tio-DFT.[15] Diese analysiert die Fehler der DFT mit Ab-initio-Wellenfunktionsverfahren. Da die tatsächlichen Korrelationsfunktionale von den in DFT verwendeten signifikant abweichen, lassen sich dadurch DFT-Methoden mit Ab-initio-Verfahren verbessern.

Dagegen versuchten Robinson und Knowles mit ihrem quasivariationellen Coupled-Cluster-Ansatz, Multireferenzprobleme über Verbesserungen des SRCC-Ansatzes zu beschreiben.[16]

Yanai et al. arbeiteten beim Canonical-Transformation-Ansatz an einer Symbiose von CCM und Verfahren, die auf der Dichtematrixrenormierungsgruppe (DMRG) basieren.[17] Der Ansatz versucht, den dynamischen Korrelationsanteil in der Wellenfunktion vom Coupled-Cluster-Teil zu beschreiben und den darüber hinausgehenden statischen Korrelationsanteil über DMRG. Insofern ist diese Arbeit im weiteren Sinne auch als MRCC-Verfahren anzusehen.

Coupled Cluster für Kernwellenfunktionen

◆ Ein exponentieller Ansatz ist nicht nur für die elektronische sondern auch für die Kernwellenfunktion zur Beschreibung von Vibrationen zweckmäßig. Die Berechnung von IR-Spektren wird so möglich. Darüber berichteten Arbeiten zu Simulationsrechnungen an Oxazol und Ozon sowie an Formaldehyd.[18,19]

Fazit

◆ Entgegen der von Fritz Cöster und Hermann Kümmel – den Erfindern der CCM – vor 50 Jahren geäußerten Meinung, dass ihre Methode zu kompliziert sei, um jemals Anwendung zu finden, erfreut sich die CCM in der Quantenchemie heute großer Beliebtheit. Zudem ist die CCM auch für die Kernphysik (woher sie ursprünglich kam) in den letzten Jahren wiederentdeckt worden. Hermann Kümmel ist letztes Jahr im Alter von 79 Jahren gestorben. Er war bis ins hohe Alter wissenschaftlich aktiv.

Literatur

1) *D. Sinha, R. Maitra, D. Mukherjee,* J. Chem. Phys. *2012,* 137, *094104.*
2) *S. Das, M. Kallay, D. Mukherjee,* Chem. Phys. *2012,* 392, *83–89.*
3) *D. Pape, M. Hanrath,* Chem. Phys. *2012,* 401, *157–169.*
4) *R. Haunschild, S. Mao, D. Mukherjee, W. Klopper,* Chem. Phys. *Lett. 2012,* 531, *247–251.*
5) *O. Demel, S. Kedzuch, M. Svana, S. Ten-no, J. Pittner, J. Noga,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2012,* 14, *4753–4762.*
6) *T.-C. Jagau, J. Gauss,* J. Chem. Phys. *2012,* 137, *044115.*
7) *M. Hanauer, A. Köhn,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *204107.*
8) *F. A. Evangelista, M. Hanauer, A. Köhn, J. Gauss,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *204108.*
9) *D. Datta, M. Nooijen,* J. Chem. Phys. *2012,* 137, *204107.*
10) *J. Yang, G. K.-L. Chan, F. R. Manby, M. Schütz, H.-J. Werner,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *144105.*
11) *L. M. J. Huntington, A. Hansen, F. Neese, M. Nooijen,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *064101.*
12) *N. O. Winter, C. Hättig,* Chem. Phys. *2012,* 401, *217–227.*
13) *P. G. Szalay, T. Watson, A. Perera, V. F. Lotrich, R. J. Bartlett,* J. Phys. Chem. A *2012,* 116, *6702–6710.*
14) *J. Zhang, E. F. Valeev,* J. Chem. Theor. Comp. *2012,* 8, *3175–3186.*
15) *P. Verma, R. J. Bartlett,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *044105.*
16) *J. B. Robinson, P. J. Knowles,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *054114.*
17) *T. Yanai, Y. Kurashige, E. Neuscamman, G. K.-L. Chan,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2012,* 14, *7809–7820.*
18) *B. Thomsen, M. B. Hansen, P. Seidler, O. Christiansen,* J. Chem. Phys. *2012,* 136, *124101.*
19) *S. Banik, S. Pal, M. D. Prasad,* J. Chem. Phys. *2012,* 137, *114108.*

