Fakultät für Physik und Astronomie
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

Bachelorarbeit in Physik
vorgelegt von

Thomas Ding

28. März 2011

Modellatom mit zwei Elektronen in jeweils einer Raumdimension in Wechselwirkung mit XUV- und IR-Laserfeldern

Die Bachelorarbeit wurde ausgeführt am
MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR KERNPHYSIK
IN
HEIDELBERG
unter der Betreuung von
Herrn Dr. Thomas Pfeifer

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein quantenmechanisches Modell für die Wechselwirkung eines Zwei-Elektronen-Atoms mit XUV- und intensiven IR-Laserfeldern vorgestellt. Die Korrelation der beiden Elektronen ist vollständig berücksichtigt. Die Eigenzustände wurden numerisch durch das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung auf einem Rechengitter bestimmt. Die Bewegung der Elektronen findet aufgrund limitierter Rechenzeiten in jeweils eindimensionalen Phasenräumen statt. Mittels einer zeitaufgelösten Spektralanalyse konnten die Rydberg-Serien von einfach und von doppelt angeregten Zuständen identifiziert werden. Mit XUV-Laserpulsen wurde das Zwei-Elektronen-Atom in autoionisierende Zustände angeregt und die typischen, asymmetrischen Absorptionslinien von Fano Resonanzen festgestellt. In einem anschließenden Computerexperiment wurde die Autoionisationsdynamik der doppelt angeregten Zustände bei Wechselwirkung mit einem IR-Puls mit wenigen optischen Zyklen verfolgt. Die Ausdehnung und die Inversion der Linien von autoionisierenden Zuständen wurde festgestellt.

Abstract

In this work a quantum mechanical model for the interaction of a two-electron atom with XUV- and intense IR-laserfields is described. The system is treated with full electron correlation via a repulsive electron-electron interaction. The eigenstates were determined numerically by solving the time-dependent Schrödinger equation on a spatial grid. The electron motion is limited to one dimension for each electron due to computation time restraints. Using a time-resolved Fourier analysis the Rydberg-Series of singly excited states and those of doubly excited states were identified. By means of XUV-laserpulses the two-electron atom was excited to autoionizing states and the typical asymmetric line shapes of Fano resonances were observed. Furthermore a computer experiment is presented, where the autoionization dynamics of doubly excited states in a perturbating few-cycle IR-field were followed in realtime. Broadening and inversion of Fano line shapes has been observed.

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **1**

1 Theoretische Grundlagen **3**

1.1 Gebundene und freie Zustände 3

1.2 Elektronenkonfiguration des Zwei-Elektronen-Atoms 5

1.3 Autoionisierende Zustände 6

1.4 Fano Formalismus 8

2 Modell für die Wechselwirkung eines Zwei-Elektronen-Atoms mit einem Laserfeld **11**

2.1 Der Hamiltonoperator der Atom-Laser-Wechselwirkung 12

2.2 Das Softcore Coulomb Potential 13

2.3 Symmetrien der Wellenfunktion 15

2.4 Das Laserfeld 17

2.5 Imaginäre Potentialbarriere zur Absorption freier Zustände 17

3 Methoden und technische Aspekte **21**

3.1 Numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung . . . 21

3.2 Split-Step-Operator Methode 22

3.3 Berechnung des Grundzustandes 23

3.4 Gitterparameter numerischer Rechnungen 24

4 Simulationen und Computerexperimente **27**

4.1 Eigenzustände des Modellatoms 27

4.1.1 Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung im feldfreien Fall 28

