

Anhang A

Asymptotisches Wellenpaket

Der Wellenpaketanteil außerhalb des Wechselwirkungsbereiches wird mit einem Gitterwechsel auf dem asymptotischen Gitter gesammelt [98]. Dabei beginnt der asymptotische Bereich im Abstand \bar{Z} von der Oberfläche, ab dem die potentielle Energie $V_{\text{gr}}(Z > \bar{Z}) \approx 0$ nahezu verschwindet. Oberhalb dieser Grenze bewegt sich das Molekül frei von der Oberfläche weg und desorbiert. Die Trennung der Wellenfunktionsanteile ψ_{I} und ψ_{A} in den beiden Bereichen

$$\psi'_{\text{I}}(Z_{\alpha_z}, t) = (1 - f_{\text{trans}}(Z_{\alpha_z}))\psi_{\text{I}}(Z_{\alpha_z}, t) \quad (\text{A.1})$$

$$\psi'_{\text{A}}(P_Z^{iz}, t) = \psi_{\text{A}}(P_Z^{iz}, t) + \sum_{\alpha_z} (F_Z^\dagger)_{i_z \alpha_z} f_{\text{trans}}(Z_{\alpha_z}) \psi_{\text{I}}(Z_{\alpha_z}, t) \quad (\text{A.2})$$

erfolgt in der DVR der Desorptionskoordinate Z nach jedem Propagationsschritt. Die Transferfunktion $f_{\text{trans}}(Z)$ ist im Wechselwirkungsbereich gleich Null, im asymptotischen Bereich gleich Eins und steigt im Übergangsbereich um \bar{Z} stetig und glatt von Null nach Eins an. In der Simulation wird die konkrete Form

$$f_{\text{trans}}(Z) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(s(Z - \bar{Z}))} \quad (\text{A.3})$$

verwendet, die neben dem Abstand \bar{Z} den Anstieg s als Parameter enthält.

Für die Darstellung der transferierten Wellenfunktionsanteile im Ortsraum der Desorptionskoordinate muß das asymptotische Gitter das Wechselwirkungsgitter ab dem Abstand enthalten, an dem die Transferfunktion signifikant über Null ansteigt. Nach erfolgter Trennung in der DVR wird der hinzukommende Wellenfunktionsanteil sofort in die FBR transformiert (siehe Gl. (A.2)). Die gesammelte Wellenfunktion wird frei auf dem asymptotischen Gitter propagiert

$$\psi_{\text{A}}^{\text{FBR}}(t + \Delta t) = \exp(-i T^{\text{FBR}} \Delta t) \psi_{\text{A}}^{\text{FBR}}(t) \quad (\text{A.4})$$

und bewegt sich dabei im Verlauf des Desorptionsprozesses bis zu sehr großen Werten der Desorptionskoordinate. Hierbei wird der entscheidende Vorteil des Gitterwechsels offensichtlich: Die räumlich sehr ausgedehnte, asymptotische Wellenfunktion unterliegt keiner potentiellen Energie und muß im Rahmen des pseudospektralen Algorithmus nicht mehr in der DVR darstellbar sein. Folglich kann das asymptotische Gitter sehr kurz gewählt werden, was den numerischen Aufwand stark reduziert. Da damit auch die Auflösung im Impulsraum der Desorptionskoordinate vermindert wird, muß die Konvergenz der asymptotischen Wellenfunktion hinsichtlich der Parameter des Gitterwechsels sorgfältig geprüft werden [47].

Alternativ kann das asymptotische Wellenpaket ähnlich effizient im Rahmen einer sogenannten Flußanalyse behandelt werden [138].

Anhang B

Richtungskosinusse

Die Drehung eines gegebenen Koordinatensystems um seinen Ursprung kann als Folge dreier Drehungen um jeweils feste Achsen beschrieben werden. Abb. B.1 illustriert diese Transformation: Das ursprüngliche Koordinatensystem $\{x, y, z\}$ wird mittels der Drehung in das neue Koordinatensystem $\{X, Y, Z\}$ überführt. Die Winkelparameter der einzelnen Drehungen um die Achsen $\{z, N, Z\}$ sind durch die sogenannten EULER-Winkel $\{\chi, \theta, \phi\}$ gegeben. Der transformierte Vektor $\mathbf{R} = (X, Y, Z)$ im neuen Koordinatensystem

