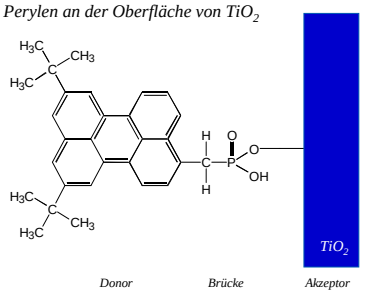
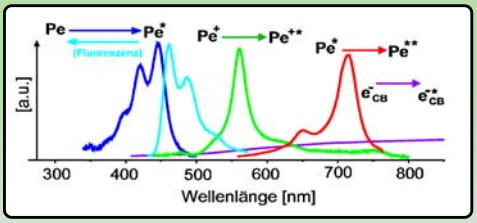
UP2: Analyse und Kontrolle des photo-induzierten Elektronentransfers.

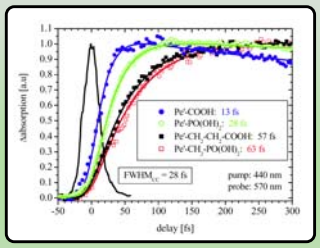
Kooperationen: TP B5, C1, C3

Perylen an der Oberfläche von TiO_2



Absorptionsspektren des Perylenchromophors im Grund-, ersten angeregten Singulett- und Kationzustand sowie das Fluoreszenzspektrum und die Absorption der Elektronen im Halbleiter-Leitungstand.





Dynamik des Elektrontransfers für verschiedene Abstands- und Ankergruppen, geprobt als Anstieg der Pe^+-Absorption nach Anregung des $^1S_1$-Niveaus mit einem 15fs Pump-Puls.

Ziele

- ***Untersuchung des Ladungstransfer-Mechanismus***
  - ***direkter optischer Übergang***
  - ***Hüpfen von Bindung zu Bindung***
  - ***Superaustausch***
  - ***Marcus-Levich-Jortner-Gerischer-Modell***
  - ***polaronisch***
  - ***solitonisch***
- ***Berechnung der Transfer-Zeit in Abhängigkeit von der Länge und Struktur der Brücke***
- ***Selektive Anregung konkurrierender Elektron-Transfer-Pfade mit optimierten Pulsformen in Kooperation mit TP B5***

Methodik

Zeitabhängige Multikomponenten-Dichtefunktionaltheorie für Elektronen und Kerne

$$i\frac{\partial}{\partial t}\varphi_j(r,t) = H_{KS}^{(e)}\varphi_j(r,t)$$

$$H_{KS}^{(e)} = -\frac{\nabla^2}{2\mu} + xE(t) + \int \Gamma(R,t)U_{en}(r,R)d^3R + \int \frac{\rho(r',t)}{|r-r'|}d^3r' + v_{xc}[\rho,\Gamma](r,t)$$

$$i\frac{\partial}{\partial t}\chi(R,t) = H_{KS}^{(n)}\chi(R,t)$$

$$H_{KS}^{(n)} = -\frac{\nabla^2}{2M} + \frac{Z_1 - Z_2}{2}XE(t) + \frac{Z_1 Z_2}{R} + \int \rho(r,t)U_{en}(r,R)d^3r + V_{xc}[\rho,\Gamma](R,t)$$

mit der elektronischen Dichte

$$\rho(r,t) = \sum_j |\varphi_j(r,t)|^2$$

und der Wahrscheinlichkeitsdichte, die Kerne im Abstand R zu finden

$$\Gamma(R,t) = |\chi(R,t)|^2$$

Arbeitsprogramm

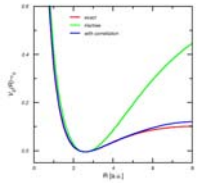
- ***Konstruktion eines verbesserten Funktionals für das rein elektronische xc-Potenzial, das Elektrontransfer-Anregungen bei festgehaltenen Kernen zuverlässig beschreibt***
- ***Konstruktion universeller Funktionale für die Elektron-Kern-Korrelation***
- ***Kalibrierung dieser Funktionale mit exakten Lösungen der zeitabhängigen Schrödingergleichung für kleine Systeme (Kooperation mit TP C1)***
- ***Test der Methode an einfachen Systemen (Polymerketten)***
- ***Vergleich mit MCTDH-Resultaten für größere Systeme (Kooperation mit TP C3)***
- ***Kombination mit dem Optimal-Control-Algorithmus von Rabitz et al. [JCP 108, 1953 (1998)]***