4.1.2 Zeitaufgelöste Spektralanalyse 29

4.2 Resonante Anregung des Modellatoms 32

4.2.1 Absorptionsübergänge in Resonanzzustände mittels eines XUV Laserpulses 32

4.2.2 Absorptionsübergänge in Resonanzzustände mittels kombinierter XUV- und IR-Laserpulse 35

Schlussfolgerung und Ausblick 39

Literaturverzeichnis 41

Einleitung

Der Forschungsschwerpunkt der Attosekundenphysik ist die Spektroskopie, die Beobachtung und die Kontrolle von elektronischen Prozessen in der Atomhülle. Eine Möglichkeit subatomare Bewegungen abzubilden besteht darin, wie bei einer Zeitlupenaufnahme eine Serie von „Schnappschüssen“ des Vorgangs nacheinander in Echtzeit zu betrachten. Die Übergänge zwischen elektronischen Zuständen laufen typischerweise in Zeiträumen zwischen 10 und einigen 10000 Attosekunden (1 as = 10^{-18} s) ab [Kra09]. Für die Abbildung solcher Prozesse müssen die „Belichtungszeiten“ mindestens innerhalb dieser Zeitskala liegen. Heutzutage ist es möglich zur „Belichtung“ Attosekundenlaserpulse einzusetzen, womit Veränderung der Elektronendynamik als Folge einer Photoanregung zeitaufgelöst abgebildet werden können. Ein derartiges Auflösungsvermögen bieten etwa Attosecond Streak Cameras [Ita02]. In kürzlich veröffentlichten theoretischen Studien wurde damit die Messung der Autoionisationsdynamik von doppelt angeregten Zuständen vorgeschlagen [Wic05], [Wic06].

Oftmals können die im Experiment beobachteten Phänomene bei dynamischen Prozessen mittels numerischer Verfahren mit geringem Aufwand nachgestellt werden[1]. So können Messdaten verifiziert und Parameter des Experimentes gegebenenfalls optimiert oder sogar bisher nicht berücksichtigte Effekte aufgezeigt werden. Das Auflösungsvermögen ist im Computerexperiment nicht etwa durch technische Bedingungen wie der Pulsdauer des Lasers beschränkt, sondern durch die Orts-, Impuls- und Zeitauflösung auf dem gewählten Rechengitter und durch numerische Unsicherheiten des Algorithmus. Computerexperimente erlauben daher detaillierte Einblicke in quantenmechanische Abläufe und können zum Verständnis des betrachteten physikalischen Problems beitragen.

Trotz der hohen Rechenleistung von modernen Prozessoren sind präzise numerische Berechnungen atomarer Vorgänge in all ihren Freiheitsgraden (wenn überhaupt) nur mit einem erheblichen Zeitaufwand möglich. Gerade bei Fragestellungen zur Elektronenkorrelation von Mehrelektronenatomen (auch in Kombination mit ionisierten Elektronen) haben sich eindimensionale Modellatome bewährt.

[1] Prinzipiell bedarf es hierzu lediglich der Lösung der dem physikalischen Problem zu Grunde liegenden, zeitabhängigen Differentialgleichung. Im Rahmen der Quantendynamik ist das die zeitabhängige Schrödingergleichung.

Diese numerischen Konstruktionen enthalten die wesentlichen quantenmechanischen Eigenschaften realer Systeme (Elektronenkorrelation, Symmetrien im Hilbertraum) und können in adäquaten Rechenzeiten ausgeführt werden. Modelle dieser Art für Wasserstoff- und Heliumatome wurden von Eberly et. al. eingeführt und für quantendynamische Simulationen erfolgreich eingesetzt [Ebe89], [Gro93], [Haa94].

In dieser Arbeit wird ein Heliummodellatom für die Wechselwirkung mit Laserpulsen im Femto- und im Attosekundenbereich beschrieben. Das Hauptaugenmerk liegt auf der zeitaufgelösten Untersuchung der quantenmechanischen Zustände des Modellatoms, wobei die doppelt angeregten Zustände von besonderem Interesse sind. Ausgehend davon wird ein Computerexperiment demonstriert, bei dem die Autoionisationsdynamik von doppelt angeregten Zuständen in Abhängigkeit von der Wirkung eines Störfeldes untersucht wird. Diese Simulation ist auf den Gegebenheiten eines realen Experiments aufgebaut, bei dem Heliumatome mit kombinierten XUV- (extrem ultravioletten) und IR- (infraroten) Laserfeldern wechselwirken und die Absorptionsübergänge in autoionisierende Zustände untersucht werden.