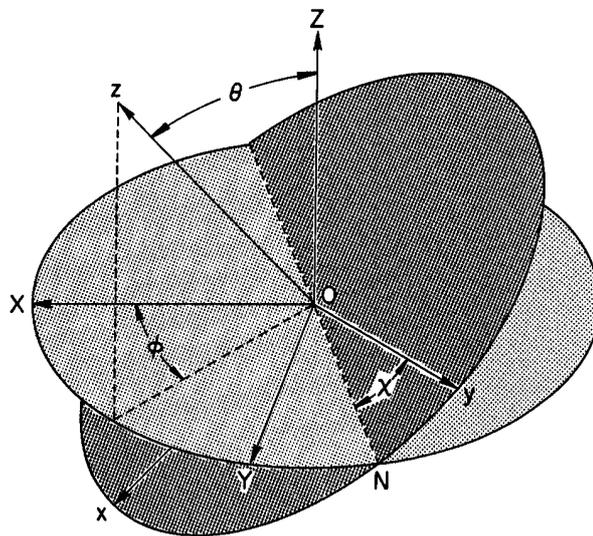


Abbildung B.1: Eine beliebige Drehung des Koordinatensystems $\{x, y, z\}$ um den Ursprung auf das Koordinatensystem $\{X, Y, Z\}$ wird durch drei aufeinanderfolgende Drehungen um die Achsen $\{z, N, Z\}$ mit den EULER-Winkeln $\{\chi, \theta, \phi\}$ dargestellt [112].

$$R_I = \sum_j \Phi_{Ij}(\chi, \theta, \phi) r_j \quad (\text{B.1})$$

geht durch die unitäre Matrix $\Phi(\chi, \theta, \phi)$ der Richtungskosinusse aus dem gegebenen Vektor $\mathbf{r} = (x, y, z)$ im originalen Koordinatensystem hervor. Dabei ist der Richtungskosinus $\Phi_{Ij}(\chi, \theta, \phi)$ der Kosinus des Winkels, den die Achsen I und j einschließen. Diese anschauliche Bedeutung folgt aus der Transformation von Einheitsvektoren \mathbf{e}_i des alten Koordinatensystems und nachfolgender Projektion der transformierten Vektoren auf die Einheitsvektoren \mathbf{E}_I des gedrehten Koordinatensystems. Gl. (B.1) darf nicht als Drehung eines Vektors mißverstanden werden, die schon mit zwei aufeinanderfolgenden Drehungen beschreibbar ist. Die Transformation vermittelt zwischen Darstellungen des gleichen Vektors in zueinander gedrehten Koordinatensystemen. Die Matrix der Richtungskosinusse

$$\Phi(\chi, \theta, \phi) = R^Z(\phi)R^N(\theta)R^z(\chi) \quad (\text{B.2})$$

ist aus den Matrizen $R^z(\chi)$, $R^N(\theta)$ und $R^Z(\phi)$ der Drehungen um die Achsen z , N bzw. Z aufgebaut. Nach Einsetzen des Produktes aus den drei Drehmatrizen in Gl. (B.1) folgt die Transformationsgleichung

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} \cos \phi & -\sin \phi & 0 \\ \sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{pmatrix} \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \cos \chi & -\sin \chi & 0 \\ \sin \chi & \cos \chi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} c\phi c\theta c\chi - s\phi s\chi & -c\phi c\theta s\chi - s\phi c\chi & c\phi s\theta \\ s\phi c\theta c\chi + c\phi s\chi & -s\phi c\theta s\chi + c\phi c\chi & s\phi s\theta \\ -s\theta c\chi & s\theta s\chi & c\theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

mit der Matrix der Richtungskosinusse in expliziter Form, wobei die trigonometrischen Funktionen Sinus und Kosinus durch „s“ bzw. „c“ abgekürzt werden.

Anhang C

Symmetrie der Orientierungs- und Ausrichtungparameter

Eigenschaften desorbierender Moleküle, wie zum Beispiel ihre Drehimpulsverteilung, werden durch den Desorptionsprozess und den adsorbierten Ausgangszustand der Moleküle auf der Oberfläche bestimmt. Im allgemeinen verletzt der Desorptionprozess die Symmetrie des Adsorbates nicht. Die makroskopische Detektion des Desorbates mittelt jedoch gleichmäßig über alle lateralen Positionen der anfänglich auf der Oberfläche adsorbierten Moleküle. Deshalb ist die Punktsymmetrie des Adsorbates auch dem Ensemble der desorbierenden Moleküle auferlegt. Wird eine statistisch ausgeglichene, lokale Ordnung der adsorbierten Moleküle vorausgesetzt, umfaßt diese Symmetrie die vollständige Punktsymmetrie der Oberfläche (vgl. Abschnitt 4.2). Im folgenden wird das Transformationsverhalten der Orientierungs- und Ausrichtungparameter aufgrund dieser Punktsymmetrie untersucht. Die Oberflächennormale ist der z -Achse zugeordnet, die lateralen Koordinaten x und y bleiben unspezifiziert.

C.1 Drehsymmetrie

Ein gegebenes Ensemble desorbierender Moleküle wird durch die inkohärente Superposition individueller Molekülzustände beschrieben. Bezüglich der Drehsymmetrie zeigt dieses Desorbatensemble die lokale Symmetrie des einzelnen, auf der Oberfläche adsorbierten Moleküls. Desweiteren besitzt das Desorbat die Ensemblesymmetrie der Moleküle, die aus den unterschiedlich orientierten, äquivalenten Adsorptionsplätzen hervorgehen (siehe Abschnitt 4.2).