Michael Hanrath diplomierte in Elektrotechnik und Wirtschaftswissenschaften an der RWTH Aachen. Den Naturwissenschaften verbunden wandte er sich danach der theoretischen Chemie zu und promovierte in Bonn zu Multi-Referenz-CI und Störungstheorie. Später wechselte er nach Köln und habilitierte sich dort mit Arbeiten zu Multi-Referenz-Coupled-Cluster-Methoden und effizienten und allgemeinen Implementierungen von quantenmechanischen Viel-Teilchenverfahren. Diese Themen bilden auch seine aktuellen Forschungsschwerpunkte. Michael.Hanrath@uni-koeln.de

Lichtinduzierte Quantendynamik in komplexen Systemen

◆ Die Quantendynamik ist zurzeit eines der florierenden Teilgebiete der chemischen Physik. Dies lässt sich zum einen auf die bemerkenswerten Entwicklungen neuer experimenteller Methoden in der ultraschnellen Spektroskopie zurückführen, die mittlerweile die Untersuchung der Elektronen- und Kerndynamik von Molekülen bis in den Subfemtosekundenbereich (unter 10^{-15} s) und die kohärente Kontrolle von ultraschnellen Prozessen durch geformte Laserpulse ermöglichen. Zum anderen beeinflusst aber auch die Theorie dieses Forschungsgebiet stark. Sie sagt weitere neue ultraschnelle Phänomene voraus und entwickelt effiziente Methoden, um Dynamik und Quantenkontrolle in komplexen molekularen Systemen zu simulieren.

Das Interesse an solchen Fragen beruht jedoch auch auf der grundlegenden Rolle der lichtinduzierten Quantendynamik sowohl in der Photochemie und -biologie als auch in einer Reihe verwandter Bereiche, die sich mit technischen Anwendungen wie Lichtsammelmaterialien, Solarzellen, Biosensorik und sogar Quantencomputern befassen.

Grundsätzlich erzeugt Licht, das auf ein Molekül scheint, kohärente Kern-Wellenpakete, die sich gemäß der Quantenmechanik auf vielen komplexen Potenzialhyperflächen bewegen. Diese Hyperflächen können, insbesondere in Bereichen, in denen ihr energetischer Abstand klein ist – etwa in der Nähe von konischen Durchschneidungen – stark miteinander koppeln. Unter diesen Umständen bricht die Born-Oppenheimer-Näherung zusammen, und die starke Kopplung von Kern- und Elektronenbewegung führt zu einem effizienten Populationstransfer zwischen den elektronischen Zuständen und zur Ver-

