

MO 44 Quantum Chemistry and Molecular Dynamics

Zeit: Mittwoch 16:30–18:15

Raum: H12

MO 44.1 Mi 16:30 H12

2-spinor Minimax Dirac-Fock-Slater FEM Calculations for heavy two Atomic Molecules — ●OSSAMA KULLIE and DIETMAR KOLB — Department of Natural Science, University of Kassel, Germany

2-spinor fully relativistic calculations based on the minimax principle can be done[1,2]. In this talk we discuss finite element (FEM) 2-spinor minimax Dirac-Fock-Slater calculations for strongly relativistic molecules, i. e. with heavy atoms. As examples we give, ZnO, CdO, HgO, Cu₂, Ag₂, Au₂ and UubO, UuuX, where Uuu has the charge Z=111. X stands for some atom like Au, Uuu. A comparison with traditional 4-spinor LCAO results will be given. [1] O. Kullie, D. Kolb, A. Rutkowski, Chem. Phys. Lett. 383, 215 (2004). [2] O. Kullie, Inaugural-Dissertation, University of Kassel (2004).

MO 44.2 Mi 16:45 H12

Comparison of 4- and 2-spinor LCAO in Many-Electron Relativistic two-atomic Calculations — ●HUI ZHANG and DIETMAR KOLB — FB 18, Kassel University

We have compared linear approximations to relativistic minimax (LARM) with traditional 4-spinor and kinetic balance LCAO in one electron super-heavy quasi-molecular system in a recent paper [1]. The good agreement of LARM with minimax encouraged us to apply it to many-electron molecular systems with large nuclear charge Z. Here we compare the results of both the traditional 4-spinor and LARM LCAO in order to investigate the influence of artifacts in chemical calculations, where the many-electron effects are approximated by the Dirac-Fock-Slater density functional.

[1] H. Zhang, H J Luo, J Kolb, O Kullie, and D. Kolb, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 38, 2955 (2005)

MO 44.3 Mi 17:00 H12

Rydberg-Zustände mit der Quanten-Monte-Carlo-Methode — ●ANNIKA BANDE und ARNE LÜCHOW — Institut für Physikalische Chemie, RWTH Aachen, Landoltweg 2, 52056 Aachen

Zum ersten Mal wurden mit der Quanten-Monte-Carlo-Methode (QMC) erfolgreich Rechnungen an Rydberg-Zuständen durchgeführt. Dazu wurden Anregungsenergien und Singulett-Triplett-Aufspaltungen in den Systemen Kohlenstoff und Kohlenmonoxid berechnet. Die betrachteten Atomzustände waren der ³P-Grundzustand sowie die ³P- und ¹P-Zustände mit der Elektronenkonfiguration 2p_ns (n=3-6); im Molekül waren es der Grundzustand (¹Σ) und die beiden darüberliegenden ¹Σ- und ³Σ-Zustände. Als Guide-Wellenfunktion dienten Slater Determinanten, die aus Kohn-Sham open shell localized Hartree-Fock- (OSLHF-) Orbitalen konstruiert sind. Die Fixknoten-Diffusions-Quanten-Monte-Carlo-Methode (FN-DMC) liefert genaue Anregungsenergien, wohingegen die experimentellen Singulett-Triplett-Aufspaltungen mit dem Variations-Quanten-Monte-Carlo-Verfahren exakt wiedergegeben werden.

Da die FN-DMC-Energie stark von der Qualität der Knotenstruktur der Guide-Funktion abhängt, wurden beispielhaft die vorhandenen, durch die Knoten eingegrenzten Gebiete, analysiert. So konnten in den einzelnen Zuständen verschiedene Knotengebiete charakterisiert werden, die jeweils in unterschiedlichen Energieeigenwerten resultieren.

MO 44.4 Mi 17:15 H12

Rotationseffekte in zeitunabhängigen quantenmechanischen Streurechnungen an mehratomigen chemischen Elementarreaktionen — ●CARSTEN HENNIG und STEFAN SCHMATZ — Institut für Physikalische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen, Tammannstraße 6, D-37077 Göttingen

Quantenmechanische zustandsaufgelöste Streurechnungen an chemischen Reaktionen mit sechs beteiligten Atomen sind ein aktuelles Forschungsgebiet der Theoretischen Reaktionsdynamik und stellen hohe Anforderungen an die Qualität der eingesetzten Methoden. Insbesondere stellt sich dabei das Problem der effizienten Behandlung der Drehimpulskoordinaten, für das eine kanonische Lösung nicht in Sicht ist. Im Rahmen von zeitunabhängigen quantenmechanischen Verfahren werden Methoden zur Basisadaptierung, Behandlung der Eckart-Singularitäten und generischen Trennung der Reaktionskanäle bei asymptotischen Konfigurationen vorgestellt.