Für eine f -zählige lokale und F -zählige Ensemblesymmetrie resultiert die

Dichtematrix des Desorbates in der Drehimpulsbasis $\{|jm\rangle\}$

$$\rho_{m'm}^{\text{des}} = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \langle jm' | \hat{\rho}^N | jm \rangle = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \rho_{m'm}^N \quad (\text{C.1})$$

mit den Dichteoperatoren $\hat{\rho}^N$ und den Dichtematrizen $\rho_{m'm}^N$ der orientierten Moleküle. Wegen der lokalen Symmetrie jedes einzelnen Moleküls sind die Dichtematrizen der orientierten Moleküle

$$(\rho_{m'm}^N)' = \langle jm' | \hat{C}_f^\dagger \hat{\rho}^N \hat{C}_f | jm \rangle \stackrel{!}{=} \rho_{m'm}^N \quad (\text{C.2})$$

invariant gegenüber der Drehung \hat{C}_f . Mit der Darstellung des unitären Drehoperators $\hat{C}_f = \exp[-2\pi i \hat{J}_z / f]$ in der Basis $\{|jm\rangle\}$ wird diese Gleichung in

$$(\rho_{m'm}^N)' = \exp\left[\frac{2\pi i}{f}(m' - m)\right] \rho_{m'm}^N \stackrel{!}{=} \rho_{m'm}^N \quad (\text{C.3})$$

überführt. Um diese Identität zu erfüllen, ist entweder der exponentielle Faktor gleich Eins, oder die jeweiligen Dichtematrixelemente verschwinden. Folglich sind alle Dichtematrixelemente gleich Null, wenn nicht $m' - m = nf$ mit einer ganzen Zahl n gilt. Die Dichtematrizen lassen sich daher in die Form

$$\rho_{m'm}^N = \sum_d \rho^N(m, d) \delta_{m'-m, d} \delta_{d, nf} \quad (\text{C.4})$$

umschreiben, wobei $\rho^N(m, d)$ das m -te Element der d -ten Nebendiagonale der Dichtematrizen bezeichnet. Offensichtlich verschwinden die Nebendiagonalen, wenn ihr Index kein Vielfaches der lokalen Zähligkeit ist.

Aufgrund der Ensemblesymmetrie des Desorbates können die äquivalenten Dichteoperatoren in Gl. (C.1) durch aufeinanderfolgende Anwendung des Drehoperators $\hat{C}_F = \hat{C}_F^1$ ineinander transformiert werden. Somit wird die Dichtematrix des Desorbates

$$\rho_{m'm}^{\text{des}} = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \langle jm' | \hat{C}_F^{F-N} \hat{\rho}^0 \hat{C}_F^N | jm \rangle \quad (\text{C.5})$$

weiter umgeschrieben, wobei alle beteiligten Dichteoperatoren durch den entsprechend gedrehten Referenzdichteoperator $\hat{\rho}^0$ ausgedrückt werden. Dabei ist der adjungierte Operator des Drehoperators \hat{C}_F^N durch \hat{C}_F^{F-N} gegeben, die trivialen Drehoperatoren \hat{C}_F^0 und \hat{C}_F^F sind gleich dem Identitätsoperator \hat{E} .

Werden die Drehoperatoren $\hat{C}_F^N = \exp \left[-2\pi i N \hat{J}_z / F \right]$ in der Basis $\{|jm\rangle\}$ dargestellt, resultiert die Dichtematrix des Desorbates

$$\rho_{m'm}^{\text{des}} = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \exp \left[\frac{2\pi i N}{F} (m' - m) \right] \rho_{m'm}^0 \quad (\text{C.6})$$

allein aus der Referenzdichtematrix $\rho_{m'm}^0$. Die Summe der Exponentialterme ist eine geometrische Reihe, die sich auf ein KRONECKER-Delta

$$\delta_{m'-m, nF} = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \exp \left[\pm \frac{2\pi i N}{F} (m' - m) \right] \quad (\text{C.7})$$

mit der ganzen Zahl n vereinfachen läßt. Schließlich ergibt sich mit Gl. (C.4) die endgültige Form der Dichtematrix des Desorbates

$$\rho_{m'm}^{\text{des}} = \sum_d \rho^0(m, d) \delta_{m'-m, d} \delta_{d, n[f, F]} \quad (\text{C.8})$$

mit dem kleinsten gemeinsamen Vielfachen der Zähligkeiten $[f, F]$ und einer beliebigen ganzen Zahl n . Folglich geht aus der lokalen und der Ensemble-symmetrie eine dünn besetzte Dichtematrix des Desorbates hervor: Die Nebendiagonalen sind nur dann ungleich Null, wenn ihr Index ein Vielfaches sowohl der lokalen als auch der Ensemblezähligkeit ist.

Die Orientierungs- und Ausrichtungparameter (4.19), die aus der symmetriekonformen Dichtematrix des Desorbates (C.8) resultieren, haben folgende Charakteristik: Parameter mit einer Komponente, die nicht mit der lokalen und der Ensemblezähligkeit der Drehsymmetrie korrespondiert, werden zu Null. Die nichtverschwindenden Parameter setzen sich aus äquivalenten Beiträgen der unterschiedlich orientierten Molekülensembles zusammen.