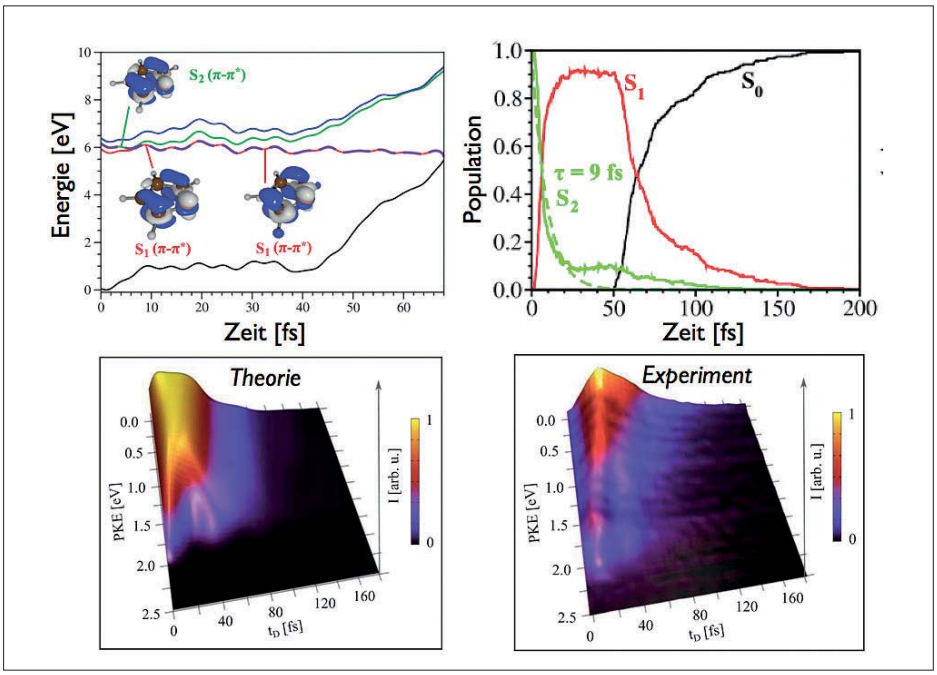

Abb. 1. Nichtadiabatische Dynamik von Furan nach der Anregung des S_2-($\pi \rightarrow \pi^*$) Zustands.[15a)]
Links oben: Energien der elektronischen Zustände und dominante Anregungen entlang einer nichtadiabatischen Trajektorie, die nach etwa 60 fs den Grundzustand erreicht. Rechts oben: Populationen der elektronischen Zustände für ein Ensemble von klassischen Trajektorien. Unten: Simuliertes und experimentelles zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum.

zweigung von verschiedenen Reaktionswegen.

Die Rolle der konischen Durchschneidungen in der Photochemie hat die Theorie bereits vor geraumer Zeit beschrieben; sie ist inzwischen experimentell eindrucksvoll belegt.[1)] Einen der überzeugendsten Beweise lieferte kürzlich eine ultraschnelle Pump-Probe-Untersuchung der Rhodopsin-Photoisomerisierung, einem primären Schritt im Sehprozess, in dem die kohärente Bewegung der Wellenpakete aus dem anfänglichen Franck-Condon-Fenster über eine konische Durchschneidung entlang der Reaktionswege verfolgt wurde.[2)] Um solche ultraschnellen Prozesse zu verstehen, sind adäquate Methoden zur Simulation der lichtinduzierten Quantendynamik in vielatomigen Molekülen nötig, die über die Born-Oppenheimer-Näherung hinausgehen.

Einer der faszinierendsten Aspekte der Quantendynamik ist die Quantenkontrolle. Dabei werden durch geformte Laserpulse gezielt die Dynamik manipuliert und photochemische Prozesse in Richtung der gewünschten Reaktionsprodukte gesteuert. Hunderte von Arbeiten über Experimente, die Prozesse wie Photodissoziation, Ionisierung, Zwei-Photonen-Absorption, Isomerisierung, Schwingungsanregung, Generierung höherer Harmonischer und vieles mehr kontrollierten, erschienen in den letzten Jahren.[3,4)] Dennoch sind die detaillierten Mechanismen, die der optischen Kontrolle der ultraschnellen Dynamik zu Grunde liegen, zum großen Teil unbekannt. Somit sind auch in diesem Bereich neue theoretische Methoden nötig.[5)]

Im Folgenden werden zunächst die neuesten Fortschritte im Gebiet der nichtadiabatischen Molekulardynamik zusammengefasst. Anschließend werden die jüngsten theoretischen Entwicklungen zur kohärenten Kontrolle in komplexen Systemen vorgestellt.

Lichtinduzierte nichtadiabatische Molekulardynamik

◆ Bis heute ist eine große Vielfalt von Methoden zur Simulation der nichtadiabatischen Molekulardynamik in komplexen Systemen entwickelt worden,[6)] die sich in zwei verschiedene Bereiche einteilen lassen: Der erste Bereich umfasst numerisch exakte Methoden zur Wellenpaketpropagation, zum Beispiel gridbasierte Techniken[7)] oder die Multiconfiguration-time-dependent-Hartree-Methode (MCTDH).[8a)] Trotz des sehr hohen rechnerischen Aufwands dieser Methoden nimmt die Zahl der Anwendungen zu. Ein Beispiel ist die Untersuchung des elementaren Ladungstransfers in organischen Polymer-Fulleren-Komplexen mit der MCTDH-Methode unter Einbeziehung von 60 expliziten Kern-Freiheitsgraden.[8b)]