Die Arbeit ist folgendermaßen strukturiert: In Kapitel 1 werden Grundlagen zur Beschreibung von Atomen aufgeführt. Der Inhalt beschränkt sich auf die Theorie der quantenmechanischen Zustände im Zwei-Elektronen-System und auf Umordnungsprozesse im gängigen Ein-Teilchen-Bild (independent particle model). Kapitel 2 befaßt sich mit dem physikalischen Hintergrund des Modellatoms und beinhaltet Erläuterungen zum Hamiltonoperator samt den daraus folgenden Symmetrien der Wellenfunktionen sowie Erläuterungen zum Laserfeld und zur Absorption von freien Zuständen. In Kapitel 3 werden technische Aspekte der numerischen Umsetzung des Problems, wie etwa das Verfahren zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung vorgestellt und in Kapitel 4 werden die Durchführung und die Ergebnisse der numerischen Rechnungen und der Computerexperimente erörtert.

In dieser Arbeit werden durchgehend atomare Einheiten (a.u.) verwendet, das heißt $e = \hbar = m_e = a_0 = 1$ und $c = 1/\alpha = 1/137$ (α ist die Feinstrukturkonstante). An manchen Stellen wird die Zeit und die Energie in SI-Einheiten umgerechnet. Einer atomaren Einheit in der Zeit entsprechen $24,188\,\mathrm{as}$ (atto: 10^{-18}) und einer atomaren Einheit in der Energie entsprechen $27,211\,\mathrm{eV}$.

Kapitel 1

Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wesentlichen physikalischen Grundlagen zusammengefasst, welche für die Überlegungen und Interpretationen in dieser Arbeit notwendig sind. Auf diese Weise sollen auch die elementaren Begriffe und Definitionen erläutert werden.
In Abschnitt 1.1 werden die gebundenen und die freien quantenmechanischen Zustände für allgemeine Systeme eingeführt und ein Zusammenhang zu dem in dieser Arbeit betrachteten Zwei-Elektronen-Atom hergestellt. Neben diesem mathematischen Formalismus wird in Abschnitt 1.2 die spektroskopische Notation vorgestellt, die es möglich macht abstrakte, quantenmechanische Zustände als Konfigurationen unabhängiger Teilchen zu veranschaulichen. In Abschnitt 1.3 wird das Phänomen der autoionisierenden Zustände beschrieben und in Abschnitt 1.4 die Theorie des Fano-Formalismus erörtert.

1.1 Gebundene und freie Zustände

Die Dynamik eines quantenmechanischen Zustandes $|\psi(t)\rangle$ wird durch die zeitabhängige Schrödingergleichung beschrieben.

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \mathscr{H}|\psi(t)\rangle \tag{1.1}$$

Die Observable der Energie ist durch den Hamiltonoperator $\mathscr{H}$ gegeben. Im stationären Fall besitzen die Lösungen der Schrödingergleichung die Form:

$$|\psi_n\rangle = e^{-i\omega_n t}|n\rangle \tag{1.2}$$

Hierbei ist ω_n ein Eigenwert von $\mathscr{H}$ und $|n\rangle$ der zugehörige normierte Eigenzustand. Die Zeitabhängigkeit beschränkt sich bei diesen Zuständen nur auf den Phasenfaktor $e^{-i\omega_n t}$, sodass die Wahrscheinlichkeitsdichten $|\psi_n|^2 = \langle\psi_n|\psi_n\rangle$ zeitunabhängig sind und damit die Integrale $\int|\psi_n|^2 dx$ über den gesamten Raum endliche Werte annehmen. Das bedeutet, dass sich die Bewegung des Systems auf

einen endlichen Raumbereich erstreckt, weshalb die Rede von *gebunden Zuständen* ist. Die Quantenzahl n gibt die Position des Energieniveaus im Termschema an. Eine Besetzung im Zustand $|1\rangle$ mit der kleinsten Eigenenergie ω_1 erfährt die stärkste Bindung und wird als *Grundzustand* bezeichnet, während die Eigenzustände $|2\rangle, |3\rangle, \ldots, |n\rangle$ mit $\omega_2 < \omega_3 < \ldots < \omega_n$ *angeregte Zustände* genannt werden. Das Spektrum dieser diskreten Eigenzustände bildet ein vollständiges Orthonormalsystem, so ist es möglich einen beliebigen gebundenen Zustand $|\psi\rangle$ durch Superposition der Eigenzuständen zu präparieren.