C.2 Spiegelsymmetrie

Beinhaltet die Punktsymmetrie des Adsorbates eine Spiegelsymmetrie, unterliegen die Dichtematrix des Desorbates und damit die Orientierungs- und Ausrichtungparameter weiteren Forderungen. Die Spiegelsymmetrie besitzt entweder lokalen oder Ensemblecharakter (siehe Abschnitt 4.2): Im Falle der lokalen Symmetrie zeigt das Desorbat die Spiegelsymmetrie des einzelnen, auf der Oberfläche adsorbierten Moleküls. Somit sind schon die Dichteoperatoren $\hat{\rho}^N$ der orientierten Moleküle symmetrisch bezüglich der Spiegelung. Andernfalls trägt das Desorbat die Ensemblesymmetrie von Molekülen, die

aus äquivalenten, gespiegelten Adsorptionsplätzen hervorgehen. Dann sind die Dichteoperatoren der orientierten Moleküle

$$\hat{\rho}^N = \frac{1}{2}(\hat{\rho}_1^N + \hat{\rho}_2^N) = \frac{1}{2}(\hat{\rho}_1^N + (\hat{\rho}_1^N)') \quad (\text{C.9})$$

selbst aus zwei äquivalenten Dichteoperatoren $\hat{\rho}_1^N$ and $\hat{\rho}_2^N$ aufgebaut, die zueinander gespiegelte Moleküle repräsentieren. Da diese Dichteoperatoren durch Spiegelung ineinander überführt werden, ist der aus ihnen gebildete Dichteoperator der Moleküle einer Orientierung wiederum symmetrisch bezüglich der Spiegelung.

Für eine Spiegelebene $\sigma(xz)$, beispielsweise, bleiben die Dichtematrizen der orientierten Moleküle

$$(\rho_{m'm}^N)' = \langle jm' | \hat{\sigma}^\dagger(xz) \hat{\rho}^N \hat{\sigma}(xz) | jm \rangle \stackrel{!}{=} \rho_{m'm}^N \quad (\text{C.10})$$

nach der Spiegelung unverändert. Der unitäre, selbstadjungierte Operator der Spiegelung $\hat{\sigma}(xz) = \hat{C}_2(y)\hat{i}$ ist zu einer Inversion \hat{i} mit nachfolgender 180° Drehung um die y -Achse äquivalent. Die Matrixelemente der Spiegelung

$$\langle jm' | \hat{\sigma}(xz) | jm \rangle = (-1)^{-m} \delta_{m',-m} \quad (\text{C.11})$$

folgen direkt aus den Transformationseigenschaften der Basis $\{|jm\rangle\}$ [112]. Mit diesen Matrixelementen folgen die Dichtematrizen der orientierten Moleküle nach der Spiegelung in der Form

$$(\rho_{m'm}^N)' = (-1)^{m'-m} \rho_{-m'-m}^N \stackrel{!}{=} \rho_{m'm}^N. \quad (\text{C.12})$$

Aufgrund der Spiegelsymmetrie sind die transformierten und die originalen Dichtematrizen für alle Orientierungen identisch.

Die Dichtematrix des gesamten Desorbates (C.6) transformiert sich in gleicher Weise

$$(\rho_{m'm}^{\text{des}})' = \frac{1}{F} \sum_{N=0}^{F-1} \exp \left[-\frac{2\pi i N}{F} (m' - m) \right] (\rho_{m'm}^0)' \quad (\text{C.13})$$

bezüglich der Spiegelung. Die Summe der Exponentialterme reduziert sich nochmals auf das KRONECKER-Delta (C.7). Desweiteren ist die Referenzdichtematrix invariant gegenüber der Spiegelung. Folglich ändert sich auch die Dichtematrix des Desorbates

$$(\rho_{m'm}^{\text{des}})' = (-1)^{m'-m} \rho_{-m'-m}^{\text{des}} \stackrel{!}{=} \rho_{m'm}^{\text{des}} \quad (\text{C.14})$$

durch die Spiegelung nicht.

Die Transformation der Orientierungs- und Ausrichtungparameter

$$A_q^{(k)'}(j) = (-1)^k (-1)^q A_{-q}^{(k)}(j) = (-1)^k A_q^{(k)*}(j) \quad (\text{C.15})$$

wird durch Einsetzen der transformierten Dichtematrix des Desorbates in Gl. (4.18) und nachfolgender Anwendung des Wigner-Eckhardt-Theorems erhalten. Folglich wird durch die Spiegelung jeder Parameter complex konjugiert und mit einem alternierenden Vorzeichen bezüglich seines ungeraden/geraden Ranges multipliziert. Die originalen und transformierten Parameter sind jedoch gleich, da die Dichtematrix des Desorbates invariant gegenüber der Spiegelung ist. Deshalb muß der reale Teil der Parameter mit ungeradem Rang verschwinden, für Parameter mit geradem Rang hingegen wird der imaginäre Teil zu Null.