Alternativ dazu basiert der andere Bereich von zunehmend beliebten Methoden auf der Beschreibung der Kernbewegung durch Trajektorien im Rahmen der klassischen Newton-Mechanik. Diese Methoden sind, im Gegensatz zu rein quantenmechanischen Ansätzen, nicht auf global vorberechnete Potenzialenergieflächen angewiesen, sondern lassen sich mit der On-the-fly-Berechnung der elektronischen Struktur kombinieren. Dies macht sie besonders für Systeme mit vielen Freiheitsgraden attraktiv. Ihre Entwicklung hat stark von den Fortschritten der Quantenchemie profitiert, welche die benötigten Energien, Kräfte und alle Arten der Kopplungsmatrixelemente (nichtadiabatisch, dipolar, exzitonisch, Spin-Bahn usw.) liefert. Die On-the-fly-Methoden unterscheiden sich vornehmlich in dem Ausmaß, wie Quanteneffekte in der Kerndynamik berücksichtigt werden. Einige basieren ausschließlich auf klassischen Trajektorien, während andere Gauß'sche Basisfunktionen für die Kern-Wellenpakete nutzen, um genäherte Quantendynamik-Simulationen durchzuführen. So verwendet die Full-Multiple-Spawning(FMS)-Methode Ensembles von Gauß'schen Wellenpaketen, die sich entlang klassischer Trajektorien bewegen, um die zeitliche Entwicklung der Wellenpakete auf gekoppelten elektronischen Hyperflächen zu beschreiben.[9)] Die Verzwei-

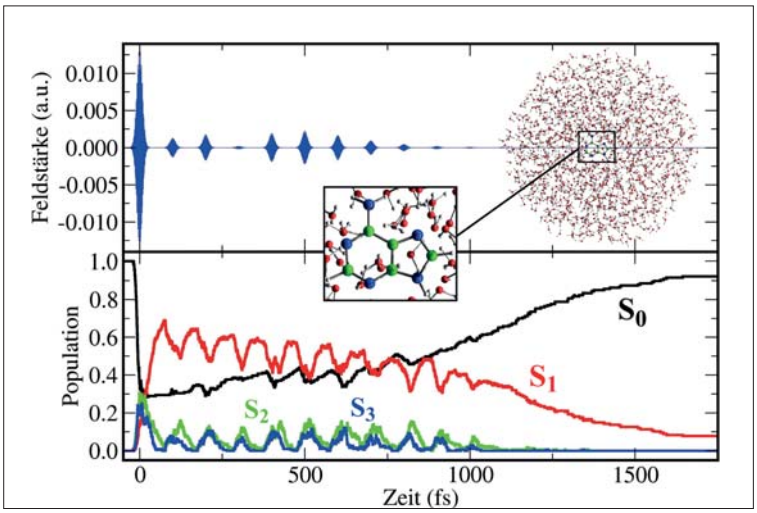

Abb. 2. Kohärente Kontrolle der Photodynamik von Adenin in Wasser durch geformte Laserpulszüge.[20b] Oben: Elektrisches Feld eines Pulszuges und Struktur von Adenin in Wasser. Unten: Populationen der elektronischen Zustände währen der lichtgesteuerten Dynamik in Adenin. Kohärente Oszillationen zwischen dem S_1-Zustand und den höheren Zuständen S_2 und S_3 verzögern das nichtradiative Abklingen der Anregung und verlängern die elektronische Lebensdauer.