Eigene Vorarbeiten

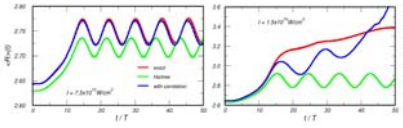
Multikomponenten-Dichtefunktionaltheorie [PRL 86, 2984 (2001)] Resultate für das Test-System H_2^+ in 1D

	exact	Hartree	with correlation	
$-E_0$	0.598	0.591	0.595	0.581
$\langle 1/R\rangle$	0.489	0.491	0.485	0.487
$\langle R\rangle$	2.07	2.05	2.08	2.08
$\langle R^2\rangle$	4.30	4.22	4.37	4.39
ω (cm^{-1})	2297	5191	3248	2232

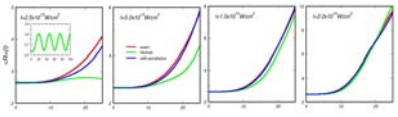
Effektives Potenzial in der Kohn-Sham-Gleichung der Kerne



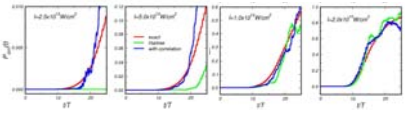
Zeitentwicklung des Erwartungswertes $\langle R\rangle(t)$ in einem λ=770nm Laserpuls



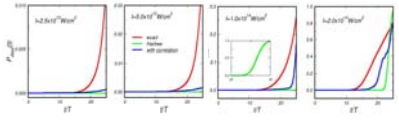
Zeitentwicklung des Erwartungswertes $\langle R\rangle(t)$ in einem λ=228nm Laserpuls



Zeitentwicklung der Ionisationswahrscheinlichkeit in einem λ=228nm Laserpuls

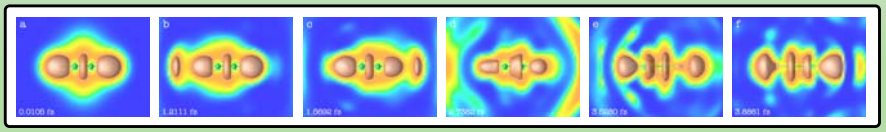
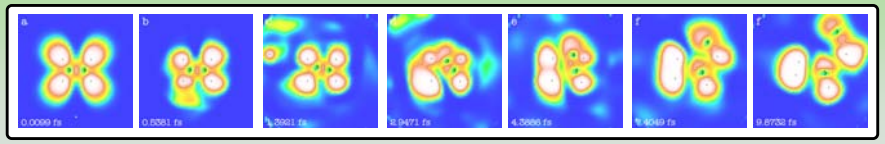
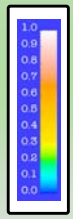


Zeitentwicklung der Dissoziationswahrschein-lichkeit in einem λ=228nm Laserpuls



Analyse-Tool: Zeitabhängige Elektron-Lokalisierungs Funktion (TDELF)

TDELF-Film: Siehe Laptop

$$TDELF = \left[1 + \left(\frac{C(\mathbf{r},t)}{C_{hom}(\mathbf{r},t)}\right)^2\right]^{-1}$$

$$C(\mathbf{r},t) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\nabla\varphi_{i\sigma}(\mathbf{r},t)|^2 - \frac{1}{4}\frac{(\nabla\rho_\sigma(\mathbf{r},t))^2}{\rho_\sigma(\mathbf{r},t)} - \frac{j_\sigma(\mathbf{r},t)}{\rho_\sigma(\mathbf{r},t)}$$