Alle Symmetriebetrachtungen, die im Anhang C exemplarisch an den Orientierungs- und Ausrichtungsparemtern angestellt werden, sind ebenso für die Multipolmomente gültig. Da sowohl die Parameter als auch die Momente sich wie sphärische Tensoren transformieren (siehe Gl. (4.20)), führt die analoge Betrachtung der Multipolmomente zu den gleichen Schlußfolgerungen.

Anhang D

Parameter der Simulation

D.1 Konstanten des CO-Moleküls

Masse	$M = 51040.8724$ a.u.
Reduzierte Masse	$\mu = 12499.8055$ a.u.
Innerer C-O-Bindungsabstand	$r_0 = 2.13224$ a.u.
Trägheitsmoment	$\mu r_0^2 = 56829.7084$ a.u.

D.2 Darstellung der Wellenfunktion

Z-Koordinate

Anzahl der Gitterpunkte	$N_Z = 256$
Ortsraumgitter	$Z_{\min} = 2.0$ a.u. $Z_{\max} = 15.0$ a.u. $\Delta Z = 0.051$ a.u.
Impulsraumgitter	$P_Z^{\max} = 61.62$ a.u. $\Delta P_Z = 0.48$ a.u.

X-Koordinate

Anzahl der Gitterpunkte	$N_X = 128$
Ortsraumgitter	$X_{\min} = 0.0$ a.u. $X_{\max} = 9.362$ a.u. $\Delta X = 0.074$ a.u.
Impulsraumgitter	$P_X^{\max} = 42.62$ a.u. $\Delta P_X = 0.67$ a.u.

ϑ - Winkel

Anzahl der Gitterpunkte	$N_\vartheta = 80$
Ortsraumgitter	$P_{80}(\cos \vartheta) = 0$ $\vartheta_{\min} = 0.030 \text{ rad}$ $\vartheta_{\max} = 3.112 \text{ rad}$
Impulsraumgitter	$j_{\max} = 79$

 φ - Winkel

Anzahl der Gitterpunkte	$N_\varphi = 128$
Ortsraumgitter	$\varphi_{\min} = 0.0 \text{ rad}$ $\varphi_{\max} = 6.234 \text{ rad}$ $\Delta\varphi = 0.049 \text{ rad}$
Impulsraumgitter	$m_{\max} = 64$

Asymptotisches Gitter in der Z -Koordinate

Transferfunktion	$f_{\text{trans}}(Z) = 1 - 1/(1 + \exp(s(Z - \bar{Z})))$
Position	$\bar{Z} = 12.5 \text{ a.u.}$
Anstieg	$s = 6.0$
Anzahl der Gitterpunkte	$N_{Z^A} = 128$
Ortsraumgitter	$Z_{\min}^A = 10.157 \text{ a.u.}$ $Z_{\max}^A = 16.631 \text{ a.u.}$ $\Delta Z^A = 0.051 \text{ a.u.}$
Impulsraumgitter	$P_{Z^A}^{\max} = 61.62 \text{ a.u.}$ $\Delta P_{Z^A} = 0.96 \text{ a.u.}$

D.3 Propagation der Wellenfunktion**Propagation in imaginärer Zeit**

Split-Zeitschritt	$\Delta\tau = i 50 \text{ a.u.}$
Startwellenpaket	$\psi(0) = \psi_{\text{init}}(Z_0, w_Z, P_Z^0, X_0, w_X, P_X^0, j_0, m_0)$ $Z_0 = 4.5 \text{ a.u.} \quad w_Z = 1.0 \text{ a.u.} \quad P_Z^0 = 0.0 \text{ a.u.}$ $X_0 = 4.0 \text{ a.u.} \quad w_X = 1.0 \text{ a.u.} \quad P_X^0 = 0.0 \text{ a.u.}$ $j_0 = 0 \quad m_0 = 0$
Propagationszeit	$\tau_{\text{prop}} = i 50000 \text{ a.u.}$

Propagation in realer Zeit**Angeregter Zustand**

Split-Zeitschritt	$\Delta t = 50$ a.u.
Propagationszeit	$t_{\text{prop}} = 4000$ a.u.

Grundzustand

Split-Zeitschritt	$\Delta t = 50$ a.u.
Propagationszeit	$t_{\text{prop}} = 75000$ a.u.

