller Institute for basic research in science”, University of California at Berkely, 1999.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] V. Bonačić-Koutecký, M. Hartmann, J. Pittner, H. van Dam, *Theoretical exploration of stationary and ultrafast spectroscopy of small clusters*, Int. J. Quantum Chem. **84** (2001) 714-739.
- [2] V. Bonačić-Koutecký, M. Hartmann, J. Pittner, *Ab initio study of ultrafast spectroscopy of small clusters*, Eur. Phys. J. D **16** (2001) 133-138.

6.4 Br 306/22

(1.6.1995 – 31.5.1997)

J. Brickmann

Inst. für Physikal. Chemie, Techn. Hochschule Darmstadt

Behandlung von intramolekularer Kerndynamik im Rahmen eines Formalismus mit gemischt klassisch-quantenmechanischen Freiheitsgraden

Methoden

Eine quantenmechanische Behandlung der Kerndynamik in Molekülen mit vielen Freiheitsgraden erfordert eine Anwendung geeigneter Näherungsverfahren. Der in unserem Projekt verwendete Näherungsansatz zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung war die TDSCF-(time-dependent self-consistent field)-Methode, die das N -Teilchenproblem in N Einteilchenprobleme überführt, und darüber hinaus den Grenzübergang zur klassischen Beschreibung ausgewählter Freiheitsgrade ermöglicht. Dies konnte durch Verallgemeinerung des gemischt klassisch-quantenmechanischen "Hamilton-Jacobi"-Formalismus auf eine klassische Liouville-Formulierung unter Einführung eines formalen Phasenraums erreicht werden. Die klassische Liouville-Formulierung der gemischt klassisch-quantenmechanischen Bewegungsgleichungen erlaubt die Beschreibung der Propagation in einem formalen Phasenraum mit Hilfe eines Zeitentwicklungsoperators, der durch Anwendung etablierter Faktorisierungstechniken für Funktionen von nichtkommutativen Operatoren vereinfacht werden konnte. Durch Trotter-Faktorisierung des Gesamtsystemspropagators in einen klassischen und einen quantenmechanischen Teil können hieraus Bewegungsgleichungen für einen numerisch effizienten, zeitreversiblen Propagationsalgorithmus mit unterschiedlichen Zeitschritten (reversible propagation scheme, RPS) für gemischt klassisch-quantenmechanische Molekulardynamik-Simulationen basierend auf der Q/C-TDSCF-Näherung hergeleitet werden.

Das RPS zeigt gegenüber einer nichtreversiblen Realisierung des Propagators eine deutlich erhöhte numerische Stabilität bei der Integration bei einem nur unwesentlich größeren numerischen Aufwand. Vor allem bei Systemen mit einer kleinen Zahl von Quantenfreiheitsgraden und einer großen Zahl von klassischen Moden zeigt sich eine deutliche Rechenzeiterparnis.

Auf Grund der Hamiltonschen Struktur der gemischt klassisch-quantenmechanischen Bewegungsgleichungen konnten symplektische Algorithmen zur numerischen Integration herangezogen werden. Diese erlauben eine flexible Anpassung der Integrationsordnung an erhöhte numerische Anforderungen, z.B. bei der Berücksichtigung explizit zeitabhängiger Hamilton-Operatoren bei Photoanregungsprozessen.

Modellsysteme

a) Der zeitreversible Propagationsalgorithmus (RPS) wurde an Hand eines mit einem klassischen Argonbad nichtlinear gekoppelten harmonischen Quantenoszillators auf seine numerische Stabilität und Effizienz hin untersucht (s.o.).

b) Zwei unterschiedliche Realisierungen des RPS für explizit zeitabhängige Probleme, die Magnus-Expansion und der Ansatz nach Portillo und Sanz-Serna (PS), wurden anhand des Photoanregungsprozesses von I_2 in einem zweiatomigen Argoncluster in kollinearere Anordnung numerisch verglichen. Es zeigte sich, dass der PS-Ansatz der Magnus-Expansion überlegen ist.

c) Die numerische Untersuchung zum rechenzeitsparenden Charakter des Propagationsalgorithmus mit unterschiedlichen Zeitschrittlängen wurde an einem bei tiefen Temperaturen in einer Argon-Matrix isolierten I_2 -Moleküls durchgeführt. Der numerische Aufwand war im Vergleich zu Verfahren mit nur einem einzigen, kleinen Zeitschritt um den Faktor 25 niedriger.

d) Mit Hilfe des RPS für explizit zeitabhängige Probleme wurde das stationäre Absorptions- und Emissionsspektrum von I_2 in einer Argon- bzw. Kryptonmatrix berechnet. Hierzu war es notwendig, im RPS den rein klassischen Charakter der Badmoden aufzugeben und die Dynamik der klassischen Freiheitsgrade durch semiklassische Gauß-Wellenpakete zu ersetzen. Die berechnete Struktur der Absorptionsbande zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den bekannten experimentellen Ergebnissen bzw. numerischen Simulationen. Es zeigte sich, dass der Verlust der Schwingungsstruktur des I_2 -Moleküls nicht nur durch elektronische Einflüsse, sondern auch durch die endliche Lebensdauer der Korrelationen innerhalb der Badschwingungsfreiheitsgrade erklärt werden kann.

e) Abschließend wurde die Simulation der durch einen Femtosekunden-Laserpuls initiierten Dynamik von I_2 in einer Argonmatrix für Badtemperaturen von 0 K und 40 K untersucht. Für eine Badtemperatur von 0 K ergab sich im Hinblick auf den zeitlichen Verlauf der Gesamtenergie innerhalb der I-I-Relativkoordinate eine gute Übereinstimmung zwischen der Q/C-TDSCF-Beschreibung und dem Martens-Ansatz. Für 40 K ergeben sich in Bezug auf das energetische Relaxationsverhalten aber deutliche Unterschiede. Der mean-field-Ansatz war nicht in der Lage, das Relaxationsverhalten über längere Zeiträume richtig wiederzugeben.

Die Gründe für die Unterschätzung des Energietransfers im Q/C-TDSCF-Ansatz konnten mit Hilfe der berechneten Husimi-Funktion aufgezeigt werden.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] U. Schmitt, J. Brickmann, *Discrete time-reversible propagation scheme for mixed quantum-classical dynamics*, Chem. Phys. **208** (1996) 45-56.
- [2] U. Schmitt, J. Brickmann, *The Photodissociation/Recombination Dynamics of I_2 in an Ar Matrix: Wave Packet Propagation in a Mixed Quantum-Classical Picture*, J. Mol. Model. **2** (1996) 300-303.

Dissertationen

- [1] U. Schmitt, *Gemischt klassisch-quantenmechanische Molekulardynamik im Liouville-Formalismus*, Dissertation, Darmstadt 1997.

6.5 Br 1611/1

(1.8.1995 – 31.7.1999)

H.-P. Breuer und F. Petruccione

Fakultät für Physik Universität Freiburg

Analyse und Simulation dissipativer Quantendynamik durch stochastische Prozesse im Hilbertraum

Methoden

Das Projekt war der Untersuchung von offenen Quantensystemen in starken, kontinuierlichen und gepulsten Strahlungsfeldern gewidmet. Methodisch stand dabei eine von den Antragstellern entwickelte Verallgemeinerung der stochastischen Wellenfunktionsmethode im Vordergrund, bei der auf der Grundlage der Floquet-Theorie die Wechselwirkung zwischen offenem System und Strahlungsfeld exakt behandelt wird. Dies eröffnet die Möglichkeit der Anwendung stochastischer Simulationsverfahren auf stark getriebene, dissipative Quantensysteme und damit die Untersuchung nicht-störungstheoretischer Effekte auf den Dissipationsmechanismus.

Auf der Grundlage der entwickelten Simulationsalgorithmen wurden numerische Programme implementiert, die die Parallelisierbarkeit der Monte-Carlo-Wellenfunktionsmethode und deren nahezu perfekte Skalierungseigenschaft ausnutzen. Eine einfach portierbare Parallelisierung wurde mit Hilfe des MPI-Message Passing Protokolls realisiert. Ein entscheidender Schritt zur numerischen Implementierung war die Entwicklung einer Methode, die auch die Dynamik nicht-periodischer, gepulster Felder ermöglicht [2].

Anhand des Beispiels des stark getriebenen, dissipativen Morse-Oszillators wurde eine systematische Vergleichsstudie durchgeführt, in der der numerische Aufwand für eine quantenstochastische Simulation mit dem Aufwand für die numerische Lösung der entsprechenden Dichtematrixgleichung verglichen wurde. Diese Studie zeigt, dass das stochastische Simulationsverfahren nicht nur erheblich weniger Speicherplatz erfordert, sondern auch die wesentlich effizientere Methode im Fall hochdimensionaler Problemen darstellt. Das Resultat der in Referenz [1] im Detail dargestellten Untersuchung lässt sich durch einfache Skalierungsgesetze formulieren, die den erforderlichen Rechenzeitbedarf, die effektive Hilbertraumdimension sowie die *Self-Averaging*-Eigenschaft der betrachteten Observablen verknüpfen. Aus den Skalierungsgesetzen ergibt sich, dass bei gegebenem statistischen Fehler mit zunehmender Systemgröße die stochastische Simulation immer schneller als die Dichtematrixintegration wird. Die Skalierungsgesetze können zur Projektierung von Simulationen herangezogen werden und sind damit von großer Bedeutung für die numerische Behandlung aufwendiger Probleme.

Phänomene

Die Formulierung der Dynamik stark getriebener, offener Systeme auf der Grundlage der Floquet-Theorie erlaubt die Untersuchung nicht-perturbativer Effekte. Von besonderer

Bedeutung sind insbesondere solche Phänomene, die auf die Modifikation des Dissipationsmechanismus durch den Einfluss des externen, zeitabhängigen Feldes zurückzuführen sind. Diese dynamisch induzierten Prozesse sind mittels der gewöhnlichen Dichtematrixgleichungen, wie sie sich z. B. im quantenoptischen Grenzfall ergeben, nicht erfassbar.

In der Tat konnte die Existenz solcher Phänomene anhand von Modelluntersuchungen nachgewiesen werden. Betrachtet wurde dazu ein stark periodisch getriebener, anharmonischer Oszillator, der in Wechselwirkung mit einem thermischen Reservoir steht. Für ein solches System stellt sich insbesondere die Frage, ob und in welchem Sinne sich ein stationärer Zustand fernab vom Gleichgewicht ausbildet. Analytische Überlegungen und umfangreiche numerische Simulationen zeigen [3], dass sich aufgrund des starken Antriebs tatsächlich ein quasi-stationärer Zustand einstellt, der eine charakteristische, erheblich von der Boltzmann-Verteilung abweichende Form mit zwei klar getrennten Bereichen aufweist. In einer semiklassischen Näherung kann die Entstehung dieser beiden Bereiche auf das Zusammenspiel der regulären und der chaotischen Dynamik im entsprechenden nichtlinearen klassischen System zurückgeführt werden. Im quantenmechanischen System impliziert die quasi-stationäre Verteilung eine Gleichverteilung über Floquet-Zustände, in denen viele höhere Harmonische angeregt sind, die zu einem charakteristischen Strahlungsspektrum führen.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] H. P. Breuer, W. Huber, F. Petruccione, *Stochastic Wave Function Method versus Density Matrix: A numerical Comparison*, Comp. Phys. Comm. **104** (1997) 46-58.
- [2] H. P. Breuer, W. Huber, F. Petruccione, *Quasistationary distributions of dissipative nonlinear quantum oscillators in strong periodic fields*, Phys. Rev. E **61** (2000) 4883-4889.

Dissertationen

- [1] Wolfgang Huber, *Dynamik stark getriebener offener Quantensysteme*, Dissertation, Universität Freiburg 1998.

6.6 De 293/6⁴**(1.6.1995 – 30.11.2001)****P. Deuffhard* and B. Schmidt†*****Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin****†Institut für Chemie, Freie Universität Berlin**⁵**Quantum dynamical study of photoinduced stabilization of collision pairs****Introduction**

Atomic collision pairs interacting through their (transition) dipole moment with the electric field of an ultrashort laser pulse are investigated. In particular, the focus of the work presented here is on the process of photoassociation, i. e., the formation of stable molecules. Quantum dynamical models of the light-induced collision process encompass both “numerically exact” wavepacket methods (for strong fields) and perturbation theoretical approaches. Depending on the treatment, initial states are either modeled as (localized) wavepackets or as (infinite) scattering wavefunctions, respectively. Rotational effects as well as electronic transitions are treated by solving coupled sets of Schrödinger equations. Averaging over all partial waves as well as over distributions of initial collision energies allow to simulate realistic scattering experiments. In the present work, we focus on the following classes of light-induced inelastic processes:

Electronic ground state

Stimulated emission of one (or more) photons can lead to (permanent) stabilization of the collision pair in the electronic ground state resulting in a newly formed molecule (photoassociation). Apart from optimizing the yield of the molecular product, the goal of the project has been to generate molecular products in a specific ro-vibrational state. In competition with this process, absorption of one (or more) photons can lead to accelerated repulsion of the collision pair in the electronic ground state (photoacceleration). For a one dimensional model of an $O(^3P)+H(^2S)$ atomic collision pair interacting with the electric field of an infrared sub-picosecond laser pulse careful optimization of the pulse parameters can achieve highly efficient ($> 80\%$) and extremely vibrationally state selective ($> 99.9\%$) photoassociation [1]. The high state selectivity is slightly reduced where one and more photon processes are competing with each other. Only in cases where the laser frequency is far off any of the above resonances, photoacceleration is found to be the dominant pathway [2].

We also investigated the role of rotations and, in particular, of shape resonances. It is shown that these quasibound states which are supported by the centrifugal barrier (for $J > 0$) can be used to enhance the effectivity of populating a selected bound state with specific vibrational and rotational quantum number (photoassociation), or a partial wave of a

⁴until 1999 granted as project Ma 515/14-2 to J. Manz and B. Schmidt, Institut für Chemie, Freie Universität Berlin

⁵jetzt: Institut für Mathematik II, Freie Universität Berlin

scattering state with defined energy and rotational quantum number (photoacceleration) [3].

Electronically excited state

If suitable bound, electronically excited states are present, the collision pair can be excited to form a stable molecule in that state (photoassociation). Simulations of the exciplex formation of mercury are performed and related to one of the first bimolecular pump–probe experiments carried out by U. Marvet and M. Dantus (Chem. Phys. Lett. 245, 393 (1995)). It is shown that in these experiments photoassociation is only due to bound \leftarrow free transitions and does not proceed via bound \leftarrow bound transitions from a van-der-Waals precursor [4]. The calculated time–dependent spectra show both vibrational and rotational coherence structure which can be interpreted in terms of quantum beats between different rovibrational states populated during the photoassociation process [5].

The efficiency of the photoassociation process shows strong dependence on the pulse length used. Ultrashort laser pulses effectively overlap the entire range of free-to-bound transition, therefore achieving a maximum probability. Short pulses show a maximum in the photoassociation yield when their carrier frequency overlaps a particular free-to-bound spectroscopic resonance [6].

Coupled electronic state

The competition of photoassociation events in different electronic states is investigated for the example of $O(^3P)+H(^2S)$ where the branching between the ground state ($X\ ^2\Pi$) and a low lying excited state ($A\ ^2\Sigma^+$) can be controlled by picosecond laser pulses. It is shown that by optimal choice of the laser pulse parameters the ground state process can be achieved with high efficiency ($> 80\%$) and a vibrational state selectivity very close to 100 %. For the excited state, similar results can be obtained by a two-pulse “dump-pump” strategy. The electronic branching ratio can be controlled by the frequency and the polarization of the laser pulses or the scattering energy of the collision pair [7].

Even in cases where a direct photoassociation is dipole forbidden, association may also be rendered possible through spin–orbit coupling. Such a process can be considered as the time–reversal of vibrational pre–dissociation. For the example of a $Br^+(^3P) + H(^2S)$ collision pair it is shown that permanent, vibrationally state-selective association can be achieved through a combination of a Feshbach resonance between collision and vibronic energies and optimal timing between spin-orbit induced and laser pulse assisted transitions [8].

Scientific software

All the simulations listed above were carried out using the WavePacket software which has been developed in the group of Prof. Manz at the chemistry department of the Free University under the guidance of B. Schmidt. WavePacket is a general–purpose

package of Fortran programs for fully quantum–mechanical and hybrid quantum–classical propagation and time–dependent spectroscopy (available through <http://www.math.fu-berlin.de/WavePacket>).

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. V. Korolkov, J. Manz, G. K. Paramonov, and B. Schmidt. *Vibrationally state selective photoassociation by infrared picosecond laser pulses: Model simulations for $O + H \rightarrow OH(v)$* , Chem. Phys. Lett. **260** (1996) 604–610.
- [2] M. V. Korolkov and B. Schmidt. *Infrared picosecond laser control of acceleration of neutral atoms: Model simulations for the collision pair $O + H$* , Chem. Phys. Lett. **272** (1997) 96–102.
- [3] P. Backhaus, J. Manz, and B. Schmidt. *Effect of rotations and shape resonances on photoassociation and photoacceleration by short infrared laser pulses*, J. Phys. Chem. A **102** (1998) 4118–4128.
- [4] P. Backhaus, J. Manz, and B. Schmidt. *Comment on femtochemistry of bimolecular reactions from van der Waals precursors versus collision pairs*, Adv. Chem. Phys. **101** (1997) 86–89.
- [5] P. Backhaus and B. Schmidt. *Femtosecond quantum dynamics of photoassociation reactions: The exciplex formation of mercury*, Chem. Phys. **217** (1997) 131–143.
- [6] P. Backhaus, B. Schmidt, and M. Dantus. *Control of photoassociation yield: a quantum-dynamical study of the mercury system to explore the role of pulse duration from nanoseconds to femtoseconds*, Chem. Phys. Lett. **306** (1999) 18–24.
- [7] M. V. Korolkov and B. Schmidt. *Vibrationally state–selective laser pulse control of electronic branching in oh ($X^2\Pi/A^2\Sigma^+$) photoassociation*, Chem. Phys. **237** (1998) 123–138.
- [8] M. V. Korolkov and B. Schmidt. *Spin-orbit induced association under ultrafast laser pulse control*, Chem. Phys. Lett. **361** (2002) 432–438.

Habilitationen

- [1] B. Schmidt, *Making and breaking of chemical bonds: Dynamics of elementary reactions from gas phase to condensed phase*, Habilitationsschrift, Freie Universität Berlin 1998.

Dissertationen

- [1] Peter Backhaus, *Theoretische Untersuchung zur Laserpuls-induzierten Stabilisierung von Stosskomplexen*, Dissertation, Freie Universität Berlin 1998.

6.7 Di 511/2**(1.6.1995 – 30.11.1998)****T. Dittrich⁶ (bis 30.6.1998), P.Hänggi (ab 1.7.1998)****Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg****Behandlung dissipativer Quantendynamiken mit periodischem Antrieb im Rahmen des Floquetformalismus⁷**

Das Projekt diente der Erprobung und Anwendung neuer approximativer Techniken zur Behandlung dissipativer Quantensysteme mit periodischem Antrieb, bei denen störungstheoretische und semiklassische Näherungen inadäquat sind. Insbesondere ging es um Methoden, die auf dem Floquettheorem beruhen und die Beschreibung der dissipativen Dynamik durch eine Mastergleichung für die Dichtematrix voraussetzen. Es sind zwei mögliche Wege zu unterscheiden, das Floquettheorem bei der Formulierung einer Mastergleichung einzubringen:

- (i) Anwendung des Floquettheorems auf die Mastergleichung mit nachträglich hinzugefügtem Antriebsterm, nach Ankopplung an ein Wärmebad, und
- (ii) Ankopplung des bereits im Floquetformalismus behandelten, getriebenen Systems an ein Wärmebad und Ableitung der Mastergleichung mit den üblichen Näherungen, bezogen auf das getriebene System und sein Quasienergiespektrum.

Ziel der ersten Projektphase war es, die unter (i) und (ii) angedeuteten Verbindungen der Floquettheorie mit einem Markovschen Zugang zur dissipativen Quantendynamik auf einen gleichzeitig parametrisch und linear getriebenen harmonischen Oszillator anzuwenden. Dieses Modell lässt einen Vergleich der beiden Verfahren anhand einer exakten Pfadintegrallösung der dissipativen Quantendynamik mit Antrieb zu, so dass die Abstufung der Näherungen in ihrer Genauigkeit quantitativ sichtbar wurde. Auch in Parameterbereichen, in denen die Bewegungsgleichung für die Wignerfunktion schon deutlich von derjenigen für die klassische Brownsche Bewegung abweicht, ergab sich noch eine zufriedenstellende Übereinstimmung beider Markovscher Zugänge mit der exakten Lösung, aber zugleich eine klare Überlegenheit des Zugangs (ii) über den Zugang (i): Als wesentlicher Unterschied zeigte sich, dass in (ii), verglichen mit (i), der lineare Antrieb durch die Kopplung an das Bad renormiert wird, sowie, im Fall eines harmonischen parametrischen Antriebs, die Diffusionskonstanten mit zunehmender Amplitude des Antriebs reduziert.

Gegenstand des zweiten Teilprojekts war die Untersuchung eines Quantensystems unter dem wechselseitigen Einfluss von klassischem Chaos und, durch die Ankopplung an ein Wärmebad gestörter, quantenmechanischer Kohärenz. Als Modellsystem wurde das in der Arbeitsgruppe bereits etablierte *linear getriebene, quartische Doppelmuldenpotential* verwendet. Ein monochromatisches Treiben nahe Resonanz mit der ungestörten Oszillation an den Potentialminima bewirkt, dass bereits für kleine Antriebsamplituden die

⁶jetzt: Department of Physics, National University Bogotá, Kolumbien

klassische Dynamik in weiten Teilen des Phasenraums chaotisch wird. In einem Parameterbereich, in dem die klassische Dynamik im Bereich der Minima noch regulär, die Separatrix aber bereits in einer chaotischen Schicht aufgelöst ist, lassen sich die Floquetzustände entsprechend der Lage ihrer Husimifunktion im Phasenraum als chaotisch oder regulär klassifizieren.

Ein charakteristisches Phänomen in der Quantendynamik solcher *gemischt regulär-chaotischer* Systeme ist *dynamisches Tunneln* — kohärenter Transport zwischen regulären Bereichen des Phasenraums, die durch eine chaotische Schicht statt einer Potentialbarriere getrennt sind. Es ist mit Kreuzungen chaotischer Quasienergie-Singulettts mit solchen regulärer Tunneldubletts verknüpft. In der Mitte einer solchen Singulett-Dublett-Kreuzung kommt es zu einer kohärenten Überlagerung regulärer und chaotischer Floquetzustände, so dass im Unterschied zu regulärem Tunneln auch chaotische Phasenraumbereiche zeitweilig besetzt sind. Wir untersuchten den Einfluss von Dissipation auf dynamisches Tunneln, im Vergleich zu einem Dreiniveausystem, das ohne Dissipation im wesentlichen dieselbe Dynamik wie das volle System zeigt.

Die Dissipation bringt mit dem Abklingen der Kohärenz und dem Einschwingen in einen asymptotischen Zustand zwei zusätzliche Zeitskalen ins Spiel. Weit außerhalb der Kreuzung sind beide Zeitskalen von derselben Größenordnung, wie bei einem Zweiniveausystem. Dies ändert sich in der Nähe der Kreuzung, da die drei Zustände der Kreuzung über das Bad indirekt mit anderen, “externen” Zuständen gekoppelt sind. Die zeitweilige Besetzung des chaotischen Zustands mit seiner hohen mittleren Energie eröffnet zusätzliche Zerfallskanäle. Der Tunneleffekt klingt entsprechend rascher ab. Die Beschreibung als Dreiniveausystem erweist sich hier als inadäquat. Infolge der indirekten Kopplung an externe Zustände außerhalb der Kreuzung über das Bad stellt sich mit Antriebs asymptotisch ein *Fließgleichgewicht* ein, an dem das Singulett, das Dublett sowie alle energetisch dazwischenliegenden Zustände beteiligt sind. Als Resultat besitzt der asymptotische Zustand in der Mitte der Kreuzung eine wesentlich höhere Entropie als außerhalb der Kreuzung, obwohl dies im zugehörigen klassischen Phasenraum im wesentlichen unsichtbar bleibt.

Mit wachsender Antriebsamplitude wird die klassische Dynamik am Potentialminimum ohne Dissipation voll chaotisch. Die dissipative Dynamik zeigt bei schwacher Dissipation *seltsame Attraktoren*, wird für starke Dämpfung aber regulär. Dieser Übergang ist an der Husimifunktion des quantenmechanischen asymptotischen Zustands abzulesen. Im Gegensatz zum klassischen Fall ist der quantenmechanische Übergang jedoch weniger abrupt: Der asymptotische Zustand zeigt hier im Übergangsbereich die charakteristischen Strukturen sowohl des seltsamen Attraktors als auch der regulären isolierten Fixpunkte.

Das Projekt hat somit den klaren Nachweis erbracht, dass das oben unter (ii) skizzierte Verfahren — Konstruktion einer Mastergleichung *nach* Behandlung des getriebenen Systems im Floquetformalismus — einen befriedigenden Kompromiss darstellt, und zwar sowohl was die Qualität der Näherung (Projektphase 1), als auch was die praktische Anwendbarkeit auf Quantensysteme mit einer sehr komplexen Dynamik (Projektphase 2) angeht.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] S. Kohler, T. Dittrich, and P. Hänggi, *Floquet-Markovian description of the parametrically driven, dissipative harmonic quantum oscillator*, Phys. Rev. E **55** (1997) 300–313.
- [2] S. Kohler, R. Utermann, P. Hänggi, and T. Dittrich, *Coherent and incoherent chaotic tunneling near singlet-doublet crossings*, Phys. Rev. E **58** (1998) 7219–7230.
- [3] P. Hänggi, S. Kohler, and T. Dittrich, *Driven Tunneling: Chaos and Decoherence*, in *Statistical and Dynamical Aspects of Mesoscopic Systems*, D. Reguera, G. Platero, L. L. Bonilla, J. M. Rubí (Hrsg.), Lecture Notes in Physics, Vol. **547**, Springer (Berlin, 2000), pages 125–157.

6.8 Eg 96/3

(1.5.1997 – 31.3.2001)

R. Egger⁷, J. Ankerhold (ab 1.5.1999)

Fakultät für Physik, Universität Freiburg

Dissipative Quantendynamik von Wellenpaketen

Zeitabhängige Wellenpaket-Methoden werden mit Erfolg zur Beschreibung reaktiver Prozesse ohne bzw. mit schwacher Dissipation eingesetzt. Dieses Projekt untersuchte, ob und ggf. unter welchen Umständen Wellenpaket-Beschreibungen auch bei starker Dämpfung nützlich sind. Von besonderem Interesse sind dabei Reaktionen in der kondensierten Phase, wie etwa beim Elektronentransfer. Mit Hilfe von Pfadintegraltechniken wurde analytisch und numerisch die dissipative Zeitentwicklung von Wellenpaketen zunächst in einfachen Modellpotentialen studiert. Dämpfung kann in allgemeiner Weise durch Kopplung an ein Reservoir von harmonischen Oszillatoren modelliert werden. Die so gewonnenen Erkenntnisse wurden herangezogen, um neuere Experimente an Elektronentransfer-Systemen zu beschreiben bzw. zu interpretieren. Insbesondere galt es, den Zusammenhang von kohärenter vibronischer Dynamik und Elektronentransfer auch im Bereich starker Dissipation und tiefer Temperaturen aufzuklären.

Phänomene

Untersucht wurde die Zeitentwicklung eines durch Laserpulsanregung präparierten vibronischen Wellenpakets in kondensierter Phase und im adiabatischen als auch nicht-adiabatischen Regime. Insbesondere interessierte das Wechselspiel von kohärenter und inkohärenter Wellenpaketdynamik auf gekoppelten Born-Oppenheimer-Potentialflächen. Es wurde zunächst ein Formalismus entwickelt, der eine detaillierte Beschreibung der vibronischen Wellenpaketdynamik auch unter Einschluss des Elektronentransfers erlaubt. Der neue Formalismus vermeidet die übliche Markov-Born Näherung, wodurch insbesondere die Modellierung des Bades durch beliebige spektrale Dichten möglich wird. Weiterhin gestattet der Zugang die Präparation ganz unterschiedlicher Anfangszustände, was im Hinblick auf eine realistischere Beschreibung der Wellenpaketpräparation durch Laserpulsanregung (Pump-Puls) von Bedeutung ist.

Im Rahmen einer einfachen Beschreibung eines Pump-Probe Experiments an zwei elektronischen Niveaus mit harmonischen diabatischen Potentialflächen gelang es, den Zeitverlauf von Emissionssignalen und daraus das Emissionsspektrum zu bestimmen. Dabei ergab sich im Bereich höherer Temperaturen eine starke Abhängigkeit von anfänglichen System-Bad Korrelationen. Gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen am sog. P-Band des Reaktionszentrums von Purpurbakterien konnte nur durch Berücksichtigung solcher Korrelationen im vibronischen Wellenpaket gewonnen werden.

Durch Beschreibung vibronischer Wellenpaketdynamik unter Einschluss des Elektronentransfers (auf der Grundlage des oben erwähnten neuen Formalismus) im Fall stärkerer Dissipation und tiefer Temperaturen gelang zum ersten Mal eine detaillierte Untersuchung

⁷jetzt: Institut für Theoretische Physik IV, Universität Düsseldorf

der komplexen Dynamik auf der Akzeptor-Potentialfläche. Es stellte sich ein stufenweiser elektronischer Zerfall des Donorzustandes besonders im Bereich tieferer Temperaturen heraus. Donor- und Akzeptordynamik hängen sehr sensitiv von der Temperatur, der Höhe der Aktivierungsbarriere, der Anfangspräparation (Reaktionskoordinate anfänglich korreliert oder unkorreliert) und spektralen Dichte der Solventfreiheitsgrade ab. Gleiches gilt für Observablen, so dass die Hoffnung besteht, mit den neuen theoretischen Erkenntnissen vorhandene experimentelle Daten spezifischer analysieren zu können.

Methoden

Methodisch wurde die Realzeitdynamik des dissipativen Systems durch Pfadintegrale beschrieben, was im Rahmen Gauß'scher Statistik eine exakte Behandlung der Wechselwirkung mit den Solventfreiheitsgraden erlaubt. Die Zeitentwicklung des durch Laserpulsanregung präparierten Nichtgleichgewichtsanzustandes konnte für beliebige Dämpfung, Temperaturen und spektrale Dichten untersucht werden. Neben analytischen Verfahren, wie z.B. Störungstheorie (golden rule), standen dabei insbesondere sehr leistungsfähige Realzeit-Monte-Carlo Simulationen im Vordergrund.

Kooperationen im Schwerpunkt

Das Projekt stand in engem thematischen und methodischem Bezug zu einer Reihe weiterer Schwerpunktprojekte. Im Rahmen der Wellenpaketdynamik seien hier insbesondere intensive Diskussionen mit den Gruppen um Prof. Dr. Alber, Prof. Dr. Engel, Prof. Dr. Stock und PD Dr. Manthe genannt. Auf methodischer Seite bei der Beschreibung der Dissipation waren der Austausch mit der Gruppe um Prof. Dr. Hänggi sehr fruchtbar. In experimenteller Hinsicht fanden Bezüge zum Projekt von Prof. Dr. Materny Eingang in unser Projekt.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] A. Lucke, C.H. Mak, R. Egger, J. Ankerhold, J. Stockburger, and H. Grabert *Is the direct observation of electronic coherence in electron transfer reactions possible ?*, J. Chem. Phys. **107** (1997) 8397.
- [2] L. Mühlbacher, A. Lucke, R. Egger, *Coherent nuclear motion in a condensed phase environment: Wave-packet approach and pump-probe spectroscopy*, J. Chem. Phys. **110**, (1999) 5851.
- [3] A. Lucke, C.H. Mak, and J. Stockburger, *Semiclassical dynamics of non-adiabatic transitions in discrete-state systems using spin coherent-state path integrals*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 10843.
- [4] J. Stockburger and H. Grabert, *Non-Markovian quantum state diffusion*, Chem. Phys. **268** (2001) 249.

- [5] A. Lucke and J. Ankerhold, *Dissipative wave-packet dynamics and electron transfer*, J. Chem. Phys. **115** (2001) 4696.

Dissertationen

- [1] Andreas Lucke, *Coherence in Electron Transfer Reactions: A Path Integral and Quantum Monte Carlo Study*, Dissertation, Freiburg 2000.

6.9 En 241/4

(1.6.1995 – 31.5.2001)

V. Engel

Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg

Kurzzeitspektroskopie an kleinen Molekülen

Unsere Arbeiten befassten sich mit der numerischen Simulation der Femtosekundenanregung kleiner Moleküle sowie der Pump–Probe Spektroskopie von Stoßkomplexen.

Methoden

Quantenmechanische Methoden

Es wurde ein effizientes Verfahren zur Berechnung zeitaufgelöster Photoelektronenspektren implementiert und auf das Na₂-System angewandt. Weiterhin wurde die Karhunen–Loève-Zerlegung quantenmechanischer Wellenpakete benutzt, um Langzeit-Pump–Probe Spektren berechnen zu können.

Quantenmechanisch–klassische Methoden

Ein symplektisches Integrationsverfahren welches die Vibrationsbewegung eines kohärent angeregten Moleküls quantenmechanisch und die Rotation sowie die Bewegung von Umgebungsatomen klassisch behandelt wurde aufgestellt und zur Interpretation der transienten Spektroskopie von I₂ in Argon benutzt.

Klassische Methoden

Durch Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen wurde die klassische Beschreibung transienter Spektroskopie isolierter Systeme getestet. Hierbei ist das Sampling der Trajektorien von großer Bedeutung. Die gewonnenen Erfahrungen konnten zur Simulation von Streuprozessen kohärent angeregter Moleküle in Gas- und Festkörperumgebungen benutzt werden.

Stochastische Methoden

Es wurde ein *random perturber* Modell entwickelt, welches in der Lage ist, die Ergebnisse mehrere Experimente (I₂ und NaI in Edelgasumgebungen) zu reproduzieren und zu interpretieren. Weiterhin wurde die stochastische Langevin Gleichung benutzt, um transiente Signale zu berechnen. Ein Vergleich mit der vollen klassischen Rechnung erweist diese schnelle Methode als erfolgreich, um erste Schlüsse über die Dynamik von Molekülen in Käfigumgebungen zu ziehen.

Phänomene

Es wurden mehrere Quantenphänomene untersucht:

- Durch selektive Anregung eines prädissoziierenden Moleküls ist es möglich, den Zerfallskanal zu schließen und somit das Molekül zu stabilisieren. Weiterhin wird ein Prädissoziationsprozess im NaI-Molekül durch Kollisionen mit Atomen unterbunden, da aufgrund des Energieverlustes die Landau-Zener Übergangswahrscheinlichkeit gegen Null konvergiert.
- Die transiente Spektroskopie von stoßinduzierten Rekombinationsprozessen ergibt Signale, welche periodische Oszillationen aufweisen. Wir konnten zeigen, dass dies auf Kaustiken, welche in dem Ensemble klassischer Bahnen auftreten, zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang ergab sich ebenfalls, dass die Präparation eines lokalisierten Wellenpaketes nahe der Dissoziationsgrenze eines gebunden Zustandes zur Ausbildung von Strukturen in der zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsdichte führt. Diese können ebenfalls klassisch erklärt werden.
- Pump-Probe Signale zeigen den kombinierten Einfluss von Relaxation- und Dephasierung. Unsere Untersuchungen dokumentieren, dass es möglich ist, die Einzelprozesse zu trennen. Dies geschieht durch die Analyse von Phasenraumverteilungen in Winkel-Wirkungskoordinaten.
- Die Phänomene der Prädissoziation und Rekombination von Femtosekunden-angeregten Molekülen in Zeolithstrukturen führen zu komplexen transienten Signalen. Diese können durch klassische Rechnungen in Einzelbeiträge zerlegt werden und somit ist es möglich, die Effizienz der verschiedenen Mechanismen zu beurteilen.

Kooperationen im SPP

Priv. Doz. Dr. U. Manthe, Projekt: Zeitabhängige Beschreibung von chemischen Reaktionen mittels der Multikonfigurations-Hartree-Methode

Prof. Dr. A. Materny, Projekt: Femto-/Pikosekunden-Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen

Publikationen aus dem Projekt

– in wissenschaftlichen Zeitschriften

- [1] H. Dietz, M. Braun, C. Meier, and V. Engel, *Addendum to: Nanosecond Wave-Packet Propagation with the Split-Operator-Technique*, *Comput. Phys. Commun.* **98** (1996) 265–265.
- [2] H. Dietz and V. Engel, *Wave-Packet Interference and Stabilization of a Predissociating Molecule*, *Chem. Phys. Lett.* **255** (1996) 258–262.
- [3] H. Dietz, A. Materny, and V. Engel, *Stimulated Emission Processes and Strong Field Effects in Ultrashort Pulse Excitation of a Predissociative Molecule*, *Chem. Phys.* **217** (1997) 249–257.

- [4] H. Dietz, G. Knopp, A. Materny, and V. Engel, *The Perturbation of Coherent Wave-Packet Dynamics by Atom/Molecule Collisions: The NaI + Ar System*, Chem. Phys. Lett. **275** (1997) 519–526.
- [5] H. Dietz and V. Engel, *Pump/Probe Spectroscopy of NaI in Rare Gas Environments: a Statistical Description*, J. Phys. Chem. A **102** (1998) 7406–7413.
- [6] H. Dietz and V. Engel, *Geminate Recombination Processes Induced by Rare Gas Collisions with Predissociating NaI Molecules Prepared by Femtosecond Excitation*, Theor. Chem. Acc. **100** (1998) 199–203.
- [7] C. Meier, V. Engel, and U. Manthe, *An Effective Method for the Quantum Mechanical Description of Photoionization with Ultrashort Intense Laser Pulses*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 36–41.
- [8] H. Dietz and V. Engel, *Single and Multiple Collision Effects Observed in the Femtosecond Spectroscopy of I₂-Rare Gas Collision Complexes: a Statistical Description*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 3335–3340.
- [9] V. A. Ermoshin, A. K. Kazansky, and V. Engel, *A Novel Mixed Quantum/Classical Method for the Dynamics of Molecules in a Gas Environment with an Application to Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **302** (1999) 20–26.
- [10] V. A. Ermoshin and V. Engel, *Construction of a New Potential Energy Surface for the Diffusion of Methane in Zeolites*, J. Phys. Chem. A **103** (1999) 5116–5122.
- [11] V. A. Ermoshin, G. Flachenecker, A. Materny, and V. Engel, *Classical Simulations on the Pump-Probe Spectroscopy of I₂ Encapsulated in DDR Porosil*, Chem. Phys. Lett. **311** (1999) 146.
- [12] V. A. Ermoshin, A. K. Kazansky, and V. Engel, *Quantum-Classical Molecular Dynamics Simulation of Femtosecond Spectroscopy on I₂ in Inert Gases: Mechanisms for the Decay of Pump-Probe Signals*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 7807–7817.
- [13] V. A. Ermoshin and V. Engel, *Molecular Dynamics Simulation of Femtosecond Pump-Probe Experiments on I₂ in Ar environments*, Z. Phys. Chemie **214** (2000) 1265–1277.
- [14] V. A. Ermoshin, C. Meier, and V. Engel, *Collision-induced Bound State Motion in I₂: a Classical Molecular Dynamics Study*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 6585–6591.
- [15] V. A. Ermoshin, C. Meier, and V. Engel, *Oscillatory Pump-Probe Signals from Delocalized Wave Packets*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 5770–5775.
- [16] A. K. Kazansky, V. A. Ermoshin, and V. Engel, *Phase-energy Approach to Collision-induced Vibrational Relaxation*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 8865–8868.
- [17] V. A. Ermoshin and V. Engel, *Stochastic Trajectory Simulation of Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **332** (2000) 110–116.

- [18] V. A. Ermoshin and V. Engel, *Manifestation of Predissociation and Vibrational Relaxation in Femtosecond Pump–Probe Signals: a Theoretical Analysis*, Chem. Phys. Lett. **336** (2001) 262–267.
- [19] V. A. Ermoshin, G. Flachenecker, A. Materny, and V. Engel, *Caging of I_2 in decadodecasil 3R: pump–probe experiments and molecular dynamics modeling*, J. Chem. Phys. **114** (2001) 8132–8138.
- [20] V. A. Ermoshin and V. Engel, *Femtosecond Pump–Probe Fluorescence Signals from Classical Trajectories: Comparison with Wave–packet Calculations*, Euro. Phys. J. D **15** (2001) 413–422.
- [21] V. A. Ermoshin, V. Engel, and A. K. Kazansky, *Phase– and Energy Relaxation of Vibrational Motion and its Manifestation in Femtosecond Pump–Probe Experiments on I_2 in Rare Gas Environments*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 7501–7507.
- [22] H. Dietz, M. Marek, A. Münster, and V. Engel, *Application of the Karhunen–Loève decomposition to quantum dynamical problems*, Z. Phys. Chem. **216** (2001) 291–303.
- [23] G. Flachenecker, V. A. Ermoshin, V. Engel, R. Nederm G. Wirnsberger, A. Materny, *Photodissociation and recombination dynamics of I_2 in DDR: Dependence on the geometry of the host matrices monitored by polarization sensitive pump–probe experiments*, J. Chem. Phys., in preparation.
- [24] V. A. Ermoshin, V. Engel, *Dynamics of coherently excited molecules in gas environments and solid cages*, Physics Reports, in preparation.

– in Büchern

- [1] M. Braun, H. Dietz, S. Meyer, O. Rubner, and V. Engel, *Wave-Packet Dynamics in Small Molecules*, in *The Physics and Chemistry of Wave Packets*, ed. by J. Yeazell and A. T. Uzer (Wiley, New York, 2000).
- [2] V. Engel, *Femtosecond Spectroscopy of Collisional Induced Recombination: A Simple Theoretical Approach*, in *Advances in Molecular Beam Research and Applications*, ed. by R. Campargue, p. 477 (Springer, Heidelberg, 2000).
- [3] V. A. Ermoshin, C. Meier, and V. Engel, *Femtosecond spectroscopy of molecular caging: quantum and classical approaches*, in *Femtochemistry*, ed. by F.C. De Schryver, S. DeFeyter, G. Schweitzer, Chapter 6 (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).

Dissertationen

- [1] Holger Dietz, *Dynamics of Small Molecules in Various Environments: Quantum and Classical Wave Packet Studies*, Dissertation, Universität Würzburg 1999.

6.10 En 241/6**(1.6.1998 – 31.5.2001)****V. Engel****Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg****E. K. U. Groß⁸****Institut für Theoretische Physik, Universität Würzburg****Theoretische Beschreibung gekoppelter Kern- und Elektronendynamik jenseits adiabatischer Näherungen**

Die durchgeführten Untersuchungen befassten sich mit der Dynamik von Elektronen und Kernen in ultrakurzen Laserpulsen.

Methoden*Quantenmechanische Methoden*

Es wurde atomare und molekulare Systeme in einem Modell reduzierter Dimensionalität behandelt. Hierbei beschränkt sich die Teilchenbewegung auf eine Raumdimension. Diese vereinfachte (und somit numerisch effiziente) Behandlung erlaubt die numerisch exakte Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung und somit die Beschreibung von Ionisations- und Fragmentationsprozessen in *hochintensiven Laserfeldern*.

Wignerfunktionen

Zur Analyse von Doppelionisationsprozessen wurde die quantenmechanische Phasenraumdichte in Massenzentrums- und Relativkoordinaten benutzt. Diese Methodik erlaubte die Identifizierung der grundlegenden Dynamik der Doppelionisation im Helium.

