

## MO 34 Theory II

Zeit: Montag 14:30–16:00

Raum: HU 2097

MO 34.1 Mo 14:30 HU 2097

**Zwei Spinor Relativistik für schwere zweiatomige Moleküle** — ●OSSAMA KULLIE und DIETMAR KOLB — FB18, Uni Kassel

2-Spinor voll relativistische Berechnungen für  $H_2^+$  und  $Th_2^{179+}$  führten zu hochgenauen Ergebnissen ohne die von traditionellen relativistischen Berechnungen her bekannten Artefakte wie spuriöse, sehr ungenaue oder erheblich zu schlecht konvergierende Lösungen [1]. Nach Erweiterung auf Mehrelektronensysteme mittels des Dirac-Fock-Slater Dichtefunktional wurde dies zunächst an leichteren Systemen wie CO und  $N_2$  getestet [2] und inzwischen auf schwere zweiatomige Moleküle erweitert. Es werden Finite Elemente (FEM) und LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) Ergebnisse bis hin zu superschweren Systemen vorgestellt und die Limitierungen der LCAO Methode untersucht.

[1] O. Kullie and D. Kolb, A. Rutkowski, Chem. Phys. Lett. 383, 215 (2004)

[2] O. Kullie, Dissertationsschrift FB Naturwissenschaften, Univ. Kassel, 2004.

MO 34.2 Mo 14:45 HU 2097

**Orbitaldichtefunktionale und der elektrische response molekularer Ketten** — ●MICHAEL MUNDT und STEPHAN KÜMMEL — Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Straße 38, D-01187 Dresden, Germany

Zur Berechnung statischer und dynamischer Größen von Vielteilchensystemen eignet sich die Dichtefunktionaltheorie sehr gut. Entscheidend für die Qualität der Ergebnisse jedoch ist die Kenntnis einer guten Näherung für das entsprechende Dichtefunktional. Weit verbreitete lokale und semi-lokale Näherungen, wie z.B. die LDA (local density approximation) oder GGAs (generalized gradient approximation), geben im Allgemeinen sehr gute Ergebnisse für die Grundzustandsenergien, führen u.a. aber oft zu falschen Ionisationspotentialen und response-Eigenschaften. Deutlich bessere Ergebnisse können mit Orbitalfunktionalen erzielt werden. Hierfür ist es notwendig, die Optimized-Effective-Potential (OEP) Gleichung zu lösen. Für zeitabhängige Probleme muss die time-dependent OEP-Gleichung gelöst werden. Ein effektives Verfahren zur exakten Lösung dieser Gleichung wird vorgestellt und diskutiert.

MO 34.3 Mo 15:00 HU 2097

**Bonds in Motion: The Time-Dependent Electron Localisation Function** — ●E. K. U. GROSS, T. BURNUS, and M. A. L. MARQUES — Institut für Theoretische Physik, Freie Universität Berlin, Arnimallee 14, 14195 Berlin, Germany

The so-called electron localization function (ELF) provides a useful way to visualize the degree of localization of the electron distribution. It thereby allows for a topological classification of the different types of chemical bonds. The ELF is derived from the conditional probability of finding an electron in the vicinity of a point  $r$  if one knows with certainty that there is a reference electron with the same spin at  $r$ . In this work, the concept of the ELF will be generalized to the time-dependent domain. Compared with the static version, the time-dependent ELF contains an additional current-dependent term which arises from the phases of the time-dependent Kohn-Sham orbitals. Movies of the time-dependent ELF allow the *time-resolved* observation of the formation, the modulation, and the breaking of chemical bonds, and can thus provide a visual understanding of complex reactions involving the dynamics of excited electrons. We illustrate the usefulness of the time-dependent ELF by two examples: A  $\pi - \pi^*$  transition in acetylene induced by a laser field, and the destruction of bonds and the formation of lone-pairs in scattering a high-energy proton from ethylene.

MO 34.4 Mo 15:15 HU 2097

**Femtosecond pulse induced predissociation dynamics in static electric fields** — ●PHILIPP MARQUETAND and VOLKER ENGEL — Institut für Physikalische Chemie, Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

The quantum dynamics of NaI molecules in static electric fields is investigated. Upon femtosecond excitation, a wave packet is prepared which performs a quasi-bound motion in a coupled system of two electronic states. A detailed study of the influence of the external field on the molecular orientation on one hand, and the interplay between the rotational, vibrational and predissociation dynamics on the other, is presented. It is

documented that polarization dependent pump-probe experiments are a powerful tool to follow the orientational dynamics in real time.

MO 34.5 Mo 15:30 HU 2097

**Untersuchungen von Korrelationseffekten in der Ionisationsdynamik von  $F_2$  in intensiven Laserfeldern** — ●ARVID REQUATE — Universität Bielefeld, Fakultät für Physik, Postfach 100131, 33501 Bielefeld, Deutschland

Bei Molekülen bestimmt zusätzlich zu dem Ionisationspotential die Symmetrie der Elektronenwellenfunktion das Ionisationsverhalten durch Multiphotonenprozesse in starken Laserfeldern [1]. Im Rahmen eines S-Matrix Formalismus erster Ordnung (KFR-Theorie) lässt sich der Einfluss der Symmetrie der Wellenfunktion elegant beschreiben und die experimentell nachgewiesene Unterdrückung des Ionisationssignals von  $O_2$  aufgrund der antibindenden Symmetrie des HOMOs gegenüber den ähnlich stark gebundenen Elektronen in Argon-Atomen theoretisch erklären [1]. Für das  $F_2$ -Molekül, dessen HOMO die gleiche Symmetrie wie das  $O_2$ -Molekül hat, wurde daher ebenfalls eine Unterdrückung des Signals innerhalb dieses Modells vorhergesagt. Im Experiment ist eine solche Unterdrückung aber nicht beobachtet [2]. Wir haben daher Terme der nächsten Ordnung der S-Matrix-Reihe analysiert, in denen Korrelationseffekte zwischen den Elektronen berücksichtigt werden. Anhand der Ergebnisse unserer numerischen Rechnungen werden wir diskutieren, ob sich die experimentellen Daten für  $F_2$  so erklären lassen.

[1] J. Muth-Böhm, A. Becker, F.H.M. Faisal, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 2280

[2] M.J. DeWitt, E. Wells, R.R. Jones, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 153001

MO 34.6 Mo 15:45 HU 2097

**Clusters and molecules in intense laser pulses: A computational approach based on time-dependent density functional theory.** — ●ALBERTO CASTRO<sup>1</sup>, MIGUEL A. L. MARQUES<sup>2</sup>, ANGEL RUBIO<sup>2</sup>, and EBERHARD K. U. GROSS<sup>1</sup> — <sup>1</sup>Fachbereich Physik, Institut für Theoretische Physik, Arnimallee 14, Berlin 14195 (Deutschland) — <sup>2</sup>Donostia International Physics Center, San Sebastian 20019 (Spain)

We present some of our most recent applications of a computational scheme based on time-dependent density functional theory (TDDFT) and a real-space, real time, numerical framework, for the simulation of processes involving high-intensity optical and UV laser irradiation of molecules and clusters. We address the question which exchange and correlation functional performs best in this situation. We will discuss the possibilities and prospects on how to calculate high-harmonic generation, photoionization as well as processes involving the electron-ion dynamics, such as photodissociation and photoisomerization.