D.4 Lebensdauerermittlung

Anzahl der Quantentrajektorien	$n_{\text{tra}} = 70$
Residenzlebensdauern	$t_n = 50 - 3500$ a.u. ($n = 1, \dots, 70$)
Änderung der Residenzlebensdauer	$\Delta t = 50$ a.u.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Manz, L. Wöste (Hrsg.), *Femtosecond Chemistry.*, Verlag Chemie, Weinheim (1995).
- [2] M. E. Tuckerman, G. J. Martyna, *J. Phys. Chem. B* 104, 159 (2000).
- [3] G. Nyman, H.-G. Yu, *Rep. Prog. Phys.* 63, 1001 (2000).
- [4] G.-J. Kroes, *Prog. Surf. Sci.* 60, 1 (1999).
- [5] S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, V. Staemmler, *Phys. Rev. Lett.* 87, 077601 (2001).
- [6] S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* 116, 762 (2002).
- [7] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* 94, 59 (1991).
- [8] R. Kosloff, *J. Phys. Chem.* 92, 2087 (1988).
- [9] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 81, 3967 (1984).
- [10] M. D. Feit, J. A. Fleck, A. Steiger, *J. Comput. Phys.* 47, 412 (1982).
- [11] W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, M. Arnold, D. K. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* 72, 1310 (1994).
- [12] W. Zhu, Y. Huang, D. J. Kouri, M. Arnold, D. K. Hoffman, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1733 (1994).
- [13] D. J. Tannor, D. E. Weeks, *J. Chem. Phys.* 98, 3884 (1993).
- [14] D. T. Colbert, W. H. Miller, *J. Chem. Phys.* 96, 1982 (1992).
- [15] S. Y. Lin, H. Guo, *J. Phys. Chem. A* 107, 7197 (2003).

- [16] M. F. Somers, S. M. Kingma, E. Pijper, G.-J. Kroes, D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* 360, 390 (2002).
- [17] T. Yamamoto, S. Kato, *J. Chem. Phys.* 112, 8006 (2000).
- [18] D. H. Zhang, J. Z. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 101, 1146 (1994).
- [19] S. Li, H. Guo, *J. Chem. Phys.* 115, 3330 (2001).
- [20] I. Andrianov, V. Bonačić-Koutecký, M. Hartmann, J. Manz, J. Pittner, K. Sundermann, *Chem. Phys. Lett.* 318, 256 (2000).
- [21] J. Manz, K. Sundermann, R. de Vivie-Riedle, *Chem. Phys. Lett.* 290, 415 (1998).
- [22] G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 109, 3518 (1998).
- [23] A. Raab, G. A. Worth, H.-D. Meyer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* 110, 936 (1999).
- [24] R. E. Wyatt, C. Iung, *J. Chem. Phys.* 98, 6758 (1993).
- [25] A. Maynard, R. E. Wyatt, C. Iung, *J. Chem. Phys.* 106, 9483 (1997).
- [26] A. Gross, S. Wilke, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* 75, 2718 (1995).
- [27] W. Brenig, H. Kasai, *Surf. Sci.* 213, 170 (1989).
- [28] J. C. Light, T. Carrington Jr., *Adv. Chem. Phys.* 114, 263 (2000).
- [29] C. Cerjan (Hrsg.), *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's equation.*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1993).
- [30] N. H. Tolk, M. M. Traum, J. C. Tully, T. E. Madey (Hrsg.), *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET, Vol. 1.*, Berlin (1983), Springer-Verlag.
- [31] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, 457 (1927).
- [32] R. K. Kalia, T. J. Campbell, A. Chatterjee, A. Nakano, P. Vashishta, S. Ogata, *Comput. Phys. Commun.* 128, 245 (2000).
- [33] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* 55, 2471 (1985).
- [34] J. Dai, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 107, 1676 (1997).

- [35] J. Dai, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 108, 7816 (1998).
- [36] D. H. Zhang, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 104, 4544 (1996).
- [37] W. Zhu, J. Z. H. Zhang, Y. C. Zhang, Y. B. Zhang, L. X. Zhan, S. L. Zhang, D. H. Zhang, *J. Chem. Phys.* 108, 3509 (1998).
- [38] W. Brenig, T. Brunner, A. Gross, R. Russ, *Z. Phys. B* 93, 91 (1993).
- [39] W. Brenig, R. Russ, *Surf. Sci.* 315, 195 (1994).
- [40] D. A. McCormack, G.-J. Kroes, *J. Chem. Phys.* 116, 4184 (2002).
- [41] M. F. Somers, D. A. McCormack, G.-J. Kroes, R. A. Olsen, E.-J. Baerends, R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* 117, 6673 (2002).
- [42] D. Kosloff, R. Kosloff, *J. Comput. Phys.* 52, 35 (1983).
- [43] G. C. Corey, J. W. Tromp, D. Lemoine, in: *Numerical Grid Methods and Their Application to Schrödinger's equation.*, Seite 1, Kluwer Academic Publishers, Boston (1993).
- [44] G. C. Corey, D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* 97, 4115 (1992).
- [45] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing.*, Cambridge University Press, Cambridge (1992).
- [46] G. C. Corey, J. W. Tromp, *J. Chem. Phys.* 103, 1812 (1995).
- [47] S. Thiel, Dissertation, Freie Universität Berlin, Berlin (2000).
- [48] G.-J. Kroes, E. J. Baerends, R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* 107, 3309 (1997).
- [49] D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* 320, 492 (2000).
- [50] G. A. Dilts, *J. Comput. Phys.* 57, 439 (1985).
- [51] J. R. Driscoll, D. M. Healy Jr., *Adv. Appl. Math.* 15, 202 (1994).
- [52] D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* 101, 10526 (1994).
- [53] D. Lemoine, *Chem. Phys. Lett.* 224, 483 (1994).
- [54] D. Gottlieb, S. A. Orszag, *Numerical Analysis of Spectral Methods: Theory and Applications.*, Society for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (1977).