Konstruktion von Photoelektronenspektren

Rechnungen ergaben, dass Photoelektronenspektren die aus der Doppelionisation entstehen, Strukturen von *above-threshold-Doppelionisation* zeigen. Es wurde ein Konstruktionsverfahren entwickelt, welches es erlaubt, die Peaks aus Spektren von Ionen-Rückstoßimpulsen zu konstruieren.

Konstruktion von Wellenfunktionen

Es wurde ein Algorithmus zur vollständigen Konstruktion quantenmechanischer Wellenfunktionen untersucht. Hier ergab sich, dass diese Konstruktion möglich ist falls man sich ergänzende Messdaten zur Verfügung hat.

Phänomene

Es wurden mehrere interessante Phänomene untersucht:

⁸jetzt: Theoretische Physik, Freie Universität Berlin

- Der Mechanismus der Doppelionisation im Helium (bei Laserfeldstärken im Bereich 10^{15}W/cm^2 und einer Wellenlänge von 780 nm) wurde als ein Rückstoßprozess identifiziert.
- Wir konnten erstmals zeigen, dass das bekannte Phänomen der *above-threshold*-Ionisation ebenfalls bei der Doppelionisation auftritt (*above-threshold double ionization, ATDI*).
- Die Impulsverteilungen von H^+/D^+ Kernen, welche aus der Dissoziation von H_2^- und D_2^- -Molekülen in starken Laserfeldern entstehen zeigen Isotopen- und Pulslängeneffekte. Diese resultieren aus dem Wechselspiel der massenabhängigen Geschwindigkeit der Dissoziation und der durch das Feld modifizierten zeitabhängigen Potentialkurvenverzerrung.
- Die gekoppelte Elektronen- und Kernbewegung des H_2 Moleküls in starken Feldern führt zur Einfach- und Doppelionisation bei kurzen Bindungslängen. Rechnungen zeigten somit, dass das Phänomen der *charge resonance enhanced ionization, CREI* (Verstärkung der Ionisation bei Ausdehnung des Moleküls) bei H_2 keine Rolle spielt.
- Wir konnten zeigen, dass nicht-adiabatische Kopplungen zur Erzeugung von *geraden Harmonischen* in orientierten HD-Molekülen führen. Innerhalb der Born-Oppenheimer Näherung verschwindet dieser Effekt.

Kooperationen im SPP

Prof. E. K. U. Groß, Projekt: Behandlung zeitabhängiger Phänomene in Quantensystemen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

Publikationen aus dem Projekt

– in wissenschaftlichen Zeitschriften

- [1] M. Lein, E. K. U. Gross, and V. Engel, *On the mechanism of strong field double photoionization in the helium atom*, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **33** (2000) 433–442.
- [2] M. Lein, M. Erdmann, and V. Engel, *Characterization of nuclear wave packets describing molecular photodissociation*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 3609–3614.
- [3] M. Lein, E. K. U. Gross, and V. Engel, *Intense-field double ionization of helium: identifying the mechanism*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4707–4710.
- [4] C. Trump, H. Rottke, M. Wittmann, G. Korn, W. Sandner, M. Lein, and V. Engel, *Pulse-width and isotope effects in femtosecond-strong-field dissociation of H_2^+ and D_2^+* , Phys. Rev. A **62** (2000) 063402 (9 pages).

- [5] M. Lein, E. K. U. Gross, and J.P. Perdew, *Electron correlation energies from scaled exchange-correlation kernels: Importance of spatial versus temporal nonlocality*, Phys. Rev. B **61** (2000) 13431–13437.
- [6] M. Lein, V. Engel, and E. K. U. Gross, *Phase-space analysis of double ionization*, Opt. Express **8** (2001) 411–416.
- [7] M. Lein, V. Engel, and E.K.U Gross, *Discrete peaks in above-threshold-double-ionization spectra*, Phys. Rev. A **64** (2001) 023406 (4 pages).
- [8] T. Kreibich, M. Lein, V. Engel, and E. K. U. Gross, *Even-harmonic generation due to beyond-Born-Oppenheimer dynamics*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 103901 (4 pages).
- [9] M. Lein, T. Kreibich, E. K. U. Gross, and V. Engel, *Strong-field dynamics of a model H_2 molecule*, Phys. Rev. A **65** (2002) 033403 (8 pages).
- [10] M. Lein, E. K. U. Gross, and V. Engel, *The effect of the electron-electron interaction in above-threshold double ionization*, Laser Physics **12** (2002) 487–490.

Dissertationen

- [1] Manfred Lein, *Atoms and Molecules in Strong Laser Fields: Double Ionization, Dissociative Ionization, and Harmonic Generation*, Dissertation, Universität Würzburg 2001.

6.11 Fa 160/12**(1.12.1995-30.11.1997)****F. H. M. Faisal****Fakultät für Physik, Universität Bielefeld****Phasengesteuerte ATI**

In diesem Projekt wurde eine nicht-störungstheoretische zeitabhängige Methode zur Simulation und quantitativen Analyse der Zweifarben-ATI Experimente mit Femtosekunden-Laserpulsen entwickelt. Dabei wurde die Möglichkeit der Steuerung der Energieverteilung der ATI-Elektronen (Strukturbildung des elektronischen Kontinuums) durch Änderung der relativen Phasen von zwei simultan eingestrahnten Kurzzeit-Laserpulsen (fundamentale Frequenz und 2. Harmonische) untersucht. Zur Behandlung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für Mehrelektronenatome in Laserfeldern wird ein Single-Active-Electron-Modell verwendet. Für die Lösung der zeitabhängigen (3+1)-dim. Schrödingergleichung haben wir zusätzlich zur Benutzung der Split-Operatormethode auch eine effiziente Matrix-Iterationsmethode implementiert.

Die Matrix-Iterationsmethode basiert auf einem impliziten Differenzenschema, bei dem der Zeitentwicklungsoperator als Ganzes iteriert wird. Die Zeitentwicklung des Radialanteils der Wellenfunktion wird demnach bestimmt durch

$$\sum_{lm} \left(1 + \frac{i}{2} H_{lm,l'm'} \Delta t\right) R_{lm}(r, t + \Delta t) = \sum_{lm} \left(1 - \frac{i}{2} H_{lm,l'm'} \Delta t\right) R_{lm}(r, t)$$

$$(O_D + O_{ND}) R_{lm}(r, t + \Delta t) = f_{lm}(r, t),$$

wobei für die diagonalen O_D und nichtdiagonalen O_{ND}

$$O_D = \left(1 + \frac{i}{2} H_{lm,lm} \Delta t\right)$$

$$O_{ND} = \frac{i}{2} H_{lm'l'm'}^{int} \Delta t$$

gilt. Der Radialanteil der zeitabhängigen Wellenfunktion ergibt sich aus der sukzessiven Iteration gemäß

$$R_{lm}^0(r, t + \Delta t) = \frac{f_{lm}(r, t)}{O_D}$$

$$R_{lm}^1(r, t + \Delta t) = \frac{f_{lm}(r, t) - O_{ND} R_{lm}^0}{O_D}$$

$$R_{lm}^2(r, t + \Delta t) = \frac{f_{lm}(r, t) - O_{ND} R_{lm}^1}{O_D}$$

Untersuchungen am Natrium:

Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit von Alkalimetallen erwartet man bei diesen atomaren Systemen eine resonante Rabi-Aufspaltung der ATI-Peaks (sogenannte Auter-Townes

Aufspaltung). Daher haben wir auch die Untersuchung der Möglichkeit der Beeinflussung dieser Teilpeaks durch Phasenveränderung von zweifarbigen Laserfeldern im Natriumatom durchgeführt. Für die Simulationen der ATI-Spektren mit einem zweifarbigen Feld wurden Photonen mit der Grundfrequenz $w_l = 2.0325eV$ und der 2. Harmonischen $w_h = 2w_l = 4.065eV$ gewählt. Als Intensität beider Felder wurde $I = 2 \cdot 10^{11}W/cm^2$, $I = 5 \cdot 10^{11}W/cm^2$ und $I = 10^{12}W/cm^2$ gewählt, wobei die Pulsdauer 60 fs betrug und die Phasenverschiebung der beiden Laser zueinander von 0 bis 360 Grad variiert wurde. Die Grundfrequenz der eingestrahnten Photonen w_l liegt in der Nähe der 3s-3p-Resonanz des Natriums. In Abb. 2(a-c), ref. [1], werden die berechneten Elektronenenergiespektren gezeigt. In Abb. 2 (a,b) zeigen die Spektren, die mit der Grundfrequenz w_l bei den beiden Intensitäten erzeugt wurden, und in Abb. 2 (c) das Spektrum das durch die simultane Einstrahlung des zweifarbigen Feldes $w_l + w_h$ erzeugt wurde. Man erkennt in allen Spektren die erwartete Aufspaltung Autler-Townes des ATI-Peaks. Die Untersuchung des Einflusses der relativen Phasen zwischen den Feldern auf die beiden Sub-Peaks wird in Abb. 3 (a-f), ref. [1] gezeigt. Man erkennt eine systematische Variation der Höhe der Sub-Peaks bei Veränderung der Phasen und der Intensität. Bemerkenswert ist dabei eine unterschiedliche Phasenabhängigkeit der beiden Sub-Peaks, was auf eine unterschiedliche Paritätseigenschaft der beiden beteiligten aufgespaltenen Zwischenzustände hindeutet.

Das Hauptergebnis unserer Untersuchung ist, dass man durch die Kontrolle der Phasendifferenz zweier Laserfelder, die sehr scharf definierten Stromflüsse der ATI-Elektronen aus dem Autler-Townes Doublet mehr als 100 % variieren kann. Diese Variation verfolgt eine fast sinusartige Modulation bei moderaten Intensitäten bis etwa $5 \times 10^{11}W/cm^2$. Bei einer höheren Intensität wird der Kontrast noch größer aber dafür die sinusartige Modulation wenig regulär. Eine detaillierte Beschreibung der Ergebnisse findet man in Ref. [1].

Publikationen aus dem Projekt

- [1] U. Lambrecht, M. Nurhuda, F.H.M. Faisal, *Phase control of Autler-Townes doublet in ionization continuum by two-color laser fields*, Phys. Rev. A **57** (1998) R3176 - R3179.

6.12 Fr 637/11**(1.6.1997 – 31.3.2001)****B. Fricke und W.-D. Sepp****Fachbereich Physik, Universität Kassel****Explizit zeitabhängige molekulare Translationsfaktoren und zeitabhängige Prozesse im Schwerionenstoß****Methoden und Ergebnisse**

Die Beschreibung von Anregungs-, Transfer- und Ionisationsprozessen beim Schwerionenstoß ist schon seit langem ein Gegenstand der theoretischen Forschung. In diesem Forschungsvorhaben haben wir im Rahmen der Close-Coupling-Methode einen vereinheitlichten Ansatz zur Beschreibung der Zeitabhängigkeit des Schwerionenstoßes entwickelt. Benutzt wird dabei die direkteste aller möglichen Methoden: die Lösung der zeitabhängigen Dirac-Gleichung in der Näherung einer Dirac-Fock-Slater-Gleichung (TDDFS). Dabei waren drei Aspekte neu.

- Erstens sind die Basisfunktionen, die zur Beschreibung der Kanäle für die Lösung des Streuproblems dienen, erstmalig in Bezug auf den Kernabstand optimiert.
- Zweitens ermöglichen in dieser Basis explizite Translationsfaktoren eine automatische optimale Beschreibung des “molekularen” Bildes bei niedrigen Energien bis hin zum “atomaren” Bild bei hohen Einschussenergien.
- Drittens ermöglichen am Schwerpunkt des Streusystems lokalisierte Basisfunktionen erstmals die Beschreibung der Ionisation.

Der große Fortschritt dieser Methode ist, dass damit erstmals eine allgemeine und gleichzeitige Beschreibung für Anregung, Ladungstransfer und Ionisation sowohl bei niedrigen als auch bei hohen Stoßenergien möglich geworden ist.

Nach einer aufwendigen Formulierung und Programmierung wurden erste Rechnungen am System p-He durchgeführt, wobei wegen der Komplexität in den Rechnungen und der Auswertung mit der Methode der Implizierten Wahrscheinlichkeiten nur die Einfach- und Doppelionisation berechnet wurden. Beide Kurven lagen absolut (ohne einen einzigen Anpassparameter) direkt auf der experimentellen Kurve, was beweist, dass dies das richtige Vorgehen war.

Bei der hier benutzten Beschreibung des Schwerionenstoßes erhält man nur integrale Informationen. Obwohl der zeitliche Verlauf im Zeitbereich von 10^{-17} s liegt, ist es dennoch möglich, Informationen aus dem Stoßbereich selbst zu gewinnen, wenn es gelingt, elektronische Abregungen zu beobachten, die während des Stoßes stattfinden. Dazu wurde an den elektronischen Hamilton-Operator auch noch das elektromagnetische Feld angekoppelt.

Bedingt durch die Tatsache, dass quasimolekulare Röntgenübergänge im Stoßsystem für eine feste Übergangsenergie nur bei einem bestimmten internuklearen Abstand

auftreten, entsteht eine quantenmechanische Interferenz für Übergänge im einlaufenden und auslaufenden Kanal. Die theoretisch voll quantenmechanische Beschreibung liefert deshalb Übergangswahrscheinlichkeiten, die für festgehaltene Stoßparameter eine Interferenzstruktur liefern. Die Auswertung und der Vergleich mit experimentellen Daten ($\text{Cl}^{16+}\text{-Ar}$) ergeben eine hervorragende Übereinstimmung, wenn in der theoretischen Behandlung alle Elektronen des Stoßsystems mitgenommen werden. Als Abschluss dieser Arbeiten wurde eine Vorhersage für das System U auf Pb berechnet, das es gestatten würde, Informationen aus dem Bereich der überschweren Elemente zu erhalten.

Kooperationen im Schwerpunktprogramm

Eine inhaltliche Zusammenarbeit bestand mit den Arbeitsgruppen Schmidt (Dresden) und Gross (Würzburg) auf dem Gebiet der Beschreibung der Zeitabhängigkeit sowie den Dichtefunktionalen.

Publikationen aus dem Projekt

– in referierten Zeitschriften

- [1] J. Anton, K. Schulze, P. Kürpick, W.-D. Sepp und B. Fricke, *Calculation of inner-shell excitation in the collision system Ni-Pb*, Hyperf. Int. **108** (1997) 89.
- [2] K. Schulze, J. Anton, W.-D. Sepp, P. Kürpick und B. Fricke, *An ab-initio calculation of quasimolecular x-rays in slow $\text{Cl}^{16+}\text{-Ar}$ collisions*, J. Phys. B. **30** (1997) L67.
- [3] B. Fricke, J. Anton, K. Schulze, W.-D. Sepp und P. Kürpick, *Many electron aspect of the time-dependent description of ion-atom and ion-solid collisions*, Nucl. Inst. Meth. B **124** (1997) 211.
- [4] B. Fricke, J. Anton, K. Schulze, W.-D. Sepp und P. Kürpick, *Relativistic and dynamic contributions in ion-atom and ion-solid collisions*, Adv. Quant. Chem. **30** (1998) 273.
- [5] K. Schulze, J. Anton, W.-D. Sepp und B. Fricke, *Energy dependence of the molecular-orbital x-ray interference structure in $\text{U}^{92+}\text{-Pb}$ collisions*, Phys. Rev. A **58** (1998) 1578.
- [6] S. Zamini, G. Betz, W. Werner, F. Aumayr, H. Winter, J. Anton und B. Fricke, *Modelling kinetic electron emission for the impact of slow N^+ on LiF* , Surface Science **417** (1998) 372.
- [7] B. Fricke, J. Anton, K. Schulze, D. Geschke, W.-D. Sepp und S. Fritzsche, *A generalized description of time-dependent ion-atom collisions*, Applications of Accelerators in Research and Industry (Ed. J. L. Duggan and I. L. Morgan), 19.

- [8] K. Schulze, J. Anton, W.-D. Sepp and B. Fricke, *An analysis of the MO x-ray spectra in U^{92+} -Pb collisions*, Phys. Scr. T **80** (1999) 430.
- [9] J. Anton, K. Schulze, D. Geschke, W.-D. Sepp und B. Fricke, *A unified time-dependent description of ion-atom collisions*, Phys. Lett. A **268** (2000) 85.
- [10] K. Schulze, J. Anton, T. Jacob, W.-D. Sepp und B. Fricke, *Quasimolecular x-rays in the Cl^{16+} -Ar collision system*, Phys. Rev. A **63** (2001) 1.

Konferenzbeiträge

- [1] K. Schulze, J. Anton, P. Kürpick, W.-D. Sepp und B. Fricke, *Calculation of quasimolecular x-rays in slow ion-atom collisions*, Abstract X-96, Hamburg, Sept. 1996.
- [2] B. Fricke und P. Kürpick; *Many-electron aspect of the time-dependent description of ion-atom collisions*, Abstract 6. Int. Workshop on Fast Ion-Atom Collisions, Debrecen, Sept. 1996.
- [3] K. Schulze, T. Bastug, J. Anton, P. Kürpick, W.-D. Sepp und B. Fricke; *Quasimolecular MO x-rays in slow ion-atom collisions*. Abstract HCI, Omiya, Saitama, Japan, Sept. 1996.
- [4] K. Schulze, J. Anton, W.-D. Sepp und B. Fricke; *An analysis of the MO x-ray spectra in U^{92+} -Pb collisions*, Abstract HCI-98, Bensheim, Sept. 1998, S. 158.
- [5] J. Anton, D. Geschke, W.-D. Sepp, S. Fritzsche und B. Fricke; *Calculation of saddle point electrons by use of explicit electronic translation factors in ion-atom collisions*, Abstract 18. Int. Conf. X-Ray and Inn. Shell Proc. X-99, Chicago, Aug. 1999, S. 122.
- [6] J. Anton, K. Schulze, D. Geschke, W.-D. Sepp, S. Fritzsche und B. Fricke; *Calculation of saddle point electrons by use of explicit electronic translation factors in ion-atom collisions*, Abstract 21. ICPEAC, Sendai, Japan, Juli 1999, S. 463.
- [7] D. Geschke, S. Varga, J. Anton, S. Fritzsche, W.-D. Sepp, A. Heitmann und B. Fricke, *Ab-initio ion-surface calculations: a first step towards time-dependent coupled channel calculations*, Abstract 21. ICPEAC, Sendai, Japan, Juli 1999, S. 710.
- [8] B. Fricke, J. Anton, W.-D. Sepp und S. Fritzsche, *Single and double ionization and transfer ionization for the collision system p -He*, Abstract HCI 2001, Berkeley, Juli/Aug. 2000.

Dissertationen

- [1] Josef Anton, *Eine generalisierte Lösung der zeitabhängigen Dirac-Fock-Slater-Gleichung mit Hilfe angepasster atomarer Basissätze und expliziter elektronischer Translationsfaktoren*, Dissertation, Universität Kassel 1999.

6.13 Ge 414/6**(1.6.1995 – 31.12.1996)****B. Gerlach****Inst. für Physik, Universität Dortmund****Phononinduzierte Relaxation elementarer Anregungen in Quantensystemen**

Dieser Bericht bezieht sich auf ein Projekt mit eineinhalbjähriger Förderdauer. Die ungewöhnliche Kürze des Zeitraumes war dadurch bedingt, dass der mit der Durchführung befasste Doktorand Ende 1996 einem sehr attraktiven Angebot der Computerindustrie folgte und später extern promoviert hat. Ich habe nach reiflicher Überlegung und mehrmaliger Rücksprache mit den Koordinatoren des Schwerpunktes den Doktoranden in seiner Entscheidung gestützt, obwohl die Beendigung der Förderung einem Abbruch des Projektes gleichkam – 1996 war der Arbeitsmarkt für Physiker bedeutend schlechter als 2002.

Ziel des Vorhabens war es, die reduzierte Dichtematrix eines gekoppelten Teilchen-Phonon Systems mit einer Wechselwirkung vom Fröhlich-Typ zu analysieren und im Abschluss daran das Relaxationsverhalten relevanter Observablen zu diskutieren. Ausdrücklich wurde bei der Antragstellung der methodische Aspekt betont: Es war nicht beabsichtigt, auf Standardverfahren vom Typ Nakajima Zwanzig oder Mori zurückzugreifen, ohne die damit verbundenen Standardnäherungen (insbesondere die Markoff-, aber auch die Born-Näherung) kritisch zu hinterfragen.

Der Grund für diese methodenkritischen Vorgehensweise lag in den Resultaten eigener Vorarbeiten, bei denen eine vereinfachte Variante der hier interessierenden Modelle, nämlich das Jaynes-Cummings Modell (E. T. Jaynes, F. W. Cummings, Proc. IEEE 41 (1963) 89), untersucht wurde. Bei diesem werden die Freiheitsgrade des Teilchens auf ein fermionisches 2-Niveau System reduziert; das Teilchen wechselwirkt mit einer Bosonennmode. Dies Problem ist exakt lösbar, so dass eine genaue Analyse des Gültigkeitsbereichs der genannten Näherungen möglich ist. Das Resultat war denkbar negativ: Im Rahmen physikalisch sinnvoller Parametersätze können exakt und genähert berechnete Erwartungswerte qualitativ verschieden sein oder auch nicht, ohne dass ein physikalisches Kriterium erkennbar wäre, das diese Fälle diskriminiert (B. Weigel, *Relaxationsvorgänge in Elektron-Phonon Systemen: Eine methodenkritische Studie*, Dissertation Dortmund 1995). Natürlich ist kritisch zu vermerken, dass im vorliegenden Fall die Zustandsdichte des "Phononenbades" zu einer Deltafunktion degeneriert und folglich die Zahl möglicher Streuzustände so eingeschränkt ist, dass man nicht auf Markoff'sches Verhalten hoffen sollte (E. Fick, G. Sauermann, *Quantenstatistik Dynamischer Prozesse*, Harri Deutsch, Frankfurt 1983).

Im Zentrum der Projektarbeiten stand die Untersuchung der Dynamik eines Bandelektrons, das mit longitudinal optischen Phononen eines Kristalls in Wechselwirkung steht und allgemein als Polaron bezeichnet wird. In diesem Fall koppelt die Elektronendichte linear an die Phononamplitude. Das Polaronmodell beschreibt in prototypischer Weise Teilchen-Feld Wechselwirkungen und ist für verschiedene Gebiete der Physik von

Bedeutung. Bis heute ist lediglich die Energie des Grundzustandes approximativ bekannt (allerdings mit abschätzbarem Fehler).

Im Hinblick auf die hier vorliegende Fragestellung sind die Diagonalelemente der Dichtematrix von besonderer Bedeutung, da sie eine direkte Berechnung der Erwartungswerte des Ortes oder des Impulses erlauben. Ich diskutiere exemplarisch den letzteren Fall. Für die Wahrscheinlichkeitsdichte des Elektrons im Impulsraum liefert die Nakajima-Zwanzig Theorie unter Einschluss der Standardnäherungen eine Boltzmann Gleichung. Sie wurde benutzt, um die Zeitabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsdichte (numerisch) zu berechnen. Als Anfangsverteilung des Gesamtsystems wurde stets ein Produktzustand gewählt, in dem das Elektron als Gauß'sches Wellenpaket mit gegebener Breite und gegebenem Anfangsimpuls präpariert ist, während sich die Phononen unabhängig davon in einem thermischen Gleichgewicht definierter Temperatur befinden. Bestimmt man bei bekannter Wahrscheinlichkeitsdichte die Zeitabhängigkeit des Elektronenimpulses, so findet man im Rahmen der numerischen Genauigkeit eine exponentielle Relaxation in einen stationären, von Null verschiedenen Wert [1].

Einen völlig anderen Zugang zur Dynamikdiskussion beim Polaron bildet die Funktionalintegration. Sie gestattet eine exakte Eliminierung der phononischen Freiheitsgrade und damit die nicht mit a-priori Näherungen behaftete Aufstellung einer effektiven Ein-Teilchen Dichtematrix. Letztere ist seit den bahnbrechenden Arbeiten von Feynman bekannt und als Funktionalintegral darstellbar (siehe etwa R. P. Feynman, Phys. Rev. 97 (1955) 660 (1955); R. P. Feynman, F. L. Vernon, Annals of Physics 24 (1963) 118). Bei der Auswertung dieses hochkomplizierten Integrals ergeben sich allerdings Probleme, die bis heute nicht überwunden werden konnten. Verfahren, die mit großem Erfolg bei der Behandlung statischer Probleme entwickelt wurden (und in der Regel auf variationalen Techniken basieren), sind hier nicht anwendbar. Dazu zählen auch analytische Fortsetzungen von teilweise exzellenten Approximationen im "Imaginärzeitbereich". Herr Knäble hat sich im Rahmen seiner Doktorarbeit mit der Störungsreihe des erwähnten Funktionalintegrals befasst. Er konnte dabei zum Teil auf Ergebnisse für das korrespondierenden Imaginärzeitproblems benutzen, an deren Herleitung er beteiligt war (siehe B. Gerlach et al., in: *Path Integrals from meV to MeV*, H. Grabert, A. Inomata, L. Schulman, U. Weiss, Ed., World Scientific (Singapur 1993)). Durch eine aufwendige Analyse der Störterme gelang es ihm, in einem Sonderfall die Reihe in beliebig hoher Ordnung explizit zu summieren. Es ist dies der sogenannte van-Hove Limes, bei dem das Produkt aus Zeit t und Elektron-Phonon Kopplungsstärke α als endlich, aber gleichzeitig t als groß gegenüber allen Zeitskalen des Systems angenommen werden muss. Aus der Numerik lässt sich ablesen, dass die oben referierten Resultate der Nakajima-Zwanzig Theorie (die Standardapproximationen immer eingeschlossen) korrekt zu sein scheinen.

Es sei abschließend erwähnt, dass der Nakajima-Zwanzig Formalismus parallel zu diesem Projekt (und im Vertrauen auf seine Gültigkeit) auf Probleme der Polariton-Phonon Relaxation angewandt wurde. Im Gegensatz zu allen bisher behandelten Fällen scheidet hier der Funktionalintegralzugang aufgrund der komplizierten Polaritondispersion aus. Zur Polariton-Phonon Streuung liegen hochpräzise Messungen einer Dortmunder Gruppe vor (D. Fröhlich, P. Köhler, W. Nieswand, T. Rappen, Phys. Rev. B 43 (1991) 12590).

Man kann mit Methoden der nichtlinearen Optik die Linienformen von CuCl oder RuI mit einer Genauigkeit von einem μeV bestimmen. Diese Daten bilden einen Prüfstein für jede Theorie der Polaritonrelaxation. Das Experiment und die theoretische Analyse stimmen zum Teil quantitativ überein; dabei muss betont werden, dass die Theorie ohne Anpassparameter auskommt, die über experimentelle Bandstrukturdaten hinausgehen (R. Berger, *Relaxationsprozesse in Polariton-Phonon Systemen*, Dissertation Dortmund 1996).

Publikationen aus dem Projekt

Dissertationen

- [1] S. Knäble, *Zur Dynamik des Polarons*, Dissertation, Dortmund 1998.

6.14 Gr 638/17**(1.6.1995 – 31.5.2001)****H. Grabert****Fakultät für Physik, Universität Freiburg****Semi-klassische Beschreibung der Dynamik des Spin-Boson-Modells**

Das Spin-Boson-Modell beschreibt die Dynamik eines Zwei-Niveau-Systems („Spin“) in Wechselwirkung mit einer Umgebung, welche durch harmonische Oszillatoren dargestellt wird („Bosonen“). Trotz des vergleichsweise einfachen Modells ergibt sich eine reichhaltige Phänomenologie mit qualitativ verschiedener Dynamik in benachbarten Parameterbereichen. Entsprechend vielfältig sind die Anwendungen des Modells, die von der Quantenoptik über chemische Reaktionen bis zu Tunnelsystemen der Festkörperphysik reichen. Im Rahmen des Forschungsprojekts sollte das Modell mit Hilfe von Pfadintegralmethoden semiklassisch behandelt werden und dabei auch bisher unerprobte analytische und numerische Verfahren entwickelt werden.

Methoden und Ergebnisse

Während der ersten Förderperiode wurde die Darstellung der Dynamik eines Spins mittels eines Pfadintegrals über kohärente Spinzustände im Detail untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass es wesentliche Unterschiede zwischen dem bekannten Feynman-Pfadintegral und dem Spin-Pfadintegral für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme gibt, die nicht ignoriert werden können. Die Erfolge „heuristischer“ Methoden, welche die Spin-Pfadintegrale einfach wie Feynman-Pfadintegrale behandeln, beruhen auf der großen Quantenzahl des Gesamtspinoperators bei gewissen Problemen, wie etwa dem Magnetisierungstunneln. Für Spin- $\frac{1}{2}$ -Systeme muss man berücksichtigen, dass

- a) die typischen Pfade, über die summiert wird, nicht mehr stetig sind, und
- b) die klassische Wirkung eines Spin- $\frac{1}{2}$ sich nicht wie ein Skalar transformiert, sondern von der Wahl des Nordpols auf der Bloch-Kugel abhängt.

Zur Lösung des ersten Problems haben wir eine Regularisierung des Spin-Pfadintegrals mit Hilfe eines sphärischen Wiener-Maßes verwendet. Bei endlichem Regularisierungsparameter ε verhält sich das Pfadintegral wie ein Feynman-Pfadintegral, während im Grenzfall $\varepsilon \rightarrow 0$ dann Sprünge in den semiklassischen Trajektorien auftreten. Diese ursprünglich von Klauder eingeführte Regularisierung wurde von ihm später wieder verworfen, da er annahm, dass sie nur für zeitlich konstantes Magnetfeld brauchbar sei. Diese Einschränkung hängt allerdings damit zusammen, dass das übliche Spin-Pfadintegral nur über Realisationen des Polarwinkels ϑ und des Azimutalwinkels φ summiert, während eine voll rotationsinvariante Theorie den dritten Eulerwinkel ψ ebenfalls berücksichtigen muss. Die genaue Analyse der Transformationseigenschaften der im Pfadintegral auftretenden klassischen Wirkung erlaubte es dann zu zeigen, dass die semiklassischen Trajektorien (im Grenzfall $\varepsilon \rightarrow 0$) tatsächlich den exakten quantenmechanischen Propagator eines Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems in beliebig zeitabhängigem Magnetfeld bestimmen.

Bereits Voruntersuchungen während der ersten Förderperiode hatten gezeigt, dass die semiklassische Näherung für einen an bosonische Freiheitsgrade gekoppelten Spin nicht mehr zu exakten Resultaten für den quantenmechanischen Propagator führt. Um dies genauer zu analysieren, wurde das aus der Quantenoptik bekannte Jaynes–Cummings–Modell behandelt, bei dem ein atomares Zwei–Niveau–System (Spin) mit einer bosonischen Feldmode wechselwirkt. Da hier eine exakte quantenmechanische Lösung vorlag, konnte die Güte der semiklassischen Approximation problemlos bestimmt werden. Es zeigte sich, dass für Zeiten die kurz gegenüber der inversen Rabi–Frequenz sind, die Semiklassik eine ausgezeichnete Näherung darstellt, während für längere Zeiten die semiklassischen Trajektorien lange in der Nähe von Fixpunkten der semiklassischen Dynamik verweilen. Verlässliche Ergebnisse werden dann nur noch erhalten, wenn die semiklassischen Fluktuationsbeiträge in der Nähe der Fixpunkte mit berücksichtigt werden. Dies ist zwar möglich, führt jedoch zu analytisch aufwendige Rechnungen, die sich kaum zur weiteren Verallgemeinerung anbieten. Die Ergebnisse zum Jaynes–Cummings–Modell führen daher zu folgenden Schlussfolgerungen:

Die Darstellung der Dynamik eines an Bosonen gekoppelten Spins als spinkohärentes Pfadintegral erlaubt die Bestimmung eines akuraten semiklassischen Kurzzeitpropagators. In Verbindung mit einer Trotterzerlegung kann dies als Grundlage für numerische Verfahren dienen, insbesondere zu einer systematischen Verbesserung des Suzuki–Propagators. Andererseits kann der Einfluss der Bosonen exakt durch ein geeignetes stochastisches Magnetfeld dargestellt werden. Da die semiklassische Näherung für beliebig zeitabhängige Magnetfelder exakt ist, kann die Spindynamik exakt mit Hilfe einer Langevin–artigen Gleichung bestimmt werden. Nach dem Abschluss der Dissertation von Herrn Alscher wurde vor allem der letzte Aspekt weiter verfolgt.

Für den Spezialfall quantenmechanischer Markoffprozesse, die durch eine Lindblad Mastergleichung beschrieben werden, waren stochastische Schrödingergleichungen als alternative Methoden seit längerem bekannt. Zusammen mit Dr. Jürgen Stockburger konnte gezeigt werden, dass die für ein Spin– $\frac{1}{2}$ –System gefundenen exakten stochastischen Bewegungsgleichungen, welche nicht auf der Born–Markoff–Näherung basieren, sich in entsprechender Weise für beliebige Quantensysteme mit linearer Dissipation formulieren lassen. Diese Darstellung begründet eine zu bisherigen Quanten–Monte–Carlo–Verfahren alternative exakte Simulationmethode für gedämpfte Quantensysteme. Ein vielversprechender Weg, der gegenwärtig weiter verfolgt wird.

Kooperationen im Schwerpunkt

Im Rahmen des Schwerpunktprogramms haben diese Arbeiten insbesondere durch Diskussionen mit den Projektleitern Alber, Ankerhold, Egger, Hänggi, Limbach, Manthe und Stock profitiert.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] A. Alscher und H. Grabert, *Semiclassical dynamics of a spin– $\frac{1}{2}$ in an arbitrary magnetic field*, J. Phys. A **32** (1999) 4907.

- [2] A. Alscher und H. Grabert, *Classical and quantum dynamics of a spin- $\frac{1}{2}$* , J. Phys. A **33** (2000) 3527.
- [3] A. Alscher und H. Grabert, *Semiclassical dynamics of the Jaynes–Cummings model*, Eur. Phys. J. D **14** (2001) 127.
- [4] J. T. Stockburger und H. Grabert, *Non–Markovian quantum state diffusion*, Chem. Phys. **268** (2001) 249.
- [5] J. T. Stockburger und H. Grabert, *Exact c-number representation for non–Markovian quantum dissipation*, Phys. Rev. Lett. **88** (2002) 170407.

Dissertationen

- [1] Adrian Alscher, *Semiklassische Beschreibung des Spin-Boson Modells*, Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, 2000.

6.15 Gr 1262/5**(1.6.1995 – 31.5.2001)****E. K. U. Groß****Institut für Theoretische Physik, Universität Würzburg⁹****Behandlung zeitabhängiger Phänomene in Quantensystemen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie**

In unserem Forschungsvorhaben wurde das Verhalten von Atomen und kleinen Molekülen in starken Laserpulsen untersucht. Der betrachtete Intensitätsbereich von 10¹³ - 10¹⁶ W/cm² machte dabei eine nichtperturbative Beschreibung der physikalischen Prozesse notwendig. Gleichzeitig erforderten die untersuchten sehr kurzen Pulse eine Beschreibung, die über die Floquet-Theorie hinausgeht.

Methoden

Als grundlegende Methode wurde die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie verwendet. In dieser Theorie wird das interessierende, wechselwirkende System auf ein effektives System untereinander nicht wechselwirkender Teilchen mit gleicher Gesamtdichte abgebildet. Die resultierenden Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen, die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen, enthalten ein effektives lokales Potential, das als Funktional der zeitabhängigen Dichte genähert werden muss. Hier konnten die folgenden methodischen Fortschritte erzielt werden:

- Die Rolle der zeitlichen Nichtlokalität des Austausch-Korrelations-Funktionalen wurde geklärt.
- Eine zeitabhängige Variante der sogenannten Methode des optimierten effektiven Potentials (OEP) wurde entwickelt. Dieses Verfahren erlaubt es, explizit orbitalabhängige Funktionale im Rahmen der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie zu verwenden.
- Zur Beschreibung von Molekülen in starken Laserfeldern wurde eine Mehrkomponenten-Dichtefunktionaltheorie entwickelt. Diese erlaubt es, sowohl die Elektronen als auch die Kerne auf quantenmechanischer Basis zu beschreiben. Man erhält dann einen Satz gekoppelter Kohn-Sham-Gleichungen für Elektronen und Kerne, wobei die auftretenden effektiven Potentiale als Funktionale der elektronischen Dichte und der nuklearen N-Teilchen-Dichtematrix zu nähern sind.

Phänomene

Die folgenden Phänomene wurden erfolgreich beschrieben:

⁹jetzt: Theoretische Physik, Freie Universität Berlin

- Erzeugung hoher Harmonischer in Ein- und Mehrfarben-Pulsen. Insbesondere wurde untersucht, wie man durch geeignete Wahl der Laserparameter eine Ausdehnung der Plateau-Region im Harmonischen Spektrum zu hohen Frequenzen erzielen kann.
- Die nichtsequenzielle Doppelionisation des He-Atoms wurde untersucht.
- Die ionisationsinduzierte Coulomb-Explosion von H_2^+ und H_2 wurde erfolgreich beschrieben.

Kooperationen im Schwerpunkt

Atome und kleine Moleküle im Laserfeld wurden in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. Volker Engel (Universität Würzburg) untersucht. Die Weiterentwicklung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie wurde in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. R. Schmidt (TU Dresden) betrieben.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] C. A. Ullrich, U.J. Gossmann and E. K. U. Gross, *Time-dependent optimized effective potential*, Phys. Rev. Lett. **74** (1995) 872.
- [2] C. A. Ullrich, U.J. Gossmann und E. K. U. Gross, *Density-functional approach to atoms in strong laser pulses*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 488.
- [3] C. A. Ullrich, S. Erhard und E. K. U. Gross, *Time-dependent density-functional approach to atoms in strong laser pulses*, in: *Super Intense Laser Atom Physics IV*, H.G. Muller and M.V. Fedorov, eds. (Kluwer, 1996) NATO ASI series 3/13, p. 267 - 284.
- [4] E. K. U. Gross, J.F. Dobson und M. Petersilka, *Density-functional theory of time-dependent phenomena*, in: *Topics in Current Chemistry* **181**, (Springer, 1996) p. 81 - 172.
- [5] M. Petersilka, U. J. Gossmann und E. K. U. Gross, *Excitation energies from time-dependent density-functional theory*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1212.
- [6] M. Petersilka und E. K. U. Gross, *Spin-multiplet energies from time-dependent density-functional theory*, Int. J. Quant. Chem. Symp. **30** (1996) 1393.
- [7] C. A. Ullrich und E. K. U. Gross, *Many-electron atoms in strong femto-second laser pulses: A density-functional study*, Comments on Atomic and Molecular Physics **33** (1997) 211.
- [8] S. Erhard und E. K. U. Gross, *High harmonic generation in hydrogen and helium atoms subject to one- and two-color laser pulses*, in: *Multiphoton Processes 1996*, IOP Conference Series **154** (1997) 37.

- [9] J. F. Dobson, M. J. Bünner und E. K. U. Gross, *Time-dependent density functional theory beyond linear response: An exchange-correlation potential with memory*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1905.
- [10] K. Burke und E. K. U. Gross, *A guided tour of time-dependent density functional theory*, in: Density Functionals: Theory and Applications, D. Joubert, ed., Lecture Notes in Physics, vol. 500 (Springer, 1998) p. 116 - 146.
- [11] M. Petersilka, U. J. Gossmann und E. K. U. Gross, *Time-dependent optimized effective potential in the linear response regime*, in: *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, J.F. Dobson, G. Vignale, M.P. Das, eds. (Plenum, New York, 1998) p. 177 - 197.
- [12] M. Petersilka und E. K. U. Gross, *Strong-field double ionization of Helium, a density functional perspective*, Laser Physics **9** (1999) 105.
- [13] E. K. U. Gross, T. Kreibich, M. Lein und M. Petersilka, *Orbital functionals in static and time-dependent density-functional theory*, in: *Electron Correlations and Materials Properties*, A. Gonis, N. Kioussis, M. Ciftan, eds. (Plenum, 1999).
- [14] M. Petersilka, E. K. U. Gross und K. Burke, *Excitation energies from time-dependent density-functional theory using exact and approximate potentials*, Int. J. Quant. Chem. **80** (2000) 534.
- [15] M. Lein, E. K. U. Gross und V. Engel, *On the mechanism of strong-field double photoionization in the helium atom*, J. Phys. B **33** (2000) 433.
- [16] M. Lein, E. K. U. Gross und J. Perdew, *Electron correlation energies from scaled exchange-correlation kernels: Importance of spatial versus temporal nonlocality*, Phys. Rev. B **61** (2000) 13431.
- [17] T. Grabo, M. Petersilka und E. K. U. Gross, *Molecular excitation energies from time-dependent density-functional theory*, Journal of Molecular Structure (Theochem) **501** (2000) 353.
- [18] M. Lein, E. K. U. Gross und V. Engel, *Intense-field double ionization of helium: Identifying the mechanism*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 4707.
- [19] T. Kreibich, M. Lein, V. Engel and E. K. U. Gross, *Even-Harmonic Generation due to Beyond-Born Oppenheimer Dynamics*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 103901.
- [20] M. Lein, E. K. U. Gross und V. Engel, *Discrete peaks in above-threshold double-ionization spectra*, Phys. Rev. A **64** (2001) 023406.
- [21] M. Lein, V. Engel and E. K. U. Gross, *Phase-space analysis of double ionization*, Optics Express **8** (2001) 411.
- [22] T. Kreibich and E. K. U. Gross, *Multicomponent density-functional theory for electrons and nuclei*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 2984.

- [23] K. Burke, M. Petersilka and E. K. U. Gross, *A hybrid functional for the exchange-correlation kernel in time-dependent density functional theory*, in: *Recent Advances in Density Functional Methods*, vol. III, P. Fantucci, A. Bencini, eds. (World Scientific, 2002).
- [24] H. Appel and E. K. U. Gross, *Static and Time-Dependent Many-Body Effects via Density-Functional Theory*, in: *Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms*, (John von Neumann Institute for Computing, NIC Series, Volume 10, 2002) p. 255.
- [25] N. T. Maitra, K. Burke, H. Appel, E. K. U. Gross, and R. van Leeuwen, *Ten topical questions in time-dependent density functional theory*, in: *Reviews in Modern Quantum Chemistry, Festschrift honoring R.G. Parr*, K.D. Sen, ed., (World Scientific, 2002).
- [26] M. Lein, T. Kreibich, E. K. U. Gross and V. Engel, *Strong-field ionization dynamics of a model H₂ molecule*, Phys. Rev. A **65** (2002) 033403.
- [27] M. Lein, E. K. U. Gross, and V. Engel, *The Effect of the Electron-Electron Interaction in Above-Threshold Double Ionization*, Laser Physics **12** (2002) 487.

Dissertationen

- [1] Martin Petersilka, *Time-Dependent Density Functional Theory Within and Beyond Linear Response*, Dissertation, Universität Würzburg 1996.
- [2] Thomas Kreibich, *Multicomponent Density-Functional Theory for Molecules in Strong Laser Pulses*, Dissertation, Universität Würzburg, 2000 (ausgezeichnet mit dem Röntgenpreis der Universität Würzburg).