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &= \sum_n |n\rangle \langle n| \psi\rangle \\ &= \sum_n c_n(t) |n\rangle \qquad \text{mit} \quad c_n(t) = \langle n| \psi\rangle = c_n(0)\, e^{-i\omega_n t} \end{aligned} \tag{1.3}$$

Die Entwicklungskoeffizienten $c_n(t) \in \mathbb{C}$ bestimmen die Besetzungswahrscheinlichkeiten $|c_n(t)|^2$ der Zustände.
Ein atomarer Hamiltonoperator besitzt neben einem diskreten Spektrum von gebundenen Zuständen mit Eigenenergien $\omega_n < 0$ auch ein kontinuierliches Spektrum *freier Zustände*. Damit sind die Zustände gemeint, die energetisch oberhalb der Ionisationsschwelle liegen und sich ungebunden im Kontinuum ausbreiten. Diese Zustände können als freie Wellenpakete aufgefaßt werden, in deren Unterräumen die ebenen Wellen $\psi_{E'}$ die Eigenfunktionen darstellen, nach denen beliebige Wellenpakete entwickelt werden können. Hierbei wird formal anstatt einer diskreten, unendlichen Summe ein Integral über den gesamten Wertebereich der kinetischen Energie verwendet.
Das Spektrum des Gesamtzustandraumes des Zwei-Elektronen-Systems besteht aus drei Anteilen. Und zwar aus reinen gebundenen Zuständen, aus solchen, die sich ausschließlich frei im Kontinuum aufhalten und aus Mischzuständen, bei denen ein diskreter Anteil mit einem kontinuierlichen Anteil gekoppelt ist (siehe Kapitel 1.3). Die Entwicklung eines Zustandes lautet dann:

$$|\Psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle + \int dE'\, b_{E'}\, \psi_{E'} \tag{1.4}$$

Die Gleichung (1.4) ist in ähnlicher Form z.B. in [Sch07] aufgeführt. $b_{E'}$ ist der zur kinetischen Eigenenergie E' korrespondierende Entwicklungskoeffizient.

1.2 Elektronenkonfiguration des Zwei-Elektronen-Atoms

Im Rahmen des *Independent particle models*[1] und unter der verfeinerten Annahme der *central field approximation*[2] können die Elektronenkonfigurationen der Zustände des Zwei-Elektronen-Atoms in der für das Ein-Elektron-Atom bekannten Schreibweise klassifiziert werden. Nämlich durch die Notation $(n\ell, n'\ell')$ mit den Hauptquantenzahlen n, n' und den Bahndrehimpulsquantenzahlen ℓ, ℓ'. Beispielsweise wird im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $(1s, 1s)$ besetzt. Die einzelnen Energieniveaus der Zustände, auch Terme genannt, werden durch die guten Quantenzahlen des Zwei-Elektronen-Atoms ausgedrückt, was zur spektroskopischen Notation $^{2S+1}L^{\pi}$ führt. Die guten Quantenzahlen sind die Spinquantenzahlen $S = s + s'$ und m_s, sowie die Bahndrehimpulsquantenzahl $L = \ell + \ell'$ und die zugehörige Magnetquantenzahl m und die Parität $\pi = (-1)^{l+l'}$. Gerade Parität wird häufig mit e und ungerade Parität mit o abgekürzt.
Strahlungsübergänge (Emission und Absorption von Photonen) führen zur Umbesetzung der Elektronenkonfiguration oder zur Ionisation. Typische Umordnungsprozesse sind etwa

- die Anregung eines der beiden Elektronen in eine energetisch höher gelegene Schale, wobei das andere Elektron den Grundzustand besetzt (*Einfachanregung*). Die Elektronenkonfiguration lautet $(1s, n\ell)$.

- die Ionisation eines der beiden Elektronen (*Einfachionisation*). In der Regel besetzt das andere Elektron dann weiterhin den Grundzustand und überschüssige Strahlungsenergie wird als kinetische Energie des ionisierten Elektrons kanalisiert.

- die Anregung beider Elektronen in energetisch höher gelegene Schalen (*Doppelanregung*). Doppelt angeregte Zustände können durch die Konfiguration $(n\ell, n'\ell')$ mit $n, n' > 1$ charakterisiert werden. Es sind jetzt beide Elektronen aktiv, daher ergibt sich im Termschema eine Vielzahl von Rydberg-Serien, die jeweils gegen eine individuelle Ionisationsschwelle konvergieren. Die diskreten Energieniveaus liegen dabei oftmals im Kontinuum des einfachionisierten Atoms.