Ein interessantes Anwendungsfeld sind bimolekulare nukleophi-

le Substitutions (S_N2)-Reaktionen wie etwa die Chlor-Brom-Austauschreaktion Cl⁻+CH₃Br→ClCH₃+Br⁻. Aus dimensionsreduzierten Modellen lassen sich Aussagen über die reaktionsrelevanten Moden gewinnen. Rotations- und Knickschwingungseinflüssen kommt dabei auf quantenmechanischem Niveau eine große Bedeutung zu.

MO 44.5 Mi 17:30 H12

Elektron-Kern-Korrelationen in der quanten-klassischen Beschreibung von laserinduzierter Dissoziation und Ionisation — ●FRANK GROSSMANN, MATHIAS UHLMANN, THOMAS KUNERT und RÜDIGER SCHMIDT — ITP, TU Dresden, D-01062 Dresden

Die Untersuchung von lasergetriebenen Phänomenen im Rahmen einer gemischt quanten-klassischen Beschreibung von Molekülen ist ein hochaktuelles Forschungsgebiet. In sogenannten mean-field Zugängen zur Moleküldynamik kann die fehlende Korrelation zwischen Elektronen und Kernen jedoch zu einer ungenauen Beschreibung der Dynamik führen. Dies gilt insbesondere bei Anregung des Ionisationskontinuums.

In diesem Beitrag präsentieren wir eine näherungsweise Behandlung der Korrelation, die analog zum Tullyschen surface hopping ist. Die Anwendung der Methode wird anhand von Rechnungen für das H₂⁺ Molekül in einem intensiven Laserfeld demonstriert und Unterschiede zum klassischen surface hopping werden aufgezeigt.

MO 44.6 Mi 17:45 H12

Non-perturbative treatment of ionisation of molecular hydrogen in intense ultra-short laser pulses — ●ALEJANDRO SAENZ and MANOHAR AWASTHI — AG Moderne Optik, Institut für Physik, Humboldt-Universität zu Berlin, Hausvogteiplatz 5-7, 10117 Berlin

Results are presented that were obtained with a recently developed numerical approach to the solution of the time-dependent Schrödinger equation (TDSE) describing the fully correlated, three-dimensional motion of the electrons of H₂ in intense ultra-short laser pulses. First, a comparison of the results with the predictions from simplified models (perturbation theory, Ammosov-Delone-Krainov tunneling model, and strong-field approximation SFA) is given. The second part discusses the influence of vibrational motion on the total ionisation yield, but especially on the vibrational distribution of the formed H₂⁺ ions. The recent experimental results that showed a strong non-Franck-Condon distribution (in conflict with previous assumptions) were originally explained by one of us on the basis of the quasi-static approximation [1]. Since the latter is not necessarily valid an investigation using the solution of the TDSE was now performed. This is especially important in view of an alternative physical explanation based on the SFA that was very recently given for the experimentally found vibrational distribution [2].

[1] X. Urbain *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163004 (2004).

[2] T. K. Kjeldsen and L. B. Madsen, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 073004 (2005).

MO 44.7 Mi 18:00 H12

Dynamik organischer Moleküle und Fullerene in intensiven Laserfeldern — ●JAN HANDT¹, THOMAS KUNERT² und RÜDIGER SCHMIDT² — ¹Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Nöthnitzer Strasse 38, D-01187 Dresden — ²Institut für Theoretische Physik, Technische Universität Dresden, D-01062 Dresden

Die Dynamik organischer Moleküle und Fullerene in intensiven Laserfeldern wird voll mikroskopisch unter Berücksichtigung aller Freiheitsgrade und expliziter Behandlung des Laserfeldes untersucht. Dabei wird die sogenannte nichtadiabatische Quantenmoleküldynamik (NA-QMD) benutzt, die die Elektronen in zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie in Basisentwicklung und die Kerne klassisch beschreibt. Die Dynamik der beiden Systeme ist dabei selbstkonsistent miteinander gekoppelt. Insbesondere wird gezeigt, dass die Dynamik organischer Moleküle (Ethylen, Diimin) vor allem durch die geeignete Wahl der Laserfrequenz kontrolliert werden kann. Außerdem wird eine Studie zu den Eigenschaften der Atmungsmode von C₆₀ bei hohen Anregungsenergien vorgestellt.