6.16 Ha 1517/14**(1.6.1995 – 31.5.2001)****P. Hänggi****Lehrstuhl für Theoretische Physik I, Universität Augsburg****Selection and time-dependent control of quantum-dynamical processes in the absence and in the presence of dissipative interaction****Phenomena**

The project has been devoted to controlling coherent and incoherent tunneling processes in explicitly time-dependent quantum systems in the presence of dissipation. Such tunnel systems are ever-present in physics, ranging from low-temperature solid state physics to chemical physics and biophysics. Two classes of tunnel systems have been considered: (i) continuous type bistable, or multistable system characterized by a one-dimensional potential; (ii) discrete two-state, or multi-state systems. The latter ones emerge from a low-temperature truncation of a full-potential dynamics, but can also acquire primary importance in their own way. For example, the tunneling of a proton in a molecule undergoing chemical reaction or isomerization can be described by the continuous type dynamics in a double well potential. However, for sufficiently low temperatures one can restrict analysis to the lowest doublet within a two-state description. On the other side, a few electronic state consideration is valid for intra- and intermolecular electron transfer even at room temperatures. The influence of dissipation on quantum dynamics has been modeled by coupling to a thermal bath of harmonic oscillators with dense spectrum. A variety of models has been applied for the external time-dependent driving ranging broadly from the strictly periodic harmonic driving, through the polychromatic driving, elliptically polarized to the random dichotomic driving and alike.

In the first stage of this project, the driven spin-boson system has been investigated in detail for different models of driving. Especially, the problem of quantum stochastic resonance has been explored. In the second stage, the main emphasis has been laid on the periodic multilevel quantum systems and on the description of driven double-well quantum dynamics beyond two-level approximation. Here the concepts of quantum ratchets and quantum Brownian rectifiers have been pioneered. The final stage of the project concentrated on two problems: (i) the possibility to manipulate decoherence by the periodic fields, and (ii) periodic field control of electron transfer considered within the high-temperature semiclassical approximation of the vibrational dynamics, but *beyond* conventional Golden Rule. The non-perturbative treatment of the external field effects has been a common thread through the whole project.

Methods

Various methods of nonequilibrium statistical mechanics of open quantum systems and the theory of stochastic processes have been used: the real time path-integral approach; the projection operator method, combined with canonical transformations; the Markov and non-Markov quantum kinetic equation approaches; the Floquet theory; the mean field

semi-classical approach; the Kramers-Fokker-Planck equation and the Langevin equation approaches.

Collaboration

Prof. Dr. H. Grabert, Dr. Ankerhold (Freiburg); Prof. Dr. M. Schreiber (Chemnitz); Prof. Dr. H. J. Korsch (Kaiserslautern), Prof. Dr. M. Holthaus (Marburg, Oldenburg); Dr. V. May (Berlin).

Publikationen aus dem Projekt

Research articles in journals

- [1] M. Grifoni, M. Sasseti, P. Hänggi, and U. Weiss, *Cooperative Effects in the Nonlinearly Driven Spin-Boson System*, Phys. Rev. E **52** (1995)3596-3607.
- [2] M. Grifoni, M. Sasseti, and U. Weiss, *Exact master equation for driven dissipative tight-binding models*, Phys. Rev. E **53** (1996) R2033-2036.
- [3] M. Grifoni and P. Hänggi, *Coherent and Incoherent Quantum Stochastic Resonance*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 1611-1613.
- [4] M. Grifoni, L. Hartmann, S. Berchtold, and P. Hänggi, *Quantum Tunneling and Stochastic Resonance*, Phys. Rev. E **53** (1996) 5890-5898.
- [5] M. Grifoni and P. Hänggi, *Nonlinear Quantum Stochastic Resonance*, Phys. Rev. E **54** (1996) 1390-1401.
- [6] M. Grifoni, *Dynamics of the dissipative two-state system under ac-modulation of bias and coupling energy*, Phys. Rev. E **54** (1996) R3086-3089.
- [7] S. Kohler, T. Dittrich, and P. Hänggi, *Floquet-Markovian description of the parametrically driven, dissipative harmonic quantum oscillator*, Phys. Rev. E **55** (1997) 300-313.
- [8] M.Grifoni, L. Hartmann and P. Hänggi, *Comment on “Transient dynamics of Ohmic dissipative two-level systems driven by dc-ac fields”*, by Wang and Zhao, Phys. Lett. A **225** (1997) 356-358.
- [9] M. Grifoni, L. Hartmann, and P. Hänggi, *Dissipative tunneling with periodic polychromatic driving: Exact results and tractable approximations*, Chem. Phys. **217** (1997) 167-178.
- [10] M. Grifoni, M. Winterstetter, and U. Weiss, *Coherences and populations in the driven damped two-state system*, Phys. Rev. E **56** (1997) 334-342.
- [11] L. Hartmann, M. Grifoni, and P. Hänggi, *Dissipative Transport in DC-AC Driven Tight-binding Lattices*, Europhys. Lett. **38** (1997) 497-502.

-
- [12] P. Reimann, M. Grifoni and P. Hänggi, *Quantum Ratchets*, Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 10-13.
- [13] J. Shao and P. Hänggi, *Controlling Quantum Coherence by Circularly Polarized Fields*, Phys. Rev. A **56** (1997) R4397-4400.
- [14] J. Shao and P. Hänggi, *Control of Molecular Chirality*, J. Chem. Phys. **107** (1997) 9935-9941.
- [15] J. Shao, C. Zerbe and P. Hänggi, *Suppression of Quantum Coherence: Noise Effect*, Chem. Phys. **235** (1998) 81-92.
- [16] P. Reimann and P. Hänggi, *Quantum features of Brownian motion and stochastic resonance*, Chaos **8** (1998) 629-642.
- [17] L. Hartmann, M. Grifoni and P. Hänggi, *Dissipative tunneling control by elliptically polarized fields*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 2635-2643.
- [18] I. Goychuk, M. Grifoni and P. Hänggi, *Nonadiabatic Quantum Brownian Rectifiers*, Phys. Rev. Lett. **81** (1998) 649-652.
- [19] I. Goychuk and P. Hänggi, *Quantum Rectifiers From Harmonic Mixing*, Europhys. Lett. **43** (1998) 503-509.
- [20] I. Goychuk and P. Hänggi, *Quantum stochastic resonance in symmetric systems*, Phys. Rev. E **59** (1999) 5137-5141.
- [21] L. Hartmann, I. Goychuk, M. Grifoni and P. Hänggi, *Driven Tunneling Dynamics: Bloch-Redfield Theory versus Path Integral Approach*, Phys. Rev. E **61** (2000) R4687-4690.
- [22] M. Thorwart, L. Hartmann, I. Goychuk and P. Hänggi, *Controlling decoherence of a two-level-atom in a lossy cavity*, J. Mod. Opt. **47** (2000) 2905-2919.
- [23] M. Thorwart, M. Grifoni and P. Hänggi, *Strong coupling theory for driven tunneling and vibrational relaxation*, Phys. Rev. Lett. **85** (2000) 860-863.
- [24] L. Hartmann, I. Goychuk and P. Hänggi, *Controlling electron transfer in strong time-dependent fields: Theory beyond the golden rule approximation*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 11159-11175.
- [25] I. Goychuk, L. Hartmann and P. Hänggi, *Semiclassical electron transfer: Zusman equations versus Langevin approach*, Chem. Phys. **268** (2001) 151-164.

Conference Proceedings

- [1] M. Grifoni and P. Hänggi, *The Driven Spin-Boson System as a Model for Quantum Stochastic Resonance*, in: *Path Integrals Dubna 96*, V. S. Yarumin and M. A. Smondyrev, eds., (Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 1996) pp. 230-235.
- [2] M. Grifoni and P. Hänggi, *Control of Tunneling in the Ohmic Two-State System by Strong Driving Fields*, in: *Tunneling and its Implications*, D. Mugnai, A. Ranfagni and L. S. Schulman, eds., (World Scientific, Singapore, 1997), pp.: 388-400 (1997).
- [3] P. Reimann, M. Grifoni and P. Hänggi, *Adiabatically Rocked Quantum Ratchets*, in: *Applied Nonlinear Dynamics and Stochastic Systems near the Millenium*, AIP Conf. Proc. Vol.411, J. B. Kadtke and A. Bulsara, eds., (American Institute of Physics, New York, 1997) p. 139 - 144.
- [4] P. Hänggi and M. Grifoni, *Classical and Quantum Stochastic Resonance*, in: *Current Topics in Physics*, Conf. Proc. Vol. 1, Y.M. Cho, J.B. Hong, C.N. Yang, eds., (World Scientific, Singapore, 1998).

Books

- [1] *Quantum Transport and Dissipation*, T. Dittrich, P. Hänggi, G.-L. Ingold, B. Kramer, G. Schön and W. Zwerger, Wiley-VCH, Weinheim 1998, ISBN 3-527-29261-6.

Review articles

- [1] M. Grifoni and P. Hänggi, *Driven Quantum Tunneling*, Phys. Rep. **304** (1998) 229-354.

Feature articles

- [1] T. Dittrich and P. Hänggi, *Tunneln mit Antrieb*, Phys. Bl. **51** (1998) 956-958.
- [2] P. Hänggi and P. Reimann, *Quantum Ratchets Reroute Electrons*, Physics World **12** (1999) 21-22.

Dissertationen

- [1] Ludwig Hartmann, *Driven tunnelling dynamics of dissipative two-state quantum systems*, Dissertation, Universität Augsburg 2000.
- [2] Sigmund Kohler, *The interplay of chaos and dissipation in driven quantum systems*, Dissertation, Universität Augsburg 1999.

6.17 Ho 356/27**(1.6.1995 – 31.5.2000)****G. Hohlneicher****Lehrstuhl für Theoret. Chemie, Universität Köln****Quantendynamische Rechnungen an Molekülen**

Am Anfang der im Berichtszeitraum durchgeführten Untersuchungen standen quantendynamische Rechnungen zur Dissoziation und Fragmentation kleiner bis mittelgroßer Moleküle im Vordergrund. Diese Rechnungen sollten parallel laufende experimentelle Arbeiten im Bereich der Femtosekunden-Spektroskopie unterstützen. Ein System das dabei besonders interessierte war Methylnitrit, da hier bereits QD-Rechnungen von Schinke et al. vorlagen, die die aufgrund älterer experimenteller Befunde angenommene Schwingungsprädissoziation zu bestätigen schienen. Neue Rechnungen (Diplomarbeit Lippert) zeigten in Übereinstimmung mit neuen Experimenten (Dissertation Assenmacher), dass das nicht richtig ist. Im Bereich der Theorie liegt das nicht an irgendwelchen Problemen der QD sondern daran, dass ältere quantenchemische Rechnungen im Ausgangskanal, d.h. bei Spaltung der NO-Einfachbindung, eine schwache Potentialbarriere gefunden hatten. Bei Verbesserung des quantenchemischen Niveaus verschwindet diese Barriere, so dass es zu einem Übergang zur direkten Dissoziation kommt. Die quantendynamische Rechnung bestätigt eigentlich nur, was aufgrund der berechneten Potentialflächen erwartet wird.

Ein zweites reaktionsdynamisches Problem, das intensiv aber letztlich leider erfolglos bearbeitet wurde ist die Isomerisierung von *c*Zc-Hexatrien zu *t*Zt-Hexatrien im Gefolge der photochemisch induzierten Ringöffnung von Cyclohexadien. In diesem Zusammenhang war von Frau Henseler im Rahmen Ihrer Dissertation eine zweidimensionale Potentialfläche als Funktion der Torsionswinkel um die beiden C-C-Einfachbindungen bei vollständiger Relaxation aller anderen geometrischen Parameter berechnet worden (Publikationen 1 und 3). Auf dieser Fläche hat Herr Auer im Rahmen seiner Diplomarbeit quantendynamische Rechnungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die kinetische Energie in den gewählten inneren Koordinaten stark nichtdiagonal ist, d.h. die beiden Torsionswinkel sind bei weitem keine Normalkoordinaten. Auch die Wahl anderer innerer Koordinate (die notwendigen Verfahren wurden von Herrn Rebentisch als Teil seiner Dissertation bereitgestellt) führte nicht zum Erfolg, da eine einigermaßen akzeptable Entkopplung immer noch zu einem System führt, in dem mindestens fünf Freiheitsgrade berücksichtigt werden müssen. Weder liegen hierfür die Potentialflächen vor noch sind wir in der Lage Wellenpaketpropagationen in fünf Dimensionen durchzuführen.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen verschob sich der Schwerpunkt des Interesses von der Behandlung reaktionsdynamischer Probleme auf die Behandlung komplexer spektroskopischer Probleme, insbesondere auf die Berechnung der Schwingungsfinestruktur in den Elektronenspektren von Molekülen. In Fällen, in denen sich die Potentialflächen der beiden beteiligten Elektronenzustände stark unterscheiden oder bei denen die vibronische Kopplung zwischen angeregten Elektronenzuständen nicht mehr vernachlässigt werden kann, führt die übliche Behandlung über Franck-Condon-Faktoren und Herzberg-Teller-Kopplung nicht mehr zum Ziel oder wird zumindest extrem aufwendig. In solchen Fällen

besitzen quantendynamische Ansätze ein großes Potential. Die aus der Wellenpaketdynamik zugängliche Autokorrelationsfunktion liefert nach Fouriertransformation direkt das gesuchte Spektrum. Zusätzlich lassen sich mit Hilfe der spektralen Quantisierung detaillierte Informationen über die Kerndynamik, d.h. über die Form der Schwingungen gewinnen, die zu bestimmten Elektronen-Schwingungs-Übergängen führen. Eine besondere Attraktivität der QD Methoden folgt aus der Tatsache, dass anharmonische Effekte automatisch erfasst werden, was bei den statischen Methoden nur im Nachhinein und meist nur unvollständig möglich ist. Der Preis ist, wie bei allen QD Methoden, dass die Potentiale mit hoher Genauigkeit bekannt sein müssen. Angeregt durch die innerhalb des Schwerpunkt zustande gekommenen Kontakte wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Domcke wurde die Kerndynamik in einer diabatischen Basis unter Verwendung des Vibronic Coupling Hamiltonians beschrieben um so die Kopplung zwischen elektronisch angeregten Zuständen einzubeziehen. Als erstes wurde mit diesem Ansatz der $1^1A \rightarrow 1^1B$ Übergang im Absorptionsspektrum von Cyclohexadien behandelt, wobei die Kopplung mit dem etwas tiefer liegenden, dunklen $1^1A \rightarrow 2^1A$ Übergang berücksichtigt wurde (Dissertation Malsch). Die Berücksichtigung von einer Kopplungs- und vier Tuning-Moden liefert eine hervorragende Beschreibung hinsichtlich Bandenstruktur und Intensitätsverteilung, nicht aber hinsichtlich der experimentell beobachteten Linienbreite. Um diese zu erhalten muss noch eine effektive Tuning-Mode eingeführt werden, die die schnelle Depopulation des 1^1B Zustandes über die konische Durchschneidung mit dem 2^1A Zustand beschreibt.

Das zweite System, auf das dieser Ansatz angewandt wurde war Butadien (Diplomarbeit Krawczyk, Publikation 4). Auch hier konnte die Struktur des $1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ Übergangs sehr gut wiedergegeben werden. Das gleiche gilt für das Resonanzramanspektrum. Für die Lebensdauer des 1^1B_u Zustands wurden ca. 30 fs gefunden. Das ist deutlich mehr, als die fünf bis zehn fs, die aus der experimentellen Linienbreite abgeschätzt wurden. Eine direkte Bestimmung der Lebensdauer mittels fs-Spektroskopie (Dissertation Assenmacher, Publikation 5) lieferte in Übereinstimmung mit der Theorie einen Wert von ca. 35 fs. Die beobachtete Linienbreite ist entweder auf elektronisches Dephasing zurückzuführen, oder darauf, dass sie entgegen den Annahmen der Experimentatoren doch nicht homogen ist.

Der zweite Ansatz, der in Zusammenarbeit mit Prof. Köppel verfolgt wurde, war die direkte Wellenpaketpropagation auf theoretischen Potentialflächen. Das behandelte System war Acetylen (Dissertation Malsch, Publikationen 2 und 6). Das Interesse an diesem Molekül war durch experimentelle Arbeiten geweckt worden, die an meinem Lehrstuhl von Frau PD Dr.+Swiderek durchgeführt worden waren. Da die niedrig angeregten elektronischen Zustände sowohl in der Singulett, als auch in der Triplett Mannigfaltigkeit nicht mehr linear sind, ergeben sich für den Grundzustand und für die angeregten Zustände äußerst unterschiedliche Potentialflächen. Eine Folge dieses Unterschieds ist, dass die Bandenmaxima erst mehr als 1 eV oberhalb der Bandenursprünge erreicht werden, eine Energie, die höher ist als alle Barrieren zwischen den konfigurativen Minima. Das in einem solchen Energiebereich mit erheblichen Anharmonizitäten zu rechnen ist, ist offensichtlich. Sowohl für die $S_0 \rightarrow S_1$ Absorption wie auch für die $S_1 \rightarrow S_0$ Emission konnten die experimentell beobachteten Spektren nahezu quantitativ beschrieben werden. Dabei

mussten insbesondere im Bereich der Absorption fast alle älteren Zuordnungen revidiert werden. Auch die im Elektronenenergieverlustspektrum beobachteten $S_0 \rightarrow T_n$ ($n=1,2,3$) Übergänge konnten sehr genau wiedergegeben und damit frühere Unklarheiten bei der Zuordnung dieser Übergänge beseitigt werden.

Ich bin fest davon überzeugt, dass QD Methoden bei Problemen wie Acetylen in Zukunft die Methoden der Wahl darstellen werden, auch wenn es sich dabei nicht um dynamische Probleme im eigentlichen Sinn handelt. Es ist nur zu hoffen, dass in Bälde Verfahren zur Verfügung stehen, die eine Erweiterung auf fünf bis sechs Freiheitsgrade zulassen. Eines ist an dieser Stelle jedoch mit Nachdruck zu betonen: Das Schwergewicht des Aufwands liegt bei allen hier vorgestellten Anwendung nicht bei der QD sondern bei der Berechnung der Potentialflächen, d.h. bei der Quantenchemie. In allen Fällen hat erst die Anwendung von CASSCF bzw. CASPT2 Verfahren die Voraussetzung dafür geschaffen quantendynamische Methoden erfolgreich anwenden zu können. Wenn man Anwendungen dieser Art für sinnvoll hält und sie weiter fördern möchte muss bei zukünftigen Programmen darauf geachtet werden, dass Projekte nicht deshalb ausgeschlossen werden, weil die Dynamik nur einen Teil des Gesamtprojekts darstellt.

Insgesamt hat der Schwerpunkt nicht nur zu intensiven Kontakten mit anderen Arbeitsgruppen geführt (so ging z.B. Herr Krawczyk zur Promotion zu Prof. Domcke), sondern auch zu einem erheblichen Aufbau von lokalem know-how, das auch von anderen Arbeitsgruppen genutzt wurde. Ich bedauere, dass diese durch das Schwerpunktprogramm eingeleitete Entwicklung nach meiner zum 1. April dieses Jahres erfolgten Emeritierung keine Fortsetzung findet. Meine Nachfolge in der Physikalischen Chemie ist nicht mehr spektroskopisch sondern materialwissenschaftlich orientiert und die neu geschaffene Professur für Theoretische Chemie wurde nicht mit einem Dynamiker besetzt.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] D. Henseler, A. Auer, G. Hohlneicher, *Dynamics of the Reaction System 1,3-Cyclohexadiene-Z-1,3,5-Hexatriene: A Theoretical Study*, J. Inf. Recording **24** (1998) 123-127
- [2] K. Malsch, R. Rebentisch, P. Swiderek, G. Hohlneicher, *Excited States of Acetylene. A CASPT2 Study*, Theoretical Chemistry Accounts **100** (1998) 171-182
- [3] D. Henseler, R. Rebentisch, G. Hohlneicher, *The Interconversion of Z-1,3,5-Hexatriene Conformers: A Theoretical Study*, Int. Journal of Quantum Chemistry **72** (1999) 295-305
- [4] R.P. Krawczyk, K. Malsch, G. Hohlneicher, R.C. Gillen, W. Domcke, *$1^1A_g \rightarrow 1^1B_u$ conical intersection in trans-butadiene: ultrafast dynamics and optical spectra*, Chem. Phys. Lett. **320** (2000) 535-238
- [5] F. Assenmacher, M. Gutmann, G. Hohlneicher, *Ultrafast dynamics of the 1^1B_u -state of 1,3-butadiene after excitation at 204 nm*, PCCP **3** (2001) 2981-2982

- [6] K. Malsch, G. Hohlneicher, R. Schork, H. Köppel, *A quantum dynamical examination of the vibronic structure of singlet and triplet spectra of acetylene*, PCCP **3** (2001) 5393-5407

Dissertationen

- [1] Rupert Rebentisch, *Theoretische Methoden zur Interpretation von Molekülspektren*, Dissertation, Universität Köln 1998.
- [2] Debora Henseler, *Investigations on the structure and photochemistry of cyclophane*, Dissertation, Universität Köln 1999.
- [3] Karsten Malsch, *Quantenchemische Rechnungen an Cyclohexadien*, Dissertation, Universität Köln 1999.
- [4] Frank Assenmacher, *Femtosekundenspektroskopie der Reaktionsdynamik chemischer Modellsysteme – Untersuchungen an Butadien, Methylnitrit und Salpetersäure*, Dissertation, Universität Köln 2002.

6.18 Ho 1771/1**(1.6.1995 – 31.5.1999)****M. Holthaus****Fachbereich Physik, Universität Marburg¹⁰****Aktive Kontrolle kleiner Moleküle durch kurze, starke Laserpulse**

Innerhalb der ersten Projektphase wurden vor allem numerische Verfahren zur Berechnung der Quantendynamik von einfachen Systemen in starken (klassischen) monochromatischen Strahlungsfeldern auf der Grundlage der Floquet-Theorie entwickelt, um typische Prozesse wie den dynamischen Stark-Effekt oder Multiphoton-Resonanzen effizient beschreiben zu können. Als einfache Testsysteme für die entwickelten Verfahren dienten zunächst periodisch angetriebene tight-binding Gitter mit Unordnung, mit deren Hilfe eine neue Konsequenz des dynamischen Stark-Effektes theoretisch erklärt und im Detail untersucht werden konnte: Die durch den dynamischen Stark-Effekt bedingte Bandbreitenmodulation ermöglicht eine gezielte Steuerung von defektindizierter Lokalisierung [1].

In einem zweiten Schritt wurde die Dynamik in stark angetriebenen, anharmonischen Potentialmulden untersucht, die durch den Tunneleffekt gekoppelt werden; derartige Modelle werden etwa durch optische Gitter realisiert. Die Vibrationsdynamik ultrakalter Atome in solchen Gittern ist bei größerer Potentialtiefe sehr ähnlich der Vibrationsdynamik zweiatomiger Moleküle; insbesondere ist das effektive Wirkungsquantum in beiden Fällen so klein, dass semiklassische Untersuchungsmethoden sehr gut greifen. Anhand dieses Modellsystems wurde zunächst die nicht-störungstheoretische Umorganisation des Vibrationsspektrums dokumentiert, die im Falle einer resonanten äußeren Kraft auftritt und ein typisches (d.h. weitgehend modellunabhängiges) Verhalten angetriebener anharmonischer Oszillatoren widerspiegelt [2]. Es zeigte sich dann weiterhin, dass das gleiche Modell in einem engen Parameterbereich eine gute Realisierung für den (erneut als Folge des dynamischen Stark-Effektes) in periodischen Potentialen auftretenden "Bandkollaps" liefert, so dass wir vorschlagen konnten, mit ultrakalten Atomen in periodisch modulierten Lichtgittern nach diesem Effekt zu suchen [2,3]. Dieser Vorschlag wurde sehr bald von der Gruppe um M. Raizen (The University of Texas at Austin) aufgegriffen; inzwischen konnte der Bandkollaps tatsächlich nachgewiesen werden [K. W. Madison *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 5093 (1998)]. Aus diesen Modelluntersuchungen konnte eine weitere einfache, aber dennoch überraschende und weitreichende Folgerung gezogen werden: Da eine periodische Kraft über den dynamischen Stark-Effekt effektive Bandbreiten steuern kann, und weiterhin in quasiperiodischen Systemen das Verhältnis der Stärke von quasiperiodischer Störung und Bandbreite darüber entscheidet, ob ein solches System den Charakter eines Metalls oder eines Isolators hat, ergibt sich zwangsläufig die Möglichkeit der kohärenten Kontrolle eines Metall-Isolator-Übergangs [2,3]. Ferner wurde gezeigt, dass dieses Szenario unter realistischen Bedingungen in quasiperiodischen stehenden Lichtwellen auftreten kann [4,5,6].

In der zweiten Antragsperiode wurde dann der für das Projekt entscheidend wichtige Schritt von starken Wechselfeldern mit konstanter Amplitude, die im Rah-

¹⁰jetzt: Fachbereich Physik, Universität Oldenburg

men der Standard-Floquet-Theorie behandelt werden können, zu *Pulsen* (mit glatter Einhüllenden) vollzogen. Ein vorrangiges Ziel bestand in der Beantwortung der Frage, inwieweit die Reaktion einfacher Moleküle sogar auf kurze Strahlungspulse noch durch nahezu adiabatische Bewegung auf Quasienergie-“flächen” beschrieben werden kann; auf einem solchen Prinzip beruht z.B. STIRAP-Verfahren. Insbesondere konnten einige überraschende Beobachtungen erklärt werden, die zuvor in der Arbeitsgruppe von Prof. Stig Stenholm (KTH Stockholm) gemacht worden waren: Selbst für vollständig glatte Laserpulse verschwinden nämlich die Transportverluste, die auf nicht-adiabatische Übergänge zurückzuführen sind und so die kürzesten noch brauchbaren STIRAP-Pulse bestimmen, bei Verlängerung der Pulsdauer *nicht* exponentiell, sondern nur algebraisch. Die Frage, welcher Mechanismus für diesen Zusammenbruch des vertrauten Exponentialgesetzes verantwortlich ist, ist von großer Bedeutung für die Charakterisierung “guter” Transportmechanismen, wie sie in unserem Projekt angestrebt wurde. Daher wurde sie von uns im Detail untersucht und konnte schließlich vollständig geklärt werden: Als Folge eines Stokes-Phänomens treten auch bei traditionellen Populationstransferprozessen, wie etwa dem Landau-Zener-Übergang, prinzipiell zwei interferenzfähige Beiträge auf. Während aber in den üblichen Fällen einer dieser beiden Beiträge, der störungstheoretisch beschrieben werden kann, am Ende des Prozesses verschwindet und einem nicht-störungstheoretischen Beitrag Platz macht, ist das bei STIRAP-Konfigurationen nicht mehr der Fall; die Interferenz beider Beiträge am Ende des Prozesses führt dann zu den vorher beobachteten Abweichungen vom Exponentialgesetz. Neben einer allgemeinen mathematischen Beschreibung dieses Zusammenhanges konnten wir auch recht einfache, aber sehr genaue Vorschriften für die Berechnung der Effizienz von STIRAP-Prozessen jenseits des adiabatischen Grenzfalles angeben [7].

Während diese Arbeit [7] noch von der “rotating wave-approximation” Gebrauch macht (die jedoch gerade bei kurzen Laserpulsen nicht unkritisch ist, da sie eine kurze Zeitskala ignoriert), behandelt eine weitere umfangreiche Publikation [8] schließlich eine Reihe von Transferprozessen *ohne* diese Näherung. Insbesondere wurde die von M.V. Berry eingeführte Technik der superadiabatischen Transformationen systematisch auf die Floquet-Theorie übertragen. Mit Hilfe dieser Technik konnten dann erstmals STIRAP-ähnliche Prozesse ohne die sonst üblichen Näherungen untersucht werden; es zeigte sich, dass die durch die gegenrotierende Feldkomponente verursachte “Aufhellung” des Transportzustandes (der im Rahmen der üblichen Näherung ein echter Dunkelzustand ist, dessen Quasienergie also nicht von den instantanen Feldstärken abhängt) die Transfereffizienz nicht wesentlich verschlechtert. Damit wurde ein vorrangiges Projektziel — das präzise Verständnis von pulsenduzierten Transportprozessen jenseits des adiabatischen Grenzfalles — erreicht.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] K. Drese, M. Holthaus, *Anderson localization in an ac-driven tight-binding model*, J. Phys.: Condens. Matter **8** (1996) 1193–1206

- [2] K. Drese, M. Holthaus, *Ultracold atoms in modulated standing light waves*, Chem. Phys. **217** (Special issue: *Dynamics of Driven Quantum Systems*) (1997) 201–219
- [3] K. Drese, M. Holthaus, *Exploring a metal-insulator transition with ultracold atoms in standing light waves?*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 2932–2935
- [4] K. Drese, M. Holthaus, *Phase diagram for a modified Harper model*, Phys. Rev. B **55** (1997) R14693–R14696
- [5] M. Holthaus, *Zwischen Quantenoptik und Festkörperphysik: Lokalisierungskontrolle durch periodischen Antrieb*, Physikal. Blätter **54** (1998) 643–646
- [6] M. Holthaus, *Coherent control of quantum localization*, in: *Coherent Control in Atoms, Molecules, and Semiconductors* (W. Pötz and W. A. Schroeder, eds.) 171–182 (Kluwer, Dordrecht, 1999)
- [7] K. Drese, M. Holthaus, *Perturbative and nonperturbative processes in adiabatic population transfer*, Eur. Phys. J. D **3** (1998) 73–86
- [8] K. Drese, M. Holthaus, *Floquet theory for short laser pulses*, Eur. Phys. J. D **5** (1999) 119–134

Dissertationen

- [1] Klaus Drese, *Kontrolle einfacher quantenmechanischer Systeme durch Laserstrahlung*, Dissertation, Marburg 1998.

6.19 Ja 356/4**(1.6.1995 – 31.5.1999)****R. Jaquet****Theoretische Chemie, Universität Siegen****Zeitabhängige Untersuchungen zu reaktiven Streuprozessen bei Ionen-Molekül-Stößen**

In dem beantragten Projekt sollten Reaktionen vom Typ $A + BC$ (wobei ein Stoßpartner ionisch ist: $H^+ + H_2$, $Ne + H_2^+$, $H^- + H_2$), unter Verwendung von ab initio Potentialhyperflächen (PHF), untersucht werden. Das eigentliche Ziel war, zeitabhängige Streurechnungen mithilfe der Wellenpaket-Methode durchzuführen und über die Darstellung der Wellenfunktion ($|\Psi\rangle$) einen Einblick in den zeitlichen Ablauf der Dynamik zu bekommen. Bei den Untersuchungen sollte am Anfang mit einer und später mit mindestens zwei Potentialflächen gerechnet werden, so dass als Ergebnis die "state to state"-Reaktionswahrscheinlichkeiten für verschiedene Reaktionsprodukte (für totalen Aufbruch, Ladungsaustausch, Prädissoziation, etc.) betrachtet werden können.

Quantensysteme

Bei den zu untersuchenden Systemen liefern klassische Behandlungsmethoden nur grobe Informationen über die Reaktionswahrscheinlichkeiten, speziell für niedrige Vibrationszustände. Da Wasserstoff beteiligt ist, gibt dies Anlass zu starkem Tunnelverhalten. Es treten Resonanzen auf, da bei diesen Reaktionen nicht Potential-Barrieren, sondern Potential-Töpfe vorliegen. Der Vergleich von ab initio und Modell-PHF erlaubt, auf Unzulänglichkeiten der empirischen Potentiale hinzuweisen.

Phänomene

Zuerst galt unser Interesse der Reaktionswahrscheinlichkeit, die zeitunabhängig ist. Die Untersuchung des zeitlichen Reaktionsablaufs und des zeitlichen Verhaltens von Resonanzzuständen in Abhängigkeit der Startbedingungen wird zukünftig intensiver untersucht.

Methoden

Die Streuuntersuchung wurde mit der Wellenpaket-Methode durchgeführt, welche bei ausschließlicher Verwendung von Fourier-Funktionen mit einem Aufwand $O(CN \log_2 N)$ (N = Zahl der Gitterpunkte) läuft. Die Propagation wurde hauptsächlich mit der Tschebyscheff-Methode durchgeführt, da die "split-operator" Methode zwar bzgl. der Rechenzeit günstiger ist, sich aber für lange Propagationszeiten (> 1 ps) als nicht genau genug erwiesen hat. Für die Propagation nach der Tschebyscheff-Methode benutzen wir zwei verschiedene Varianten: Verwendung von (a) komplexen und (b) reellen Wellenfunktionen (Gray und Balint-Kurti). Rechnungen mit reellen Wellenfunktionen sind ca. viermal schneller. Die internen Freiheitsgrade (Jacobi-Koordinaten) können in einer Fourier- oder "DVR"-(discrete variable representation) Basis beschrieben werden. Für die

Translationskoordinate benutzen wir ausschließlich die Fourier-Darstellung. Nach Beendigung des Stoßprozesses wurde die Wellenfunktion analysiert und die S-Matrix (bzw. die Reaktionswahrscheinlichkeit) als Überlappungsintegral der propagierten und der asymptotischen Wellenfunktion berechnet. Die Wellenpaket (WP) - Methode ist sehr geeignet für Problemstellungen mit vielen Reaktionskanälen und für die Untersuchung der Dynamik auf gekoppelten Potentialflächen. In einer WP-Rechnung erhält man Informationen über einen größeren Stoßenergiebereich. WP-Rechnungen werden zeitintensiv, wenn tiefe Potentialtöpfe vorliegen, da, im Falle kleiner Stoßenergien, lange Propagationszeiten notwendig sind.

Um numerische Probleme zu umgehen, die daraus resultieren, dass für die Analyse des Wellenpakets im Produktbereich (d.h. für eine "state-to-state"-Analyse) die Wellenfunktion in den entsprechenden Koordinaten benötigt wird, haben wir die Propagation des Start-Wellenpakets in den Koordinaten des Produktbereichs durchgeführt. Der Rechenaufwand ist größer als für eine "state-to-state"-Analyse im Eingangskanal (mit Edukt-Jacobi-Koordinaten), da mehr als doppelt so viele Gitterpunkte im Winkelbereich benötigt werden. Man würde sich aber sonst, auf Grund der benötigten Transformation von Edukt-Jacobi-Koordinaten auf Produkt-Jacobi-Koordinaten, Ungenauigkeiten einhandeln.

Zusammenfassung

Wir haben ein neues Wellenpaket-Programm entwickelt, das für allgemeine "A + BC" Reaktionen ($J = \text{'beliebig'}$) mit elastischen, inelastischen und reaktiven Prozessabläufen genutzt werden kann. Erste Tests für Anwendungen auf gekoppelten diabatischen PHF (H_3^+) sind durchgeführt worden (Doktorarbeit von C. Morari); nichtadiabatische Korrekturen wurden in Zusammenarbeit mit R. Röhse berechnet, so dass nun auch Anwendungen auf adiabatischen PHF möglich sind. Energieselektive und zustandsselektive Reaktionswahrscheinlichkeiten, S-Matrizen und integrale Querschnitte können berechnet werden. Die Implementierung für zustandsselektive, differentielle Streuquerschnitte ist für ein zukünftiges Projekt vorgesehen. Erste Anwendungen des Programmes für eine parallele Architektur (IBM-SP2) wurden durchgeführt.

Kooperationen im Schwerpunkt

Die Diskussionen bei den jährlichen "Meetings" im Frühjahr und bei den von R. Schmidt (Dresden, Krippen) und von E. Riedle (München) organisierten Sonderveranstaltungen/Workshops mit H. Köppel, H. D. Meyer, P. Saalfrank, U. Manthe, B. Schmidt und deren Mitarbeitern waren für das Umsetzen des Projektes von großer Wichtigkeit.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] C. Morari, R. Röhse, R. Jaquet, *Time-dependent reactive scattering for ion-neutral collisions*, in: *High Performance Computing in Science and Engineering 2000*, E. Krause, W. Jäger (Eds.), Springer, 207-219.

- [2] R. Jaquet, M. Heinen, *Time-dependent reactive scattering of the $H^- + H_2 \leftrightarrow H_2 + H^-$ reaction*, J. Phys. Chem. **105** (2001) 2738-2747.
- [3] M. Heinen and R. Jaquet, *3D-Wavepacket investigations ($J = 0$) of the ion-molecule reactions $Ne + H_2^+$: Comparison of state-to-state and flux calculations*, in Vorbereitung.
- [4] R. Jaquet and C. Morari, *Time-dependent reactive scattering of the $H^- + H_2 \leftrightarrow H_2 + H^-$ reaction, Calculation of integral and differential cross sections*, in Vorbereitung.
- [5] R. Jaquet, *Time-dependent reactive scattering of the $H^- + D_2 \leftrightarrow HD + D^-$ and $D^- + H_2 \leftrightarrow HD + H^-$ reactions*, in Vorbereitung.
- [6] C. Morari and R. Jaquet, *Time-dependent reactive scattering of the $H^+ + H_2 \leftrightarrow H_2^+ + H$ reaction*. in Vorbereitung.

Dissertationen

- [1] Ioan Cristian Morari, *Zeitabhängige Untersuchungen zu reaktiven Streuprozessen*, Dissertation, Universität Siegen 2001.

6.20 K1 315/5-2

(1.5.1997 – 31.1.2001)

M. Kleber

Physik-Department, Techn. Universität München

Klassische und Quantenmechanik von gebundenen Systemen in starken Laserfeldern

fortgeführt als Projekt Be 784/5-1,2 W. Becker, Max-Born-Institut Berlin

6.21 Ko 686/5**(1.6.1995 – 31.12.2001)****H. J. Korsch****Fachbereich Physik, Universität Kaiserslautern****Semiklassische Methoden zur Dynamik getriebener Quantensysteme**

Ziel des Projektes ist eine Weiterentwicklung der semiklassischen Korrespondenzmethoden für Systeme mit gemischt irregulärem und regulärem klassischem Verhalten und ihre Anwendung auf die Dynamik atomarer und molekularer Systeme, insbesondere in zeitabhängigen externen Feldern.

Methoden*– Floquet-Zustände:*

Für zeitperiodische Systeme hat sich eine Beschreibung mit Hilfe von Quasienergie-(Floquet-)Zuständen als besonders nützlich erwiesen. Diese Zustände liefern auch eine theoretische Basis für eine Analyse des Verhaltens nicht-zeitperiodischer Systeme.

– Husimi-Dichten und Entropie-Funktionale:

Zur Analyse der numerischen Ergebnisse sind quantenmechanische Phasenraum-Darstellungen sehr aufschlussreich. Ein auf der Husimi-Dichte basierendes Phasenraum-Entropie Funktional liefert ein Maß für die quantenmechanische Lokalisierung im Phasenraum, ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung ‘chaotischer’ oder ‘regulärer’ Quantenzustände.

– Zufalls-Vektoren und Zufalls-Matrizen:

Statistische Methoden der Theorie der Zufallsvektoren ermöglichen eine Analyse der quantenmechanischen Fluktuationen gekoppelt mit semiklassischen Verfahren zu ihrer Charakterisierung. Die Statistik der Resonanzzustände zeigt eine Korrespondenz zwischen klassisch chaotischer Streuung und der Statistik der Lebensdauern und Breiten mit universellen Verteilungen von Ensembles von Zufallsmatrizen.

– Semiklassische Phasenraumpropagatoren:

Die semiklassische Beschreibung in einer Initial-Value-Representation (IVR) vermeidet die notorischen Schwierigkeiten der üblichen semiklassischen Techniken, die eine Anwendung auf klassisch chaotische Systeme extrem erschweren. Mit IVR Methoden konnte das gesamte Quasienergiespektrum eines getriebenen Quantensystems mit gemischt chaotisch/regulärer klassischer Dynamik mit überraschender Genauigkeit wiedergegeben werden.

– Filter-Diagonalisierung:

Die Filter-Diagonalisierung ermöglicht eine effiziente Bestimmung von Eigenwerten eines Quantensystems aus einer Kurzzeitpropagation über die Autokorrelationsfunktion. In Kombination mit der Complex-Scaling Methode lassen sich auf diese Weise auch Resonanzenergien effizient bestimmen.

Phänomene

– *Quantenmechanisch–klassische Korrespondenz von chaotischer Dynamik:*

Studien für den getriebenen Rotor, den anharmonischen Oszillator und offene (Streu)Systeme zeigten einen hohen Grad an Korrespondenz zwischen (chaotischer) klassischer Dynamik und Quantendynamik für diese Systeme mit gemischt regulärer und chaotischer klassischer Dynamik. Ein wichtiges Hilfsmittel waren Phasenraumentropien.

– *Tunneln durch dynamische Barrieren:*

Das getriebene Tunneln durch dynamische Barrieren (also klassisch verbotene Prozesse in zeitabhängigen Systemen, die *nicht* wegen einfacher Potentialbarrieren verboten sind) wurde in semiklassischer Näherung untersucht. Dabei konnte das Tunneln über Barrieren in Inselketten im schwach chaotischen Fall voll semiklassisch beschrieben werden. Auch Tunneln in einem stark chaotischen getriebenen anharmonischen Oszillatorsystem konnten mit Hilfe einer semiklassischen IVR-Quantisierungsmethode in überraschender Genauigkeit wiedergegeben werden.

– *Atome in (modulierten) stehenden Laserfeldern:*

Die Dynamik von Atomen in (modulierten) Stehwellen-(Laser-)Feldern ist ein Modellsystem für grundlegende Studien zur Quantendynamik atomarer Systeme mit chaotischem klassischem Analogon. Neben einer Untersuchung der adiabatischen Streuung beim Durchgang eines Atomstrahls durch einen (modulierten) Laserstrahl und dessen Strahlaufspaltung richtete sich das Hauptinteresse auf den Fall eines zusätzlichen (modulierten) Stark-Feldes, also auf die Dynamik von Bloch-Teilchen in DC- und AC-Feldern. Hier ist die klassische Dynamik quasi-regulär oder chaotisch, abhängig von der Antriebsfrequenz. Ein solches System ist in hervorragender Weise geeignet zu grundlegenden (auch experimentellen) Studien der Korrespondenzen zwischen Phänomenen der klassisch chaotischen Streuung und der Quantenmechanik. Einige Ergebnisse: (1) Eine neuartige Methode zur Berechnung der Resonanzzustände als komplexe Pole einer Streumatrix wurde entwickelt. (2) Es wurde gezeigt, dass ein (offenes) klassisch chaotisches Streusystem sehr langlebige Quantenzustände unterstützen kann, d.h. es findet eine quantenmechanische Stabilisierung statt. (3) Es wurde sowohl das kontinuierliche Quasienergiespektrum und die daraus ableitbare Wignersche Verzögerungszeit berechnet als auch die (komplexen) diskreten Wannier-Stark Resonanzenergien. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lebensdauern lässt sich durch ein universelles statistisches Modell von Zufallsmatrizen beschreiben. Wie bei gebundenen Systemen ist ein solches statistisches Verhalten der Quantenspektren ein Indikator einer chaotischen klassischen Dynamik des Systems.

Kooperationen im Schwerpunkt

Im Rahmen des SPP470 bestand eine Kooperation mit den Arbeitsgruppen Prof. P. Hänggi (Augsburg), Prof. Dr. M. Holthaus (Marburg) und Priv. Doz. Dr. H.-D. Meyer (Heidelberg).