- die Ionisation beider Elektronen (*Doppelionisation*).

[1] Näherung 0. Ordnung: Die gegenseitige Coulombabstoßung der beiden Elektronen wird vernachlässigt. Die Gesamtwellenfunktion eines Zustandes ist dann ein Produkt zweier Einteilchenwellenfunktionen [Bra03].

[2] Näherung 1. Ordnung: Der Effekt jedes Elektrons auf die Bewegung des anderen wird als eine Abschirmung der Kernladung angenommen [Bra03].

Im Zusammenhang mit angeregten Zuständen bezeichnet man eine Rydberg-Serie inklusive des zugehörigen Ionisationskontinuums als einen *Kanal* [Cow81]. Offensichtlich gibt es im Ein-Elektron-Atom nur einen Kanal, im Zwei-Elektronen-Atom ist die Anzahl der Kanäle unbeschränkt.

1.3 Autoionisierende Zustände

Wenn ein doppelt angeregter Zustand energetisch überhalb der Ionisationsschwelle der einfach angeregten Zustände liegt und mit dem Kontinuum energetisch entartet, kann eines der Elektronen strahlungslos in eine tiefere Schale übergehen. Es gibt dabei seine potentielle Energie in einem Stoßprozess an das andere ab, welches dadurch ins Kontinuum befördert wird. Der Vorgang ist als *Auger Effekt* bekannt. Man spricht von einer *Autoionisation* um hervorzuheben, dass die Ionisation nicht wie üblicherweise durch einen Stoß mit einem externen Teilchen hervorgerufen wird.
Ein Elektron kann folglich durch zwei verschiedene Prozesse, also über unterschiedliche Kanäle ionisiert werden, aber zusammen mit dem Atomrumpf denselben Endzustand einnehmen.

$$He + \omega \begin{array}{ll} \nearrow & He^+ + e^- \\ \searrow & He^{**} \rightarrow He^+ + e^- \end{array} \qquad \begin{array}{ll} \text{Kanal a:} & \text{Einfachionisation} \\ \text{Kanal b:} & \text{Autoionisation} \end{array}$$

Das Symbol ** kennzeichnet einen doppelt angeregten Zustand. Es läßt sich experimentell nicht verfolgen, welchen der beiden Wege ein Elektron eingeschlagen hat. In der Quantenmechanik führt die Existenz von ununterscheidbaren Pfaden zu Interferenzphänomenen. So sind die beiden Kanäle über ihre Wahrscheinlichkeitsamplituden und durch eine Phasenbeziehung gekoppelt - sie interferieren. Die Interferenz-Erscheinung eines gebundenen Zustandes und eines Kontinuumszustandes aus verschiedenen Kanälen wird als *Fano Resonanz* bezeichnet und ist in der Abbildung 1.1 veranschaulicht.