gung der Wellenpakete zwischen den elektronischen Zuständen, die zum Beispiel in der Nähe von konischen Durchschneidungen auftritt, wird durch neue Gauß'sche Basisfunktionen berücksichtigt. Die FMS-Methode wurde kürzlich erweitert, um zusätzlich die Wechselwirkung mit externen Laserfeldern zu beschreiben. Diese Erweiterung diente der Untersuchung der photoinduzierten Isomerisierung von 1,3-Cyclohexadien zu 1,3,5-Hexatrien in Anwesenheit eines intensiven ultrakurzen Laserpulses.[10] Diese Simulationen zeigten in Verbindung mit Experimenten, dass die Wechselwirkung des Moleküls mit dem Laserfeld eine resonante Kopplung zwischen dem angeregten und dem Grundzustand bewirkt. Es entstehen somit lichtinduzierte konische Durchschneidungen, die den Reaktionsweg der photochemischen Prozesse tiefgreifend ändern. Dies ist ein neues Phänomen, das durch die Theorie vorausgesagt wurde.[11]

Klassisch motivierte Methoden wie Ehrenfest-Dynamik[12] und Surface Hopping[13] schließlich sind zur Zeit die am häufigsten verwendeten Verfahren in der nichtadiabatischen Dynamik, da sie konzeptionell einfach, effizient und leicht zu implementieren sind. Im Ehrenfest-Ansatz werden Ensembles klassischer Trajektorien auf einer gemittelten Potenzialenergiefläche propagiert, wobei die Wichtungskoeffizienten für die einzelnen Zustände durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung entlang der Trajektorien erhalten werden. Allerdings hat dieser Ansatz eine Reihe von Mängeln, etwa die Verletzung des detaillierten Gleichgewichts und die falsche Beschreibung der Dynamik in Regionen, in denen die Potenzialenergieflächen stark voneinander abweichen. Diese Unzulänglichkeiten wurden mit der Tully'schen Surface-Hopping-Methode behoben. Im Gegensatz zur Ehrenfest-Methode werden hier die Trajektorien nicht auf einer einzigen, durchschnittlichen Potenzialenergiefläche propagiert, sondern können den elektronischen Zustand wechseln (surface hop), sobald die Kopplung der Zustände groß ist. Die Hopping-Wahrscheinlichkeit wird durch die Integration der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung entlang jeder Trajektorie bestimmt. Dadurch folgt der Anteil der sich jeweils im gleichen Zustand befindenden Trajektorien genau den quantenmechanischen Populationen.

Bisher wurde die trajektorienbasierte Surface-Hopping-Methode mit einem breiten Spektrum von Ab-initio- und semiempirischen Methoden zur Beschreibung der elektronischen Struktur kombiniert und diente unter anderem zur Bestimmung von nichtradiativen Relaxationswegen in organischen und biologischen Molekülen.[15]

Abbildung 1 zeigt die Ergebnisse einer Surface-Hopping-Simulation der nichtadiabatischen Dynamik von Furan. Darauf basierend wurde das zeitaufgelöste Photoelektronen-Spektrum simuliert, das es in Kombination mit Experimenten ermöglicht, die Relaxationspfade der angeregten Zustände und die nichtradiativen Lebensdauern der beiden niedrigst liegenden angeregten Zustände S_1 und S_2 zu identifizieren. Es bietet so ein vollständiges Bild der ultraschnellen photochemischen und photophysikalischen Prozesse.[15a] Aufgrund ihrer rechnerischen Effizienz eignet sich die Surface-Hopping-Methode besonders, um Fragen wie den Einfluss von Lösungsmitteln auf die Photodynamik zu behandeln.

In einer kürzlich erschienenen Publikation wurde die nichtadiabatische Dynamik von mikrosolvatisiertem Riboflavin in Verbindung mit der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (TDDFT) untersucht

GDCh-Kurs
Qualitätsverbesserung und Kostenreduzierung durch statistische Versuchsmethodik
Design of Experiments (DoE) (960/13)
24. – 25. April 2013, Frankfurt am Main
Leitung: Dipl.-Math. Sergio Soravia
Highlights:
Prozesse optimieren
Produkte robust designen
Entwicklungszeiten verkürzen
Versuchsstrategien optimal gestalten
Systematisch experimentieren
Anmeldung/Information:
Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.
Fortbildung
Tel.: 069/7917-364, Fax: 069/7917-475
fb@gdch.de, www.gdch.de/fortbildung