Publikationen aus dem Projekt

- [1] H. J. Korsch, C. Müller, and H. Wiescher, *On the zeros of the Husimi distribution*, J. Phys. A **30** (1997) L677-84.
- [2] E. Narevicius, D. Neuhauser, H. J. Korsch, and N. Moiseyev, *Resonances from complex-scaled cross-correlation probability amplitudes by the filter diagonalization method*, Chem. Phys. Lett. **276** (1997) 250-4.
- [3] A. R. Kolovsky and H. J. Korsch, *Bragg scattering of an atomic beam by a standing laser wave with time periodic amplitude modulation*, Phys. Rev. A **57** (1998) 3763-9.
- [4] B. Mirbach and H. J. Korsch, *A generalized entropy measuring quantum localization*, Ann. Phys. (N.Y.) **265** (1998) 80-97.
- [5] G. Groh, H. J. Korsch, and W. Schweizer, *Phase space entropies and global quantum phase space organisation: A two-dimensional anharmonic system*, J. Phys. A **31** (1998) 6897-910.
- [6] J. L. Schoendorff, H. J. Korsch, and N. Moiseyev, *Semiclassical quantization of a system with mixed regular/chaotic dynamics*, Europhys. Lett. **44** (1998) 290-5.
- [7] M. Glück, A. R. Kolovsky, H. J. Korsch, and N. Moiseyev, *Calculation of Wannier-Bloch and Wannier-Stark states*, Eur. Phys. J. D **4** (1998) 239-46.
- [8] M. Glück, H. J. Korsch, and N. Moiseyev, *Selective quasienergies from short time cross-correlation probability amplitudes by the filter-diagonalization method*, Phys. Rev. E **58** (1998) 376-81.
- [9] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Chaotic Wannier-Bloch resonance states*, Phys. Rev. E **58** (1998) 6835-8.
- [10] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Bloch particle in presence of dc and ac fields*, Phys. Lett. A **249** (1998) 483-8.
- [11] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Bloch particle in presence of dc and ac fields: Statistics of the Wigner delay time*, Phys. Rev. Lett. **82** (1999) 1534-7.
- [12] N. Moiseyev, M. Glück, and H. J. Korsch, *Stark resonances in dc fields from short time propagation of the field-free Hamiltonian*, Chem. Phys. Lett. **303** (1999) 22-6.
- [13] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Lifetime statistics for a Bloch particle in ac and dc fields*, Phys. Rev. E **60** (1999) 247-58.
- [14] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *A truncated shift-operator technique for the calculation of resonances in Stark systems*, J. Phys. A. **32** (1999) L49-55.
- [15] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Lifetime of Wannier-Stark states*, Phys. Rev. Lett. **83** (1999) 891-4.

-
- [16] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Perturbation theory for Wannier resonance states affected by ac-field*, Phys. Lett. A **258** (1999) 383-93.
- [17] M. Glück, M. Hankel, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Wannier-Stark Ladders in Driven Optical Lattices*, Phys. Rev. A **61** (2000) 061402(R) (4 pages).
- [18] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Fractal stabilization of Wannier-Stark resonances*, Europhys. Lett. **51** (2000) 255-60.
- [19] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Resonant tunneling of Wannier-Stark-states*, Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics **2** (2000) 694-703.
- [20] M. Glück, M. Hankel, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Induced transitions between Wannier ladders*, Journal of Optics B: Quantum and Semiclassical Optics **2** (2000) 612-7.
- [21] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *A quantum cable car for Wannier-Stark ladders*, Phys. Lett. A **276** (2000) 167-74.
- [22] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *About universality of lifetime statistics in quantum chaotic scattering*, Physica E **9** (2001) 478-83.
- [23] M. Glück, F. Keck, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Wannier-Stark states of a quantum particle in 2D lattices*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 3116-9.
- [24] M. Baranger, M. A. M. de Aguiar, F. Keck, H. J. Korsch, and B. Schellhaaß, *Semiclassical approximations in phase space with coherent states*, J. Phys. A **34** (2001) 7227-286.
- [25] M. Glück, A. R. Kolovsky, H. J. Korsch, and F. Zimmer, *Wannier-Stark resonances in semiconductor superlattices*, Phys. Rev. B **65** (2002) 115302 (9 pages).
- [26] F. Keck and H. J. Korsch, *Infinite-variable Bessel functions in two-dimensional Wannier-Stark systems*, J. Phys. A **35** (2002) L105-16.
- [27] M. Glück, F. Keck, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Branched classical and quantum flow in 2D Wannier-Stark systems*, Phys. Rev. A **66** (2002) 023403 (7 pages).
- [28] H. J. Korsch and W. Leyes, *Quantum and classical phase space evolution: A local measure of delocalization*, New Journal of Physics **4** (2002) 62 (15 pages).
- [29] M. Glück, F. Keck, and H. J. Korsch, *Coherent Pulse Output from Bose-Einstein Condensates in Wannier-Stark Systems*, Phys. Rev. A (2002), in press.
- [30] M. Baranger, M. A. M. de Aguiar, F. Keck, H. J. Korsch, and B. Schellhaaß, *Reply to 'Comment on "Semiclassical Approximations in Phase Space with Coherent States"'*, J. Phys. A (2002), submitted.

Review Artikel

- [1] M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch, *Wannier-Stark resonances in optical and semiconductor superlattices*, Phys. Rep.**366** (2002) 103-82.

Konferenz Proceedings

- [1] B. Mirbach and H. J. Korsch, *A quantum/classical entropy concept for measuring phase space localization*, in P. Kasperkovitz and D. Grau, editors, *5th Wigner Symposium, Wien, 1997*, pages 358–360. World Scientific, 1998.
- [2] B. Rosam, D. Meinhold, F. Löser, V. G. Lyssenko, K. Leo, M. Glück, F. Keck, A. R. Kolovsky, H. J. Korsch, and K. Köhler, *Lifetime Broadening of Wannier-Stark States under Strong Zener Tunneling in Superlattices*,. Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference (CLEO/QELS), Baltimore, 2001.

Dissertationen

- [1] Bernd Schellhaaß, *Semiklassische spektrale Methoden zur Quantendynamik im Phasenraum*, Dissertation, Universität Kaiserslautern 2000.
- [2] Markus Glück, *Wannier-Stark Resonances*, Dissertation, Universität Kaiserslautern 2000 (ausgezeichnet mit dem Preis des Freundeskreises der Universität Kaiserslautern).
- [3] Frank Keck, *Wannier-Stark-Systeme in zwei Dimensionen*, Dissertation, Universität Kaiserslautern 2002.

6.22 Ko 945/3**(1.5.1995 – 28.2.2002)****H. Köppel****Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg****Femto- und Picosekundendynamik intramolekularer Umlagerungsreaktionen**

Unter den intramolekularen Umlagerungsreaktionen spielt die 1,2-Wasserstoffverschiebung eine wichtige Rolle, da sie für die hohe Reaktivität und Instabilität vieler Kohlenwasserstoffe und verwandter Verbindungen verantwortlich ist. Ein Prototypsystem stellt die Isomerisierung Vinyliden-Acetylen dar, wo die Wanderung des H-Atoms so schnell erfolgt, dass das kleinste Carben, Vinyliden, zwar als reaktives Intermediat sehr bekannt ist, aber trotz intensiver Bemühungen chemisch nicht isoliert werden konnte. Der erste definitive Nachweis gelang vielmehr in den 80er Jahren Lineberger und Mitarbeitern auf spektroskopischem Weg durch Ablösung eines Elektrons vom relativ stabilen Anion. Im Rahmen des SPP-Projektes wurde dieses prototypartige System theoretisch eingehend charakterisiert, basierend auf der Methode der ab initio Quantendynamik. In einem ersten Schritt wurde eine neue Potentialfläche ab initio berechnet, basierend auf der sehr zuverlässigen coupled cluster Variante CCSD(T). Die nachfolgenden Rechnungen zur Dynamik wurden mittels der Technik der Wellenpaketpropagation durchgeführt. Sie dienten vor allem zwei Zielen. Zum einen sollten die Photoelektronenspektren von Lineberger und Mitarbeitern reproduziert und analysiert werden. Die Reproduktion (technisch mittels Fouriertransformation der Autokorrelationsfunktion) gelang in hervorragender Weise und diente so auch der Kalibrierung der verwendeten Methode. Zum anderen sollten damit Lebensdauern berechnet und die bislang noch unverstandene Frage der Stabilität von Vinyliden geklärt werden. Hierfür wurden alle fünf planaren Kernfreiheitsgrade in die Rechnung mit einbezogen und eine Reihe verschiedener moderner Techniken der Wellenpaketpropagation und -analyse kombiniert, insbesondere ein Lanczos-Arnoldi-Integrator zur Integration der zeitabhängigen Schrödingergleichung, ein komplex absorbierendes Potential für alle 5 Kernfreiheitsgrade, spektrale Quantisierung und Filterdiagonalisierung. Das überraschende Ergebnis dieser eingehenden und aufwendigen Untersuchung ist eine unerwartet große Stabilität dieses bekannten reaktiven Intermediats. Frühere einfache Abschätzungen der Lebensdauern (von ca. 200 fs) werden um drei Größenordnungen (!) für den Schwingungsgrundzustand übertroffen. Damit kommt sogar dem Phänomen der Rückbildung von Vinyliden aus bereits entstandenem Acetylen eine große Bedeutung bei, welches die Stabilität dieses Teilchens weiter erhöht. Statistische Theorien sind nicht anwendbar, wie sich auch in der ausgeprägten Modenselektivität der Lebensdauern schwingungsangeregter Zustände sowie im hoch nichtexponentiellen Zerfall des Systems bei Breitbandanregung zeigt. Das Phänomen der Rückbildung ist über das konkrete System hinaus von grundsätzlichem Interesse, da es in vielen Theorien chemischer Reaktionen keine Berücksichtigung findet. Es wird durch neuere Messungen mit Hilfe der sog. *Coulomb explosion imaging* Technik gestützt und stellt ein qualitativ neues Bild dieser wichtigen Elementarreaktion dar. Die früher zu klein abgeschätzten Lebensdauern hängen in erster Linie mit dem damals benutzten Modellpotential zusammen, das, vergli-

chen mit dem ab initio berechneten Energieprofil, eine viel zu schmale Barriere aufweist. — In alle Rechnungen wurde sowohl einfach als auch doppelt deuteriertes Vinyliden einbezogen, zum einen um (im Fall des Photoelektronenspektrums) den Vergleich mit dem Experiment zu vertiefen und die Übereinstimmung zu erhärten, und zum anderen um den Einfluss der größeren Massen auf die Umlagerungsdynamik selbst zu quantifizieren.

Kooperationen im Schwerpunkt

Im Rahmen des SPP470 bestand eine förmliche Kooperation mit Prof. Hohlneicher und Arbeitsgruppe (Dr. Malsch), wo unser Programmpaket zur Wellenpaketpropagation zum Studium von elektronisch angeregtem Acetylen herangezogen wurde. Es resultierte eine gemeinsame Publikation mit wichtigen Ergebnissen zur Interpretation der Singulett- und Triplett-Spektren (vgl. Arbeitsbericht Prof. Hohlneicher).

Publikationen aus dem Projekt

- [1] R. Schork und H. Köppel, *Ab initio quantum dynamical study of the vinylidene-acetylene isomerization*, Theor. Chem. Acc. **100** (1998) 204-211.
- [2] R. Schork und H. Köppel, *Unexpected stability of vinylidene from 5D ab initio quantum-dynamical calculations*, Chem Phys. Lett. **326** (2000) 277-282.
- [3] R. Schork und H. Köppel, *Theoretical investigation of the photoelectron spectra of the vinylidene anions*, Physical Chemistry Chemical Physics **3** (2001) 891-894.
- [4] R. Schork und H. Köppel, *Barrier recrossing in the vinylidene-acetylene isomerization reaction: a 5D ab initio quantum-dynamical investigation*, J. Chem. Phys. **115** (2001) 7907-7923.
- [5] M. Bittner, R. Schork und H. Köppel, *Reaction path description of the vinylidene-acetylene isomerization*, wird zur Veröffentlichung eingereicht bei Chem. Phys. Lett. (Okt. 2002).

Dissertationen

- [1] Rainer Schork, *Zur Dynamik intramolekularer Umlagerungsreaktionen: Die 1,2-Wasserstoffverschiebung im System Vinyliden-Acetylen*, Dissertation, Universität Heidelberg 2000.

6.23 Ko 945/4**(1.5.1999 – 30.4.2002)****H. Köppel****Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg****Mehrstufige strahlungslose Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation und Derivaten**

Die mehrstufigen strahlungslosen Zerfallsprozesse im Benzol-Radikalkation (Bz^+) und Derivaten wurden mithilfe der Methode der Wellenpaketpropagation theoretisch studiert, aufbauend auf vorhandenen *ab initio* Rechnungen der einschlägigen vibronischen Kopplungskonstanten. Bz^+ dient hierbei als ein prototypartiges Modellsystem für starke vibronische Wechselwirkungen mit mehr als zwei Zuständen, welche in vielen organischen Molekülen und Radikalkationen eine Rolle spielen. Die Evidenz hierfür ist allerdings nur indirekt, und mit diesem Projekt sollte daher ein Anfang gemacht werden, um diese wichtigen, aber bisher nur wenig untersuchten Prozesse aufzuhellen. In der Tat zeigen die verfügbaren *ab initio* Daten eine ganze Serie konischer Durchschneidungen, welche acht Potentialflächen energetisch tiefliegender Dublettzustände dieses Radikalkations umfassen. Bis zu fünf dieser Potentialflächen konnten in die Modellierung einbezogen werden. Hierfür wurde zunächst eine vollständige Symmetrieanalyse der gesamten 8×8 vibronischen Hamiltonmatrix durchgeführt, und zwar im Rahmen des Konzeptes der linearen vibronischen Kopplung. Dieses Konzept ist für die hier durchzuführenden Rechnungen ohne Alternative; seine Anwendbarkeit konnte durch punktweise *ab initio* Rechnungen für mehrere Kernkoordinaten klar bestätigt werden. So gut wie alle Kernfreiheitsgrade von Benzol spielen bei der Analyse eine Rolle.

Die eigentlichen kerndynamischen Rechnungen gliederten sich in zwei Teilbereiche. Zum einen wurden mit dem Lanczos Algorithmus vibronische Linienspektren berechnet und entsprechende Strukturen hochaufgelöster Photoelektronenspektren neu analysiert. Insbesondere in der 2. Bande ergaben sich dabei einige neue Zuordnungen aufgrund der *ab initio* Kopplungskonstanten. Zum anderen wurden umfangreiche Rechnungen zur Wellenpaketpropagation durchgeführt, die aufwendigsten davon mit dem MCTDH (multiconfigurationtime-dependent Hartree) Verfahren. Hierbei erwies es sich als möglich, bis zu 5 Potentialflächen und 13 Kernfreiheitsgrade zu berücksichtigen. Aufgrund der relevanten vibronischen Energien erforderte dies 10^6 - 10^7 zeitabhängige Hartree-Produkte von Einteilchenfunktionen, was numerisch mit den vorhandenen Ressourcen gerade noch zu bewältigen war (z.B. CPU-Zeiten bis zu 280h auf einem Compaq ES40 Prozessor für Propagation bis 200 fs erforderte). Diesen von MCTDH während der Integration optimierten Basisfunktionen steht eine Zahl von typischerweise 10^{12} eigentlichen (sog. primitiven) Basiszuständen gegenüber, welche mit konventionellen Integratoren zu behandeln offenbar bis auf weiteres völlig illusorisch bleiben muss. In den Rechnungen zu den drei tiefsten Zuständen (sog. X-B-C System) konnte auf diese Weise die Entartung der elektronischen Zustände und Schwingungsmoden berücksichtigt werden. Damit ist die ursprünglich postulierte Wechselwirkung zweier verschiedener JT-Systeme über eine tiefliegende konische

Durchschneidung korrekt (im Rahmen des Konzeptes linearer Kopplung) behandelt, was ein Novum in der Literatur darstellt. Die beiden höher liegenden und bisher als isoliertes Zweizustandssystem behandelten D^2E_{1u} und E^2B_{2u} Zustände wurden weiterhin an den tieferliegenden B^2E_{2g} Zustand angekoppelt, was ein ähnlich komplexes System (mit 5 sich durchschneidenden Potentialflächen) wie das der vorgenannten X-B-C Zustände ergibt. In Analogie zu diesem resultiert auch für die höher liegenden Zustände ein kaskadenartiger, schrittweiser Übergang des Wellenpaketes vom höchsten zum tiefsten der wechselwirkenden Zustände. Der erste Prozess verläuft auf einer Zeitskala von 10-20 fs, der zweite auf einer Zeitskala von 100-200 fs. Die Populationen folgen einem kinetischen, d.h. relaxationsartigen Verhalten, obwohl die Rechnungen für ein isoliertes Quantensystem ohne phänomenologische Dämpfung durchgeführt wurden. Schließlich wurden die Ergebnisse der Propagation auch dazu benutzt, spektrale Einhüllende aus der Korrelationsfunktion zu ermitteln, d.h. erstmals den Einfluss eines tieferliegenden (in D_{6h} entarteten) Zustandes auf ein stark gekoppeltes Zwei- bzw. Dreizustandssystem (d.h. je nach Berücksichtigung der Entartung) quantitativ zu dokumentieren.

Die Ergebnisse erklären wichtige experimentelle Befunde zur Fluoreszenz- und Fragmentationsdynamik von elektronisch angeregtem Bz^+ . Sie werfen neues Licht auf grundsätzliche Fragen der Separation des elektronischen Zustandsraumes in vibronisch gekoppelten Systemen. Ähnliches gilt für eine Behandlung in reduzierter Dimensionalität aufgrund einer Hierarchie der Kopplungsstärken sowie für Fragen zu quasi-dissipativem Verhalten in isolierten Quantensystemen.

Kooperationen im Schwerpunkt

Im Rahmen des SPP470 bestand eine förmliche Kooperation mit Dr. H.-D. Meyer in der Anwendung des MCTDH-Verfahrens zur Wellenpaketpropagation in Bz^+ . Wie oben dargelegt, handelte es sich hierbei um für das Projekt zentrale Rechnungen, für deren Durchführbarkeit sich das MCTDH-Verfahren als entscheidend erwies.

Publikationen aus dem Projekt

Die langjährigen Forschungsarbeiten im Zusammenhang mit diesem Projekt und die dabei erworbene Kompetenz fanden ihren Ausdruck in der Mitherausgeberschaft eines wissenschaftlichen Werkes mit ca. 20 eingeladenen Artikeln zum aktuellen Thema konische Durchschneidungen. Es wird Anfang Oktober 2002 beim Verlag eingereicht und ist (der Einfachheit halber) bei der Publikationsliste unten mit aufgeführt.

- [1] M. Döscher, H. Köppel und P. Szalay, *Multi-state vibronic interactions in the benzene radical cation: Part I. Electronic structure calculations*, J. Chem. Phys. **117** (2002) 2645.
- [2] H. Köppel, M. Döscher, I. Baldea, H.-D. Meyer und P. Szalay, *Multi-state vibronic interactions in the benzene radical cation: Part II. Quantum dynamical simulations*, J. Chem. Phys. **117** (2002) 2657.

Bücher

- [1] W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel, Eds., *Conical Intersections*, (World Scientific, Singapore, 2003), in press.
(Dieses Buch enthält drei Artikel mit H. Köppel als Autor oder Koautor, sowie vier weitere Artikel von Mitgliedern des SPP (H.-D. Meyer, R. Schinke und G. Stock))

Dissertationen

- [1] Martina Döscher, *Theoretische Untersuchung starker vibronischer Mehrzustands-Wechselwirkungen im Benzol-Radikalkation*, Dissertation, Universität Heidelberg 2000.

6.24 Le 330/11**(1.6.1995 – 31.5.1997)****H. Leschke****Inst. für Theoret. Physik I, Universität Erlangen-Nürnberg****Pseudo-klassische effektive Potentiale für die Quantendynamik**

Ziel des Projekts war es zu untersuchen, inwieweit zeitabhängige Korrelationsfunktionen von einfachen quantenmechanischen Modellsystemen mit Hilfe pseudo-klassischer effektiver Potentiale mathematisch kontrolliert abgeschätzt werden können. Ausgangspunkt des Projekts waren kontrollierte Ergebnisse von Giachetti/Tognetti (1985), Feynman/Kleinert (1986) und Leschke/Wonneberger (1989) für den zeitunabhängigen Fall und erste nicht-kontrollierte Ergebnisse von Cao/Voth (1993/94) für den zeitabhängigen Fall.

Das Ziel des Projekts wurde nicht erreicht. Dafür lassen sich zwei Gründe anführen. Erstens, das Projekt ist anspruchsvoll und wurde deshalb von vornherein für einen Zeitraum von vier Jahren konzipiert. Zweitens, während der zweijährigen Förderung durch den SPP 470 gelang dem Projektleiter und seinem jeweiligen Mitarbeiter leider kein „analytischer Ansatz“, der sich noch hätte ausführen lassen können.

1. Im Rahmen der Förderung durch den SPP entstanden jedoch drei Ergebnisse, von denen das erste noch relativ engen Bezug zum Projekt hat, die anderen beiden jedoch nur im allgemeinen Themenkreis des SPP von Interesse sind. Es wurde gezeigt, dass die von Giachetti/Tognetti und Feynman/Kleinert konstruierte obere Schranke für die freie Energie verschärft werden kann, indem man im entsprechenden Wienerischen Pfadintegral nicht nur das erste, sondern auch das zweite Moment der Pfade bezüglich des Zeitmittels fixiert. Die Konkretisierung dieser Idee anhand spezieller Systeme wie des quartischen Oszillators findet sich in den Diplomarbeiten von Kosmas Knödler und Michael H. Schütz. Da beide Autoren inzwischen andere Aufgaben übernehmen mussten, ist derzeit unklar, ob es noch zu einer entsprechenden Publikation kommen wird.

Im Zusammenhang mit diesem Ergebnis haben sich Diskussionen mit den Arbeitsgruppen der SPP-Teilnehmer Prof. Dr. H. Grabert (Freiburg) und Prof. Dr. J. Stolze (Dortmund) als nützlich erwiesen.

2. In der Publikation [1] wird erstmals rigoros bewiesen, dass im kontinuierlichen Raum beliebiger Dimension ein quantenmechanisches Teilchen mit hinreichend negativer Gesamtenergie durch ein Gaußsches statisches (zentriertes) Zufallspotential mit geeigneter Kovarianz in dem Sinne (Anderson-) lokalisiert wird, dass das Spektrum des zugehörigen Hamilton-Operators bei solchen Energien fast sicher keinen (absolut) stetigen Anteil besitzt. Der Beweis folgt Ideen von Fröhlich/Spencer (1983) sowie von Dreifus/Klein (1991) und beruht auf einer geeignet adaptierten Version der sogenannten Mehr-Skalenanalyse, die Kolmogorov-Arnold-Moser-Techniken mit probabilistischen Methoden kombiniert. Diese Publikation wurde teilweise auch im Rahmen des DFG-Normalverfahrens Le 330/10-1 gefördert und ist Teil der Dissertation von Werner Fischer.

3. Die Publikation [2] gehört zum Themenkreis „Quantenchaos“. Sie studiert mit Hilfe gruppentheoretischer und numerischer Methoden die sogenannte dynamische Lokalisierung des n -dimensionalen periodisch „gekickten“ Rotators. Für endliche $n \leq 26$ ergibt sich kaum ein Unterschied zum bekannten Verhalten für $n = 1$, obwohl für $n \rightarrow \infty$ der Rotator „asymptotisch frei“ wird. Die Publikation steht im Zusammenhang mit der Diplomarbeit von Harald Karl.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] W. Fischer, H. Leschke, P. Müller, *Towards localisation by Gaussian random potentials in multi-dimensional continuous space*, Lett. Math. Phys. **38** (1996) 343–348.
- [2] G. Junker, H. Karl, H. Leschke, *Classical and quantum dynamics of the n -dimensional kicked rotator*, Phys. Lett. A **226** (1997) 155–166.

6.25 Li 300/13**(1.5.1995 – 31.5.2001)****H.-H. Limbach****Institut für Organische Chemie, Freie Universität Berlin****NMR-Untersuchungen des Wasserstoffaustauschs in Übergangsmetallhydriden: Quantenphänomene im Bereich der Sekunden- bis zur Mikrosekundenzeitskala****Methoden**

In diesem Vorhaben wurden kohärente und inkohärente Quantenaustauschprozesse von HH, HD bzw. DD-Paaren in Übergangsmetallhydriden in kondensierten Phasen experimentell und theoretisch untersucht. In früheren Arbeiten konnten NMR-spektroskopisch mittlere temperaturabhängige Tunnelfrequenzen J und Geschwindigkeitskonstanten k im Hz- bis kHz bestimmt werden. Diese Größen lassen sich auf die Barrieren für die Rotation der Wasserstoffpaare zurück führen. Diese Barrieren lassen sich durch chemische Variation beeinflussen. Bei kleinen Barrieren konnten J und k durch Simulation der Inelastischen Neutronenstreudaten im THz Bereich bestimmt werden.

Bei den jetzt durchgeführten Untersuchungen wurden HH/DD Isotopeneffekte auf die kohärenten und die inkohärenten Prozesse bestimmt und theoretisch modelliert. Dazu wurde neben der Flüssigkeits- ^1H NMR-Spektroskopie die Festkörper- ^2H NMR-Spektroskopie bei variablen Temperaturen eingesetzt. Dadurch konnte das in der ersten Antragsperiode erarbeitete qualitative Reaktionsmodell soweit verfeinert werden, dass diese Prozesse mit Hilfe von quantenmechanischen zeitabhängigen Methoden behandelt werden können, die im Rahmen dieses Schwerpunktes von anderen Arbeitsgruppen entwickelt wurden.

Phänomene

In der ersten Antragsperiode gelang es uns in den im Rahmen dieses Vorhabens durchgeführten Arbeiten zu zeigen, dass sich die Alexander-Binsch-Theorie, eine aus der NMR-Spektroskopie bekannte Variante der Dichtematrixtheorie im Liouville-Raum, auch auf den Fall der inkohärenten Neutronenstreuung (INS) anwenden lässt. Dadurch ist es in Zukunft nicht mehr notwendig, für NMR und INS verschiedene Theorien zu formulieren um die experimentellen Spektren zu erklären. Diesen werden jetzt durch Linienformanalyse die Parameter J und k entnommen, und es braucht nur noch eine einzige Theorie dieser beiden Parameter und ihrer Temperaturabhängigkeit formuliert werden. Über diese Parameter ergibt sich auch eine einfache Art des Vergleiches der Ergebnisse dieser Verfahren.

Wegen der eingeschränkten dynamischen Bereiche der Flüssigkeits-NMR (Quantenkopplungen) und der inkohärenten Neutronenstreuung konnten nur sehr schwach (INS) und sehr stark (NMR) gebundene Dihydride untersucht werden. Wir fragten uns, ob der Bereich intermediärer Bindungen nicht mit Festkörper- ^2H NMR untersucht und dadurch die

Lücke zwischen Flüssigkeits-NMR-Spektroskopie und INS zumindest teilweise geschlossen werden könnte.

Nachdem wir in einem ersten Schritt die theoretische Machbarkeit dieses Ansatzes durch quantenmechanische Simulationen im Liouvillerraum gezeigt hatten, begannen wir mit dem Aufbau eines geeigneten hochempfindlichen, Helium gekühlten, ^2H -NMR-Festkörper-Probenkopfes und der Suche nach geeigneten Systemen, die dann anschließend mit Tieftemperatur ^2H -NMR untersucht wurden. Zunächst wurde ein Ru-D₂ Komplex, der in der Arbeitsgruppe von Prof. R. Morris in Toronto synthetisiert wurde vermessen. Es gelang uns im Temperaturbereich unter 10K eine Aufspaltung in den Spektren zu beobachten, die wir auf die Tunnelbewegung der Deuteronen zurückführen konnten. Bei höheren Temperaturen beobachteten wir Linienformänderungen der Spektren, die sich auf die chemische Austauschkinetik der Deuteronen zurückführen lassen. Durch die Kombination von Relaxationsmessungen mit Linienformanalyse gelang es uns, diese Kinetik im Temperaturbereich von 5K bis 300K zu verfolgen und damit Raten von 10^4sec^{-1} bis 10^{11}sec^{-1} zu bestimmen. Im nächsten Schritt wurde von uns ein aus der Arbeitsgruppe von Prof. G. Kubas in Los Alamos synthetisierter Wolframkomplex W-D₂ untersucht. Da die protonierte Variante W-H₂ schon zuvor mit INS untersucht wurde, konnten wir aus den Deuteriummessungen den Isotopeneffekt auf die Tunnelfrequenz bestimmen.

Kooperation im SPP

Im Rahmen des Schwerpunktprogramms erfolgte eine enge Kooperation mit den theoretisch arbeitenden Projekten von Dr. V. May, Humboldt-Universität Berlin, und Prof. H. Grabert, Freiburg, die sich im Schwerpunktprogramm mit der zeitabhängigen Theorie des kohärenten und des inkohärenten Wasserstoffaustausch beschäftigt haben.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H. A. El Makarim, J. C. Barthelat, J. P. Daudey, S. Ulrich, H. H. Limbach, C. Moise, *Upon the chemical origin of exchange couplings in d2 systems*, J. Am. Chem. Soc. **117** (1995) 11602-11604.
- [2] G. Buntkowsky, J. Bargon, H. H. Limbach, *A Dynamic Model of Reaction Pathway Effects on Para-Hydrogen Induced Nuclear Spin Polarization*, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 8677-8683.
- [3] A. Antinolo, F. Carillo, B. Chaudret, M. Fajardo J. Fernandez-Baeza, M. Lanfranchi, H. H. Limbach, M. Maurer, A. Otero, M. A. Pellinghelli, *Exchange couplings in niobocene trihydrides, Nb(C5H3RR')2H3 and their adducts with copper triad cations [Nb(C5H3RR')2H3]2M+ (R=R'=H; R=H, R'=SiMe3, R=R'=SiMe3)*, Inorg. Chem. **35** (1996) 7873-7881.
- [4] G. Buntkowsky, H. H. Limbach, F. Wehrmann, I. Sack, H. M. Vieth, R. H. Morris, *^2H NMR Theory of Transition Metal Dihydrides: Coherent and Incoherent Quantum Dynamics*, J. Phys. Chem. A. **101** (1997) 4679-4689.

- [5] J. Ayllon, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, S. Ulrich, H. H. Limbach, *Modulation of quantum mechanical exchange couplings in transition metal hydrides through hydrogen bonding*, *Inorganica Chimica Acta* **259** (1997) 1-4.
- [6] H.H. Limbach, S. Ulrich, G. Buntkowsky, S. Gründemann, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, G. J. Kubas, J. Eckert, *NMR and INS Line Shapes of Transition Metal Hydrides in the Presence of Coherent and Incoherent Dihydrogen Exchange*, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 7929-7943.
- [7] H. H. Limbach, J. Manz, *Hydrogen Transfer: Experiment and Theory*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 289-291.
- [8] O. Brackhagen, Ch. Scheurer, R. Meyer, H. H. Limbach, *Hydrogen Transfer in the porphin anion: A quantum dynamical study of vibrational effects. Special Issue on Hydrogen Transfer: Experiment and Theory*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 303 - 316.
- [9] S. Gründemann, H. H. Limbach, V. Rodriguez, B. Donnadieu, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Coherent and Incoherent Dihydrogen Dynamics in a Ruthenium Trihydride Complex with the Tris(pyrollyl)phosphine Ligand*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102** (1998) 344 - 353.
- [10] V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, J. Thoburn, S. Ulrich, H. H. Limbach, J. Eckert, J. C. Barthelat, K. Hussein, C. J. Marsden, *Fluxionality and Isomerism of the bis(Dihydrogen) Complex $RuH_2(H_2)_2(PCy_3)_2$; INS. NMR and Theoretical Studies*, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 3475-3485.
- [11] S. Gründemann, H. H. Limbach, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Distance and Scalar HD-Coupling Correlations in Transition Metal Dihydrides - Dihydrogen Complexes*, *J. Phys. Chem. A* **103** (1999) 4752-4754.
- [12] S. Gründemann, S. Ulrich, H. H. Limbach, N. S. Golubev, G. S. Denisov, L. M. Epstein, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Solvent-assisted Reversible Proton Transfer within an Intermolecular Dihydrogen Bond and Characterization of an Unstable Dihydrogen Complex*, *Inorg. Chem.* **38** (1999) 2550-2551.
- [13] Frank Wehrmann, Tina P. Fong, Robert H. Morris, Hans-Heinrich Limbach, Gerd Buntkowsky, *Coherent D2 Rotational Tunneling and Incoherent D2 Dynamics in a Solid Non-classical RuD2 Complex studied by 2H Solid State NMR Spectroscopy*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 4033 - 4041.
- [14] Andrew J. Toner, Stephan Gründemann, Eric Clot, Hans-Heinrich Limbach, Bruno Donnadieu, Sylviane Sabo-Etienne, Bruno Chaudret, *Ruthenium assisted reversibly Proton Transfer from an Aromatic Carbon to a Hydride*, *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 6777-6778.

- [15] G. Facey, S. Macholl, R.H. Morris, G. Buntkowsky, *^2H MAS NMR of strongly dipolar coupled Deuterium pairs in Transition Metal Dihydrides: Extracting dipolar coupling and tensor orientations from the line shape of spinning side bands*, Phys. Chem. Chem. Phys. **2** (2000) 935.
- [16] Natalia V. Belkova, Alexei V. Ionidis, Lina M. Epstein, Elena S. Shubina, Stephan Gründemann, Nikolai S. Golubev, Hans-Heinrich Limbach, *Proton transfer to $\text{CpRuH}(\text{CO})(\text{PCy}_3)$ studied by low temperature IR and NMR Spectroscopy*, Eur. J. Inorg. Chem. **2001**, 1753-1761
- [17] Wehrmann, F.; Albrecht, J.; Gedat, E.; Kubas, G. J.; Limbach, H. H.; Buntkowsky, G., *Hydrogen Deuterium Isotope Effect on Exchange Rates in η^2 -bond Transition Metal Dihydrogen Complexes revealed by ^2H Solid State NMR Spectroscopy*, J.Phys. Chem. A **106** (2002) 2855.

Dissertationen

- [1] Stefan Gründemann, *A Nuclear Magnetic Resonance Study of Proton Transfer Pathways in Transition Metal Complexes*, Dissertation, Freie Universität Berlin 2000.
- [2] Frank Wehrmann, *Dynamische ^2H Festkörper NMR Untersuchungen an nichtklassischen Übergangsmetall-dihydriden*, Dissertation, Freie Universität Berlin 1999.

Habilitationen

- [1] Dr. Gerd Buntkowsky, *Structural and Dynamical Studies with Dipolar and Quadrupolar Solid State NMR*, Habilitation, Freie Universität Berlin 2000.

6.26 Li 417/3**(1.8.1995 – 31.7.1998)****A. Lindner****Fachbereich Physik, Universität Hamburg****Dissipation in der Quantentheorie am Beispiel der Ionenbewegung in der Paulfalle****Methoden**

Die Zeitentwicklung des Dichteoperators kann auch Dissipation erfassen, wenn in der von-Neumann-Gleichung Zusatzglieder von Lindblad-Form berücksichtigt werden (*Liouville-v-Neumann-Gleichung*):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{[H, \rho]}{i\hbar} + \sum_j \frac{[V_j \rho, V_j^\dagger] + [V_j, \rho V_j^\dagger]}{2}.$$

Dieser Ansatz hat gegenüber dem Monte-Carlo-Wellenfunktions-Formalismus den Vorteil, ein analytisch lösbares Verfahren zu liefern.

Das untersuchten wir am *Jaynes-Cummings-Modell*, das ohne Dämpfung bekanntlich analytisch lösbar ist. Wir konnten zeigen 3, dass bei genügend kleiner Dämpfung dies auch möglich ist und zwar sowohl für den Dichteoperator als auch für Beobachtungsgrößen wie die Zahl der Feldquanten: Wir stießen dabei auf ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem *skalarer* Größen, während zuvor – in der sogenannten Dämpfungsbasis – die Komponenten von Vierervektoren miteinander verkoppelt sind und das Invertieren von 4×4 -Matrizen erfordern. Wir konnten unser Gleichungssystem elementar lösen. Die im zweiten Abschnitt beschriebene störende Kopplung zwischen verschiedenen Observablen konnten wir durch die Verwendung *charakteristischer Funktionen* meistern.

Phänomene

Die Laserkühlung eines in einer Paulfalle gespeicherten Ions, wichtiges Hilfsmittel zur Präparation kontrollierter Quantenzustände, haben wir zunächst numerisch untersucht, wobei die volle Dynamik aller beteiligten (im Beispiel acht) Energieniveaus berücksichtigt wurde. Hierzu wurde für die Bewegungsfreiheitsgrade des Ions eine Liouville-v-Neumann-Gleichung aufgestellt, in der sich der dissipative Einfluss der aus Laserlichtfeld und Vakuum bestehenden Umgebung in einer von den Laserparametern abhängigen Quasitemperatur einerseits und in einer Relaxationsrate, mit der sich das System dieser Temperatur angleicht, andererseits widerspiegelt. Die Umgebungsfuktuationen wurden dabei noch als markowsch angenommen. Die Ergebnisse sind in 1 veröffentlicht.

Bei den Rechnungen mit dem Jaynes-Cummings-Modell traten zwischen den Observablen zunächst Kopplungen auf, deren übliche Vernachlässigung („Phasenmittelung: RPA“, „Molekulares Chaos“) zu nicht-hinnehbaren Fehlern führte – sie unterdrücken z. B. das in der Quantenoptik bekannte *Aus- und Wiedereinsetzen* (*collaps and revival*)

von Schwingungen. Dieser Fehler ließ sich mit den schon genannten charakteristischen Funktionen vermeiden – und hängt mit der Vernachlässigung der Teilchenzahlunschärfe zusammen. Den Zusammenhang mit der Phasenunschärfe haben wir in 2 dargestellt.

Bei der Herleitung der Liouville-v. Neumann-Gleichung wird die *Markow-Näherung* gemacht. Das ist nicht immer gerechtfertigt: Bei der Beschreibung der Ionenbewegung mit einer klassischen Langevin-Gleichung spielen nach einer früheren Arbeit von uns auch nicht-Markowsche Prozesse eine merkliche Rolle. Deshalb hat Herr Reiß in seiner Dissertation 1 den Einfluss einer endlichen Gedächtniszeit untersucht, wobei er die Entwicklung des Dichteoperators in der (kurzen, aber nicht infinitesimalen) Bad-Korrelationszeit als linear in der Zeit annahm. Hierbei hat sich gezeigt, dass keine Korrekturen 2. Ordnung auftreten: Strenggenommen ist zur Herleitung der Liouville-v. Neumann-Gleichung keine Markow-Näherung nötig, weil die sich erst in 4. Ordnung bemerkbar macht und eine vollständige Beschreibung bis zu dieser Ordnung verlangt. Als größtes Hindernis stellt sich dabei die Anforderung an eine konsistente Darstellung heraus: Jede Bewegungsgleichung vom Liouville-v. Neumann-Typ ist in ihrer möglichen Form stark eingeschränkt, um grundsätzliche Eigenschaften des Dichteoperators, insbesondere seine Positivität, zu erhalten. So ergab sich, dass schon bei der Herleitung der gewöhnlichen Liouville-v. Neumann-Gleichung eine weitere Näherung wesentlich ist: Bei der Säkular- (auch Drehwellen-) Näherung werden in der System-Bad-Kopplung nur die resonanten Terme berücksichtigt. Zunächst schien uns diese Näherung entbehrlich, ohne sie ergibt sich aber eine die Positivität des Dichteoperators verletzende Bewegungsgleichung bzw. unphysikalische Lösungen. (Auf das Problem der Erhaltung der Positivität ist innerhalb des SPP z.B. auch die Gruppe von V. May gestoßen, die bei ihren Rechnungen eine Verletzung für kurze Zeiten in Kauf nahm.)

Anstatt eine vollständige Beschreibung in 4. Ordnung anzustreben, haben sich die Arbeiten im Folgenden auf den Einfluss der nicht-markowschen Fluktuationen konzentriert und untersucht, für welche Umgebungen und in welchen Parameterbereichen die Markow-Näherung versagt und wie Verbesserungen durch die abgeschwächte Form erreicht werden. Zu diesem Zweck wurden die Zeitentwicklung eines analytisch lösbaren Modells untersucht, die Kopplung eines harmonischen Oszillators an ein Bad aus harmonischen Oszillatoren. Als Beobachtungsgröße bietet sich das Bewegungsspektrum des Oszillators an: Die Liouville-v. Neumann-Gleichung nähert das Spektrum in der Nähe der Resonanz durch Lorentzkurven gut an, während sich fernab der Resonanz exakte und genäherte Lösung unterscheiden.

Kooperationen im SPP

H. P. Breuer, S. Kohler, U. Manthe, J. Manz, V. May, F. Petruccione
Ihre Anregungen haben uns sehr weiter geholfen.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] D. Reiß, A. Lindner, R. Blatt, *Cooling of trapped multilevel ions: A numerical analysis*, Phys. Rev. A **54** (1996) 5133-5140.

-
- [2] A. Lindner, D. Reiß, G. Wassiliadis, H. Freese, *The uncertainty relation between particle number and phase*, Phys. Lett. A **218** (1996) 1-4.
- [3] A. Lindner, H. Freese, G. Quehl, D. Reiß, K. Schiller, *Jaynes-Cummings-model with damping at resonance*, Eur. Phys. J. D **17** (2001) 99-112.
- [4] A. Lindner, *Grundkurs Theoretische Physik*, 2. Aufl. (Teubner 1997) (z. B. wurde der Quantentheorie-Abschnitt über gedämpfte Schwingungen erweitert: S. 389-392).

Dissertationen

- [1] Dirk Reiß, *Dissipation bei nicht-markowschen Korrelationen*, Dissertation. Univ. Hamburg 2000.

6.27 Ma 515/14 (1.6.1995 – 30.11.2001)**J. Manz and B. Schmidt****Institut für Chemie, Freie Universität Berlin****Quantum dynamical study of photoinduced stabilization of collision pairs**

ab 1999 fortgeführt als Projekt De 293/6-3, P. Deuffhard and B. Schmidt

6.28 Ma 515/16 (1.10.1997 – 30.9.2000)**J. Manz****Institut für Chemie, Freie Universität Berlin****P. Saalfrank****Chemistry Department, University College London****Grundzustandsdynamik von Atomen und Molekülen an nicht-rigiden Oberflächen**

siehe Projekt Sa 547/3, P. Saalfrank

6.29 Ma 515/17 (1.10.1997 – 31.5.2001)**J. Manz****Institut für Chemie, Freie Universität Berlin****P. Saalfrank****Chemistry Department, University College London****Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen**

siehe Projekt Sa 547/2, P. Saalfrank

6.30 Ma 1356/6**(1.6.11995 – 31.5.1999)**

V. May

Institut für Physik. Humboldt-Universität Berlin

Langzeitkohärenzphänomene bei Zwei-Teilchen-Austauschreaktionen: Wasserstofftransfer in der kondensierten Phase

Der Wasserstofftransfer spielt eine herausragende Rolle bei einer Vielzahl von Reaktionen in Chemie und Biologie. Für eine genaue Beschreibung des Reaktionsablaufes ist dabei das detaillierte Verständnis des dissipativen Charakters des Transferprozesses notwendig. Die durchgeführten theoretischen Untersuchungen widmeten sich zum einem diesem grundsätzlichen Aspekt des Wasserstofftransfers. Dabei wurde eine einheitliche Beschreibung aller beobachteten Bewegungsformen (kohärenter Transfer, inkohärenter Transfer) im Rahmen der Dichtematrixtheorie erzielt. Aufmerksamkeit fand die nichtstörungstheoretische Einbeziehung der dissipativen Umgebung sowie die Berechnung von über die *reduzierte* Dichtematrix definierte Neutronen-Streuratzen.

Beide Aspekte waren von besonderem Interesse für die Anwendung der Theorie auf Wasserstoffaustauschreaktionen in gelösten Metallhydriden, bei denen man ein anomales Temperaturverhalten der Austauschrate beobachtet. Entsprechende Experimente wurden in der Gruppe von Prof. Limbach (FU Berlin) durchgeführt.