- [55] L. Eno, *J. Chem. Phys.* 113, 453 (2000).
- [56] D. Lemoine, private Mitteilung.
- [57] D. A. McCormack, G.-J. Kroes, *Chem. Phys. Lett.* 352, 281 (2002).
- [58] D. A. McCormack, G.-J. Kroes, *Chem. Phys. Lett.* 373, 648 (2003).
- [59] Z. Bačić, *Comput. Phys. Commun.* 128, 46 (2000).
- [60] R. B. Lehoucq, S. K. Gray, D. H. Zhang, J. C. Light, *Comput. Phys. Commun.* 109, 15 (1998).
- [61] R. Kosloff, H. Tal-Ezer, *Chem. Phys. Lett.* 127, 223 (1986).
- [62] OpenMP Consortium, *OpenMP: A Proposed Industry Standard API for Shared Memory Programming.*, OpenMP Architecture Review Board (1997).
- [63] OpenMP Consortium, *OpenMP Fortran Application Interface, Version 1.1.*, OpenMP Architecture Review Board (1999).
- [64] R. Rabenseifner (Hrsg.), *Parallel Programming Workshop. Course Material.*, Stuttgart (2003), Rechenzentrum der Universität Stuttgart.
- [65] Message Passing Interface Forum, *MPI: A Message-Passing Interface Standard.*, Knoxville, Tennessee (1995), University of Tennessee.
- [66] Message Passing Interface Forum, *MPI-2: Extensions to the Message-Passing Interface.*, Knoxville, Tennessee (1997), University of Tennessee.
- [67] Cray Research Inc., *Cray T3E Fortran Optimization Guide 004-2518-002.*, (1999).
- [68] J. P. Hansen, T. Matthey, T. Sørenvik, in: *Recent Advances in Parallel Virtual Machine and Message Passing Interface, 10th EuroPVM/MPI 2003*, volume 2840 of Lect. Notes Comput. Sc., Seite 503, Springer-Verlag, Berlin (2003).
- [69] A. J. H. M. Meijer, *Comput. Phys. Commun.* 141, 330 (2001).
- [70] E. M. Goldfield, *Comput. Phys. Commun.* 128, 178 (2000).
- [71] E. M. Goldfield, S. K. Gray, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 102, 8807 (1995).

- [72] D. Takahashi, *Parallel Computing* 29, 679 (2003).
- [73] S. K. Gray, E. M. Goldfield, *J. Chem. Phys.* 115, 8331 (2001).
- [74] J. L. Gustafson, G. R. Montry, R. E. Benner, *SIAM J. Sci. Stat. Comput.* 9, 609 (1988).
- [75] I. Beauport, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum (1996).
- [76] I. Beauport, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 363, 252 (1996).
- [77] I. Beauport, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, *Chem. Phys. Lett.* 256, 641 (1996).
- [78] F. Rohr, M. Bäumer, H. J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Surf. Sci.* 372, L291 (1997).
- [79] F. Rohr, M. Bäumer, H. J. Freund, J. A. Mejias, V. Staemmler, S. Müller, L. Hammer, K. Heinz, *Surf. Sci.* 389, 391 (1997).
- [80] M. Bender, D. Ehrlich, I. N. Yakovkin, F. Rohr, M. Bäumer, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, V. Staemmler, *J. Phys.: Condens. Matter* 7, 5289 (1995).
- [81] C. Xu, B. Dillmann, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3551 (1991).
- [82] H. Kuhlenbeck, C. Xu, B. Dillmann, M. Haßel, B. Adam, D. Ehrlich, S. Wohlrab, H.-J. Freund, U. A. Ditzinger, H. Neddermeyer, M. Neuber, M. Neumann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 96, 15 (1992).
- [83] M. Pykavy, V. Staemmler, O. Seiferth, H.-J. Freund, *Surf. Sci.* 479, 11 (2001).
- [84] J. I. Steinfeld, *Molecules and Radiation. An Introduction to Modern Molecular Spectroscopy.*, Harper&Row, New York (1974).
- [85] A. J. Orr-Ewing, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 45, 315 (1994).
- [86] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure Vol. I: Spectra of Diatomic Molecules.*, Van Nostrand Reinhold, New York (1950).
- [87] R. Altkorn, R. N. Zare, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 35, 265 (1984).
- [88] H. Hou, S. J. Gulding, C. T. Rettner, A. M. Wodtke, D. J. Auerbach, *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* 98-99, 133 (1999).