und das zeitaufgelöste stimulierte Emissionsspektrum simuliert.[15e] In einer weiteren neuen Anwendung wurde Surface-Hopping in Verbindung mit der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie auf das Feld der Nanowissenschaften ausgeweitet. So ließ sich die Relaxation von Plasmonenanregungen in Silbernanokristallen beschreiben.[15d] Dies lieferte erstmals ein Verständnis der Plasmonen-Relaxation in metallischen Nanopartikeln auf molekularer Ebene und offenbarte die wichtige Rolle der Kopplung zwischen den Plasmonen-Anregungen und akustischen Phononen in einem schmalen niedrigfrequenten Bereich, die zu einer Relaxation im Pikosekundenbereich führt.

Weiterhin wurde kürzlich ein adaptiver Ansatz zur Multiskalen-Simulation vorgestellt und angewandt, um die lichtinduzierten Phasenübergänge in Flüssigkristallen, in denen sich photoschaltbare Moleküle befinden, zu untersuchen.[16] Diese neue methodologische Entwicklung bietet die Grundlage für Studien der lichtinduzierten Funktionalität von Materialien und für zahlreiche Anwendungen in Photobiochemie und -biophysik.

Quantenkontrolle in komplexen Systemen

◆ Die Einführung von Breitband-Laserquellen in den letzten Jahren hat es ermöglicht, geformte Femtosekunden-Laserpulse zu verwenden, um photochemische Reaktionen aktiv in die angestrebte Richtung zu lenken – zum Beispiel in der kohärenten Kontrolle der Selektivität photochemischer Reaktionen oder der Verstärkung diverser spektroskopischer Signale. Die kohärente Kontrolle basiert auf der Optimierung von Zeitverlauf, Phase, Frequenz und Polarisation der Laserfelder, welche die Quantensysteme durch Manipulation der Quanteninterferenz zwischen verschiedenen Reaktionskanälen kohärent treiben. Die ersten Strategien zur Kontrolle wurden in der Theorie entwickelt.[17] Ihren Durchbruch erlangte die Methode durch das Closed-loop-learning(CLL)-Schema,[18] das die Reaktion des molekularen Systems als Rückkopplungssignal für die iterative Optimierung des Feldes nutzt und zu zahlreichen erfolgreichen Experimenten inspirierte. In vielen Fällen sind die beim CLL-Schema erhaltenen Kontrollfelder sehr komplex; ihre Interpretation ist bis heute oft schwierig. Allgemein reichen experimentelle Kontrollpulse allein nicht aus, um den Mechanismus der Kontrolle aufzudecken, und die Theorie muss helfen, offene Fragen zu klären. Vom fundamentalen Standpunkt aus wurde zuletzt beträchtliche Aufmerksamkeit auf die theoretische Untersuchung der topologischen Eigenschaften von Kontrolllandschaften gerichtet, um die Effizienz einzuschätzen, mit der sowohl in der Simulation als auch im Experiment optimale Kontrollfelder gefunden und Optimierungsfallen vermieden werden.[19]

Zusätzlich wurden neue effiziente Methoden entwickelt, die einen Einblick in den Mechanismus der Kontrolle selbst in komplexen Molekülen in der kondensierten Phase geben. Ein Beispiel ist die Field-induced-Surface-Hopping-Methode (FISH-Methode), in der die ge-

mischte quantenklassische, nichtadiabatische Dynamik durch die Einbeziehung der Kopplung mit Laserfeldern beliebiger Stärke und Form erweitert wurde.[20] Diese Methode diente dazu, die Kontrollierbarkeit der Dynamik in den angeregten Zuständen von Adenin in Wasser zu untersuchen. Es zeigte sich, dass speziell parametrisierte Laser-Pulszüge helfen, die Lebensdauer von Adenin zu verlängern. Der zugehörige Kontrollmechanismus umfasst die wiederkehrende Anregung der Population aus dem niedrigsten in höhere angeregte Zustände (Abbildung 2) und nutzt die Eigenschaften der Potenzialflächen der angeregten Zustände, um konische Durchschneidungen und somit das nichtradiative Abklingen der Anregung zu vermeiden. Diese Ergebnisse liefern Ansätze zur Erhöhung der Fluoreszenz-Quantenausbeuten von Molekülen. Sie schaffen neue Anwendungsmöglichkeiten für optimierte Laserpulse in der Biosensorik.