Für die konkrete Arbeit am Projekt war ausschlaggebend, dass im ersten Jahr der Förderung die Arbeiten S. Szymanski, J. Chem. Phys. 104 (1996) 8216 und Ch. Scheurer, R. Wiedenbruch, R. Meyer, R. R. Ernst and D. M. Heinekey, J. Chem. Phys. 106 (1997) 1 erschienen (die zweite Arbeit stand als Preprint zur Verfügung). Beide Arbeiten stellten Ergebnisse zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Austauschrate des Wasserstoffs in Metalldihydriden vor. Auch wurden von der Limbach-Gruppe die Austauschreaktionen unter Benutzung eines Spin-Hamiltonian und im Rahmen der Alexander-Binsch-Theorie beschrieben (G. Buntkowsky, H.- H. Limbach, F. Wehrmann, I. Sack, H.-M. Vieth, and R. H. Morris, J. Phys. Chem. A 101 (1997) 4679, H.- H. Limbach, S. Ulrich, S. Gründemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, G. J. Kubas, and J. Eckert, J. Am. Chem. Soc. 120 (1998) 7929). Die eigenen Arbeiten konnten sich daher auf die Charakterisierung der dissipativen Dynamik konzentrieren, die der, in der NMR-Spektroskopie beobachteten temperaturabhängigen Austauschrate zugrunde liegt. Als zu den NMR-Messungen alternative Experimente wurden Neutronenstreuungsmessungen simuliert.

Methoden

Zu Projektbeginn wurde auf der Grundlage einer zeitabhängigen Projektionsoperator-Technik eine nichtlineare Quanten-Master-Gleichung abgeleitet, die auch für eine starke Ankopplung des betrachteten Quantensystems (hier das Dihydrid) an das jeweilige Reservoir gültig ist [1].

Zum Verständnis der kohärenten Referenz-Dynamik des Dihydrid-Systems erfolgte zunächst die Propagation einer Wellenfunktion von zwei identischen Teilchen, wobei der

Ortsanteil entsprechend dem Gesamtspin-Zustand als gerade bzw. ungerade bzgl. der Koordinatenvertauschung angesetzt wurde. Da geplant war, zur dissipativen Propagation des Dihydrid-Systems die Monte Carlo-Wellenfunktions(MCWF)-Methode heranzuziehen, wurde in [2] herausgearbeitet, wie diese Methode zu modifizieren ist, wenn die Reservoir-Temperatur explizit eine Berücksichtigung erfahren soll. Dieser Zugang erlaubt es insbesondere, die dissipative Bewegung des Wasserstoffes in Metallhydriden auch auf einer höherdimensionalen ($d > 2$) Potentialfläche effizient numerisch zu propagieren.

Bei der weiteren Projektbearbeitung zeigte sich dann aber, dass zur Berechnung von an Dihydrid-Systemen gemessenen Neutronen-Streuquerschnitten methodisch anders vorgefahren werden kann. Dazu wurde aufbauend auf der Propagation der reduzierten Dichtematrix des Dihydrid-Systems eine Formel für die Rate der inelastischen Neutronen-Streuung abgeleitet ([3], Dissertation [1]), in die direkt die Lösungsmittel-Spektraldichte und das Kopplungsmatrixelement an das Dihydrid-System eingehen.

Phänomene

In bestimmten Übergangsmetallhydriden wie etwa $cp(PPh_3)IrH_3$ wird sowohl in der NMR-Spektroskopie als auch in der inelastischen Neutronenstreuung der Wasserstoffaustausch innerhalb des gebundenen H_2 -Systemen beobachtet. Von besonderem Interesse ist dabei, die Details der korrelierten Bewegung der H-Atome in dem System aus zwei identischen Quantenteilchen zu verstehen. So äußert sich die Teilchen-Teilchen-Korrelation etwa in einer charakteristischen Reduzierung der Tunnelwahrscheinlichkeit beim Durchqueren eines Potentialwalles (Dissertation [1]) als auch in einer nicht thermisch bedingten Asymmetrie im Spektrum der inelastischen Neutronenstreuung ([3], Dissertation [1]).

Kooperationen im SPP

Für die Projektbearbeitung waren die Kontakte zur Gruppe von Prof. Limbach (FU Berlin), in der Metallhydride NMR-spektroskopisch untersucht wurden, wesentlich. Als weitere wichtige Kooperationspartner im Berliner Raum sind Prof. Manz mit seiner Gruppe an der Freien Universität zu nennen. Diese Zusammenarbeit wurde von vielfältigen Kontakten wie gegenseitigen Seminarbesuchen und der Durchführung gemeinsamer Kolloquia getragen. Kontakte auf der Basis von gegenseitigen Arbeitsbesuchen existierten weiterhin auch zur Gruppe von Prof. Schreiber (TU Chemnitz). über Dr. Igor Goychuk, welcher als Humboldt-Stipendiat und jetzt wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Gruppe von Prof. Hänggi tätig ist, gibt es ebenfalls Kontakte zu dieser Augsburger Gruppe. (Dr. Goychuk weilte im Zeitraum vom 1994 bis 1997 mehrfach in der Gruppe des Berichterstatters. Die Finanzierung erfolgte über die DFG und die VW-Stiftung.)

Publikationen aus dem Projekt

- [1] O. Linden and V. May, *Application of the Time-Dependent Projection Operator Technique: The Nonlinear Quantum Master Equation*, *Physica A* **254** (1998) 411-432.

- [2] O. Linden and V. May, *Quantum Master Equation, Lindblad-Type of Dissipation and Temperature Dependent Monte Carlo Wave Function Propagation*, Eur. Phys. J. D **12** (2000) 473-485.
- [3] O. Linden and V. May, *A New Description of Inelastic Neutron Scattering: Application to Transition Metal Dihydrides*, Chem. Phys. (to be published). Marcell Dekker, Inc., New York, 1996.

Bücher

- [1] G. Mahler, V. May, and M. Schreiber (Eds.), *Molecular Electronics: Properties, Dynamics, and Applications*, (Marcell Dekker, Inc., New York, 1996).
- [2] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction*, Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, 1999. (Die zweite Auflage erscheint voraussichtlich Ende 2003.)

Dissertationen

- [1] Olav Linden, *Zur dissipativen Dynamik von Ein- und Zwei-Teilchensystemen in molekularen Komplexen*, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin 2002.

6.31 Ma 1483/3**(1.6.1995 – 31.5.2001)**

U. Manthe

Theoretische Chemie, Technisch Universität München

Zeitabhängige Beschreibung von chemischen Reaktionen mittels der Multikonfigurations-Hartree-Methode

Projektthema war die Quantendynamik von Reaktionsprozessen in molekularen Systemen. Dabei stand die Entwicklung von Methoden, die zur quantenmechanischen Beschreibung hochdimensionaler Systeme geeignet sind, und ihre Anwendung auf verschiedene Beispielsysteme im Vordergrund. Zwei verschiedene methodische Ansätze wurden genutzt: die multi-configurational time-dependent Hartree (MCTDH) Methodik [H.-D. Meyer, U. Manthe, L. S. Cederbaum, Chem. Phys. Lett. 165 (1990) 73; U. Manthe, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 97 (1992) 3199] und reduzierte Dichtematrixpropagation entsprechend einer dissipativen Liouville-von Neumann-Gleichung. Die MCTDH-Methode ermöglicht die näherungsfreie Beschreibung polyatomarer Gasphasensysteme. Für große Systeme, für die aufgrund des numerischen Aufwandes MCTDH-Rechnungen nicht mehr möglich sind, bietet die reduzierte Dichtematrixpropagation die Möglichkeit einer näherungsweise Beschreibung. Insbesondere erlaubt die reduzierte Dichtematrixpropagation auch die Behandlung von Reaktionen an Oberflächen und in kondensierter Phase. Durch Vergleiche von Resultaten beider Verfahren für mittelgroße Systeme und durch Übertragung von Ideen der MCTDH-Methodik auf reduzierte Dichtematrixbeschreibungen ergänzen sich die Arbeiten auf diesen methodischen Gebieten.

Auf der MCTDH-Methodik basierende Ideen ermöglichten die Entwicklung eines effizienten Verfahrens zur Behandlung der dissipativen Liouville-von Neumann-Gleichung, bei der die Dichtematrixpropagation auf die Propagation gekoppelter Wellenpakete zurückgeführt wird [1]. Mit dieser Methodik wurden photoinduzierte Energietransferprozesse zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden molekularer Systeme untersucht. Als erstes Beispielsystem wurde das Absorptionsspektrum eines mehrdimensionalen, vibronisch gekoppelten Modellsystems, welches die $S_0 \rightarrow S_2$ Anregung im Pyrazin modelliert [B. Wolfseder, W. Domcke, Chem. Phys. Lett. 235 (1995) 370], betrachtet [1]. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von P. Saalfrank (Berlin/London/Regensburg) wurde als weiteres Beispiel die photoinduzierte Desorption von *NO* von einer *Pt*(111)-Oberfläche [4] untersucht. Im weiteren Verlauf des SPP nutzte die Gruppe von H.-D. Meyer (Heidelberg) analoge Ansätze für die weitere Entwicklung MCTDH-basierter Dichtematrixpropagationsmethoden.

Die Konstruktion geeigneter Dissipationsoperatoren, die die System-Umgebungs-Kopplung in der dissipativen Liouville-von Neumann-Gleichung charakterisieren, ist bei diesen Beschreibungen eine zentrale Aufgabenstellung. Typischerweise, so auch in den beiden oben angesprochenen Beispielen, werden diese Dissipationsoperatoren auf der Grundlage phänomenologischer Überlegungen eingeführt. Alternative wurde in diesem Projekt ein mikroskopischer Ansatz untersucht, der diese Dissipationsoperatoren störungstheoretisch herleitet [5]. Die Möglichkeiten und Grenzen dieses mikroskopischen Ansatzes für die Beschreibung der Dynamik wurden anhand eines typischen Bei-

spielsystems, der S_1/S_2 -Photoanregung im Pyrazin, untersucht. Für dieses System hatte die Arbeitsgruppe von H.-D. Meyer (Heidelberg) mittels Elektronenstrukurrechnungen einen volldimensionalen (24D) Gesamthamiltonoperator konstruiert und exakte MCTDH-Rechnungen durchgeführt [A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, J. Chem. Phys. 110 (1999) 936]. Mittels dieser Vergleichsdaten konnte der Gültigkeitsbereich unseres Ansatzes genau untersucht werden.

Die Separation eines Quantensystems von seiner Umgebung in einer Liouville-Raumdarstellung kann auch den Ausgangspunkt gemischt quanten-klassischer Beschreibungen bilden: das innere System wird quantenmechanisch beschrieben, der Rest des Gesamtsystems klassisch-mechanisch. Während die oben beschriebenen Verfahren auf einer störungstheoretischen Betrachtung der System-Umgebungskopplung beruhen, bieten gemischt quanten-klassische Beschreibungen durch mean field und surface hopping-Ansätze auch die Möglichkeit zur Behandlung stärkerer Kopplungen. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von G. Stock (Freiburg/Frankfurt) wurden von Kapral und Cicotti [R. Kapral, G. Kapral, J. Chem. Phys. 110 (1999) 8919] hergeleitete Bewegungsgleichungen für die Dichtematrix eines gemischt quanten-klassisches System untersucht und ein Verfahren zur numerische Auswertung dieser Gleichungen entwickelt [6]. Verglichen mit wellenfunktionsbasierten surface hopping-Verfahren lieferte die quanten-klassische Liouville-Raum-Beschreibung erheblich zuverlässigere Ergebnisse, war aber numerisch erheblich aufwendiger.

Neben den approximative Betrachtung im Rahmen von System-Bad-Separationsansätzen wurden auch genaue quantenmechanische Simulationsrechnungen mit dem MCTDH-Verfahren durchgeführt. Dabei wurde u.a. der Energietransfer von einem zentralen Molekül auf umgebende Edelgasatome in einem van der Waals-gebundenen Cluster als weiteres typisches Beispiel von System-Umgebungswechselwirkungen in molekularen Systemen untersucht. Konkret wurde in Zusammenarbeit mit C. Meier (Toulouse) die Schwingungsprädissoziation des $I_2 \cdot Ne_2$ -Clusters betrachtet. In genauen volldimensionalen Quantendynamikrechnungen wurde die Fragmentation dieses Cluster nach Anregung

Publikationen aus dem Projekt

- [1] T. Gerdtts und U. Manthe, *A wavepacket approach to the Liouville-von-Neumann equation for dissipative systems*, J. Chem. Phys. **106** (1997) 3017-3023.
- [2] T. Gerdtts und U. Manthe, *The resonance Raman spectrum of CH_3I : an application of the MCTDH approach*, J. Chem. Phys. **107** (1997) 6584-6593.
- [3] Ch. Meier, V. Engel und U. Manthe, *An effective method for the quantum mechanical description of photoionization with ultrashort intense laser pulses*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 36-41.
- [4] L. Pesce, T. Gerdtts, U. Manthe und P. Saalfrank, *Variational wave packet method for dissipative photodesorption problems*, Chem. Phys. Lett. **288** (1998) 383-390.

- [5] T. Gerdts und U. Manthe, *A microscopic description of dissipation in systems with strong vibronic coupling: the S_1 and S_2 absorption spectra of pyrazine*, Chem. Phys. Lett. **295** (1998) 167-174.
- [6] M. Santer, U. Manthe und G. Stock, *Quantum-classical Liouville description of multidimensional nonadiabatic molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **114** (2001) 2001-2012.
- [7] C. Meier and U. Manthe, *Full dimensional quantum study of the vibrational predissociation of the $I_2 \cdot Ne_2$ cluster*, J. Chem. Phys. **115** (2001) 5477-5484.

Dissertationen

- [1] Thorsten Gerdts, *Photoinduzierte Dynamik vielatomiger Moleküle*, Dissertation, Universität Freiburg 1998.

6.32 Ma 1564/3**(1.6.1995 – 30.11.2001)****A. Materny****Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg¹¹****Femto-/Pikosekunden-Laseruntersuchung und -kontrolle chemischer Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen**

Der DFG-Schwerpunkt SPP470 konzentrierte sich auf den Bereich Theorie und das obig genannte Projekt war eines der wenigen, in welchem vorwiegend experimentelle Untersuchungen durchgeführt wurden. Wie bereits der Projekttitel verrät, wurden chemische Reaktionen einfacher Quantensysteme unter variablen Umgebungsbedingungen untersucht. Die eingesetzte experimentelle Methode war die zeitaufgelöste Laserspektroskopie mit einer Auflösung im Bereich von Femto- bis Pikosekunden. Insbesondere im letzten Teil der dritten sowie in der gesamten vierten Förderperiode wurden die experimentellen Ergebnisse innerhalb des Projektes mit Hilfe theoretischer Modelle simuliert. Während der ganzen Förderzeit gab es eine sehr enge Kooperation mit der Theoriegruppe von Herrn Prof. Dr. Engel, in der im Rahmen des SPP Rechnungen an unseren Messresultaten durchgeführt wurden (vgl. Bericht Engel).

Zwei Doktoranden (Herr Gregor Knopp und Herr Günter Flachenecker) arbeiteten ausschließlich an dem SPP-Projekt. Die Aufteilung in zwei Doktorarbeiten bedingte auch eine Zerteilung des Projektes, wobei die Grundthematik beibehalten wurde. Im ersten Teil diente als Quantensystem das Molekül NaI und im zweiten Teil wurde das Molekül I₂ untersucht. Beide Teile lieferten sehr interessante Ergebnisse und können aus unserer Sicht als voller Erfolg gewertet werden. Die Experimente waren äußerst schwierig und nur dem Geschick der Doktoranden ist es zu verdanken, dass trotz sehr kleiner Signalintensitäten verwertbare Daten gewonnen werden konnten. Diese lieferten einen Einblick in elementare Reaktionsabläufe von Molekülen, die nicht unter Isolationsbedingungen (z. B. im Molekularstrahl) betrachtet wurden, sondern mit unterschiedlichen Umgebungen wechselwirkten.

Die Untersuchungen der photoinduzierten Dissoziation des NaI sollten den Einfluss der Wechselwirkung mit der Umgebung unter veränderlichen Bedingungen analysieren. Um einen fließenden Übergang vom isolierten Molekül hin zu einem Molekül in einer lösungsähnlichen Umgebung zu simulieren, wurde NaI in einer abgeschlossenen Zelle bis auf etwa 1000 K erhitzt, wodurch die Moleküle in die Gasphase (bei Dampfdruck) überführt wurden. Durch Hinzufügen von Edelgasen und Stickstoff unter variablem Druck (bis 3 kbar) wurde eine kontinuierliche Änderung der Reaktionsbedingungen erreicht. In einem fs Pump-Abfrage-Experimente konnte die Wellenpaketdynamik entlang des angeregten A-Zustandes beobachtet werden. Aufgrund der nichtadiabatischen Potentialkreuzung bei etwa 7 Å, die durch eine starke Nicht-Born-Oppenheimer-Kopplung zwischen dem ionischen X¹Σ₀⁺- und dem kovalenten A(0⁺)-Zustand auftritt, ergaben sich hier interessante Phänomene. Es konnte gezeigt werden, dass das Molekül durch die Stöße im adiabatischen Zustand stabilisiert und eine Dissoziation so vermieden oder stark verzögert

¹¹jetzt: School of Engineering and Science, International University Bremen

wird. Des weiteren konnten Abhängigkeiten von der Umgebungsdichte sowie den Stoßpartnern ermittelt und charakterisiert werden.

In der zweiten Phase des Projektes wurde die Dissoziation des Jods auf ultrakurzer Zeitskala spektroskopiert. Hierbei war wiederum der Einfluss von Wechselwirkungen mit der Umgebung von zentralem Interesse. Diesmal wurde eine Festkörpermatrix gewählt, die im Bereich der Anwendung im Zusammenhang mit Katalyse eine bedeutende Rolle spielt. Die Jodmoleküle wurden (in Zusammenarbeit mit einer Gruppe aus Graz) in eine Zeolith-Matrix eingesperrt und waren dort in wohldefinierten Käfig- und Kanalstrukturen lokalisiert. Die hierbei verwendeten "Porosile" sind elektroneutrale Zeolithe aus reinen $\text{SiO}_{4/2}$ -Strukturen. Aufgrund der Stöße mit der kristallinen Umgebung konnte eine Dissoziation nicht ungestört verlaufen und im Experiment wurde eine schnelle Rekombination beobachtet. Um die verschiedenen Reaktionswege detailliert untersuchen zu können, wurden in dem Pump-Abfrage-Experiment sowohl die Pump- als auch die Abfrage-Wellenlänge variiert. So konnten Dissoziation und Rekombination entlang unterschiedlicher Potentialäste verfolgt werden. Deutlichen Einfluss zeigt die Umgebungsgeometrie, was sich z. B. auch in polarisationsabhängigen Messungen (letzte Antragsperiode) deutlich zeigte. Eine Änderung der Umgebung durch Einsatz unterschiedlicher Porosile sowie die Festlegung der Molekülachse der reagierenden Moleküle relativ zur Kristallumgebung beeinflusste dramatisch den Reaktionsablauf. Dies konnte auch mit Hilfe eines einfachen theoretischen Modells interpretiert werden, welches auf der Anwendung der klassischen Langevin-Gleichung basiert.

Insgesamt kann gesagt werden, dass eine ganze Reihe neuer Erkenntnisse zur Reaktionsdynamik unter Einfluss der Wechselwirkung mit der Umgebung gewonnen werden konnte. Es ergaben sich allerdings auch neue, noch offene Fragen, die uns auch in Zukunft noch beschäftigen werden.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] G. Knopp, M. Schmitt, A. Materny, and W. Kiefer, *Femtosecond Time-Resolved Pump-Probe Spectroscopy of NaI in Rare-Gas Environment*, J. Phys. Chem. **101** (1997) 4852.
- [2] H. Dietz, G. Knopp, A. Materny, and V. Engel, *The Perturbation of Coherent Wave Packet Dynamics by Atom/Molecule Collisions: The NaI + Ar System*, Chem. Phys. Lett. **275** (1997) 519.
- [3] H. Dietz, A. Materny, and V. Engel, *Stimulated Emission Processes and Strong Field Effects in Ultrashort Pulse Excitation of a Predissociative Molecule*, Chem. Phys. **217** (1997) 249 [Special Issue: *Dynamics of Driven Quantum Systems*, W. Domcke, P. Hänggi, and D. Tannor, eds.].
- [4] W. Kiefer, G. Knopp, A. Materny, R. Pausch, M. Schmitt, and H. Schwörer, *Femtosecond Spectroscopy on Simple Molecular Systems: Pump-Probe and CARS Techniques*, Chin. J. Light Scatt. **9** (1997) 45.

- [5] O. Rubner, M. Schmitt, G. Knopp, A. Materny, W. Kiefer, and V. Engel, *Femtosecond Time-Resolved CARS Spectroscopy on Binary Gas-Phase Mixtures: A Theoretical and Experimental Study of the Benzene/Toluene System*, J. Phys. Chem. A **102** (1998) 9734.
- [6] T. Chen, V. Engel, M. Heid, W. Kiefer, G. Knopp, A. Materny, S. Meyer, R. Pausch, M. Schmitt, H. Schworer, and T. Siebert, *Femtosecond Pump-Probe and Four-Wave Mixing Spectroscopies Applied to Simple Molecules*, Vib. Spectrosc. **19** (1999) 23.
- [7] T. Chen, H. Dietz, V. Engel, M. Heid, W. Kiefer, G. Knopp, A. Materny, S. Meyer, R. Pausch, M. Schmitt, H. Schworer, and T. Siebert, *Femtosecond Spectroscopy on Simple Molecular Systems: Pump-Probe and Four-Wave Mixing Techniques*, SPIE **3733** (1999) 2.
- [8] T. Chen, V. Engel, M. Heid, W. Kiefer, G. Knopp, A. Materny, S. Meyer, R. Pausch, M. Schmitt, H. Schworer, and T. Siebert, *Determination of Wavepacket Dynamics by Femtosecond Time-Resolved Pump-Probe and Four-Wave Mixing Techniques*, J. Mol. Struct. **480-481** (1999) 33.
- [9] G. Flachenecker, P. Behrens, G. Knopp, M. Schmitt, T. Siebert, A. Vierheilg, G. Wirnsberger, and A. Materny, *Femtosecond Time-Resolved Dynamics of Geminate and Nongeminate Recombination: Iodine Enclosed in the Nanocavities of a Microporous SiO₂ Modification*, J. Phys. Chem. A **103** (1999) 3854.
- [10] V. A. Ermoshin, G. Flachenecker, A. Materny, and V. Engel, *Classical simulations on the pump-probe spectroscopy of I₂ encapsulated in DDR porosil*, Chem. Phys. Lett. **311** (1999) 146.
- [11] G. Flachenecker and A. Materny, *Ultrafast Reaction Dynamics in Different Environments*, J. Chin. Chem. Soc. **47** (2000) 597.
- [12] V. A. Ermoshin, G. Flachenecker, A. Materny, and V. Engel, *Caging of I₂ in Deca-Dodecasil 3R: Pump-Probe Experiments and Molecular Dynamics Modeling*, J. Chem. Phys. **114** (2001) 8132.
- [13] G. Flachenecker, V.A. Ermoshin, V. Engel, R. Neder, G. Wirnsberger, and A. Materny, *Photodissociation and Recombination Dynamics of I₂ in DDR: Dependence on the Geometry of the Host Matrices Monitored by Polarization Sensitive Pump-Probe Experiments*, J. Chem. Phys., in preparation.

Konferenz Proceedings

- [1] G. Flachenecker, G. Knopp, M. Schmitt, T. Siebert, A. Vierheilg, and A. Materny, *Influence of Caging on the Ultrafast Dynamics of Simple Molecules Proceedings of the International Conference on Lasers'98*, V. J. Corcoran and T. A. Goldman, eds. (STS Press, McLean, 1999), p. 1123.

Buchbeiträge

- [1] G. Flachenecker and A. Materny, *The Ultrafast Dissociation Dynamics of Iodine Embedded in Microporous Crystalline Porosils of Different Structure*, in *Ultrafast Phenomena XII*, Springer Ser. Chem. Phys., (Springer, New York, 2001), Vol. 66, p. 627.

Dissertationen

- [1] Gregor Knopp, *Femtosekunden Pump-Probe-Spektroskopie an einfachen Systemen unter variablem Umgebungseinfluß*, Dissertation, Universität Würzburg, 1998.
- [2] Günter Flachenecker, *Die Dissoziations- und Rekombinations-Reaktion von Jodmolekülen in mikroporösen Porosil-Kristalliten auf der Femtosekunden-Zeitskala*, Dissertation, Universität Würzburg 2002.

Habilitationen

- [1] Arnulf Materny, *Time-Resolved Optical Spectroscopy for the Investigation of Photoinduced Intramolecular Dynamics of Isolated Molecules and Molecules Interacting with Their Surroundings*, Habilitationsschrift, Universität Würzburg 1999.

6.33 Me 623/6**(1.1.1998 – 315.2001)**

H.-D. Meyer

Theoretische Chemie, Universität Heidelberg

Berechnung von Schwingungsspektren mit Filter-Diagonalisierung und dem *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH) Verfahren**Methoden**

Berechnung der Kreuzkorrelation $c_{\alpha\beta}^{(n)}(t) = \langle \psi_\alpha(0) | H^n | \psi_\beta(t) \rangle$; $n = 0, 1, 2$; $\alpha, \beta = 1, \dots, N$. Dies bedeutet, dass ein Satz von Wellenfunktionen $\{\Psi_\alpha\}_{\alpha=1,N}$ simultan zu propagieren ist. Diese Propagation wurde mit dem MCTDH Algorithmus durchgeführt. Die Auswertung der Kreuzkorrelation wurde mit einer (modifizierten) Filter-Diagonalisation durchgeführt. So konnten Eigenwerte und spektrale Intensitäten berechnet werden.

Phänomene / Ergebnisse

Es wurden die Schwingungsspektren der Moleküle CO₂, HO₂ und HONO (unveröffentlicht) berechnet. Die MCTDH/FD Rechnungen waren schneller und benötigten weniger Speicherplatz als die Lanczos Rechnungen, die zum Vergleich durchgeführt wurden. In so fern ist MCTDH/FD ein Erfolg. Andererseits blieben die Rechenzeitgewinne von MCTDH/FD hinter den gesteckten Erwartungen zurück. Die FD Methode ist nicht so unproblematisch, wie sie in der Literatur oft dargestellt wurde.

Kooperationen im SPP

Diskussionen mit H. J. Korsch über die Filter-Diagonalisation Methode.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. H. Beck and H.-D. Meyer, *Extracting accurate bound-state spectra from approximate wave packet propagation using the filter-diagonalization method*, J. Chem. Phys. **109** (1998) 3730-3741.
- [2] M. H. Beck and H.-D. Meyer, *Efficiently computing bound-state spectra: A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalization methods*, J. Chem. Phys. **114** (2001) 2036-2046.
- [3] F. Gatti, M. H. Beck, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, *A hybrid approach of the multi-configuration time-dependent Hartree and filter-diagonalisation methods for computing bound-state spectra. Application to HO₂*, PCCP **3** (2001) 1576-1582.
- [4] M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer, *The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets*, Phys. Rep. **324** (2000) 1-105.

Weitere SPP-geförderte Publikationen

- [1] G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer, *The Heidelberg MC-TDH Package: A set of programs for multi-dimensional quantum dynamics. User's Guide, Version 8, 2000* (The User's Guide can be downloaded from the URL: <http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>).

Dissertationen

- [1] Michael Beck, *Berechnung von Schwingungsrotationsspektren mit Hilfe der Zeitabhängigen Multikonfigurations-Hartree- und der Filter-Diagonalisierungs-Methode*, Dissertation, Universität Heidelberg 2000.

6.34 Me 623/7

(1.5.1999 – 31.5.2001)

H.-D. Meyer

Theoretische Chemie, Universität Heidelberg

Propagation von Dichteoperatoren mit Hilfe des *multiconfiguration time-dependent Hartree* (MCTDH) Verfahrens

Methoden

Ziel des Projektes war die Entwicklung eines effizienten Propagationsalgorithmus' für Dichteoperatoren. Dazu wurde der MCTDH Ansatz, der sich als sehr erfolgreich bei der Propagation von Wellenpaketen erwiesen hat, auf die Propagation von Dichteoperatoren erweitert. Der Dichteoperator-Formalismus wird wichtig, wenn thermalisierte Anfangszustände oder Umgebungseinflüsse beschrieben werden sollen. Zur Lösung des letzteren Problems erfordert der neu implementierte MCTDH Algorithmus, dass der dissipative Operator in Markoffscher Näherung angesetzt ist

Phänomene / Ergebnisse

Die recht komplizierten Bewegungsgleichungen wurden in das MCTDH Paket implementiert und dann auf Modellsysteme angewandt. Eines dieser Modellsysteme war ein 4D *vibronic-coupling* Modell für Pyrazin (4 Kernfreiheitsgrade, 2 elektronische Zustände). Es wurde der Einfluss der Thermalisation und der Dissipation untersucht.

Unsere Erwartungen bezüglich der numerischen Performance vom MCTDH für Dichteoperatoren wurden voll erfüllt. Insbesondere das doch schon recht große Pyrazin Modell (10 numerische Freiheitsgrade, einschließlich der elektronischen) zeigte beeindruckende Werte. Für eine Propagation von 125 fs – das ist ausreichend zur Erzeugung des Spektrums – wurden auf einer 500 MHz DEC-alpha workstation zwischen 24m und 3h 20m

benötigt. Der benötigte Speicherplatz war sehr gering. Zumindest für die untersuchten Modellsysteme ist die Performance von MCTDH deutlich besser als die alle anderen bekannten Propagationsverfahren für Dichteoperatoren.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] A. Raab, I. Burghardt, and H.-D. Meyer, *The multiconfiguration time-dependent Hartree method generalized to the propagation of density operators*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 8759-8772.
- [2] A. Raab and H.-D. Meyer, *Multi-configurational expansions of density operators: Equations of motion and their properties*, Theo. Chem. Acc. **104** (2000) 358-367.
- [3] A. Raab and H.-D. Meyer, *A numerical study on the performance of the multiconfiguration time-dependent Hartree method for density operators*, J. Chem. Phys. **112** (2000) 10718-10729.

Dissertationen

- [1] Andreas Raab, *Untersuchung der Dynamik quantenmechanischer Systemem in Wechselwirkung mit Umgebungen mit Hilfe der zeitabhängigen Multikonfigurations-Hartree-Methode*, Dissertation, Universität Heidelberg 2000.

6.35 Sa 547/2¹²**(1.6.1995 – 31.5.2001)****P. Saalfrank****Institut für Physikal, und Theoretische Chemie, Universität Regensburg****Dissipative Quantendynamik photochemischer Elementarprozesse an Festkörperoberflächen**

Im Rahmen dieses Projekts wurden geeignete theoretische Methoden und numerische Techniken entwickelt und angewandt, welche der Modellierung und Voraussage von meist mit Elektronen oder Photonen ausgelösten, über kurzlebige elektronisch angeregte Zustände verlaufenden chemischen Elementarprozessen von Molekülen an Festkörperoberflächen dienen.

Bei den “geeigneten theoretischen Methoden” handelt es sich vor allem um zeitabhängige Wellenpaket- und Dichtematrixpropagation in Zustands- oder Gitterdarstellung, gegebenenfalls mit explizit zeitabhängigen Termen im Hamiltonoperator (z.B. Laserfeld), oder im dissipativen Anteil. Bei der Dichtematrixpropagation wurde meist die Markov-Näherung im Rahmen des Lindblad-Formalismus verwendet; die Propagation der Dichtematrix erfolgte entweder direkt (durch Matrixpropagation) oder indirekt (über stochastische Wellenpaketmethoden).

Bei den “chemischen Elementarprozessen” handelt es sich um solche, bei welchen chemische Bindungen zwischen dem Molekül und dem Substrat gebrochen (z.B. Phoadesorption), in geringerem Umfang auch gebildet (z.B. Photoadsorption) oder umgeordnet werden (z.B. Photoisomerisierung). Die Prozesse und theoretischen Werkzeuge besitzen weiterreichende Bedeutung für Verständnis und Simulation der Mikro- und Nanostrukturierung von Materialien etwa in der Halbleitertechnik, für eine mögliche “Feinchemie” basierend auf der Kombination von Photochemie und heterogener Katalyse, für die photochemische Kontrolle chemischer Reaktivität in kondensierten Phasen, sowie für Transportphänomene in mesoskopischen Systemen. U.a. wurden untersucht:

- Die photostimulierte Desorption von NH_3 (ND_3) von Cu(111)-Oberflächen und diejenige von NO von Pt(111).
- Die tunnelmikroskopisch induzierte Desorption von H und D von Si(100).
- Die IR/UV-Laser-Kontrolle der Desorption von NH_3 von Cu(111).
- Die Streuung von H_2 und Ar von dissipativen Cu-Oberflächen.

Kooperationen im Schwerpunkt

Innerhalb des Schwerpunkts wurde mit U. Manthe (München), U. Kleinekathöfer/M. Schreiber (Bremen), sowie B. Schmidt (Berlin) kooperiert.

¹²zwischenzeitlich als Projekt Ma 515/16 J. Manz (Institut für Chemie, Freie Universität Berlin) und P. Saalfrank (Chemistry Department, University College London)

Publikationen aus dem Projekt

- [1] P. Saalfrank, S. Holloway und G.R. Darling, *Theory of laser-induced desorption of ammonia from Cu(111): State-resolved dynamics, isotope effects, and selective surface photochemistry*, J. Chem. Phys. **103** (1995) 6720-6734.
- [2] P. Saalfrank und T. Klamroth, *Quantum theory of photodesorption of neutrals from metals: Ab initio calculations and active control*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **99** (1995) 1374-1352.
- [3] E. Hasselbrink, M. Wolf, S. Holloway und P. Saalfrank, *Classical and quantum-mechanical modeling of the stimulated desorption of ammonia from Cu(111)*, Surf. Sci. **363** (1996) 179-184.
- [4] P. Saalfrank, *Stochastic wave packet vs. direct density matrix solution of Liouville-von Neumann equations for photodesorption problems*, Chem. Phys. **211** (1996) 265-276.
- [5] P. Saalfrank und R. Kosloff, *Quantum dynamics of bond breaking in a dissipative environment: Indirect and direct photodesorption of neutrals from metals*, J. Chem. Phys. **105** (1996) 2441-2455.
- [6] K.-H. Bornscheuer, W. Nessler, M. Binetti, E. Hasselbrink und P. Saalfrank, *Isotope and quantum effects in vibrational state distributions of photodesorbed ammonia*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 1174-1177.
- [7] J. Manz, P. Saalfrank und B. Schmidt, *Quantum dynamical aspects of rotationally and vibrationally mediated photochemistry in matrices and at surfaces: HCl/DCl in Ar and NH₃/ND₃ at Cu(111)*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93** (1997) 957-967.
- [8] L. Pesce und P. Saalfrank, *'Free' nuclear density matrix propagation in two dimensions: The Coupled-Channel Density Matrix method and its application to inelastic molecule-surface scattering*, Chem. Phys. **219** (1997) 43-55.
- [9] P. Saalfrank und G.K. Paramonov, *Controlled surface photochemistry: Bond- and isotope-selective photodesorption of neutrals by adsorbate vibrational preparation with infrared laser pulses*, J. Chem. Phys. **107** (1997) 10723-10735.
- [10] K. Finger und P. Saalfrank, *Vibrationally excited products after the photodesorption of NO from Pt(111): A two-mode open-system density matrix approach*, Chem. Phys. Lett. **268** (1997) 291-299.
- [11] P. Saalfrank, *Open-system quantum dynamics for laser-induced DIET and DIMET*, Surf. Sci. **390** (1997) 1-10.
- [12] L. Pesce und P. Saalfrank, *The Coupled Channel Density Matrix method for open quantum systems: Formulation and application to the vibrational relaxation of molecules scattering from nonrigid surfaces*. J. Chem. Phys. **108** (1998) 3045-3056.

- [13] G. Boendgen und P. Saalfrank, *STM-induced desorption of hydrogen from a Silicon surface: An open-system density matrix study*, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 8029-8035.
- [14] T. Klamroth und P. Saalfrank, *A tight-binding Green's function approach to adsorbate electronic ground and excited states and their lifetimes*. Surf. Sci. **410** (1998) 21-38.
- [15] L. Pesce, Th. Gerdt, U. Manthe und P. Saalfrank, *Variational wave packet method for dissipative photodesorption problems*, Chem. Phys. Lett. **288** (1998) 383-390.
- [16] G.K. Paramonov und P. Saalfrank, *Infrared-laser driven vibrational excitation of relaxing adsorbates: Quantum dynamical aspects*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 6500-6509.
- [17] M. Nest, U. Kleinekathöfer, M. Schreiber und P. Saalfrank, *The mapped Fourier method for scattering problems*, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 665-669.
- [18] H. Guo, P. Saalfrank und T. Seideman, *Theory of photoinduced surface reactions of admolecules*, Prog. Surf. Sci. **62** (1999) 239-303.
- [19] W. Huisinga, L. Pesce, R. Kosloff und P. Saalfrank, *Faber and Newton polynomial integrators for open-system density matrix propagation*, J. Chem. Phys. **110** (1999) 5538-5547; auch: Preprint SC 98-29 des Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin (1998).
- [20] M. Nest und P. Saalfrank, *Open-system quantum dynamics for gas-surface scattering: Nonlinear dissipation and mapped Fourier grid methods*, J. Chem. Phys. **113** (2000) 8753-8761.
- [21] P. Saalfrank, G. Boendgen, K. Finger und L. Pesce, *Photodesorption of NO from a metal surface: Quantum dynamical implications of a two-mode model*, Chem. Phys. **251** (2000) 51-69.
- [22] M. Nest und P. Saalfrank, *Dissipation in anharmonic linear systems: Beyond the linear coupling limit*, Chem. Phys. **268** (2001) 65-78.

Dissertationen

- [1] Lorenzo Pesce, *Dissipative Quantum Dynamics of Elementary Processes at Metal Surfaces*, Dissertation, Freie Universität Berlin 1998.
- [2] Mathias Nest, *Dissipative Quantum Dynamics of Photochemical Processes at Surfaces*, Dissertation, Universität Regensburg 2001.

6.36 Sa 547/3¹³**(1.10.1997 – 30.9.2000)****P. Saalfrank****Institut für Physikal, und Theoretische Chemie, Universität Regensburg****Grundzustandsdynamik von Atomen und Molekülen an nicht-rigiden Oberflächen**

In diesem Projekt wurde die dynamische Wechselwirkung von Atomen (Wasserstoff) und kleinen Molekülen (H_2, N_2, NH_3) im elektronischen Grundzustand mit nicht-rigiden Metalloberflächen, mit Hilfe quantendynamischer, klassischer und halbklassischer Verfahren untersucht.

Methodisch ging es u.a. um den systematischen Vergleich von “exakten” Wellenpaketmethoden mit genäherten Wellenpaketverfahren (wie TDSCF, Time-Dependent-Self-Consistent-Field), oder gemischt quanten-klassischen (z.B. Wellenpaket, Ehrenfestgekoppelt an ein klassisches Oszillatorbad) und vollklassischen Propagationen. Darüber hinaus wurde die Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme verwendet.

Behandelt wurde u.a.

- das dissoziative Haften zweiatomiger Moleküle auf schwingenden (nicht-rigiden) Oberflächen;
- das Haften von Atomen auf nicht-rigiden Oberflächen;
- sowie laser- und elektroninduzierte Prozesse wie die Photoisomerisierung von Adsorbaten, die 2-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie von sogenannten Bildladungszuständen, sowie die STM-Desorption von Molekülen.

Die Modellrechnungen dienen einem besseren Verständnis und zur Bereitstellung eines Methodenapparats zur Behandlung von (1) Elementarschritten der heterogenen Katalyse, (2) der aktiven Kontrolle chemischer Reaktionen an Oberflächen mit Hilfe von Lasern und Tunnelelektronenmikroskopen, sowie (3) der elementaren Wechselwirkung von Licht mit Materie an Oberflächen, etwa für die Spektroskopie. Es wurde gezeigt, dass die nicht-rigide Oberfläche z.T. entscheidenden Einfluss auf die Dynamik nimmt, und daher, wenn möglich, berücksichtigt werden sollte. Es wurde ein theoretisches Methodenarsenal verwendet und weiterentwickelt, welches für die mikroskopische Modellierung weiterer, extern “getriebener” Reaktionen und Transportphänomene außerordentlich nützlich sein kann.

Kooperationen im Schwerpunkt

Innerhalb des Schwerpunkts gab es keine direkten Kooperationen, außerhalb sehr wohl.

¹³zwischenzeitlich als Projekt Ma 515/16 J. Manz (Institut für Chemie, Freie Universität Berlin) und P. Saalfrank (Chemistry Department, University College London)

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. Dohle, P. Saalfrank und T. Uzer, *The dissociation of diatomic molecules on vibrating surfaces: A semiclassical generalized Langevin approach*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 4226-4236.
- [2] M. Dohle, P. Saalfrank und T. Uzer, *Dissociative sticking of diatomic molecules on cold, non-rigid surfaces: Comparison of quantal and semiclassical surface oscillator models*, Surf. Sci. **409** (1998) 37-45.
- [3] G.K. Paramonov und P. Saalfrank, *A new pump & dump strategy to control chemical reactivity at surfaces: Application to photoisomerization of adsorbates*, Chem. Phys. Lett. **301** (1999) 509-516.
- [4] L. Bartels, M. Wolf, T. Klamroth, P. Saalfrank, A. Kühnle, G. Meyer und K.-H. Rieder, *Atomic-scale chemistry: Desorption of ammonia from Cu(111) induced by tunneling electrons*, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 544-552.
- [5] T. Klamroth und P. Saalfrank, *Effect of substrate vibrations on the sticking of atoms at surfaces: A critical comparison of different propagation methods for the H/Cu(100) system*, J. Chem. Phys. **112** (2000) 10571-10581.
- [6] T. Klamroth, P. Saalfrank und U. Höfer, *Open-system density matrix approach to image-potential dynamics of electrons at Cu(100): Energy- and time-resolved Two-Photon-Photo-Emission spectra*, Phys. Rev. B **64** (2001) 035420 (11 pages).

Dissertationen

- [1] Tillmann Klamroth, *Quantum Dynamics of Atoms and Electrons Non-rigid Solid Surfaces*, Dissertation, Freie Universität Berlin 2000.

6.37 Schi 254/7**(1.6.1997 – 31.5.1999)****R. Schinke****MPI für Strömungsforschung, Göttingen****Photoabsorption und -dissoziation von Molekülen****Methoden**

(1) Das erste Ziel des Projektes war es, die Dissoziation von kleinen Molekülen durch Anregung mit kurzen und intensiven Lichtpulsen im Infrarotbereich theoretisch zu untersuchen. Alle drei internen Freiheitsgrade eines dreiatomigen Moleküls sollten einbezogen werden. Hierzu wurde ein allgemeines Programmpaket erstellt, das auf der 'Diskretisierung des Kontinuums' beruht, d.h. es wurden zunächst alle gebundenen Schwingungszustände für ein Potential, das im Dissoziationskanal durch eine unendlich hohe Potentialbarriere begrenzt ist, berechnet. Anschließend wurde die Gesamtwellenfunktion in diesem Basissatz dargestellt und die zeitabhängige Schrödingergleichung in Vektorform durch ein spezielles Verfahren numerisch gelöst. Die Dissoziation wurde durch die Einführung einer koordinatenabhängigen Abschneidefunktion simuliert.