- [89] D. A. Case, G. M. McClelland, D. R. Herschbach, *Mol. Phys.* 35, 541 (1978).
- [90] M. P. Docker, *Chem. Phys.* 125, 185 (1988).
- [91] G. W. Loge, J. R. Wiesenfeld, *J. Chem. Phys.* 75, 2795 (1981).
- [92] U. Fano, J. H. Macek, *Rev. Mod. Phys.* 45, 553 (1973).
- [93] T. Hahn (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Vol. A: Space Group Symmetry.*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht (1983).
- [94] M. Hamermesh, *Group Theory and its Application to Physical Problems.*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts (1964).
- [95] G. Burns, *Introduction to Group Theory with Applications.*, Academic Press, New York (1977).
- [96] J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King, R. R. Cavanagh, *Surf. Sci.* 235, 317 (1990).
- [97] J. W. Gadzuk, *Surf. Sci.* 342, 345 (1995).
- [98] R. Heather, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* 86, 5009 (1987).
- [99] P. Saalfrank, *Chem. Phys.* 211, 265 (1996).
- [100] C. P. Koch, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, Berlin (2002).
- [101] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, *Phys. Rev. Lett.* 90, 117601 (2003).
- [102] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 119, 1750 (2003).
- [103] M. Pykavy, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, Bochum (1999).
- [104] M. Pykavy, S. Thiel, T. Klüner, *J. Phys. Chem. B* 106, 12556 (2002).
- [105] S. Thiel, T. Klüner, D. Lemoine, H.-J. Freund, *Chem. Phys.* 282, 361 (2002).
- [106] D. Menzel, R. Gomer, *J. Chem. Phys.* 41, 3311 (1964).
- [107] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* 42, 886 (1964).

- [108] P. R. Antoniewicz, *Phys. Rev. B* 21, 3811 (1980).
- [109] F. M. Zimmermann, *Surf. Sci.* 390, 174 (1997).
- [110] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, P. Andresen, *J. Chem. Phys.* 101, 3318 (1994).
- [111] K. Blum, *Density Matrix Theory and Application.*, Plenum Press, New York (1981).
- [112] R. N. Zare, *Angular Momentum. Understanding spatial aspects in chemistry and physics.*, John Wiley&Sons, New York (1988).
- [113] G. O. Sitz, A. C. Kummel, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 87, 3247 (1987).
- [114] D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, R. J. Madix, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 87, 5038 (1987).
- [115] G. O. Sitz, A. C. Kummel, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 89, 2558 (1988).
- [116] G. O. Sitz, A. C. Kummel, R. N. Zare, J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* 89, 2572 (1988).
- [117] D. C. Jacobs, K. W. Kolasinski, S. F. Shane, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 91, 3182 (1989).
- [118] D. Wetzig, R. Dopheide, M. Rutkowski, R. David, H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* 76, 463 (1996).
- [119] D. Wetzig, M. Rutkowski, R. David, H. Zacharias, *Europhys. Lett.* 36, 31 (1996).
- [120] H. Hou, S. J. Gulding, C. T. Rettner, A. M. Wodtke, D. J. Auerbach, *Science* 277, 80 (1997).
- [121] D. Wetzig, M. Rutkowski, W. Etterich, R. David, H. Zacharias, *Surf. Sci.* 402-404, 232 (1998).
- [122] D. A. McCormack, G.-J. Kroes, R. A. Olsen, E.-J. Baerends, R. C. Mowrey, *J. Chem. Phys.* 110, 7008 (1999).
- [123] A. Eichler, J. Hafner, A. Groß, M. Scheffler, *Chem. Phys. Lett.* 311, 1 (1999).
- [124] A. Groß, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 61, 8425 (2000).

- [125] M. Rutkowski, H. Zacharias, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 3645 (2001).
- [126] M. Rutkowski, D. Wetzig, H. Zacharias, *Phys. Rev. Lett.* 87, 246101 (2001).
- [127] A. Dianat, A. Groß, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 4126 (2002).
- [128] A. C. Kummel, G. O. Sitz, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 85, 6874 (1986).
- [129] A. C. Kummel, G. O. Sitz, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 88, 6707 (1988).
- [130] N. E. Shafer-Ray, A. J. Orr-Ewing, R. N. Zare, *J. Phys. Chem.* 99, 7591 (1995).
- [131] M. A. Hines, H. A. Michelsen, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* 93, 8557 (1990).
- [132] S. Wurm, P. Feulner, D. Menzel, *J. Chem. Phys.* 105, 6673 (1996).
- [133] K. Al-Shamery, private Mitteilung.
- [134] R. Schmiedl, H. Dugan, W. Meier, K. H. Welge, *Z. Phys. A* 304, 137 (1982).
- [135] R. Vasudev, R. N. Zare, R. N. Dixon, *J. Chem. Phys.* 80, 4863 (1984).
- [136] R. Prasad, V. Staemmler, in Vorbereitung.
- [137] C. P. Koch, T. Klüner, R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* 116, 7983 (2002).
- [138] D. Lemoine, B. Jackson, *Comput. Phys. Commun.* 137, 415 (2001).