Bei der Kontrolle von chemischen Reaktivitäten ist eine der neuesten Entwicklungen eine Strategie zu Steuerung von pericyclischen organischen Reaktionen.[21] Dabei wurde die Cope-Umlagerung von Semibullvalen im elektronischen Grundzustand durch negativ frequenzmodulierte Pump-Dump-Pulse im UV-Bereich in weniger als 10 fs initiiert und der Kontrollmechanismus durch Quantendynamik-Simulationen aufgedeckt.[21]

Eine andere theoretische Studie nutzte die zeitabhängige Konfigurationswechelwirkungs-Methode (TD-CI), verbunden mit der Theorie der optimalen Kontrolle, um zu zeigen, dass die Aromatizität des Benzolmoleküls durch die Kontrolle der Elektronendynamik gezielt ausgeschaltet werden kann.[22] Mit einem optimierten Laserpuls wurde ein nichtaromatischer Endzustand mit lokalisierten Bindungen populiert, die im Attosekunden-Bereich (10^{-18} s) im Ring zirkulieren. Dieser Zustand weist völlig andere chemische Eigenschaften und Reaktivitäten auf. Solche neuen theoretischen Ergebnisse ebnen den Weg für die experimentelle Beobachtung der Elektronenbewegung im Verlauf chemischer Reaktionen auf der Attosekunden-Zeitskala.

Ausblick

◆ Die Entwicklung von experimentellen Techniken und Simulationsmethoden in der Femtochemie und der Attosekunden-Physik ermöglicht es, gekoppelte Bewegungen von Elektronen und Kernen in Molekülen zu beschreiben. Des Weiteren gibt es kontinuierliche Forschungsanstrengungen zur Frage, wie Photoreaktionen und andere dynamische Prozesse mit geformten Lichtpulsen kohärent kontrollierbar sind. Es ist zu erwarten, dass die Entwicklung von leistungsstarken ultraschnellen Abbildungstechniken wie der Spektroskopie von höheren Harmonischen,[23] die eine direkte Untersuchung der korrelierten Elektronendynamik ermöglicht, die Theorie weiter herausfordert und zu neuen quantendynamischen Methoden führt.