(2) Das zweite Ziel war es, ein Wellenpaketprogramm zu erstellen, um Probleme mit mehreren Freiheitsgraden (mehr als drei) zu behandeln. Dazu wurde eine Propagationsmethode von Taylor und Mandelshtam verwendet, die eine Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators nach Chebyshev Polynomen verwendet, in die die Absorption am Rand des Gitters durch ein absorbierendes Potential direkt eingebaut ist. Durch harmonische Inversion der Autokorrelationsfunktion können die (komplexen) Eigenwerte des Hamiltonoperators bestimmt werden.

(3) Der Mitarbeiter, der die Multiphotondissoziation behandelt hat, hat sich nebenbei mit Wirtschaftswissenschaft beschäftigt und in diesem Zusammenhang Parallelitäten zwischen der Schrödingergleichung und der sog. Black-Scholes Gleichung bemerkt. Nach einigen Umstellungen konnte die Black-Scholes Gleichung so umgeschrieben werden, dass die Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung (Gitterdarstellung, Fourier-Transformation) herangezogen werden können. Einige Anwendungen im Finanzbereich wurden veröffentlicht und eröffneten dem Autor eine Karriere im Bankbereich.

Phänomene

(1) Im ersten Teilbereich wurden die Moleküle HCO und HNO, deren Dissoziation unter 'normalen' Bedingungen (Anregung mit schwachen und sehr langen Pulsen) gut bekannt ist, untersucht. Es wurde festgestellt, dass die IR Anregung und die nachfolgende Dissoziation beim HCO, dessen Dynamik recht regulär ist, sehr modenspezifisch ist. Die Dissoziation von HNO dagegen ist eher irregulär. Ein wichtiges Ergebnis war, dass die klassische Mechanik zumindest für kurze Zeiten ein brauchbares Werkzeug für diese Art von Untersuchungen darstellt.

(2) Im zweiten Teilbereich wurde das neue Wellenpaketprogramm auf die Dissoziation von HNC0 in der ersten Absorptionsbande angewendet. Leider war das fünfdimensionale Gitter zu groß für die damals zur Verfügung stehenden Rechner, und daher konnten nur einige Teilergebnisse erzielt werden. Zum Beispiel wurde die fünfdimensionale Ausgangsfunktion im Grundzustand mit dieser Methode berechnet. Die nachfolgende Dissoziation im angeregten Zustand wurde klassisch behandelt. Die erzielten Ergebnisse für die Produktverteilungen stimmen sehr gut mit experimentellen Daten überein. Als weiteres Teilprojekt wurde die konische Durchschneidung der beiden beteiligten Zustände untersucht, die einen wichtigen Einfluss auf die Dissoziation hat.

Kooperationen im Schwerpunkt

mit den Herren Werner/Hartke

Publikationen aus dem Projekt

- [1] P. Schwendner, C. Beck, and R. Schinke, *Ladder climbing and multiphoton dissociation of polyatomic molecules excited with short pulses: basic theory and applications to HCO*, Phys. Rev. A **58** (1998) 2203-2213.
- [2] J.-J. Klossika and R. Schinke, *The photodissociation of HNC0 in the S_1 band.: A 5D classical trajectory study*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 5882-5896.
- [3] J.-J. Klossika, H. Flöthmann, R. Schinke and M. Bittererova, *On the $S_1 \rightarrow S_0$ internal conversion in the photodissociation of HNC0*, Chem. Phys. Lett. **314** (1999) 182-188.
- [4] B. Engelmann and P. Schwendner, *The pricing of multi-asset options using a Fourier grid method*, J. Computational Finance **1** (1998) 53-61.

Dissertationen

- [1] Frank Seyl, *H_2^+ in starken Laserfeldern*, Dissertation, Universität Göttingen 1996.
- [2] Peter Schwendner, *Entwicklung von Methoden zur Analyse von Multiphotonenprozessen*, Dissertation, Universität Göttingen 1998.

6.38 Schl 349/5**(1.6.1995 – 31.5.1997)****W. P. Schleich****Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm****Schl 349/5-1 Fractional Revivals von Wellenpaketen (1995–1997)****Methoden**

Um Fractional Revivals zu finden und zu verstehen, muss für das Quantensystem, das man näher untersuchen will, die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst werden. Dabei zeigt sich, dass Fractional Revivals in Reinform bei einem Teilchen im Kastenpotential auftreten. Dieses System kann – bis auf das numerische Auswerten von Summen – komplett analytisch gelöst werden. Um Fractional Revivals zu verstehen, ist es notwendig, die auftretenden Summen umzusunieren. Dabei müssen Gauß-Summen ausgewertet werden.

Das Verhalten von komplizierteren Systemen kann man weitgehend verstehen, wenn man das Energiespektrum in eine Taylorreihe bis zu quadratischer Ordnung in der Quantenzahl entwickelt. Insofern konnten wir uns bei dem vorliegenden Projekt weitgehend auf analytische Methoden beschränken. Fractional Revivals kann man am einfachsten sehen, wenn man die Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion von Ort und Zeit plottet. Für experimentelle Anwendungen ist es jedoch geschickter, Autokorrelationsfunktionen von einfacher zu messenden Größen zu berechnen.

Daneben wurde als Vorarbeit zu einem Fortsetzungsantrag die Methode der “Endoskopie in der Paul-Falle” entwickelt, die es erlaubt, den anfänglichen Quantenzustand eines Ions in der Paul-Falle auszumessen.

Phänomene

Wenn man die Dynamik eines Wellenpakets im Kastenpotential untersucht, findet man ähnliche Effekte, wie sie in der klassischen Optik unter dem Namen Talbot-Effekt bekannt sind. Insbesondere hat das Wellenpaket nach der vollen Revivalzeit T_2 wieder seine ursprüngliche Form. Nach der Zeit $t = (q/r)T_2$, wobei q und r (kleine) natürliche Zahlen sind, hat man mehrere “Kopien” des ursprünglichen Wellenpakets. Das sind die sogenannten Fractional Revivals. Das zentrale Ergebnis unserer Untersuchungen, das allerdings erst nach der Förderungsdauer 1995-1997 gefunden wurde, ist folgender Ausdruck für die zeitabhängige Lösung der Schrödingergleichung für ein Teilchen im Kastenpotential der Breite L mit der Anfangsbedingung $\phi_0(x)$:

$$\begin{aligned} \psi(x, t = \frac{q}{r} T_2 + \Delta t) &= \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \mathcal{W}_{\ell}^{(r)} \phi(x - \frac{\ell}{r} 2L, \Delta t) \\ &- \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} \mathcal{W}_{\ell}^{(r)} \phi(-x + \frac{\ell}{r} 2L, \Delta t). \end{aligned}$$

Dabei ist $\phi(x, \Delta t)$ die Zeitentwicklung eines *freies Teilchens* mit der Anfangsbedingung $\phi_0(x)$ und q und r sind (kleine) natürliche Zahlen. Die Größen $\mathcal{W}_\ell^{(r)}$ sind die Gauß-Summen

$$\mathcal{W}_\ell^{(r)} = \frac{1}{r} \sum_{p=0}^{r-1} e^{2\pi i(-\frac{q}{r}p^2 + \frac{\ell}{r}p)}.$$

Die Ergebnisse für ein Teilchen im Kastenpotential kann man auch auf kompliziertere Potentiale anwenden, wenn für die Zeitskalen, die sich aus der Entwicklung

$$E_n = E_{\langle n \rangle} \pm \frac{2\pi}{T_1} (n - \langle n \rangle) \pm \frac{2\pi}{T_2} (n - \langle n \rangle)^2 \pm \frac{2\pi}{T_3} (n - \langle n \rangle)^3 \pm \dots$$

ergeben, $T_1 \ll T_2 \ll T_3$ gilt.

Um einen Zusammenhang mit Experimenten herzustellen, wurde die Dynamik von Schwingungszuständen auf einer angeregten Potentialfläche ($A^1\Sigma_\mu^+$) in einem Na₂-Molekül untersucht. Dazu wurde die Autokorrelationsfunktion $|\langle \psi(0) | \psi(t) \rangle|$ berechnet. Die Revivalzeit T_2 in einem solchen System liegt typischerweise bei wenigen Nanosekunden.

Wenn man die Wahrscheinlichkeitsdichte als Funktion von Ort und Zeit aufträgt, findet man nicht nur Revivals und Fractional Revivals, sondern charakteristische Muster (“quantum carpets” oder “Quantenteppiche”). Insbesondere fanden wir Linien, entlang derer die Wahrscheinlichkeitsdichte Null bzw. sehr klein ist. Diese Muster konnten wir mit den oben erwähnten Methoden erklären.

Kooperation

Bei diesem Projekt gab es eine intensive Zusammenarbeit mit Prof. I. Averbukh und Prof. M. Shapiro, beide Weizmann-Institut, Israel. Beide waren nicht im SPP. Innerhalb des SPPs gab es eine Zusammenarbeit mit Herrn Steiner (Ulm), genauer mit Herrn Marklof aus der Arbeitsgruppe von Herrn Steiner.

Schl 349/5-2 Holographie eines Quantenzustands (1997–1999)

Methoden

Ziel des Projekts war es, eine Methode zu entwickeln, die es ermöglicht, den Quantenzustand eines molekularen Wellenpakets in einem diatomischen Molekül zu vermessen. Dazu wird ein unbekannter Objektzustand mit einem bekannten Referenzzustand überlagert. Dieser Referenzzustand wird im selben System mit einem zeitlich verzögerten Laserpuls angeregt. Wir konnten zeigen, dass aus dem zeit- und frequenzintegrierten Fluoreszenzsignal – gemessen als Funktion der Verzögerung der beiden Laserpulse – der elektronische Zustand eines diatomischen Moleküls rekonstruiert werden kann. Bei dieser Methode ist es notwendig, dass die Phase des Lasers zwischen Anregungspuls und Auslesepuls

konstant gehalten wird. Am Beispiel eines Natriumdimers konnten wir die Methode der Holographie eines Quantenzustands numerisch simulieren.

Eine Weiterentwicklung der Quantenzustandsholographie ist die Methode der COIN-Spektroskopie (Coherence Observation by Interference of Noise). Diese Methode benötigt im Gegensatz zur Quantenzustandsholographie keine feste Phasenbeziehung zwischen den beiden Pulsen. Es wird sogar vorausgesetzt, dass die Phase zwischen Anregungspuls und Auslesepuls willkürlich ist. Wir konnten zeigen, dass es mit dieser Methode möglich ist, die kohärente Dynamik eines Wellenpakets zu beobachten. Allerdings steckt die Information nicht mehr im Fluoreszenzsignal selbst, sondern in den Fluktuationen des Fluoreszenzsignals.

Phänomene

Wesentlich für das Vermessen eines Quantenzustands mit Hilfe der Quantenzustandsholographie ist die Interferenz zwischen dem von einem Anregungspuls erzeugten Wellenpaket und dem vom Referenzpuls erzeugten Wellenpaket. Das Fluoreszenzsignal eines so präparierten Moleküls hängt dann von beiden Wellenpaketen ab, und zwar so, dass wenn eines der beiden Wellenpakete bekannt ist, das andere aus dem Fluoreszenzsignal rekonstruiert werden kann. Daraus ist unmittelbar ersichtlich, dass diese Methode nur funktionieren kann, wenn zwischen den beiden Laserpulsen eine feste Phasenbeziehung besteht. In der Arbeitsgruppe von Herrn Bucksbaum (Michigan) wurde diese Methode verwendet, um den elektronischen Zustand eines Cäsiumatoms zu vermessen. Da es unsere Methode erlaubt, die kohärente Zeitentwicklung eines Wellenpakets zu beobachten, gibt es interessante Anwendungen auf dem Gebiet von *Quantum Control*.

Bei der COIN-Spektroskopie zeigt sich, dass der für die Rekonstruktion des Quantenzustands notwendige Interferenzterm zwischen den beiden Wellenpaketen (im Mittel) verschwindet und daher im Fluoreszenzsignal F auch nicht sichtbar ist, wenn man annimmt, dass die beiden Laserpulse keine feste Phasenbeziehung haben. Das ist nicht weiter überraschend. Interessanter ist aber, dass die Fluktuationen des Fluoreszenzsignals, $\Delta F^2 = F^2 - \langle F \rangle^2$, auch ohne feste Phasenbeziehung zwischen Anregungspuls und Auslesepuls genügend Information enthalten, um das ursprüngliche Wellenpaket zu rekonstruieren. Experimentell ist es dafür notwendig, die Statistik des Fluoreszenzsignals zu beobachten. Wir haben durch numerische Simulationen diese Methode für Natriumdimer getestet. In Zusammenarbeit mit unserer Arbeitsgruppe hat die Arbeitsgruppe von Herrn Kauffmann (Wien) die Methode der COIN-Spektroskopie verwendet, um die Dynamik eines Wellenpakets in einem I_2 -Molekül experimentell zu vermessen.

Kooperation

Bei diesem Projekt gab es eine intensive Zusammenarbeit mit Prof. I. Averbukh und Prof. M. Shapiro, beide Weizmann-Institut, Israel, und mit der Arbeitsgruppe von Herrn Kauffmann in Wien. Diese waren nicht im SPP.

Mitglieder des SPP, mit denen es im Rahmen dieses Projekts eine Zusammenarbeit gab,

sind Prof. Becker, Prof. Holthaus und Prof. Alber, der nach dem Auslaufen seines Arbeitsvertrags in Freiburg zu unserer Arbeitsgruppe nach Ulm kam.

Schl 349/5-3 Wellenpaketdynamik und Primzahlzerlegung (1999–2001)

Ziel dieses Teilprojekts war die Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Primzahlzerlegung natürlicher Zahlen und der Dynamik quantenmechanischer Systeme. Wenn die quantenmechanische Zeitentwicklung eines Systems in charakteristischer Weise von den bestimmenden Quantenzahlen abhängt, treten spezifische Interferenzeffekte auf, die von der Teilbarkeit der betrachteten Zeitskala abhängen. Um den Einfluss der Primfaktoren auf die Dynamik zu verstehen, wurden die auftretenden Summen mit quadratischen Phasenfaktoren studiert.

Methoden

Untersucht wurde die Dynamik einfacher quantenmechanischer Systeme (Teilchen im Kasten, Rotor, atomoptischer Talboteffekt) bis hin zur Dynamik eines Teilchens in einer Dimension in beliebigen, bindenden Potentialen im Hinblick auf deren Verwendbarkeit zur Faktorisierung ganzer Zahlen. Alle diese Systeme zeichnen sich dadurch aus, dass die Dynamik von Summen mit quadratischen Phasenfaktoren charakterisiert sind. Im Mittelpunkt der Untersuchungen stand die Autokorrelationsfunktion als experimentell einfach zugängliche Größe, die die charakteristischen Phänomene der quadratischen Summen in sich birgt. Die ebenfalls in diesem SPP studierten Effekte der *revivals* und *fractional revivals* dienten dabei als Zugang, um die Faktorisierungseigenschaften zu analysieren. Ausserdem wurden die charakteristischen Summen mit quadratischen Phasen, sogenannte Gauß-Summen, auf deren zahlentheoretische Merkmale untersucht. Desweiteren wurden Konzepte entwickelt, um durch den quantenmechanischen Freiheitsgrad der Verschränkung diese Eigenschaften effektiv nutzbar zu machen.

Phänomene

Bei der Untersuchung der Eigenschaften der *revivals* und *fractional revivals* hat sich herausgestellt, dass typische Strukturen in der Autokorrelationsfunktion auftreten, wenn die Beobachtungszeit und die *revival*-Zeit gemeinsame Teiler haben. Dieser Effekt konnte durch eine mathematische Analyse der Autokorrelationsfunktion im Detail erklärt werden. Es stellte sich heraus, dass — eine gaußförmige Energieverteilung vorausgesetzt — die Form der Autokorrelationsfunktion um die besagten Zeitpunkte aus einer Sequenz komplexer Gaußfunktionen besteht. Legt man die anfängliche Energieverteilung passend fest, kann erreicht werden, dass lediglich der zentrale Peak der Sequenz deutlich hervortritt, während die anderen Beiträge destruktiv interferieren. Durch diese markanten Peaks werden dann diejenigen Zeitpunkte in der Autokorrelationsfunktion markiert, die den Faktoren einer in der *revival*-Zeit kodierten natürlichen Zahl entsprechen.

Desweiteren wurden die Gauß-Summen, welche den mathematischen Kern aller untersuchten Effekte darstellen, studiert. Hieraus ergab sich ein allgemeiner Zugang zur Erklärung des Zusammenhangs zwischen Teilbarkeit und Struktur der Autokorrelationsfunktion. Neben der Erklärung der Form und Struktur, die sich in der Autokorrelationsfunktion manifestieren, konnten bemerkenswerte Eigenschaften im Real- und Imaginärteil der Gaußfunktionen festgestellt werden. Es zeigte sich, dass abhängig vom Typ der Primfaktoren einer zu faktorisierenden Zahl Real- oder Imaginärteil der Gauß-Summen nur dann ungleich Null sind, wenn diese Stellen der Gauß-Summen die gesuchten Primfaktoren enthalten. Diese Tatsache ist dann von außerordentlicher Wichtigkeit, wenn eine nicht-probabilistische Methode gefunden werden soll, die dem Quantensystem intrinsische Information effektiv auszulesen.

Kooperationen

Internationale Zusammenarbeit fand statt mit Professor Michael Berry, University of Bristol, und Professor Ilya Averbukh, Weizmann Institut, Rehovot (Israel). Beide konnten wertvolle Beiträge zur Wellenpaketdynamik machen. Als weiterer Experte in diesem Forschungsgebiet stand uns Professor Gernot Alber im SPP zur Verfügung.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] C. Leichtle, I.Sh. Averbukh and W.P. Schleich, *Generic Structure of Multi-Level Quantum Beats*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 3999-4002.
- [2] C. Leichtle, I.Sh. Averbukh and W.P. Schleich, *Multilevel Quantum beats: An Analytical Approach*, in: "Coherence and Quantum Optics VII" Eds.: J. Eberly, L. Mandel and E. Wolf (Plenum Press, New York, 1996) p. 561-562.
- [3] C. Leichtle, I.Sh. Averbukh and W.P. Schleich, *Multilevel Quantum Beats: An Analytical Approach*, Phys. Rev. A **54** (1996) 5299-5312.
- [4] P.J. Bardroff, C. Leichtle, G. Schrade and W.P. Schleich, *Endoscopy in the Paul Trap: Measurement of the Vibratory State of a Single Ion*, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 2198-2201.
- [5] P.J. Bardroff, C. Leichtle, G. Schrade and W.P. Schleich, *Paul Trap Multi-Quantum Interactions*, Acta Physica Slovaca **46** (1996) 231-240.
- [6] G. Schrade, P.J. Bardroff, R.J. Glauber, C. Leichtle, V. Yakovlev and W.P. Schleich, *Endoscopy in the Paul Trap: The Influence of the Micromotion*, Appl. Phys. B **64** (1997) 181-191.
- [7] P. Stifter, C. Leichtle, W.P. Schleich and J. Marklof, *Das Teilchen im Kasten: Strukturen in der Wahrscheinlichkeitsdichte*, Z. Naturforsch. **52a** (1997) 377-385.

- [8] M. Freyberger, P.J. Bardroff, C. Leichtle, G. Schrade and W.P. Schleich, *The Art of Measuring a Quantum State*, Physics World **10** (11) (1997) 41-45. This paper has also been translated into Polish by K. Banaszek and was reprinted in: Postepy Fizyki **49** (5) (1998) 260-267
- [9] C. Leichtle, W.P. Schleich, I.Sh. Averbukh and M. Shapiro, *Wave packet interferometry without phase-locking*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 6057-6067.
- [10] C. Leichtle, W.P. Schleich, I. Sh. Averbukh and M. Shapiro, *Quantum State Holography*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1418-1421.
- [11] I.Sh. Averbukh, M. Shapiro, C. Leichtle and W.P. Schleich, *Reconstructing Wavepackets by Quantum State Holography*, Phys. Rev. A **59** (1999) 2163-2173.
- [12] Ch. Warmuth, A. Torschanoff, F. Milota, M. Shapiro, Y. Prior, I.Sh. Averbukh, W.P. Schleich, W. Jakubetz and H.F. Kauffmann, *Studying Vibrational Wavepacket Dynamics by Measuring Fluorescence Interference Fluctuations*, J. Chem. Phys. **112** (2000) 5060-5069.
- [13] M. Berry, I. Marzoli and W. Schleich, *Quantum Carpets, Carpets of Light*, Physics World **14** (2001) 39-44.
- [14] H. Mack, M. Bienert, F. Haug, M. Freyberger and W.P. Schleich, *Wave Packets can Factorize Numbers*, Physica Status Solidi (zur Veröffentlichung angenommen, 2002), siehe auch quant-ph/0208021.
- [15] A.E. Kaplan, I. Marzoli, F. Saif and W.P. Schleich, *Quantum Carpets of a Slightly Relativistic Particle I: Intermode Traces, Quantum Revivals, Estimates*, Phys. Rev. A (zur Veröffentlichung eingereicht, 2002).
- [16] I. Marzoli, A.E. Kaplan and W.P. Schleich, *Quantum Carpets of a Slightly Relativistic Particle II: Kernel Approach*, Phys. Rev. A (zur Veröffentlichung eingereicht, 2002).

Weitere Publikationen im Schwerpunkt:

- [1] A. Czirják, R. Kopold, W. Becker, M. Kleber and W.P. Schleich, *The Wigner Function for Tunneling in a Uniform Static Electric Field*, Opt. Commun. **179** (2000) 29-38.

Bücher

- [1] W.P. Schleich, *Quantum Optics in Phase Space*, (VCH-Wiley, Weinheim, 2001).

Buchbeiträge

- [1] H. Mack, M. Bienert, F. Haug, F.S. Straub, M. Freyberger and W.P. Schleich, *Wave Packet Dynamics and Factorization of Numbers*, in: "Experimental Quantum Computation and Information", Eds.: F. De Martini and C. Monroe (Elsevier, Amsterdam, 2002).

Dissertationen

- [1] Clemens Leichtle, *Wave Packets in Atomic, Molecular, and Quantum-Optical Systems*, Dissertation, Universität Ulm 1997.
- [2] Stephan Meneghini, *Atomic Waves in Inhomogeneous Light Media*, Dissertation, Universität Ulm 2000.

6.39 Schl 349/9+Schi 254/8

(1.6.1997 – 31.5.1999)

W. P. Schleich

Abt. für Quantenphysik, Universität Ulm

R. Schinke

MPI für Strömungsforschung, Göttingen

Revivals und Fractional Revivals in polyatomaren Systemen

Bei diesem Projekt gab es größere Abweichungen zwischen den im Antrag vorgeschlagenen Systemen und den tatsächlich untersuchten Systemen. Im Rahmen dieses Projekts wurden im wesentlichen zwei Quantensysteme untersucht: Revivals in einem periodisch angetriebenen System und die dynamische Lokalisierung in einer Paul-Falle. Im ersten System wurde die Bewegung eines Atoms im Gravitationsfeld untersucht. Um hier einen "Resonator" zu haben, ist nur ein Spiegel für das Atom notwendig. Dieser wird üblicherweise durch ein evaneszentes elektromagnetisches Feld erzeugt. Eine zusätzliche periodische Modulation dieses Feldes erzeugt einen periodischen Antrieb. Bei der dynamischen Lokalisierung in der Paul-Falle wurde die Schwerpunktsbewegung eines Ions in der Paul-Falle unter dem Einfluss eines zusätzlichen äußeren Laserfeldes untersucht. Dieses Laserfeld wechselwirkt mit den inneren Freiheitsgraden des Ions, welche wir näherungsweise durch ein Zwei-Niveau-System beschreiben.

Methoden

Bei der Untersuchung von Revivals in einem periodisch angetriebenen System wurden sowohl numerische Methoden als auch analytische Methoden verwendet. Im allgemeinen ist es notwendig, die zeitabhängige Schrödingergleichung numerisch zu lösen. Wenn der periodische Antrieb genügend klein und nicht resonant ist, kann die Revivalzeit des Systems mit Hilfe der Störungstheorie näherungsweise berechnet werden. Dazu müssen zunächst die Quasi-Energien des periodisch angetriebenen Systems bestimmt werden. Die Revivalzeit erhält man dann ähnlich wie bei nicht angetriebenen Systemen durch eine Entwicklung der Energie-Eigenwerte nach den Quantenzahlen. In der Nähe der Resonanz können semiklassische Methoden verwendet werden (*semiclassical secular theory*), um die

Revivalzeit des Systems näherungsweise zu berechnen.

Um die dynamische Lokalisierung in einer Paul-Falle zu verstehen, wurde sowohl die klassische als auch die quantenmechanische Zeitentwicklung des Systems untersucht und miteinander verglichen, im wesentlichen durch numerisches Lösen der klassischen Bewegungsgleichungen bzw. der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Der Einfluss der spontanen Emission konnte durch Quanten-Monte-Carlo-Verfahren studiert werden. Hierzu mussten stochastische Schrödingergleichungen numerisch gelöst werden.

Phänomene

Bei unserem periodisch angetriebenen Resonator haben wir gefunden, dass auch bei periodischem Antrieb das von den bisher untersuchten Systemen her bekannte Szenario aus Revivals und Fractional Revivals vorhanden ist. Allerdings hängt die Revivalzeit bei stärkerem Antrieb stark vom Antrieb ab. Oberhalb eines kritischen Wertes der Stärke des Antriebs verschwinden die Revivalstrukturen.

Beim Studium der Bewegung eines Ions in der Paul-Falle unter dem Einfluss eines äußeren Laserfelds haben wir dynamische Lokalisierung gefunden: Beim klassischen System zeigt die Orts- bzw. Impulsverteilung diffusives Verhalten, während im quantenmechanischen Fall in beiden Verteilungen eine Lokalisierung zu finden ist. Eine genauere Analyse der Lokalisierungslänge in Abhängigkeit von den Systemparametern ergab, dass die Lokalisierungslänge als Funktion der Systemparameter oszillieren kann.

Kooperation im SPP

Bei diesem Projekt gab es eine Zusammenarbeit mit Herrn Alber und Herrn Mirbach. Herr Alber kam nach dem Auslaufen seines Arbeitsvertrags in Freiburg zu unserer Arbeitsgruppe nach Ulm. Herr Mirbach war ursprünglich in der Arbeitsgruppe von Herrn Korsch (Kaiserslautern) und kam dann zur Arbeitsgruppe von Herrn Steiner nach Ulm.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. El Ghafar, E. Mayr, V. Savichev, P. Törmä, A. Zeiler and W.P. Schleich, *Quantum-Mechanical Localization of an Ion in a Paul Trap*, J. Mod. Opt. **44** (1997) 1985-1998.
- [2] F. Saif, G. Alber, V. Savichev and W.P. Schleich, *Quantum Revivals in a Periodically Driven Gravitational Cavity*, J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. **2** (2000) 668-671.

Buchbeiträge

- [1] K. Riedel, P. Törmä, V. Savichev and W.P. Schleich, *Control of Dynamical Localization by Additional Quantum Degrees*, in: "Proceedings of the 4th International Conference on Quantum Communication, Measurement and Computing", Eds.: P. Kumar and M. D'Ariano (1999).

-
- [2] K. Riedel, P. Törmä, V. Savichev and W.P. Schleich, *Dynamical Localization in the Paul trap - the Influence of the Internal Structure of the Atom*, in: "High Performance Computing in Science and Engineering '98", Eds.: E. Krause and W. Jäger (Springer, Heidelberg, 1999) p. 35-53.
- [3] F. Saif, K. Riedel, W.P. Schleich and B. Mirbach, *Dynamical Localization and Decoherence*, in: "Decoherence: Theoretical, Experimental and Conceptual Problems", Eds.: Ph. Blanchard, D. Giulini E. Joos C. Kiefer and I.-O. Stamatescu (Springer, Heidelberg, 2000) p. 179-189.

Dissertationen

- [1] Steffen Frank Straub, *Time Dependent Phenomena*, Dissertation, Universität Ulm 2000.

6.40 Schm 957/4**(1.4.1995 – 30.4.2001)****R. Schmidt****Inst. für Theoret. Physik, Techn. Universität Dresden****Dynamik endlicher atomarer Vielteilchensysteme****A. Allgemeines**

Der DFG Schwerpunkt war ohne die geringste Übertreibung ein überaus gelungenes und sehr erfolgreiches Projekt. Durch die Zusammenführung von Physikern und Chemikern ist der gewünschte Synergieeffekt in hohem Maße erzielt worden. Darüber hinaus haben sich fruchtbare fachliche Kontakte zwischen den Gruppen mit positiver Langzeitwirkung ergeben. Für die Dresdner Gruppe an der Technischen Universität war dabei auch die Zusammenarbeit mit dem MPI für Physik komplexer Systeme, Dresden, und das gemeinsam organisierte Seminar "Quantendynamik" sehr wertvoll. So waren in den letzten Jahren weit mehr als die Hälfte der Antragsteller des SPP, zum großen Teil regelmäßig in Dresden zu Gast und standen für fruchtbare Diskussionen zur Verfügung.

Neben den jährlichen SPP-Treffen haben zum Gesamterfolg des SPP auch die zusätzlich organisierten Spezialkolloquien beigetragen. Zwei davon wurden von den Mitarbeitern des vorliegenden Teilprojekts organisiert:

- *Gemischt klassisch-quantenmechanische Systeme*, Dresden, 1.-2.10.1996 und
- *Wellenpaketdynamik und zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie*, Krippen (Sächsische Schweiz), 6.-9.10.1998 (gemeinsam mit Prof. Dr. E.K.U. Gross, FU Berlin).

B. Fachliches

Während der Laufzeit des SPP wurde in vorliegendem Teilprojekt ein breites Spektrum physikalischer Phänomene untersucht, wobei im wesentlichen drei Methoden entwickelt und angewendet wurden:

1. Quantenmolekulardynamik (QMD) (Publikationen [1-13])

Unter QMD verstehen wir eine Kombination von klassischer Molekulardynamik für die Kernbewegung und quantenmechanischer Behandlung der Elektronenstruktur auf der Grundlage *zeitunabhängiger* Dichtefunktionaltheorie (DFT). Wichtig ist, dass mit QMD die Elektronen grundsätzlich im Grundzustand behandelt werden und sich deshalb die Anwendungen auf adiabatische Prozesse beschränken. Technisch wurde die Methode der QMD vor Beginn des SPP in Dresden entwickelt und während der Laufzeit des SPP vor allem zu Analyse und Interpretation von Fulleren-Kollisionen angewandt, in enger Kooperation mit der Gruppe von E.E.B. Campbell (jetzt Universität Göteborg).

2. Nichtadiabatische Quantenmolekulardynamik (NA-QMD) (Publikationen [14-25])

Die Entwicklung und Anwendung dieser grundsätzlich neuen Vielteilchenmethode war ein wesentlicher Schwerpunkt in allen Förderperioden des Vorliegenden Teilprojekts. Unter NA-QMD verstehen wir die Kombination von klassischer Molekulardynamik für die Kernbewegung und *zeitabhängiger* DFT für die Elektronendynamik. Diese Methode erlaubt es deshalb, gleichzeitig vibronische und elektronische Anregungen und deren Kopplung selbstkonsistent und simultan in atomaren Vielteilchensystemen auf dem ab-initio Niveau zu behandeln. An der Weiterentwicklung dieser Vielteilchenmethode wurde und wird in unserer Gruppe ständig gearbeitet, wobei es in der letzten Förderperiode gelang, den NA-QMD Formalismus auf die explizite Einbeziehung intensiver Laserfelder zu erweitern. Angewendet wurde die NA-QMD bisher auf den Reaktionsmechanismus in Cluster- bzw. Fullerenkollisionen, den Ladungstransfer in Metallclusterkollisionen und die laserinduzierte Anregung, Ionisation und Fragmentation von H_2^+ und organischen Molekülen.

3. Wellenpaketdynamik bzw. Quanteneffekte in der Kernbewegung (Publikationen [26-28])

Im Berichtszeitraum wurde eine allgemeine Theorie zur analytischen Berechnung von Revivalzeiten und Superrevivalzeiten in Quantensystemen entwickelt und auf "Rydberg-Cluster" angewandt [26, 27].

Darüber hinaus wurden Quanteneffekte in der Kerndynamik durch Kombination von QMD mit der separablen Potentialmethode [28] an Fullerenen untersucht.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] R. Schmidt and H. O. Lutz, *Cluster-Cluster Collisions*, Comments on Atomic and Molecular Physics **31** (1995) No. 3-6, 461-477.
- [2] F. Rohmund, E.E.B. Campbell, O. Knospe, G. Seifert and R. Schmidt, *Collision Energy Dependence of Molecular Fusion and Fragmentation in $C_{60}^+ + C_{60}$ Collisions*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 3289-3292.
- [3] O. Knospe, A.V. Glotov, G. Seifert and R. Schmidt, *Theoretical Studies of Atomic Cluster-Cluster Collisions*, J. Phys. B **29** (1996) 5163-5174.
- [4] G. Seifert, R. Gutierrez and R. Schmidt, *Ionization energies and Coulomb explosion of highly charged C_{60}* , Phys. Lett A **211** (1996) 357-362.
- [5] G. Seifert, K. Vietze and R. Schmidt, *Ionization energies of fullerenes - size and charge dependence*, J. Phys. B **29** (1996) 5183-5192.
- [6] R. Ehlich, O. Knospe and R. Schmidt, *Molecular dynamics studies of inelastic scattering and fragmentation in collisions of C_{60} with rare-gas atoms*, J. Phys. B **30** (1997) 5429-5449.

- [7] R. Schmidt, O. Knospe and U. Saalman *Adiabatic and non-adiabatic cluster collisions*, Nuovo Cimento **110** A (1998) 1201-1208.
- [8] T. Heine, O. Knospe, R. Schmidt, G. Seifert, *Computersimulationen zur Strukturbestimmung und zur Dynamik großer Moleküle, Cluster und Festkörper*, Wiss. Zeitschrift der TU Dresden **47** (1998) Heft 2, p.39.
- [9] A. Glotov, O. Knospe, R. Schmidt and E.E.B. Campbell, *Molecular Fusion of Fullerenes*, Eur. Phys. J. D **16** (2001) 333-336.
- [10] U. Saalman and R. Schmidt, *Non-adiabatic Quantum Molecular Dynamics: Basic Formalism and Case Study*, Z. Phys. D **38** (1996) 153-163.
- [11] U. Saalman and R. Schmidt, *Excitation and relaxation in atom-cluster collisions*, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 3213-3216.
- [12] T. Kunert and R. Schmidt, *Excitation and fragmentation mechanisms in ion fullerene collisions*, Phys. Rev. Lett. **86** (2001) 5258-5261.
- [13] J.A. Fayeton, M. Barat, J.C. Brenot, H. Dunet, Y.J. Picard, U. Saalman and R. Schmidt, *Detailed experimental and theoretical study of collision induced dissociation of Na_2^+ ions on He and H_2 targets at keV energies*, Phys. Rev. A **57** (1998) 1058-1068.
- [14] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman and R. Schmidt, *Charge Transfer in Cluster-Atom Collisions*, Eur. Phys. J. D **5** (1999) 1-4.
- [15] O. Knospe, J. Jellinek, U. Saalman and R. Schmidt, *Charge Transfer and Fragmentation in Cluster-Atom Collisions*, Phys. Rev. A **61** (2000) 022715 1-11.
- [16] Z. Roller-Lutz, Y. Wang, H.-O. Lutz, U. Saalman and R. Schmidt, *Strong temperature dependence of laser-enhanced charge transfer in cluster collisions*, Phys. Rev. A **59** (1999) R 2555-R2558.
- [17] F. Grossmann, U. Saalman and R. Schmidt, *Laser- and collision-induced nonadiabatic wave-packet dynamics in sodium molecules*, Ann. Phys. (Leipzig) **9** (2000) 785-793.
- [18] T. Kunert and R. Schmidt, *Nonadiabatic quantum molecular dynamics: Generalized formalism including laser fields and case study H_2^+* , Eur. Phys. J. D (2002), submitted.
- [19] T. Kunert, F. Grossmann and R. Schmidt, *Dynamics of laser-excited ethylene*, Europhys. Lett. (2002), in preparation (siehe auch <http://www.physik.tu-dresden.de/~kunert/ethylen/ethylen.html>).
- [20] M. Uhlmann, T. Kunert, F. Grossmann and R. Schmidt, *A mixed classical quantum approach to excitation, ionization and fragmentation of H_2^+ in intense laser fields*, Phys. Rev. A (2002), in print.

- [21] O. Knospe and R. Schmidt, *Rydberg Clusters*, Z. Phys. D **37** (1996) 85-88.
- [22] O. Knospe and R. Schmidt, *Revivals of wave packets - general theory and application to Rydberg clusters*, Phys. Rev. A **54** (1996) 1154-1160.
- [23] O. Knospe and P. Jungwirth, *Electron photodetachment in C_{60} : Quantum molecular dynamics with a non-empirical "on-the-fly" calculated potential*, Chem. Phys. Lett. **317** (2000) 529-534.

Buchbeiträge

- [1] G. Seifert, T. Heine, O. Knospe and R. Schmidt, *Computer Simulations for the Structure and Dynamics of large Molecules, Clusters and Solids*, Lecture Notes in Computer Science 1067, Springer, Berlin 1996, p. 393-402.
- [2] O. Knospe and R. Schmidt, *Dynamics of Fullerene Collisions*, in *Structure of Vacuum and Elementary Matter*, World Scientific Publ. Co., Singapore (1997) p. 163.
- [3] O. Knospe and R. Schmidt, *Fullerene Collisions*, in "Theory of Atomic and Molecular Clusters", J. Jellinek (ed.), Springer (1999), p. 111-135.
- [4] O. Knospe, G. Seifert and R. Schmidt, *Adiabatic Cluster Dynamics*, in *Advances in Classical Trajectories Methods*, W.L. Hase (ed.), Vol 4 (1999) 153-187, JAI Press Inc.

Konferenz Proceedings

- [1] U. Saalmann and R. Schmidt, *Non-adiabatic quantum molecular dynamics: Reaction mechanisms in atom-cluster collisions*, in *Physics of Electronic and Atomic Collisions*, Y. Itikawa (ed.), AIP Conference Proceedings 500 (AIP, Woodbury, New York, 2000) p. 720.

Dissertationen

- [1] U. Saalmann, *Nichtadiabatische Quantenmolekulardynamik*, Dissertation, Universität Dresden 1997.
- [2] Thomas Kunert. *Nichtadiabatische Quantenmolekulardynamik - Verallgemeinerung auf Laserfelder* (Arbeitstitel), Universität Dresden, wird eingereicht bis Dezember 2002.

6.41 Schr 231/14**(1.7.1995 – 31.12.1999)****M. Schreiber und C. von Borczyskowski****Inst. für Physik, Technische Universität Chemnitz-Zwickau****Modellrechnungen zum photoinduzierten intermolekularen Ladungstransfer in selbstorganisierten molekularen Aggregaten**

Aufbauend auf den in der Arbeitsgruppe vor Beginn des Projektes geleisteten theoretischen Vorarbeiten zur Modellierung des Ladungstrfers mit Hilfe der Dichtematrixtheorie hat C. Fuchs im Rahmen seiner Dissertation wesentliche Fortschritte bezüglich der Anwendbarkeit des Dichtematrixformalismus auf größere Moleküle erzielt. Je nach Lage der beiden vibronischen Potentiale von Donator und Akzeptor zueinander unterscheidet man eine normale Region, einen aktivierungslosen Bereich, sowie die sogenannte Marcus-Inversion. Für alle drei Bereiche konnten quantitative Aussagen für den Ladungstransfer erzielt werden, wobei die bemerkenswertesten Ergebnisse die Marcus-invertierte Region betreffen. Als Anwendung wurde die Transferrate in einem metallorganischen Komplex berechnet. Untersuchungen des Modellsystems Betain-30 als Beispiel für die Marcus-invertierte Region ergaben eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen für die Donator-Akzeptor-Transferrate. Anhand einfacher Modelle wurden weiterhin Untersuchungen grundsätzlicher Art durchgeführt, um den Einfluss verschiedener System-Bad-Kopplungen genauer zu verstehen. Bisherige Vorstellungen zur Ankopplung des Wärmebades wurden durch die Einführung einer Kumulanten-Entwicklung der Reibungsterme erweitert. Die Auswirkung unterschiedlicher Wechselwirkungen auf Kohärenz und Dephasierung wurde untersucht.

Die in den selbstorganisierten molekularen Aggregaten, insbesondere in den Porphyrinkomplexen wesentlich werdenden Brückenmoleküle zwischen Donator und Akzeptor wurden in das Modell eingebaut, um die konkurrierenden Elektronentransferprozesse, nämlich Superaustausch sowie sequentiellen Elektronentransfer nach Exzitonentransfer, zu beschreiben. Mit Hilfe der Dichtematrixmethode konnten die Raten temperaturabhängig bestimmt und mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Die Abhängigkeit der Transferrate und der Besetzung des Akzeptorniveaus von den verschiedenen Übergangs- und Kopplungsparametern sowie insbesondere von der energetischen Lage des Brückenniveaus wurde analysiert, wodurch der Einfluss unterschiedlicher Lösungsmittel beschrieben werden kann. In diesem Zusammenhang wurde auch untersucht, inwieweit eine Berücksichtigung der vibronischen Unterstruktur erforderlich ist.

Um den insbesondere bei Berücksichtigung von mehr als einer Reaktionskoordinate stark anwachsenden numerischen Aufwand bewältigen zu können, wurden verschiedene Algorithmen zur Integration der Dichtematrixgleichungen verglichen. Bisher unveröffentlicht sind Simulationsrechnungen zur Fluoreszenz in Porphyrin-Diaden in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Lösungsmittelgemische. Nachdem in den experimentellen Arbeiten der vorangegangenen Förderperiode eine große Anzahl von selbstorganisierten Aggregaten bereitgestellt wurde, konnten nun detaillierte Untersuchungen der Dynamik von Energie- und Ladungstransfer an ausgewählten Aggregaten durchgeführt werden. Der

Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen lag dabei auf der Messung transienter Absorptionsspektren und -kinetiken. Die untersuchten selbstorganisierten Aggregate bestehen, wie in den bisherigen Berichten ausführlich dargestellt, aus mindestens drei Einheiten: Elektronen-Donator D_1 , Elektronen-Donator D_2 und Elektronen-Akzeptor A. Hauptziel war es dabei herauszufinden, wie ein eventuell auftretender Elektronentransfer von D_1 nach A (die nicht miteinander verbunden sind) durch sogenannte Superaustauschprozesse ermöglicht werden kann. Dabei wurde innerhalb des Projektes der Donator D_1 durch eine freie Base eines Porphyrins (H_2P oder H_2PF) gebildet. D_2 ist ein Zink-Porphyrin-Dimer (ZnPD), an das ein Elektronen-Akzeptor (Chinon, Pyromellitimid) kovalent angeknüpft werden kann.

In Untersuchungen an reinen Porphyrinaggregaten aus ZnPD und H_2P bzw. H_2PF (ohne zusätzlichen speziellen Elektronenakzeptor) sollte der Energietransfer zwischen den einzelnen Porphyrinen analysiert und geklärt werden, inwieweit u.U. auch hier schon eine Ladungstrennung erfolgt. Für das Aggregat $ZnPD \cong H_2P$ spielen sowohl Energie- als auch Ladungstransfer eine Rolle. Die Zustände H_2P^* und $ZnPD^+ \cong H_2P^-$ liegen isoenergetisch. Eine Modellierung des $ZnPD \cong H_2P$ Aggregates durch die Arbeiten aus dem theoretischen Teil des Projektes zeigt dabei eine sehr gute qualitative als auch quantitative Übereinstimmung. H_2PF weist ein um 0,25 eV höheres (betragsmäßig kleineres) Reduktionspotential auf als H_2P . Dadurch wird ein eventueller Ladungstransfer vom Zustand mit optisch angeregtem Zink-Porphyrin ($ZnPD^* \cong H_2PF$) nach $ZnPD^+ \cong H_2PF^-$ energetisch begünstigt. Die Experimente ergaben, dass in diesem Fall tatsächlich die Dynamik durch einen solchen Elektronentransfer bestimmt wird. Der Elektronentransfer in beiden Aggregaten ($ZnPD \cong H_2P$, $ZnPD \cong H_2PF$) ist bis zu tiefen Temperaturen schnell. Damit stellen diese Aggregate das erste Modellsystem mit diesem Verhalten dar, das nur aus Porphyrinen aufgebaut ist.

Für die bisher unveröffentlichten Untersuchungen von ZnPD mit dem Elektronenakzeptor Pyromellitimid wurde deshalb Pyromellitimid verwendet, weil es im negativ geladenen Zustand eine sehr charakteristische Absorptionsbande bei 715 nm besitzt. Diese erlaubt die eindeutige Identifizierung eines ladungsgetrennten Zustandes $ZnPD^+ \cong PIm^-$. (Die Absorption von $ZnPD^+$ zeigt dagegen keine so ausgeprägte Struktur.) Dieses spektrale Charakteristikum von PIm^- konnte eindeutig gefunden werden. Aus den Transienten bei 715 nm konnten somit Zeitkonstanten für den Ladungstrennungsvorgang bestimmt werden. In reinem Toluol wurde eine Zeitkonstante von 140 ps ermittelt. Eine Ladungsrekombination ist innerhalb des maximal zugänglichen Zeitbereiches von 700 ps nicht eindeutig identifizierbar.

Eine Komplexierung von ZnPD durch Zugabe von Pyridin führt zu einer Verkürzung von Ladungstrennungszeit und Rekombinationszeit. Dadurch ist jetzt neben der Ladungstrennung auch deutlich die Ladungsrekombination zu erkennen. Die aus diesen Daten gewonnenen Zeiten für Ladungstrennung und -rekombination betragen 52 ps bzw. 1830 ps. Die Ergebnisse weisen einen Superaustausch zwischen freier Base und Elektronenakzeptor nach, wobei ZnPD als Brücke dient.

Insgesamt wurden die Experimente zu einem gewissen Abschluss gebracht. Zusammenfas-

send lässt sich feststellen, dass in Kombination von Geometrieoptimierung und Anpassung der Redoxpotentiale die Elektronentransferraten optimiert werden können. Jedoch werden die Systeme dadurch so komplex, dass eine eindeutige Zuordnung der Raten zu quantenmechanischen Mechanismen nicht eindeutig möglich ist. Die gefundene Transferzeit von 52 ps im System ZnPD/Pyromellitimid ist allerdings eine der kürzesten beobachteten Transferzeiten in biomimetischen Modellsystemen. Weitere temperaturabhängige Messungen sind vorgesehen, um eine abschließende Klärung herbeizuführen.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. Schreiber und C. Fuchs, *Study of the Marcus inverted region for electron transfer in a quantum mechanical system with dissipation*, J. Lumin. **66 & 67** (1996) 516-520.
- [2] M. Schreiber und C. Fuchs, *Electron transfer rates of metallorganic complexes*, J. Lumin. **72-74** (1997) 541-543.
- [3] C. Fuchs und M. Schreiber, *Electron transfer rates of dyes and metallorganic complexes*, in Excitonic Processes in Condensed Matter, Hrsg.: M. Schreiber (Dresden University Press, Dresden 1996), S. 15-18.
- [4] C. Fuchs und M. Schreiber, *Electron transfer of betaine-30 in the inverted region*, J. Chem. Phys. **105** (1996) 1023-1028.
- [5] R. Scholz, M. Darwish und M. Schreiber, *Ultrafast Electron Transfer of Betaine-30*, J. Lumin. **76 & 77** (1998) 404-407.
- [6] M. Schreiber, B. Kirchner und C. Fuchs, *Dynamics of electron transfer in donor-acceptor complexes*, J. Lumin. **66 & 67** (1996) 506-510.
- [7] D. Kilin und M. Schreiber, *Influence of phase-sensitive interaction on the decoherence process in molecular systems*, J. Lumin. **76 & 77** (1998) 433-436.
- [8] D. Kilin und M. Schreiber, *Decoherence for phase-sensitive relaxation*, J. Lumin. **92** (2001) 13-25.
- [9] M. Schreiber, C. Fuchs und R. Scholz, *Superexchange in porphyrine-quinone complexes*, J. Lumin. **76 & 77** (1998) 482-485.
- [10] C. v. Borczyskowski, U. Rempel, E. Zenkevich, A. Shulga, A. Chernook, *Spectroscopy of Interchromophoric Interactions in Self-Organized Porphyrin and Chlorin Complexes*, J. Mol. Struct. **348** (1995) 441-444.
- [11] A. Chernook, E. Zenkevich, A. Shulga, C. v. Borczyskowski, U. Rempel, *Complexation and Interchromophoric Interactions in Self-Organized Porphyrin and Chlorin Triads*, J. Phys. Chem. **100** (1996) 1918-1926.

- [12] A. Chernook, A. Shulga, E. Zenkevich, U. Rempel, C. von Borczyskowski, *Investigation of Energy- and Charge-Transfer Processes Using Self-Organized Porphyrin Aggregates*, Ber. Buns. Gesellsch. **100** (1996) 114-118.
- [13] E. Zenkevich, A. Shulga, C. v. Borczyskowski, U. Rempel, *Triades and Pentades of Porphyrines and Chlorins: Structure, Optical Properties and Electronic Energy Deactivation*, J. Appl. Spectr. **62** (1995) 93-110.
- [14] A. Chernook, U. Rempel, C. v. Borczyskowski, A. Shulga, E. Zenkevich, *Formation and Optical Properties of Self-Organized Pentameric Porphyrin Arrays*, Chem. Phys. Lett. **254** (1996) 229-241.
- [15] E. I. Zenkevich, A. M. Shulga, S. M. Bachilo, U. Rempel und Ch. von Borczyskowski *Spectroscopy and photophysics of self-organized molecular complexes of tetrapyrrolic compounds*, Optics and Spectroscopy **83** (1997) 645-655.
- [16] E. I. Zenkevich, A. M. Shulga, S. M. Bachilo, U. Rempel, J. von Richthofen und Ch. von Borczyskowski, *Energy and charge transfer dynamics in self-organized multimolecular arrays*, J. Lumin. **76 & 77** (1998) 354-358.
- [17] A. Willert, S. Bachilo, U. Rempel, A. Shulga, E. I. Zenkevich und Ch. von orczyskowski, *Efficient low temperature charge transfer in a self-assembled porphyrin aggregate*, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **126** (1999) 99-112.
- [18] E. I. Zenkevich, S. M. Bachilo, A. M. Shulga, U. Rempel, A. Willert und Ch. von Borczyskowski, *Electron transfer in porphyrin multimolecular self-organized nanostructures*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **324** (1998) 169-176.
- [19] U. Rempel, S. Meyer, B. von Maltzan und C. von Borczyskowsi, *Energy transfer and distance independent charge separation in self-organised porphyrin- quinone aggregates*, J. Lumin. **78** (1998) 97-110.
- [20] E. I. Zenkevich, A. M. Shulga, S. M. Bachilo, U. Rempel, A. Willert und Ch. von Borczyskowski, *Dynamics of photoinduced electron transfer in model multiporphyrin ensembles*, J. Appl. Spectr. **65** (1999) 492-496.

Buchbeiträge

- [1] M. Schreiber und D. Kilin, *Cumulant expansion method in the density matrix approach to wave packet dynamics in molecular systems*, in *Excitonic Processes in Condensed Matter*, Hrsg.: M. Schreiber (Dresden University Press, Dresden 1996), S. 331-334.
- [2] M. Schreiber, D. Kilin und U. Kleinekathöfer, *Photo-induced intermolecular charge transfer in porphyrin complexes*, in: *Excitonic Processes in Condensed Matter*, Hrsg.: R. T. Williams und W. M. Yen, *Electrochem. Soc. Proc. Ser. PV 98-25* (Electrochem. Soc., Pennington 1998) S. 99-104.
- [3] C. v. Borczyskowski, U. Rempel, A. Chernook, E. Zenkevich, A. Shulga, *Structural Properties and Dynamic of Electron Excitation Energy Deactivation in Self-Organized Porphyrin and Chlorin Triads and Pentads*, in *Spectroscopy of Biological Molecules*, Hrsg.: J. C. Merlin, S. Turell, J. P. Huvenne, (Kluwer, Dordrecht 1995), S. 223-224.
- [4] C. v. Borczyskowski, U. Rempel, E. Zenkevich, A. Shulga, A. Chernook, *Picosecond Study of Energy and Electron Transfer Processes in Self-Organized Porphyrin and Chlorin Multimolecular Complexes*, in *Ultrafast Processes in Spectroscopy*, Hrsg.: O. Svelto, S. De Silvestry, G. Denardo, (Plenum, New York 1996), S. 71-74.

Dissertationen

- [1] C. Fuchs, *Mechanismen des Elektronentransfers in molekularen Systemen*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz 1996.
- [2] D. Kilin *The Role of the Environment in Molecular Systems*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz 1999.
- [3] A. Willert, *Untersuchung von Energie- und Ladungstransfer in komplexen Porphyrin-Aggregaten*, Dissertation, Technische Universität Chemnitz 1999.

6.42 Schr 231/18**(01.05.1999 - 30.04.2001)****M. Schreiber****Institut für Physik, Technische Universität Chemnitz-Zwickau¹⁴****Dichtematrixtheorie des ultraschnellen Elektronentransfers in dissipativen Dreizentrenmodellen**

Ziel dieses Projekts war ein genaueres Verständnis des ultraschnellen Elektronentransfer in dissipativen Systemen. Hierbei sollte besonderes Augenmerk auf Systeme gelegt werden, bei denen Donor- und Akzeptormolekül nicht direkt, sondern über ein Brückenmolekül verbunden sind.

Gleich zu Anfang der Projektlaufzeit wurde im Rahmen einer Zusammenarbeit innerhalb des Schwerpunktprogrammes die verallgemeinerte Fourier-Methode auf Probleme der Atom-Oberflächenstreuung angewandt. Diese Methode wurde von Dr. Kleinekathöfer, der zeitweise aus diesem Projekt bezahlt wurde, eingebracht und konnte auf die von Dr. Saalfrank behandelten Problemstellungen angepasst werden. Die Methode besitzt auch einiges Potential für die Anwendung in Elektronentransferproblemen, auf die sie aber bis jetzt noch nicht angewandt wurde.

In der Anfangsphase dieses Projektes wurden noch einige Arbeiten zu einem vereinfachten Modell des Elektronentransfer in Dreizentrensystemen behandelt. In dem vereinfachten Modell wird davon ausgegangen, dass die vibronische Relaxation wesentlich schneller als der Elektronentransferprozess abläuft. Es wurde für diese Situation ein Modell benutzt, in dem Relaxation zwischen den elektronischen Zuständen angenommen wird und die vibronischen Niveaus vernachlässigt werden. Dieses vereinfachte Modell wurde mit einem Modell, das die vibronischen Niveaus beinhaltet, verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass in dem angegebenen Grenzfall gute Übereinstimmung erzielt werden kann. Das vereinfachte Modell wurde dann auf den Elektronentransfer in Porphyrin-Komplexen in verschiedenen Lösungsmitteln angewandt. Dabei wurden die Transferraten numerisch und näherungsweise mit einer analytischen Methode bestimmt. In weiten Parameterbereichen stimmen die Ergebnisse dieser beiden Methoden sehr gut überein. Es wurde gezeigt, dass die Raten durch Änderung der energetischen Lage des Brückenzustandes sehr effektiv beeinflusst werden können. Zudem wurde der Effekt verschiedener Lösungsmittel abgeschätzt.

In zwei Arbeiten wurden die Ergebnisse der numerischen Studien zur Lösung der Liouville-vonNeumann-Gleichung bei Transferproblemen veröffentlicht. Unter den getesteten Methoden befand sich das Runge-Kutta-Verfahren in zwei verschiedenen Implementierungen als auch Methoden, die speziell zur Zeitpropagation entwickelt wurden. Zu letzteren zählen der Short-Iterative-Lanczos-Algorithmus als auch Newton- und Chebyshev-Polynom-Entwicklungen. Zudem wurde auch ein symplektischer Propagator in seiner Effizienz überprüft. Es zeigte sich, dass für zeitunabhängige Probleme die Newton-Polynom-Entwicklung sehr gute Leistung zeigt und bei zeitabhängigen Fragestellungen, z. B. bei

¹⁴jetzt: School of Engineering and Science, International University Bremen

Einfluss eines Laserfeldes, das Runge-Kutta-Verfahren in einer in einer Standardbibliothek implementierten Form am besten einsetzbar ist.

In einigen früheren Arbeiten war der Einfluss der Kopplung zwischen den elektronischen Zentren auf die Dissipation vernachlässigt worden. Im Rahmen dieses Projektes wurde nun untersucht, inwieweit diese Näherung überhaupt gerechtfertigt ist. Bei einigen elektronischen Konfigurationen kann die gerade beschriebene Näherung zu völlig falschem Langzeitverhalten führen. Wie gezeigt werden konnte, ist die Näherung aber für gewisse Konfigurationen und für kurze Zeiten durchaus brauchbar. Gleichzeitig wurde die Näherung, die nullter Ordnung Störungstheorie in der Kopplung zwischen den Zentren entspricht, verbessert, indem der Term erster Ordnung berücksichtigt wurde. In dieser Ordnung der Störungstheorie gibt es für alle Kopplungsstärken erstaunlich gute Ergebnisse.

Der Formalismus der reduzierten Dichtematrizen wurde auch auf den Transport von Exzitonen in Ringen der Lichtsammelkomplexe der Purpurbakterien angewandt. In einer früheren Arbeit war der Einfluss der Dissipation vernachlässigt worden, der nun mitgenommen wurde. Zusätzlich ist eine Unordnungsmittelung für die Energien der einzelnen Plätze als auch eine Orientierungsmittelung nötig. Für den aus 18 Pigmenten bestehenden LH2-Ring wurde die Anisotropie der Fluoreszenz berechnet. Es zeigte sich, dass unter Mitnahme von dissipativen Effekten nur eine kleine statische Unordnung nötig ist, um den experimentellen Abfall in der Anisotropie zu reproduzieren. Zusätzlich wurde noch der Einfluss einer elliptischen Deformation des LH2-Ringes untersucht.

Darüber hinaus wurden erste Studien zum Einfluss der Dissipation auf den Elektronentransfer zwischen einem adsorbierten Molekül und einer Halbleiteroberfläche durchgeführt.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] M. Nest, U. Kleinekathöfer, M. Schreiber P. Saalfrank, *The mapped Fourier method for scattering problems*, Chem. Phys. Lett. **313** (1999) 665–669.
- [2] M. Schreiber, D. Kilin U. Kleinekathöfer, *Comparison of two models for bridge-assisted charge transfer*, J. Lumin. **83&84** (1999) 235–240.
- [3] D. Kilin, U. Kleinekathöfer M. Schreiber, *Electron transfer in porphyrin complexes in different solutions*, J. Phys. Chem. A **104** (2000) 5413–5421.
- [4] M. Schreiber, I. Kondov U. Kleinekathöfer, *Different direct integrators for Redfield equations applied to electron transfer dynamics*, J. Mol. Liq. **86** (2000) 77–84.
- [5] I. Kondov, U. Kleinekathöfer M. Schreiber, *Efficiency of different numerical methods for solving Redfield equations*, J. Chem. Phys. **114** (2001) 1497-1504.
- [6] U. Kleinekathöfer, I. Kondov M. Schreiber, *Perturbative treatment of intercenter coupling in the framework of Redfield theory*, Chem. Phys. **268** (2001) 121-130.

-
- [7] P. Heřman, U. Kleinekathöfer, I. Barvık M. Schreiber, *Exciton scattering in light-harvesting systems of purple bacteria*, J. Lumin. **94&95** (2001) 447-450.
- [8] M. Schreiber, I. Kondov U. Kleinekathöfer, *A density matrix approach to photoinduced electron injection*, J. Lumin. **94&95** (2001) 471-474.
- [9] P. Heřman, U. Kleinekathöfer, I. Barvık M. Schreiber, *Influence of static and dynamic disorder on the anisotropy of emission in the ring antenna subunits of purple bacteria photosynthetic systems*, Chem. Phys. **275** (2002) 1-13.

6.43 Ste 241/9**(1.5.1998 – 31.7.2001)****F. Steiner****Abteilung Theoretische Physik, Universität Ulm****Ste 241/9-1 Theorie dynamischer Lokalisierung in periodisch getriebenen Systemen mit resonanter Dynamik**

In einem Teilprojekt wurden quantenmechanische Lokalisierungseffekte in Quantensystemen, die langsam moduliert werden, untersucht [1]. Hierzu wurden umfangreiche numerische Untersuchungen der Quantendynamik an einem amplituden-modulierten Pendel durchgeführt. Für diese Untersuchungen musste der Floquet-Operator für lange Zeiten numerisch bestimmt werden. Dies geschah, indem ein von Moiseyev entwickelter Algorithmus implementiert und optimiert wurde. Die Auswertung erfolgte über die zeitgemittelte Impulsverteilung von anfänglich lokalisierten Zuständen.

Es konnte schon vorher gezeigt werden, dass zeitgemittelte Wahrscheinlichkeitsdichten besser geeignet sind, Lokalisierung zu quantifizieren, als die Wahrscheinlichkeitsdichten der quantenmechanischen Eigenzustände. Insbesondere wird die aus einer solchen zeitgemittelten Wahrscheinlichkeitsdichte berechnete Phasenraum-Entropie weniger von Quantenfluktuationen beeinflusst. Zudem existiert zu dieser Phasenraum-Entropie ein klassisches Analogon, so dass der Vergleich von klassischer und quantenmechanischer Lokalisierung quantitativ möglich ist.

Die zeitgemittelte Impulsverteilung wurde abhängig von der Modulationsfrequenz ausführlich untersucht. Dabei wurde eine charakteristische Abhängigkeit der Lokalisierung vom Anfangsimpuls festgestellt. Für Anfangsimpulse unter einem kritischen Wert zeigte sich Delokalisierung, wohingegen über dieser Schwelle die Lokalisierung stark zunimmt. Dies konnte im Rahmen eines phänomenologischen Ansatzes von Chirikov verstanden werden. Dabei wird die quantenmechanische Diffusion durch die klassische Diffusion unter Berücksichtigung der Rückstreuung beschrieben.

In einem anderen Teilprojekt wurde die Langzeitdynamik von quantenmechanischen Systemen untersucht [2]. Hierfür wurde die zeitliche Autokorrelationsfunktion, insbesondere deren Fluktuationen, für große Zeiten betrachtet. Für die Werteverteilung der Fluktuationen der Autokorrelationsfunktion wurden von uns zwei Vermutungen aufgestellt und für mehrere Systeme erfolgreich numerisch getestet.

Eine der wichtigsten Methoden zur Behandlung zeitabhängiger Probleme in Quantensystemen in der Physik und Chemie beruht auf dem Feynmanschen Pfadintegral. Unser *Handbook of Feynman Path Integrals* [6], welches bereits nach einem halben Jahr nach Erscheinen vergriffen war und inzwischen nochmals nachgedruckt wurde, enthält einen umfassenden Überblick über diese grundlegende Methode. Eine wichtige Anwendung des Feynmanschen Pfadintegrals in der Theorie des Quantenchaos ist Gegenstand des Hauptvortrags [7].

Ste 241/9-2 Quantenlokalisierung und Zeitentwicklung in komplexen Quantensystemen

Im zweiten Förderungszeitraum konzentrierten sich unsere Untersuchungen auf Systeme mit einem kompakten Phasenraum und einer diskreten Zeitentwicklung [3,4]. Bei diesen Systemen ist der Hilbertraum endlich-dimensional und die Zeitentwicklung durch die Iteration eines Propagators gegeben. Damit konnten vor allem die numerischen Untersuchungen der klassischen Dynamik wie auch der entsprechenden Quanten-Systeme effizient durchgeführt werden.

Die Untersuchungen von Lokalisierungseffekten mit Hilfe der Phasenraum-Entropie wurden von uns fortgeführt. So wurden bei den Streumatrizen des Sinai-Billards die Lokalisierung entlang von Familien neutral-stabiler Trajektorien, den sogenannten bouncing ball orbits untersucht. Daneben konnte auch Scarring, d. h. Lokalisierung entlang instabiler Orbits bei quantenmechanischen Abbildungen wie der baker map mit Hilfe der Phasenraum-Entropie visualisiert werden.

Parabolische Abbildungen auf dem Torus bildeten dann den Schwerpunkt des zweiten Förderungszeitraums. Diese Abbildungen sind zwar ergodisch, zeigen aber keine stärkeren Eigenschaften von Chaos, wie z. B. die Mischungs-Eigenschaft. Daher eignen sich diese Systeme für Untersuchungen zur Frage, in wie weit „hartes Chaos“ für ein generisches Verhalten der Quantenmechanik notwendig ist.

Wir konnten zeigen, dass die parabolischen Quanten-Abbildungen keine generische Eigenwert-Statistik besitzen [3]. Vielmehr ändert sich die Statistik mit dem semiklassischen Parameter. Da die entfalteten Eigenwerte linear abhängig über \mathbb{Z} sind, weicht die Zeitentwicklung dieser Abbildungen deutlich von derjenigen generischer, voll chaotischer Quanten-Systeme ab. Insbesondere zeigt auch die in [2] diskutierte zeitliche Autokorrelationsfunktion (bzw. deren Fluktuationen) kein universelles Verhalten, sondern variiert mit dem semiklassischen Parameter.

Dieses nicht generische Verhalten der parabolischen Abbildungen konnten wir auf quantenmechanische Symmetrien, die mit dem Zeitentwicklung-Operator vertauschen, bzw. auf Entartungen der Beiträge von periodischen Orbits in einer semiklassischen Spurformel zurückführen [4]. Um die quantenmechanischen Symmetrien zu brechen, koppelten wir einen Spin $1/2$ an, der in einem geeigneten Magnetfeld präzediert. Durch den Spin ändern sich die klassischen Trajektorien nicht, was wir auch an Hand einer semiklassischen Spurformel verifizieren konnten. Damit ist die klassische Dynamik der betrachteten Abbildungen nach wie vor nur ergodisch. In einer semiklassischen Beschreibung der Zeitentwicklung ist allerdings die zusätzliche Spin-Präzession entlang der klassischen Trajektorien zu berücksichtigen. Daher bricht der Spin nicht nur die Symmetrien des quantenmechanischen Zeitentwicklung-Operators, sondern auch die Entartungen in der semiklassischen Spurformel. Insofern erwarteten wir für die parabolischen Quanten-Abbildungen mit Spin $1/2$ ein generisches Verhalten.

Dies konnten wir auch numerisch bestätigen [4]. Die Statistik der Eigenwerte folgt für diese Quanten-Abbildungen tatsächlich den für (voll) chaotische Systeme erwarteten Verteilungen. Die Ergodizität der klassischen Dynamik kann folglich ausreichen, um ein für

chaotische Systeme typisches quantenmechanisches Spektrum zu erhalten. Auch die zeitliche Autokorrelationsfunktion verhält sich dann wieder generisch. Die Ankoppelung eines Spins, die die rein klassische Dynamik nicht verändert, kann folglich einen vehementen Einfluss auf die quantenmechanische Zeitentwicklung haben.

Neben parabolischen Abbildungen, deren klassische Dynamik ergodisch ist, haben wir auch parabolische Abbildungen mit einer pseudo-integrablen Dynamik betrachtet. Wie für den ergodischen Fall erhält man ohne Spin ein nicht-generisches Verhalten. Wir konnten zeigen, dass die Ankoppelung eines Spins auch in diesem Fall weitgehend auf ein für pseudo-integrale Systeme typisches Verhalten der Quanten-Abbildung führt [4].

Die Zeitabhängigkeit klassischer dynamischer Systeme kann sehr effektiv durch die entsprechende Poincaré-Abbildung beschrieben werden. In [5] haben wir das quantenmechanische Analogon für Dirichlet-Billiards untersucht, welches in engem Zusammenhang steht mit den Eigenschaften der sogenannten Randfunktion.

Publikationen aus dem Projekt

Artikel in Zeitschriften

- [1] B. Mirbach, G. Casati, *Transition from Quantum Ergodicity to Adiabaticity: Dynamical Localization in an Amplitude Modulated Pendulum*. Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 1327–1330.
- [2] R. Aurich, F. Steiner, *Temporal Quantum Chaos*. Int. J. Mod. Phys. B 13 (1999) 2361–2369.
- [3] A. Bäcker, G. Haag, *Spectral statistics for quantized skew translations on the torus*. J. Phys. A 32 (1999) L393–L398.
- [4] G. Haag, S. Keppeler, *Parabolic maps with spin: Generic spectral statistics with non-mixing classical limit*. Nonlinearity 15 (2002) 65–88.
- [5] A. Bäcker, S. Fürstberger, R. Schubert, F. Steiner, *Behaviour of boundary functions for quantum billiards*. J. Phys. A (2002), zur Veröffentlichung angenommen.

Bücher und Proceedings

- [6] C. Grosche, F. Steiner, *Handbook of Feynman Path Integrals*, Band 145 der Reihe Springer Tracts in Modern Physics. Springer 1998.
- [7] F. Steiner, *Quantum chaos*. Invited talk at the 6th International Conference on *Path Integrals from peV to TeV, 50 Years after Feynman's Paper*, Florence, Italy, August 1998, World Scientific Publ., Singapore, 1999, 12–15.

Dissertationen

- [8] Volker Krusche, *Das Quadrat- und das Rechteck-Billard im Magnetfeld*, Dissertation, Universität Ulm 2000.
- [9] Grischa Haag, *Quanten-Abbildungen auf dem Zwei-Torus mit und ohne Spin $1/2$* , Dissertation, Universität Ulm 2002.

6.44 Sto 247/4**(1.6.1995 – 31.5.2001)****G. Stock****Inst. für Physikal. und Theoret. Chemie, Universität Frankfurt****Semiklassische Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse in größeren molekularen Systemen**

Die semiklassische Beschreibung nichtadiabatischer Prozesse beinhaltet das grundsätzliche Problem, quantenmechanische Freiheitsgrade, welchen kein offensichtliches klassisches Analogon zugeordnet werden kann, konsistent in eine klassische Theorie einzubinden. In Rahmen des SPPs wurden dazu mehrere Ansätze verfolgt. Zum einen wurde die Surface-Hopping-Methode auf die Beschreibung photoinduzierter Relaxationsprozesse angewandt und weiterentwickelt [1]. Des weiteren wurden ausführliche Studien zum quantenklassischen Liouville-Verfahren unternommen [7]. Dabei wurde die erste Monte-Carlo-Implementierung dieses Ansatzes vorgenommen und erfolgreich an mehreren mehrdimensionalen Modellproblemen ausgetestet. Zum anderen wurde der semiklassischen Franck-Condon-Ansatz auf nichtadiabatische Probleme verallgemeinert und eine Kurzzeit-Näherung für Femtosekunden Pump-Probe-Spektren abgeleitet [8].

Insbesondere wurde ein neuer allgemeiner Ansatz vorgeschlagen, quantenmechanische Freiheitsgrade in eine semiklassischen Formulierung miteinzubinden, das sogenannte "Mapping"-Verfahren. Dieser Zugang stellte sich als sehr fruchtbar heraus [2,3,5,6,9-14] und wurde in allen Förderungsperioden schwerpunktmäßig verfolgt. Ausgehend von diesem Verfahren wurden u.a. (i) eine Reihe semiklassischer wie quasiklassischer Propagationen nichtadiabatischer Molekülprozesse durchgeführt [2,3,5,6] (ii) heuristisch motivierte Modelle durch gezielte Näherungen abgeleitet und somit besser verstanden [3] (iii) das Problem der Nullpunktsenergie in einer klassischen Beschreibung behandelt [4,5] (iv) periodische Orbits eines vibronisch gekoppelten Systems eingeführt und zur Interpretation von Femtosekunden-Spektren benutzt [9-11].

Kooperationen im Schwerpunkt

An Kooperationen innerhalb des SPP ist zunächst die gemeinsame Arbeit mit U. Manthe [7] zu nennen. Weiterhin bestand eine Zusammenarbeit mit H. Köppel bzgl. einer gemischt quanten-klassischen Modellierung der internen Konversion im Benzol-Kation (siehe [5]). Weiterhin stand das Projekt in enger thematischer Beziehung zu den Forschungsprojekten von Dr. G. Alber, Dr. R. Egger, Dr. V. Engel, Dr. V. May und Dr. P. Saalfrank.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] U. Müller und G. Stock, *Surface-hopping modeling of photoinduced relaxation dynamics on coupled potential-energy surfaces*, J. Chem. Phys. **107** (1997) 6230.

- [2] G. Stock und M. Thoss, *Semiclassical Description of Nonadiabatic Quantum Dynamics*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997) 578.
- [3] U. Müller und G. Stock, *Consistent treatment of quantum-mechanical and classical degrees of freedom in mixed quantum-classical simulations*, J. Chem. Phys. **108** (1998) 7516.
- [4] G. Stock und U. Müller, *Flow of zero-point energy and exploration of phase space in classical simulations of quantum relaxation dynamics*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 65.
- [5] U. Müller und G. Stock, *Flow of zero-point energy and exploration of phase space in classical simulations of quantum relaxation dynamics II. Application to nonadiabatic processes*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 77.
- [6] M. Thoss, W. H. Miller und G. Stock, *Semiclassical description of nonadiabatic quantum dynamics: Application to the S_1 - S_2 conical intersection in pyrazine* J. Chem Phys. **112** (2000) 10282.
- [7] M. Santer, U. Manthe und G. Stock, *Quantum-classical Liouville description of multidimensional nonadiabatic molecular dynamics* J. Chem. Phys. **114** (2000) 2001.
- [8] S. Dilthey, S. Hahn und G. Stock, *Approximate calculation of femtosecond pump-probe spectra monitoring nonadiabatic excited-state dynamics*, J. Chem. Phys. **112** (2000) 4910.
- [9] S. Dilthey und G. Stock, *Periodic orbit description of nonadiabatic quantum dynamics*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001) 140404.
- [10] S. Dilthey, B. Mehlig und G. Stock, *Classical phase-space analysis of vibronically coupled systems*, J. Chem. Phys. **116** (2002) 69.
- [11] S. Dilthey und G. Stock, *Periodic orbit analysis of coherent electron-transfer femtosecond experiments*, J. Phys. Chem. A., in press.
- [12] S. Dilthey und G. Stock, *Approximate calculation of the level density of vibronically coupled systems*, in Vorbereitung.
- [13] B. Balzer, S. Dilthey, S. Hahn und G. Stock, *Classical, semiclassical and quantum dynamics on coupled periodic potential-energy surfaces*, in Vorbereitung.

Buchbeiträge

- [1] G. Stock und M. Thoss, *Mixed quantum-classical description of the dynamics at conical intersection*, in *Conical Intersections*, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel, (World Scientific, Singapore, 2003), in press.

Dissertationen

- [1] Uwe Mueller, *Gemischt quanten-klassische Beschreibung nichtadiabatischer molekularer Relaxationsprozesse*, Dissertation, Universität Freiburg 1999 (Fachbereich Physik).
- [2] Stefan Dilthey, *Modellierung der Femtosekunden-Spektroskopie nichtadiabatischer Moleküldynamik mit klassischen periodischen Orbits*, Dissertation, Universität Frankfurt 2002 (Fachbereich Chemie).

6.45 Sto 256/3**(1.8.1995 - 31.7.1998)****J. Stolze****Institut für Physik, Universität Dortmund****Dynamik von Quantensystemen und Funktionalintegrale über kohärente Zustände**

Die Dynamik quantenmechanischer Systeme ist gegeben durch die zeitabhängige Schrödingergleichung. Deren Lösung für einen gegebenen Anfangszustand des Systems kann als Funktionalintegral dargestellt werden. Die Interpretation der Funktionalintegraldarstellung als "sum over histories" (d.h. Summe über alle vom gegebenen Anfangszustand aus möglichen "Bahnen") bietet eine gewisse Anschaulichkeit; das Funktionalintegral selbst dient als Ausgangspunkt verschiedener gängiger Näherungsverfahren. Neben der meist benutzten Funktionalintegraldarstellung im Konfigurationsraum (der klassischen Koordinaten) kann man eine Funktionalintegraldarstellung im Phasenraum (der klassischen Koordinaten und Impulse) definieren, und zwar mit Hilfe der bereits von Schrödinger entdeckten kohärenten Zustände. Ein kohärenter Zustand definiert einen klassischen Phasenraumpunkt mit der größten noch mit Heisenbergs Unschärferelation verträglichen Genauigkeit. Die zeitliche Entwicklung eines kohärenten Zustands unter dem Einfluss eines harmonischen Potentials ist bekannt und besonders einfach.

Ziel unseres Projekts war die Entwicklung von Methoden zur numerischen Auswertung von Funktionalintegralen über kohärente Zustände, also von "Summen über Phasenraumbahnen". Für eine solche Auswertung müssen sowohl die Zeit als auch der Phasenraum diskretisiert (d.h. in hinreichend kleine Abschnitte bzw. Zellen zerlegt) werden. Die Verbindung zeitlich benachbarter Punkte kann mit Hilfe verschiedener Näherungen hergestellt werden, deren Vor- und Nachteile untersucht wurden. Es stellte sich als vorteilhaft heraus, die Dynamik des Systems zu zerlegen in einen harmonischen (exakt behandelbaren) und einen anharmonischen Anteil. Für Systeme mit zeitunabhängigen Potentialen konnte ein Verfahren entwickelt werden, bei welchem sehr viele Zeitschritte auf einmal durchgeführt werden. Damit kann die Entwicklung über sehr lange Zeitintervalle (bei allerdings geringer zeitlicher Auflösung) verfolgt werden. Aber auch für Systeme mit zeitabhängigen Potentialen können die von uns entwickelten Verfahren mit zuverlässigen und genauen Ergebnissen angewandt werden.

Ausgangspunkt des Projekts war die Beobachtung, dass die Funktionalintegration über kohärente Zustände seit langem ein hilfreiches Werkzeug bei der Behandlung der Dynamik und der statistischen Mechanik von Quantensystemen ist, dass hingegen numerische Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens bisher kaum untersucht wurden, trotz zu erwartender technischer Vorteile.

Hauptziel des Projekts war daher die Entwicklung leistungsfähiger Methoden zur numerischen Auswertung von Funktionalintegralen über kohärente Zustände in der Dynamik quantenmechanischer Systeme, auch unter dem Einfluss zeitabhängiger externer Felder.

Dieses Ziel wurde erreicht. Die angesprochenen Methoden wurden entwickelt und in Form von Programmen implementiert. Tests für die statistische Mechanik und Dyna-

mik einfacher eindimensionaler anharmonischer Modellsysteme wurden durchgeführt. Als Beispielpotentiale wurden hier das Morsepotential $V(x) = 3DA(\exp(-\lambda x) - 1)^2$ und die symmetrische Doppelmulde $V(x) = 3Dg(x^2 - x_0^2)^2$ betrachtet; die Parameter wurden dabei so gewählt, dass die Frequenz kleiner Schwingungen in den jeweiligen Potentialminima gerade mit der Frequenz ω_0 des zugrundeliegenden harmonischen Oszillators übereinstimmt. Das Morsepotential ist zum Test einer neuen Propagationsmethode gut geeignet, da alle Eigenwerte und Eigenfunktionen analytisch bekannt sind. Außerdem wird es zum Modellieren von Molekülschwingungen benutzt und ist somit auch im Rahmen des Schwerpunktes von Interesse. Die Eigenwerte konnten über die Autokorrelationsfunktion reproduziert werden. Das Doppelmuldenpotential ist wegen der auftretenden Tunnelphänomene von Interesse. Es konnte gezeigt werden, dass durch wiederholtes Quadrieren der Propagationsmatrix eine solche mit sehr großer effektiver Schrittweite gebildet werden kann. So wurde für die Doppelmulde aus einer 729×729 großen Propagationsmatrix P mit einer anfänglichen Schrittweite von $\Delta t = 3D2\pi/256$ (als Zeiteinheit wird hier $2\pi/\omega_0$ benutzt) durch 16-faches Quadrieren eine solche mit einer effektiven Schrittweite $\Delta t' = 3D512\pi$ aufgestellt; dies sind etwa 15 Tunnelperioden τ_t der betrachteten Doppelmulde. Ein Anfangszustand $|\psi(0)\rangle$ wurde dann mit verschiedenen effektiven Schrittweiten bis zu einer Zeit $T = 3D4096\pi$ propagiert. Es stellte sich heraus, dass alle auf diese Art gewonnen Endzustände bis auf Fehler von der Größe der Maschinengenauigkeit übereinstimmen.

Durch eine weitere Aufspaltung des Hamiltonoperators ist es uns gelungen, auch explizit zeitabhängige Probleme zu behandeln. Der Hamiltonoperator wurde dabei in zwei zeitunabhängige Anteile H_0 und H_1 (harmonisch und anharmonisch) und einen zeitabhängigen Anteil $H_2 = 3DH_2(t)$ zerlegt. Da der Hamiltonoperator nun zeitabhängig ist, kann man nicht mehr durch wiederholtes Quadrieren einen Propagator mit großer effektiver Schrittweite gewinnen. Man bleibt also auf relativ kleine Einzelschritte beschränkt, jedoch hängt das zeitabhängige Potential gewöhnlich nur vom Ortsoperator ab, was zu technischen Vereinfachungen führt.

Als erste Anwendung wurde die symmetrische Doppelmulde in einem räumlich konstanten, zeitlich periodischen Feld ($H_2(t) = 3DA \sin(\omega t) x$) betrachtet. Durch die Arbeiten der Augsburger Gruppe um P. Hänggi ist bekannt, dass für geeignet gewählte Parameter A und ω das in der zeitunabhängigen Doppelmulde auftretende Phänomen des Tunnelns unterdrückt werden kann. Dieses Modellsystem beinhaltet drei verschiedene Zeitskalen: Die Schwingungsdauer $T_0 = 3D2\pi/\omega_0$ eines klassischen Teilchen bei kleinen Auslenkungen in einer Mulde, die Antriebsperiode $T = 3D2\pi/\omega$ der äußeren Kraft und die Tunneldauer τ_t des ungetriebenen Systems. Bei den von der Augsburger Gruppe gewählten Parametern variieren die Zeitskalen über fünf Größenordnungen ($\omega_0 = 3D1$, $\omega = 3D0.01$, $\tau_t \approx 34000$). Anhand dieses Modellsystems ist es uns gelungen die Stabilität des Verfahrens für große Zeitskalen zu demonstrieren.

Kooperationen im Schwerpunkt

Wertvolle Kooperationspartner innerhalb des SPP waren die Herren Prof. Dr. H. Leschke (Erlangen) und Prof. Dr. P. Hänggi (Augsburg); die fruchtbaren Diskussionen mit ihnen und ihren Mitarbeitern haben signifikant zum Fortschritt des Projekts beigetragen.

Publikationen aus dem Projekt

- [1] Bernd Burghardt, Joachim Eicke und Joachim Stolze, Evaluation of coherent-state path integrals in statistical mechanics by matrix multiplication, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 1562-1569.
- [2] Bernd Burghardt und Joachim Stolze, *Numerical evaluation of coherent-state path integrals in quantum dynamics*, *J. Phys. A* **32** (1999) 2075-2090.

Buchbeiträge

- [1] Bernd Burghardt und Joachim Stolze, *Numerical evaluation of coherent-state path integrals with applications to time-dependent problems*, p. 577-580 in: R. Casalbuoni, R. Giachetti, V. Tognetti und P. Verrucchi (Hrsg.): *Path Integrals from peV to TeV: 50 years after Feynman's paper*, World Scientific, Singapore 1999. (<http://xxx.uni-augsburg.de/abs/quant-ph/9901076>).

Dissertationen

- [1] Bernd Burghardt, *Numerische Auswertung von Funktionalintegralen über kohärente Zustände* Dissertation, Dortmund 1999.
(<http://eldorado.uni-dortmund.de:8080/FB2/ls7/forschung/1999/burghardt>)

6.46 We 984/12**(1.7.1995 – 31.8.2001)****H.-J. Werner und B. Hartke¹⁵****Institut für Theoretische Chemie, Universität Stuttgart****Photodissoziation kleiner Moleküle auf gekoppelten Potentialenergie-Hyperflächen****Methoden**

Im Rahmen dieses Projekts wurde eine im Rahmen der $J = 0$ - Näherung für schwache Laserfeldstärken exakte Methode zur Simulation von Spektren und Produktverteilungen dreiatomiger Moleküle durch zeitabhängige quantenmechanische Wellenpaketpropagation auf gekoppelten Potentialflächen entwickelt.

Bei den beiden Jacobi-Abstandskoordinaten wird eine zweidimensionale Fast-Fourier-Transformation eingesetzt, in der Winkelcoordinate eine potential-angepasste Gauß-Legendre-DVR-Darstellung. Die Zeitpropagation erfolgt durch Chebyshev-Entwicklung des Propagators, in Mandelshtam-Taylor-Variante zur Stabilisierung in Anwesenheit der notwendigen absorbierenden Potentiale an den Giterrändern. Absorptions- und Ramanspektren werden in üblicher Weise als Fouriertransformierte der Autokorrelation bzw. Kreuzkorrelation berechnet, partielle Querschnitte (Produktverteilungen) in analoger Weise mit dem "analysis line"-Verfahren von Balint-Kurti et al., nach Rücktransformation auf die adiabatischen Zustände. Das Programm erlaubt die Wellenpaketpropagation auf zahlreichen gekoppelten Potentialflächen in einer *diabatischen* Darstellung. Im vorliegenden Projekt wurden bis zu 12 gekoppelte Flächen verwendet. Zur Berücksichtigung von Spin-Orbit Kopplungen musste das Dynamikprogramm derart verallgemeinert werden, dass auch imaginäre Kopplungen und komplexe Wellenfunktionen behandelt werden können.

Für die Dynamikrechnungen wurden *ab initio* Potentialenergie-, Kopplungs- und Dipolübergangsmoment-Flächen verwendet, die mit Hilfe von CASSCF (complete active space self-consistent field) und MRCI (multireference configuration interaction) Methoden berechnet wurden. Spin-Orbit Kopplungen als Funktion der Kerngeometrie wurden auf der Basis des Breit-Pauli Spin-Orbit Hamiltonoperators berechnet. Für diese *ab initio* Rechnungen (nicht gefördert im Projekt) wurde das in der Stuttgarter Arbeitsgruppe entwickelte Programmsystem MOLPRO verwendet.

Phänomene

Die Photodissoziation kleiner Moleküle erfolgt in der Regel über mehrere gekoppelte, elektronisch angeregte Zustände. Dies erschwert sowohl die theoretische Simulation als auch die Interpretation experimenteller Resultate erheblich. Im vorliegenden Projekt wurde anhand der Beispielsysteme H₂S, ICN und HOBr versucht, quantitative Feinheiten vorliegender experimenteller Resultate durch theoretische Simulation zu reproduzieren und zu

¹⁵jetzt: Institut für Physikalische Chemie, Universität Kiel

verstehen, insbesondere die dabei auftretenden Effekte nicht-adiabatischer Kopplungen und Spin-Orbit Kopplungen.