Literatur

1) *J. Michl, V. Bonacic-Koutecky,* Electronic Aspects of Organic Photochemistry, *Wiley, 1990.*
2) *D. Polli, P. Altoe, O. Weingart, K. M. Spillane, C. Manzoni, D. Brida, G. Tomasello, G. Orlandi, P. Kukura, R. A. Mathies, M. Garavelli, G. Cerullo,* Nature *2010,* 467, *440.*
3) *A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, Science 1998, 282, 919.*
4) *P. Nuernberger, G. Vogt, T. Brixner, G. Gerber,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2007,* 9, *2470.*
5) *P. von den Hoff, S. Thallmair, M. Kowalewski, R. Siemering, R. de Vivie-Riedle,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2012,* 14, *14460.*
6) *T. Yonehara, K. Hanasaki, K. Takatsuka,* Chem. Rev. *2012,* 112, *499.*
7) *G. Ashkenazi, R. Kosloff, S. Ruhman, H. Tal-Ezer,* J. Chem. Phys. *1995,* 103, *10005.*
8) *M. H. Beck, A. Jackle, G. A. Worth, H. D. Meyer,* Phys. Rep. *2000,* 324, *1.*
9) *B. G. Levine, T. J. Martinez,* Ann. Rev. Phys. Chem. *2007,* 58, *613.*
10) *J. Kim, H. Tao, J. L. White, V. S. Petrovic, T. J. Martinez, P. H. Bucksbaum,* J. Phys. Chem. A *2012,* 116, *2758.*
11) *G. J. Halasz, M. Sindelka, N. Moiseyev, L. S. Cederbaum, A. Vibok,* J. Phys. Chem. A *2012,* 116, *2636.*
12) *X. S. Li, J. C. Tully, H. B. Schlegel, M. J. Frisch,* J. Chem. Phys. *2005,* 123, *084106.*
13) *J. C. Tully,* J. Chem. Phys. *1990,* 93, *1061.*
14) *a) R. Mitric, V. Bonacic-Koutecky, J. Pittner, H. Lischka,* J. Chem. Phys. *2006,* 125, *024303; b) M. Barbatti, G. Granucci, M. Persico, M. Ruckenbauer, M. Vazdar, M. Eckert-Maksic, H. Lischka,* J. Photochem. Photobiol. A *2007,* 190, *228; c) E. Tapavicza, I. Tavernelli, U. Rothlisberger,* Phys. Rev. Lett. *2007,* 98, *023001; d) R. Mitric, U. Werner, V. Bonacic-Koutecky,* J. Chem. Phys. *2008,* 129, *164118; e) E. Fabiano, T. W. Keal, W. Thiel,* Chem. Phys. *2008,* 349, *334.*
15) *a) T. Fuji, Y.-I. Suzuki, T. Horio, T. Suzuki, R. Mitric, U. Werner, V. Bonacic-Koutecky,* J. Chem. Phys. *2010,* 133, *234303; b) M. Barbatti, A. J. A. Aquino, J. J. Szymczak, D. Nachtigallova, P. Hobza, H. Lischka,* Proc. Nat. Acad. Sci. USA *2010, 107, 21453; c) B. Heggen, Z. G. Lan, W. Thiel,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2012,* 14, *8137; d) J. A. Neukirch, Z. Guo, O. V. Prezhdo,* J. Phys. Chem. C *2012,* 116, *15034; e) B. Klaumünzer, D. Kröner, H. Lischka, P. Saalfrank,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2012,* 14, *8693.*
16) *M. Böckmann, D. Marx, C. Peter, L. Delle Site, K. Kremer, N. L. Doltsinis,* Phys. Chem. Chem. Phys. *2011,* 13, *7604.*
17) *a) D. Tannor, S. A. Rice,* J. Chem. Phys. *1985,* 83, *5013; b) P. Brumer, M. Shapiro,* Chem. Phys. Lett. *1986,* 126, *541.*
18) *R. S. Judson, H. Rabitz,* Phys. Rev. Lett. *1992,* 68, *1500.*
19) *a) A. N. Pechen, D. J. Tannor,* Phys. Rev. Lett. *2011,* 106, *120402; b) R. B. Wu, J. Dominy, H. Rabitz,* Phys. Rev. A *2012,* 86, *013405.*
20) *a) R. Mitric, J. Petersen, V. Bonacic-Koutecky,* Phys. Rev. A *2009,* 79, *053416; b) J. Petersen, M. Wohlgemuth, B. Sellner, V. Bonacic-Koutecky, H. Lischka, R. Mitric, Phys. Chem. Chem. Phys. 2012, 14, 4687.*
21) *T. Bredtmann, J. Manz,* J. Chem. Sci. *2012,* 124, *121.*
22) *I. S. Ulusoy, M. Nest,* J. Am. Chem. Soc. *2012,* 133, *20230.*
23) *H. J. Wörner, J. B Bertrand, B. Fabre, J. Higuet, H. Ruf, A. Dubrouil, S. Patchkovskii, M. Spanner, Y. Mairesse, V. Blanchet, E. Mével, E. Constant, P. B. Corkum, D. M. Villeneuve,* Science *2012,* 334, *208.*

Roland Mitric leitet seit dem Jahr 2009 eine Emmy-Noether-Nachwuchsgruppe an der FU Berlin. 2013 hat er einen Ruf an den Lehrstuhl für theoretische Chemie an der Universität Würzburg angenommen. Seine Forschungsgebiete umfassen unter anderem die Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Simulation von ultraschnellen Prozessen in komplexen Systemen, die kohärente Kontrolle in komplexen Systemen sowie theoretische Studien der optischen Eigenschaften von Nanomaterialien. mitric@zedat.fu-berlin.de