Im Fall von H₂S konnten die älteren, qualitativ guten theoretischen Resultate von Schinke und Mitarbeitern deutlich verbessert werden. Auf der niederenergetischen Seite des untersuchten Spektralbereichs konnte quantitative Übereinstimmung mit dem experimentellen Absorptionsspektrum und eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Ramanspektrum erzielt werden. Bei höheren Energien verbleiben im Ramanspektrum Diskrepanzen zum Experiment, die vermutlich auf das Ausblenden elektronisch höher angeregter Zustände bei der Diabatisierung der *ab initio*-Flächen zurückzuführen sind. In beiden Spektren konnten deutliche Einflüsse der nicht-adiabatischen Kopplungen identifiziert werden; so erwies sich beispielsweise die Intensitätsinversion der Linien (110) und (200) im Ramanspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 200 nm als ein solcher Effekt.

Während für H₂S die nicht-adiabatische Kopplung im wesentlichen durch fast-Entartung in der Nähe von konischen Durchschneidungen elektronisch angeregter Potentialenergie-Hyperflächen verursacht wird, sind in den im letzten Teil des Projekts untersuchten Systemen HOBr und ICN Spin-Orbit-Kopplungen von Bedeutung. Im Falle von ICN wurden 12 gekoppelte Spin-Orbit Zustände in den Dynamikrechnungen verwendet, um das Absorptionsspektrum im Bereich von 200-300 nm zu simulieren. In diesem Bereich dominiert der $^1\Sigma^+ \rightarrow ^1\Pi$ Übergang, zusätzlich wird die Bande aber von der spin-orbit induzierten $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi$ Bande überlagert. Aus bisher ungeklärter Ursache wurde die Intensität des parallelen $^1\Sigma^+ \rightarrow ^3\Pi_{0+}$ Übergangs im Vergleich zum Experiment zu schwach erhalten. Die Ursache für diesen Effekt ist noch nicht geklärt und wird gegenwärtig weiter untersucht.

Erste Resultate zum HOBr geben die drei Banden des experimentell erst vor kurzem bestimmten Absorptionsspektrums an den richtigen Positionen wieder; die relativen Intensitäten der beiden Singulett-Banden sind qualitativ korrekt. Die Triplett-Bande fällt in der Simulation jedoch wie im Falle von ICN zu schwach aus. Möglicherweise erhält dieser Zustand Intensität von höheren Singulett-Zuständen, die in den Rechnungen nicht berücksichtigt wurden.

Kooperationen

- Die für H₂S berechneten Potentialenergie-Hyperflächen wurden auch von Horst Köppel (Heidelberg) verwendet um mit anderen Diabatisierungsmodellen zu vergleichen.
- Dr. Kirk Peterson (Pacific Northwest National Laboratory, Richland, USA)
- Prof. Millard H. Alexander (University of Maryland, USA)

Publikationen aus dem Projekt

- [1] B. Hartke und H.-J. Werner: *Time-dependent quantum simulations of FH_2^- photoelectron spectra on new ab initio potential energy surfaces for the anionic and the neutral species*, Chem. Phys. Lett. **280** (1997) 430.
- [2] D. Simah, B. Hartke und H.-J. Werner: *Photodissociation dynamics of H_2S on new coupled ab initio potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **111** (1999) 4523.
- [3] D. Skouteris, B. Hartke und H.-J. Werner: *Calculation of the Raman spectrum of photodissociating H_2S around 195 nm*, J. Phys. Chem. A **105** (2001) 2458.
- [4] D. Skouteris, M. Schweizer, B. Hartke und H.-J. Werner: *Photodissociation dynamics of the ICN molecule in the A continuum using a time-dependent wavepacket method*, in Vorbereitung.
- [5] K. A. Peterson, D. Skouteris, B. Hartke und H.-J. Werner: *Photodissociation dynamics of the HOBr molecule using a time-dependent wavepacket method*, in Vorbereitung.

Dissertationen

- [1] David Simah, *Photodissociation of H_2S* , Dissertation, University of Marne la Vallee, Frankreich, 1999.

7 Publikationen

Im Rahmen des SPP 470 wurden von den 42 beteiligten Projekten insgesamt

- 383 Publikationen in begutachteten wissenschaftlichen Zeitschriften
- 60 Beiträge zu Büchern und Konferenzbänden
- 7 Bücher
- 2 Programmpakete

veröffentlicht. Diese Publikationen sind bei den Berichten zu den einzelnen Projekten in Abschnitt 6 aufgelistet. Hier seien zusammenfassend einige prominente, umfangreichere Werke hervorgehoben:

Sonderhefte:

- W. Domcke, P. Hänggi and D. Tannor (Eds.):
Dynamics of Driven Quantum Systems,
Chemical Physics 217 (2,3) (1997), Special Issue
(enthält sieben Beiträge von Gruppen aus dem SPP)
- M. Raizen and W. P. Schleich, Eds.:
Quantum Transport of Atoms in Optical Lattices,
J. Opt. B: Quantum Semiclass. Opt. 2 (5) (2000), Special Issue;
(enthält vier Beiträge von Gruppen aus dem SPP)

Review-Artikel:

- M. H. Beck, A. Jäckle, G. A. Worth, and H.-D. Meyer:
The multiconfiguration time-dependent Hartree method: A highly efficient algorithm for propagating wavepackets, Phys. Rep. 324 (2000) 1-105.
- M. Grifoni and P. Hänggi:
Driven Quantum Tunneling,
Physics Reports 304 (1998) 229-354.
- H. Guo, P. Saalfrank, and T. Seideman:
Theory of Photoinduced Reactions of Admolecules,
Invited Review, Prog. Surf. Sci. 62 (1999) 239-303.
- M. Glück, A. R. Kolovsky, and H. J. Korsch:
Wannier-Stark resonances in optical and semiconductor superlattices,
Phys. Rep. 366 (2002) 103-182.

- E. K. U. Gross, J.F. Dobson und M. Petersilka:
Density-functional theory of time-dependent phenomena,
in: Topics in Current Chemistry 181, (Springer, 1996) p. 81-172.
- P. Hänggi, S. Kohler, and T. Dittrich:
Driven Tunneling: Chaos and Decoherence,
in: *Statistical and Dynamical Aspects of Mesoscopic Systems*, D. Reguera, G. Platero, L. L. Bonilla, J. M. Rubí (Hrsg.), Lecture Notes in Physics, Vol. 547, Springer (Berlin, 2000), pages 125–157.
- O. Knospe and R. Schmidt:
Fullerene Collisions,
in: *Theory of Atomic and Molecular Clusters*, J. Jellinek (ed.), Springer (1999), p. 111-135.
- O. Knospe, G. Seifert and R. Schmidt:
Adiabatic Cluster Dynamics,
in: *Advances in Classical Trajectories Methods*, W. L. Hase (ed.), Vol 4 (1999) 153-187, JAI Press Inc.
- R. Schmidt and H. O. Lutz:
Cluster-Cluster Collisions,
Comments on Atomic and Molecular Physics 31 (1995) No. 3-6, 461-477.
- G. Seifert, T. Heine, O. Knospe and R. Schmidt:
Computer Simulations for the Structure and Dynamics of large Molecules, Clusters and Solids,
Lecture Notes in Computer Science 1067, Springer, Berlin 1996, p. 393-402.
- G. Stock und M. Thoss:
Mixed quantum-classical description of the dynamics at conical intersection,
in: *Conical Intersections*, edited by W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel, (World Scientific, Singapore, 2003), in press.

Bücher:

- T. Dittrich, P. Hänggi, G. L. Ingold, B. Kramer, G. Schön, W. Zwerger:
Quantum Transport and Dissipation,
(Wiley-VCH 1998)
- W. Domcke, D. R. Yarkony and H. Köppel, Eds.:
Conical Intersections,
(World Scientific, Singapore, 2003), in press.
(In diesem Buch finden sich sieben Artikel von Mitgliedern des Schwerpunkts.)
- C. Grosche and F. Steiner:
Handbook of Feynman Path Integrals,
Springer Tracts in Modern Physics 145 (Springer-Verlag 1998)

- A. Lindner:
Grundkurs Theoretische Physik,
2. Aufl. (Teubner 1997) (hier wurde u.a. der Quantentheorie-Abschnitt über gedämpfte Schwingungen erweitert.)
- G. Mahler, V. May, and M. Schreiber (Eds.):
Molecular Electronics: Properties, Dynamics, and Applications,
(Marcell Dekker, Inc., New York, 1996).
- V. May and O. Kühn:
Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems: A Theoretical Introduction,
(Wiley-VCH, Berlin, Weinheim, 1999) (Die zweite Auflage erscheint voraussichtlich Ende 2003.)
- W. P. Schleich:
Quantum Optics in Phase Space,
(Wiley-VCH 2001)
(In dieses 700-seitige Lehrbuch wurden viele Ergebnisse aus dem Schwerpunkt eingearbeitet.)

Wissenschaftliche Software:

- G. A. Worth, M. H. Beck, A. Jäckle, and H.-D. Meyer:
The Heidelberg MCTDH Package: A set of programs for multi-dimensional quantum dynamics. User's Guide,
Version 8, 2000; (The User's Guide can be downloaded from the URL:
<http://www.pci.uni-heidelberg.de/tc/usr/mctdh/>).
- B. Schmidt:
WavePacket – a general-purpose package of Fortran programs for fully quantum-mechanical and hybrid quantum-classical propagation and time-dependent spectroscopy (available through <http://www.math.fu-berlin.de/WavePacket>).

8 Stichwortverzeichnis

Das folgende Stichwortverzeichnis listet die in den 42 Projekten des SPP 470 untersuchten bzw. entdeckten *Zeitabhängigen Phänomene* (P) und die dazu eingesetzten bzw. entwickelten *Methoden* (M) auf, zusammen mit den behandelten *Quantensystemen* (Q) der Physik und Chemie. Die Zuordnung zu den Projekten und zugehörigen Publikationen (vgl. Kapitel 6) sowie den Projektleitern (vgl. Kapitel 2) erfolgt über das DFG-Aktenkennzeichen. Das Stichwortverzeichnis dient somit auch als Schlüssel zu aktuellen “hot topics” auf dem Gebiet des SPP 470. Es verdeutlicht die Vielfalt und ggf. das gemeinsame Interesse mehrerer Projekte an ausgewählten zeitabhängigen Phänomenen und Methoden ebenso wie die Anwendungs-Breite in z.T. sehr unterschiedlichen Quantensystemen.

8.1 Methoden

M	ab initio Molekulardynamik ‘on the fly’	Bo 627/15 Schm 957/4
M	absorbierende Potentiale	We 984/12 Schi 254/7 Ko 945/3
M	Alexander-Binsch-Theorie	Li 300/13
M	analysis line-Verfahren für partielle Produkt-Querschnitte	We 984/12
M	analytische Gradienten	Bo 627/15
M	Austausch-Korrelations-Funktional	Gr 1262/5
M	Autokorrelationsfunktion	Ho 356/27 Ko 686/5 Schi 254/7 Schl 349/5 Ste 241/9 Sto 256/3 We 984/12
M	Bloch-Redfield Theorie	Ha 1517/14
M	Breit-Pauli-Spin-Bahn-Hamiltonoperator	We 984/12
M	charakteristische Funktionen	Li 417/3
M	Chebyshev-Polynom-Entwicklungen	Schr 231/18
M	Close-Coupling-Methode	Fr 637/11
M	COIN-Spectroscopy (Coherence Observation by Interference of Noise)	Schl 349/5
M	Complex-Scaling-Methode	Ko 686/5
M	diabatische Darstellung	Ho 356/27 Ko 945/4 We 984/12
M	Dichtematrix-Propagation	Al 417/1 Bo 627/15 Br 1611/1 Ge 414/6 Li 417/3 Ma 1356/6 Ma 1483/3 Me 623/7 Sa 547/2 Sa 547/3 Schr 231/14 Schr 231/18
M	Dichtematrixtheorie für Kernspins im Liouville-Raum	Li 300/13
M	discrete variable representation	Ja 356/4 Ko 945/3 We 984/12
M	Diskretisierung des Kontinuums	Schi 254/7
M	dissipative Quantendynamik	Al 417/1 Br 1611/1 Di 511/2 Eg 96/3 Gr 638/17 Ha 1517/14 Li 417/3 Ma 1356/6 Ma 1483/3 Me 623/7 Sa 547/2 Schr 231/18

M	Entropie Funktional	Ko 686/5 Ste 241/9
M	Eulerwinkel	Gr 638/17
M	Femtosecond CARS Spectroscopy	Ma 1564/3
M	Filterdiagonalisierung	Ko 945/3 Ko 686/5 Me 623/6
M	Floquet-Theorie	Di 511/2 Ha 1517/14 Ho 1771/1 Ko 686/5 Ste 241/9
M	Franck-Condon-Ansatz für nicht- adiabatische Probleme	Sto 247/4
M	Funktionalintegrale	Ge 414/6 Sto 256/3
M	Gauß-Summen	Schl 349/5
M	Gauß-Wellenpaket	Br 306/22 De 293/6 (Ma 515/14) Ge 414/6
M	gemischt quanten-klassische Liouville Beschreibung	Sto 247/4 Br 306/22
M	gemischt quanten-klassische Methoden	En 241/4 Ma 1483/3 Sa 547/3 Schm 957/4 Sto 247/4
M	Husimi-Funktion	Br 306/22 Di 511/2 Ko 686/5
M	implizierte Wahrscheinlichkeiten	Fr 637/11
M	Initial-Value-Representation	Ko 686/5
M	Inversion der Autokorrelationsfunktion	Schi 254/7
M	$J = 0$ – Näherung	We 984/12
M	Jacobi-Koordinaten	Ja 356/4 Ho 356/27 Ko 945/3
M	Karhunen-Loève-Zerlegung quantenmechani- scher Wellenpakete	En 241/4
M	Kohn-Sham-Gleichungen	Gr 1262/5
M	Kramers-Fokker-Planck-Gleichung	Ha 1517/14
M	Kumulantenentwicklung der Dichtematrix	Schr 231/14
M	Lanczos-Methode	Ho 356/27 Ko 945/3 Ko 945/4 Me 623/6 Schr 231/18
M	Langevin-Gleichung	En 241/4 Gr 638/17 Ha 1517/14 Li 417/3 Ma 1564/3 Sa 547/3
M	Lindblad Formalismus	Al 417/1 Ma 1356/6 Li 417/3 Sa 547/2
M	Linienformanalyse	Li 300/13
M	Liouville- von Neumann-Gleichung	Li 417/3 Ma 1483/3 Schr 231/18
M	Magnus-Expansion und Ansatz nach Portillo und Sanz-Serna	Br 306/22
M	Markov- und Nicht-Markov'sche Quantendy- namik	Eg 96/3 Gr 638/17 Ha 1517/14 Li 417/3
M	Markov'sche Quantendynamik	Di 511/2 Me 623/7 Sa 547/2
M	Matrix-Iterationsmethode	Fa 160/12
M	MCTDH (multiconfiguration time dependent Hartree)-Methode	En 241/4 Ko 945/4 Ma 1483/3 Me 623/6 Me 623/7
M	MCTDH-Programm-Paket	Me 623/6
M	Mehr-Skalenanalyse	Le 330/11
M	Monte-Carlo Wellenfunktionsmethode	Br 1611/1 Eg 96/3 Ma 1356/6 Schl 349/9+Schi 254/8 Sto 247/4
M	Newton-Polynom-Entwicklungen	Schr 231/18

- M NMR-Spektroskopie Li 300/13
- M Nullpunktenergie in einer klassischen Beschreibung Sto 247/4
- M optimale Basisfunktionen Fr 637/11 Ma 1483/3 Me 623/6 Me 623/7 Ko 945/4
- M Pfadintegral Be 784/5 (Kl 315/5) Di 511/2 Eg 96/3 Gr 638/17 Ha 1517/14 Le 330/11 Ste 241/9 Sto 256/3
- M Phasenmittelung: Random-Phase-Approximation Li 417/3
- M Phasenraum-Entropie Ko 686/5 Ste 241/9
- M Phasenraum-Methoden Be 784/5 (Kl 315/5) Ko 686/5 Ste 241/9 Sto 256/3
- M Positivität des Dichteoperators Li 417/3
- M Primzahlzerlegung Schl 349/5
- M Projektionsoperatoren Al 417/1 Ha 1517/14 Ma 1356/6
- M Propagation molekularer Wellenfunktionen De 293/6 (Ma 515/14) En 241/4 Ho 356/27 Ja 356/4 Ko 945/3 Ko 945/4 Ma 1483/3 Me 623/6 Schi 254/7 We 984/12
- M Propagationsalgorithmus mit unterschiedlichen Zeitschritten Br 306/22
- M Propagationsmethode von Taylor und Mandelshtam Ja 356/4 Schi 254/7 We 984/12
- M Pump-Probe-Spektroskopie Ma 1564/3 Schl 349/5
- M Quantenabbildung Ste 241/9
- M quantenchemische Methoden Ja 356/4
- M — CASSCF bzw. CASPT2 Ho 356/27 We 984/12
- M — coupled cluster Methode Ko 945/3 Ko 945/4
- M — Dichtefunktionaltheorie Schm 957/4
- M — Greens-Funktionsverfahren Ko 945/4
- M — MRCI We 984/12
- M quantenchemische Programmpakete:
- M — GAMESS, GMRES Bo 627/15
- M — MOLPRO We 984/12
- M Quantendefekttheorie Al 417/1
- M Quanten-Mastergleichung Al 417/1 Di 511/2 Ma 1356/6
- M Quantenoptik Schl 349/5
- M Quantenzustandsholographie Schl 349/5
- M Quantenzustandsrekonstruktion Schl 349/5
- M Reversible Propagation Br 306/22
- M Runge-Kutta-Verfahren Schr 231/18
- M S-Matrix Be 784/5 (Kl 315/5) Ja 356/4 Ko 686/5
- M Sattelpunktmethode Be 784/5 (Kl 315/5)
- M semiklassische Methoden Al 417/1 Br 1611/1 Gr 638/17 Ha 1517/14 Ho 1771/1 Ko 686/5 Schl 349/5+Schi 254/8 Ste 241/9 Sto 247/4

M	semiklassisches Mapping-Verfahren für elektronische Freiheitsgrade	Sto 247/4
M	spektrale Quantisierung	Ho 356/27 Ko 945/3
M	sphärisches Wiener-Maß	Gr 638/17
M	Spin-Pfadintegral	Gr 638/17
M	stationäre Phase	Be 784/5 (Kl 315/5)
M	Statistik der Eigenzustände	Ste 241/9
M	Statistik der Resonanzzustände	Ko 686/5
M	stochastische Wellenfunktionsmethode	Al 417/1 Eg 96/3 Br 1611/1 Gr 638/17 Gr 638/17 Sa 547/2 Schl 349/5+Schi 254/8
M	störungstheoretische Herleitung	
M	— von Dissipationsoperatoren	Ma 1483/3
M	— von Revivals	Schl 349/5+Schi 254/8
M	superadiabatische Transformation	Ho 1771/1
M	surface hopping- Methode	Bo 627/15 Ma 1483/3 Schm 957/4 Sto 247/4
M	Suzuki-Propagator	Gr 638/17
M	Symmetrieanalyse	Ko 945/4
M	symplektische Propagation	Br 306/22 En 241/4 Ko 686/5 Schr 231/18
M	TDSCF- (time-dependent-selfconsistent-field) Methode	Br 306/22 Sa 547/3
M	Trotter-Faktorisierung	Br 306/22 Gr 638/17
M	Vierwellen-Misch-Spektroskopie	Ma 1564/3
M	Wellenpakets-Interferometrie	Schl 349/5
M	Wigner'sche Verzögerungszeit	Ko 686/5
M	Wignervertelung	Be 784/5 (Kl 315/5) Bo 627/15 En 241/6
M	zeitabhängige	
M	— Dichtefunktionaltheorie	Gr 1262/5
M	— Dirac-Fock-Slater-Gleichung (TDDFS)	Fr 637/11
M	— Störungstheorie	De 293/6 (Ma 515/4)
M	— Korrelationsfunktionen	Ho356/27 Ko 945/3 Ko 945/4 Le 330/11 Me 623/6 Schi 254/7
M	Zusman-Gleichung	Ha 1517/14

8.2 Zeitabhängige Phänomene

P	atomare Stöße	De 293/6 (Ma 515/14)
P	2-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie von Bildladungszuständen	Sa 547/3
P	Above-Threshold Ionisation (ATI)	Be 784/5 (Kl 315/5) En 241/6 Fa 160/12 Gr 1262/5
P	Absorptionsspektrum	Ho 356/27 Ko 686/5 Ma 1483/3 We 984/12
P	Analogie von Schrödinger- und Black-Scholes-Gleichung (Finanzbereich)	Schi 254/7
P	Anderson Lokalisierung	Ho 1771/1 Le 330/11
P	Anisotropie der Fluoreszenz	Schr 231/18
P	Atom-Oberflächenstreuung	Sa 547/2 Schr 231/18

P	Atomstrahlaufspaltung im Laserfeld	Ko 686/5
P	Ausbreitung im Phasenraum	Bo 627/15 Ko 686/5 Sto 247/4
P	Autoionisierung	Al 417/1
P	Bandkollaps	Ho 1771/1
P	Barrieren-Rückkreuzung	Ko 945/3
P	Bildung quasi-stationärer Zustände	Br 1611/1
P	Breitbandmodulation	Ho 1771/1
P	chaotische und reguläre Zustände bzw. Dynamik	Br 1611/1 Ko 686/5 Ste 241/9
P	Coulomb Explosion	Be 784/5 (Kl 315/5) Gr 1262/5 Schm 957/4
P	Dekohärenz	Di 511/2 Schl 349/9+Schi 254/8 Schr 231/14
P	Donor-Akzeptor-Transfer	Eg 96/3 Schr 231/14
P	Doppelionisierung von Edelgasatomen	Be 784/5 (Kl 315/5) En 241/6 Gr 1262/5
P	dynamische Lokalisierung	Schl 349/5+Schi 254/8
P	dynamischer Stark-Effekt	Ho 1771/1
P	Eigenwert-Statistik und klassisches Chaos	Ko 686/5 Ste 241/9
P	elektronische Abregung während eines Stoßes	Fr 637/11
P	elektronische Kohärenz	Al 417/1 Eg 96/3
P	Elektron-Transfer	Eg 96/3 Ha 1517/14 Schr 231/14 Schr 231/18
P	elliptisch polarisierte Felder	Ha 1517/14
P	Emissionsspektrum	Eg 96/3
P	Erzeugung hoher Harmonischer	Be 784/5 (Kl 315/5) Br 1611/1 En 241/6 Gr 1262/5
P	Exziplexbildung	De 293/6 (Ma 515/14)
P	Exzitonentransfer	Schr 231/18
P	Feshbach-Resonanzen	De 293/6 (Ma 515/14)
P	Fluktuationen	Gr 638/17 Ko 686/5 Li 417/3 Schl 349/5 Ste 241/9
P	fluktuierende Laserfelder	Al 417/1
P	Fluoreszenz	Ho 356/27 Ko 945/3 Schl 349/5
P	generisches Verhalten der Quantenmechanik	Ste 241/9
P	Glauber-Zustände	Li 417/3
P	Haften und Dissoziation auf Oberflächen	Sa 547/3
P	Halbzyklen-Pulse	Al 417/1
P	Herzberg-Teller-Kopplung	Ho 356/27
P	HH/DD Isotopeneffekte	En 241/4 Li 300/13
P	HH/HD Isotopeneffekt	En 241/6
P	imaginäre Kopplungen	We 984/12
P	inkohärente Neutronenstreuung	Li 300/13 Ma 1356/6
P	Interferenz zwischen sequentiellen Wellenpaketen	Schl 349/5
P	intramolekulare Schwingungsrelaxation	Bo 627/15 En 241/4
P	IR Anregung und Dissoziation	Schi 254/7
P	Jahn-Teller-Kopplung	Ko 945/4
P	Käfigeffekt	En 241/4 Ma 1564/3

P	kohärente Kontrolle	Be 784/5 (Kl 315/5)
P	kohärente Zustände	Sto 256/3
P	Kohärenz und Dephasierung	Al 417/1 En 241/4 Schr 231/14
P	konische Durchschneidung	Bo 627/15 Ho 356/27 Ko 945/4 Schi 254/7 Sto 247/4 We 984/12
P	Kontrolle	
P	— chemischer Reaktionen an Oberflächen	Sa 547/3
P	— der ATI-Elektronen	Fa 160/12
P	— der Besetzung elektronischer Zustände	De 293/6 (Ma 515/14)
P	— der defektinduzierten Lokalisierung	Ho 1771/1
P	— der Dekohärenz	Ha 1517/14
P	— der Ladungstrennung und Rekombination	Schr 231/14
P	— der Lokalisierung durch periodischen Antrieb	Ho 1771/1 Ste 241/9
P	— der molekularen Chiralität	Ha 1517/14
P	— des Tunnelns	Ha 1517/14 Sto 256/3
P	— des Zerfalls	En 241/4
P	— durch dc-ac-Felder	Ha 1517/14
P	— eines Metall-Isolator-Übergangs	Ho 1771/1
P	Kopplungs- und Tuning-Moden	Ho 356/27
P	korrelierte Bewegung von zwei H-Atomen	Ma 1356/6
P	Korrespondenz zwischen (chaotischer) klassischer und Quantendynamik	Al 417/1 Ko 686/5
P	kurzlebige elektronisch angeregte Zustände	Bo 627/15 En 241/4 Fr 637/11 Ho 356/27 Ko 945/4 Ma 1483/3 Ma 1564/3 Me 623/7 Sa 547/2 Schm 957/4 Sto 247/4 We 984/12
P	Ladungstransfer	Fr 637/11 Schm 957/4 Schr 231/14
P	Langzeitdynamik	Ste 241/9
P	— von Rydbergsystemen	Al 417/1
P	Langzeitkohärenzphänomene	Ma 1356/6
P	Laserkühlung	Li 417/3
P	Lebensdauer angeregter Zustände	Ho 356/27 Ko 945/3
P	Lokalisierung auf instabilen Orbits	Ste 241/9
P	— im Phasenraum	Ko 686/5
P	— in einer Paul-Falle	Schl 349/9+Schi 254/8
P	Lorentzspektrum	Li 417/3
P	Lösungsmittel-Effekte	Eg 96/3 Ma 1356/6 Me 623/7 Schr 231/14 Schr 231/18
P	Marcus-Inversion	Schr 231/14
P	mehr als eine Reaktionskoordinate	Schr 231/14
P	Mehrstufige strahlungslose Zerfallsprozesse	Ko 945/4
P	modenspezifische irreguläre Dissoziation	Schi 254/7
P	Molekulare Fusion und Fragmentation	Schm 957/4
P	molekulare Translationsfaktoren	Fr 637/11
P	Multiphoton-Resonanzen	Ho 1771/1

- P nicht-adiabatische Übergänge Bo 627/15 De 293/6 (Ma 515/14) En 241/4
Ho 356/27 Ja 356/4 Ko 945/4 Ma 1564/3
Me 623/7 Schm 957/4 Sto 247/4 We 984/12
- P nicht-exponentieller Zerfall bei Breitbandanregung Al 417/1 Ko 945/3
- P periodic orbits Al 417/1 Ste 241/9 Sto 247/4
- P periodische strukturelle Relaxation Bo 627/15
- P periodischer Antrieb Br 1611/1 Di 511/2 Gr 638/17 Ha 1517/14
Ho 1771/1 Ko 686/5 Li 417/3
Schl 349/9+Schi 254/8 Sto 256/3
- P Phasenunschärfe Li 417/3
- P Photoabsorption Schi 254/7
- P Photoadsorption Sa 547/2
- P Photoakzeleration De 293/6 (Ma 515/14)
- P Photoassoziation De 293/6 (Ma 515/14)
- P Photochemie Bo 627/15 De 293/6 (Ma 515/14) En 241/4
Ho 356/27 Ko 945/3 Ma 1483/3 Ma 1564/3
Sa 547/2 Schi 254/7 We 984/12
- P Photodesorption Ma 1483/3 Sa 547/2
- P Photodetachment Ko 945/3 Schm 957/4 We 984/12
- P Photodissoziation Ho 356/27 Ko 945/4 Ma 1483/3 Ma 1564/3
We 984/12
- P Photoelektronenspektren En 241/4 Fa 160/12 Ho 356/27 Ko 945/3
Ko 945/4
- P photoinduzierte Relaxation Sto 247/4
- P photoinduzierte Stabilisierung De 293/6 (Ma 515/14)
- P Photoionisierung Al 417/1 Be 784/5 (Kl 315/5) En 241/4
Fr 637/11 Gr 1262/5 Ma 1483/3
- P Photoisomerisierung Bo 627/15 Ho 356/27 Ko 945/3 Sa 547/2
Sa 547/3
- P Prädissoziation und Rekombination En 241/4
- P Präparation spezifischer Schwingungs- und Rotations- Zustände De 293/6 (Ma 515/14)
- P Protonen-Transfer Ha 1517/14
- P pulsinduzierte Transportprozesse Ho 1771/1
- P Pump-dump-Kontrolle De 293/6 (Ma 515/14)
- P Pump-Probe Spektren Bo 627/15 En 241/4 Eg 96/3 Sto 247/4
- P Quanten Brown'sche Gleichrichtung Ha 1517/14
- P Quantendiffusion Ste 241/9
- P Quantenfluss-Verzweigung Ko 686/5
- P Quantenkontrolle: s. Kontrolle Schl 349/5
- P Quanten-stochastische Resonanz Ha 1517/14
- P Quantenzustands-Diffusion Al 417/1 Gr 638/17
- P Quantenzustands-Rekonstruktion (phase retrieval) En 241/4
- P quantum beats (periodische Zustandsbesetzung) De 293/6 (Ma 515/14) Schl 349/5

P	quantum orbits	Al 417/1 Be 784/5 (Kl 315/5) Ste 241/9
P	quasi-dissipatives Verhalten in isolierten Quantensystemen	Ko 945/4
P	quasi-gebundene Zustände infolge Rotationsbarriere	De 293/6 (Ma 515/14)
P	quasi-molekulare Röntgenübergänge	Fr 637/11
P	Rabi-Aufspaltung von ATI-Peaks (Aulter-Townes Aufspaltung)	Fa 160/12
P	Rabi-Frequenz	Gr 638/17
P	Raman-Spektrum	We 984/12
P	reaktive Streuprozesse	En 241/4 Ja 356/4 Schm 957/4
P	reduzierte Dimensionalität durch Hierarchie der Kopplungsstärken	Ko 945/4
P	Rekombination unter Strahlungsemission	Be 784/5 (Kl 315/5)
P	Relaxation	Ge 414/6 Ko 945/4 Li 417/3
P	Relaxation und Dephasierung	Eg 96/3 En 241/4
P	Resonanzen bei bimolekularen Reaktionen	Ja 356/4
P	Resonanz-Raman-Spektrum	Ho 356/27 Ma 1483/3 We 984/12
P	Resonanz-Statistik und klassisches Chaos	Ko 686/5
P	Revivals und Fractional Revivals	Al 417/1 De 293/6 (Ma 515/14) Li 417/3 Schl 349/5 Schl 349/9+Schi 254/8 Schm 957/4
P	Rotation von Wasserstoffpaaren	Li 300/13
P	Rück-Reaktion	Ko 945/3
P	Rückstreumechanismus	Be 784/5 (Kl 315/5) En 241/6
P	Rydbergwellenpakete	Al 417/1
P	Scarring (Lokalisierung auf instabilen Orbits)	Ste 241/9
P	Schwerionenstoß	Fr 637/11
P	Schwingungsprädissoziation	Ma 1483/3
P	Schwingungsspektren	Ho 1771/1 Me 623/6
P	seltene Attraktoren	Di 511/2
P	sequentielle Bindungsbrüche	Bo 627/15
P	Shape-Resonanzen	De 293/6 (Ma 515/14)
P	Spin-Bahn Kopplung	De 293/6 (Ma 515/14) We 984/12
P	Spindynamik	Gr 638/17
P	spontane Emission	Schl 349/9+Schi 254/8
P	Stabilisierung prä-dissoziativer Moleküle	En 241/4
P	Stern-Gerlach Effekt	Al 417/1
P	stimulierte Emission	De 293/6 (Ma 515/14) En 241/4 Ma 1564/3
P	STIRAP-Kontrolle	Ho 1771/1
P	STM-Desorption von Molekülen (Scanning Tunnel Microscopy)	Sa 547/3
P	stochastische Ionisierung	Al 417/1
P	stochastische Umgebungseinflüsse	Al 417/1
P	stoßinduzierte Rekombination	En 241/4

- P Stöße mit Atomen De 293/6 (Ma 515/14) En 241/4 Fr 637/11
Ja 356/4 Schm 957/4
- P Stöße von Clustern Schm 957/4
- P Superaustausch Schr 231/14
- P Symmetriebrechung Ha 1517/14 Ko 686/5 Ste 241/9
- P Teilchenzahlunschärfe Li 417/3
- P thermalisierte Anfangszustände Me 623/7
- P Transferprozesse ohne 'rotating wave approximation'
Ho 1771/1
- P transiente Absorptionsspektren Schr 231/14
- P Transportverlust durch nicht-adiabatische Übergänge
Ho 1771/1
- P Tunneleffekt Be 784/5 (Kl 315/5) Di 511/2 Eg 96/3
Ha 1517/14 Ho 1771/1 Ja 356/4 Ko 686/5
Ko 945/3 Li 300/13 Schl 349/5 Sto 256/3
- P Verlust der Schwingungsstruktur Br 306/22
- P Verschränkung Schl 349/5
- P Vibrationsdynamik ultrakalter Atome Ho 1771/1
- P vibronische Kopplung Bo 627/15 Eg 96/3 En 241/4 Ho 356/27
Ja 356/4 Ko 945/4 Ma 1564/3 We 984/12
- P Wannier-Stark Resonanzenergien Ko 686/5
- P Wasserstofftransfer Ko 945/3 Li 300/13 Ma 1356/6
- P zeitabhängiges Magnetfeld Gr 638/17
- P Zeitbereich as Fr 637/11
- P Zeitbereich fs–ms Al 417/1
- P Zeitbereich fs–ps Be 784/5 (Kl 315/5) Bo 627/15 Br 306/22
Br 1611/1 De 293/6 (Ma 515/14) Eg 96/3
En 241/4 Ha 1517/14 Ho 1771/1 Ho 356/27
Ko 945/3 Ko 945/4 Ma 1356/6 Ma 1483/3
Ma 1564/3 Me 623/6 Me 623/7 Sa 547/2
Sa 547/3 Schi 254/7 Schm 957/4
Schr 231/18 Sto 247/4 We 984/12
- P Zeitbereich ms–s Li 300/13
- P Zeitbereich ps–ms Li 417/3
- P Zeitbereich ps–ns Schm 957/4 Schl 349/5 Schr 231/14
- P Zustandsselektivität De 293/6 (Ma 515/14)

8.3 Quantensysteme

Q Cluster	Bo 627/15
Q Ar + Cu-Oberfläche	Sa 547/2
Q atomare Systeme mit chaotischem klassischen Analogon	Ko 686/5
Q Atom im Gravitationsfeld	Schl 349/9+Schi 254/8
Q Atom im intensiven Laserfeld (10^{13} bis 10^{16} W/cm ²)	Be 784/5 (Kl 315/5) Gr 1262/5 En 241/6
Q Atom in (modulierten) stehenden Laserfeldern	Ko 686/5
Q atomoptisches Talbotsystem	Schl 349/5
Q Bad mit beliebiger spektraler Dichte	Eg 96/3
Q Benzol/Toluol-System	Ma 1564/3
Q Benzol-Kation	Ko 945/4 Sto 247/4
Q Betain-30	Schr 231/14
Q Billard-Systeme	Ste 241/9
Q Bloch-Teilchen in dc- und ac-Feldern	Ko 686/5
Q Br ⁺ + H	De 293/6 (Ma 515/14)
Q Butadien	Ho 356/27
Q C ₆₀ ⁺ + C ₆₀	Schm 957/4
Q C ₂ H ₄ Ethylen	Schm 957/4
Q C ₆₀ + Edelgas	Schm 957/4
Q C ₆₀	Al 417/1
Q CH ₃ I	Ma 1483/3
Q CH ₃ ONO (Methylnitrit)	Ho 356/27
Q CH ₄ in Zeolithen	En 241/4
Q Chinon	Schr 231/14
Q Cl ¹⁶⁺ - Ar	Fr 637/11
Q Cluster	Schm 957/4
Q CO ₂	Me 623/6
Q Cyclohexadien	Ho 356/27
Q Donator-Brücke-Akzeptor-Molekül	Schr 231/14
Q e auf Cu(100)	Sa 547/3
Q Elektron in einer Penning-Falle	Al 417/1
Q FH ₂ ⁻	We 984/12
Q Fulleren	Schm 957/4
Q getriebene Doppelmulde	Di 511/2 Ha 1517/14 Sto 250/3
Q getriebene optische Gitter	Ko 686/5
Q getriebener Oszillator	Al 417/1 Br 1611/1 Di 511/2 Ho 1771/1 Ko 686/5
Q getriebener Rotator	Ko 686/5 Le 330/11
Q Gravitationskäfig	Al 417/1
Q H ⁻ + H ₂	Ja 356/4
Q H auf Si(100)	Sa 547/2
Q H/Cu(100)	Sa 547/3

Q	$H^+ + H_2$	Ja 356/4
Q	H_2^+	En 241/4 Gr 1262/5 Schm 957/4
Q	H_3^+	Ja 356/4
Q	H_2	En 241/6 Gr 1262/5
Q	H + Cl	De 293/6 (Ma 515/14)
Q	$H_2 + \text{Cu-Oberfläche}$	Sa 547/2
Q	H_2 auf Metalloberflächen	Sa 547/3
Q	H_2^-	Be 784/5 (Kl 315/5)
Q	H_2S	We 984/12
Q	Halbleiter-Supergitter	Ko 686/5
Q	HCCH (Acetylen)	Ho 356/27 Ko 945/3
Q	HCO	Schi 254/7
Q	He	En 241/6 Gr 1262/5
Q	Hexatrien	Ho 356/27
Q	Hg + Hg	De 293/6 (Ma 515/14)
Q	HNCO	Schi 254/7
Q	HNO	Schi 254/7
Q	HO_2 Me 623/6	
Q	HOBr	We 984/12
Q	HONO	Me 623/6
Q	I_2	Schl 349/5
Q	$I_2 \cdot \text{Ar}_2$ -Cluster	Br 306/22
Q	$I_2 \cdot \text{Ne}_2$ -Cluster	Ma 1483/3
Q	I_2 in Decadoceasil 3R (DDR)	En 241/4 Ma 1564/3
Q	I_2 in Edelgas (Ar, Kr,...)	Br 306/22 En 241/4
Q	I_2 in Porosil	En 241/4 Ma 1564/3
Q	I_2 in Zeolith	En 241/4 Ma 1564/3
Q	ICN	We 984/12
Q	Ion in einer Paulfalle	Li 417/3 Schl 349/5 Schl 349/9+Schi 254/8
Q	IrH_3 Iridium Komplex	Ma 1356/6
Q	Jaynes-Cummings Modell	Ge 414/6 Gr 638/17
Q	— mit Dämpfung	Li 417/3
Q	Lichtsammelkomplex der Purpurbakterien	Eg 96/3 Schr 231/18
Q	metallorganischer Komplex	Schr 231/14
Q	Moleküle auf Oberflächen	Sa 547/2 Sa 547/3 Schr 231/18
Q	Moleküle in Zeolithen	En 241/4
Q	N_2 auf Metalloberflächen	Sa 547/3
Q	Na	Fa 160/12
Q	Na_2	Schl 349/5
Q	$\text{Na}_2^+ + H_2$	Schm 957/4
Q	$\text{Na}_2^+ + \text{He}$	Schm 957/4
Q	NaI	En 241/4 Ma 1564/3
Q	NaI in Edelgasumgebung	En 241/4 Ma 1564/3
Q	$\text{Na}_n\text{F}_{n-1}$	Bo 627/15
Q	$\text{Ne} + H_2^+$	Ja 356/4

Q	NH ₃ auf Cu(111)	Sa 547/2 Sa 547/3
Q	Ni-Pb	Fr 637/11
Q	NO auf Pt(111)	Ma 1483/3 Sa 547/2
Q	O+H	De 293/6 (Ma 515/14)
Q	optische Gitter	Ho 1771/1 Ko 686/5
Q	p-He	Fr 637/11
Q	Pendel	Ste 241/9
Q	Polaron	Ge 414/6
Q	Porphyrin-Komplexe	Schr 231/14 Schr 231/18
Q	Pyrazin	Ma 1483/3 Me 623/7 Sto 247/4
Q	Pyromellitimid	Schr 231/14
Q	Quanten-Ratsche	Ha 1517/14
Q	Quantensystem mit gemischt chaotischer und regulärer klassischer Dynamik	Ko 686/5 Di 511/2
Q	Quantenteppich (quantum carpet)	Schl 349/5
Q	Reaktionszentrum von Purpurbakterien	Eg 96/3
Q	Rotator	Schl 349/5
Q	Ru-D ₂ Ruthenium Komplex	Li 300/13
Q	Rydberg Electrons	Al 417/1
Q	Rydberg-Cluster	Schm 957/4
Q	selbstorganisierte molekulare Aggregate	Schr 231/14
Q	Spin-Boson-System	Gr 638/17 Ha 1517/14
Q	Spin-Torus-System	Ste 241/9
Q	System-Bad-Kopplung	Br 1611/1 Di 511/2 Eg 96/3 Ha 1517/14 Li 417/3 Ma 1483/3 Schr 231/14
Q	Teilchen im Kastenpotential	Schl 349/5
Q	Tetrapyrrol-Komplexe	Schr 231/14
Q	U ⁹²⁺ - Pb	Fr 637/11
Q	Übergangsmetallhydride	Li 300/13 Ma 1356/6
Q	Vinyliden	Ko 945/3
Q	W-D ₂ Wolframkomplex	Li 300/13
Q	Zink-Porphyrin-Dimer	Schr 231/14

9 Danksagung

Die in Kapitel 6 und 7 dargestellten wissenschaftlichen Ergebnisse und Publikationen — vgl. auch das Stichwortverzeichnis in Kapitel 8 — wurden in 43 Projekten (Kapitel 4) von den Projektleitern (Kapitel 2) und ihren Mitarbeitern im Rahmen des SPP470 erzielt. Ermöglicht wurde dies durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die im Zeitraum Juli 1995 – Dezember 2001 die über die jeweilige Grundausstattung hinaus erforderlichen Personal-, Sach-, Verbrauchs- und Reisemittel (vgl. Kapitel 1) sowie die SPP-Kolloquien und Workshops (Kapitel 5) finanziert hat.

Dafür wollen wir — die Koordinatoren, Projektleiter und Mitarbeiter — Dank sagen. Unser Dank gilt — stellvertretend für alle beteiligten Personen und Mitarbeiter in den verschiedenen Gremien der DFG — zuerst Herrn Dr. A. Szillinsky, der diesen SPP 470 von Anfang an betreut, begleitet und gefördert hat. Besonderen Dank sagen wir auch den Gutachtern, also den Professoren D. Drechsel (Mainz, Vorsitzender), W. Domcke (Garching), B. Eckhardt (Marburg), G. L. Hofacker (Garching), W. Kutzelnigg (Bochum), M. Quack (Zürich), E. Tiemann (Hannover), U. Weiss (Stuttgart) und G. Wunner (Bochum) für Ihr Engagement zum Gelingen des SPP 470.