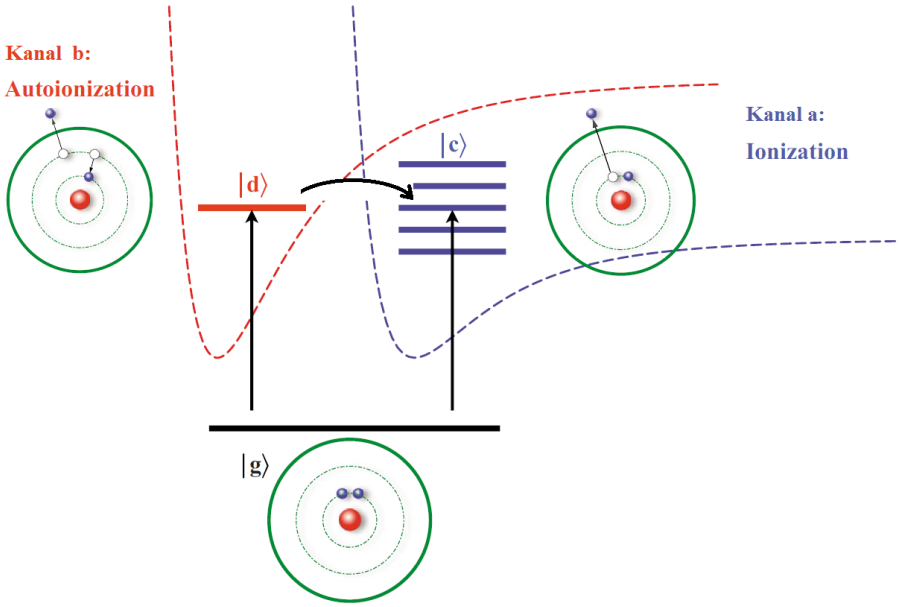

Abbildung 1.1: Fano Resonanz als Interferenz der Kanäle a und b: Ausgehend von einem atomaren Grundzustand $|g\rangle$ kann ein Elektron direkt in einen Kontinuumszustand $|c\rangle$ überführt werden (Kanal a). Es können aber auch zwei Elektronen in äußere Schalen gehoben werden, wo sie einen doppelt angeregten Zustand $|d\rangle$ einnehmen und nach einer gewissen Lebensdauer durch den Auger Effekt autoionisieren (Kanal b). Die entsprechenden Ionisations- und Autoionisationspotentiale (als Funktionen der Kern-Koordinaten) sind als gestrichelte Linien abgebildet. Die Abbildung ist entnommen aus [Mir10].

1.4 Fano Formalismus

Ugo Fano beschreibt in seiner Veröffentlichung [Fan61] einen autoionisierenden Zustand Ψ_E, der vom Grundzustand aus mit der Photonenenergie E angeregt werden kann, als Superposition eines diskreten Zustandes φ mit dem Energielevel E_φ und einer kontinuierlichen Schar von freien Zuständen $\psi_{E'}$ mit den kinetischen Energien E'. Die Kontinuumszustände betten dabei den diskreten Zustand φ ein.

$$\Psi_E = a\varphi + \int dE' b_{E'} \psi_{E'} \tag{1.5}$$

Die Koeffizienten a und $b_{E'}$ bestimmen die „Beimischung“ der Zustände φ und $\psi_{E'}$ beim Übergang zu Ψ_E. Sie hängen von einer komplexwertigen Kopplungsstärke des gebundenen Zustandes mit den Kontinuumszuständen ab und sind außerdem Funktionen von einer Phasenverschiebung zwischen den diskreten und den kontinuierlichen Komponenten. Die beigemischte Absorption des diskreten Zustandes φ besitzt eine lorentzförmige Linie mit der Breite Γ als inverse mittlere Lebensdauer. Der Beitrag, den man bei Abwesenheit des diskreten Zustandes durch Absorption ins Kontinuum messen würde, kann als glatter Hintergrund angesehen werden. Die „Mischung“ beider Kanäle wird als Interferenz verstanden, die aufgrund der Phasenabhängigkeit von a und $b_{E'}$ auf der einen Seite der Resonanz konstruktiv und auf der anderen Seite destruktiv erscheint. Für eine ausführliche Erläuterung wird auf [Fan61] verwiesen. Die Linienform einer autoionisierenden Resonanz wird durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Zustand Ψ_E und ins Kontinuum ψ_E bei Abwesenheit des diskreten Zustandes bestimmt. Dies führt zur Parametergleichung:

$$F(q,\epsilon) = \frac{|\langle \Psi_E | T | g \rangle|^2}{|\langle \psi_E | T | g \rangle|^2} = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \tag{1.6}$$

In dieser Darstellung ist $|g\rangle$ der Grundzustand und T ein beliebiger Anregungsoperator. Die *reduzierte Energie* ϵ bezeichnet die Energiedifferenz zwischen der Photonenenergie E und der Resonanzenergie E_φ in Einheiten der Linienbreite Γ.

$$\epsilon = \frac{E - E_\varphi}{\frac{1}{2}\Gamma} \tag{1.7}$$

Der *Formparameter* q bestimmt das Profil der Linie und führt die Asymmetrie herbei. Er hängt von Dipolmatrixelementen für die Übergänge vom Grundzustand in gemischte Zustände und in Kontinuumszustände ab und enthält damit die relative Phaseninformation und die Kopplungsstärke zwischen den beteiligten

Kanälen.

In den Abbildungen 1.2 sind die Linienprofile für verschiedene Formparameter gezeichnet. Eine Interpretation der Parametergleichung (1.6) ist in Abbildung 1.3 illustriert.

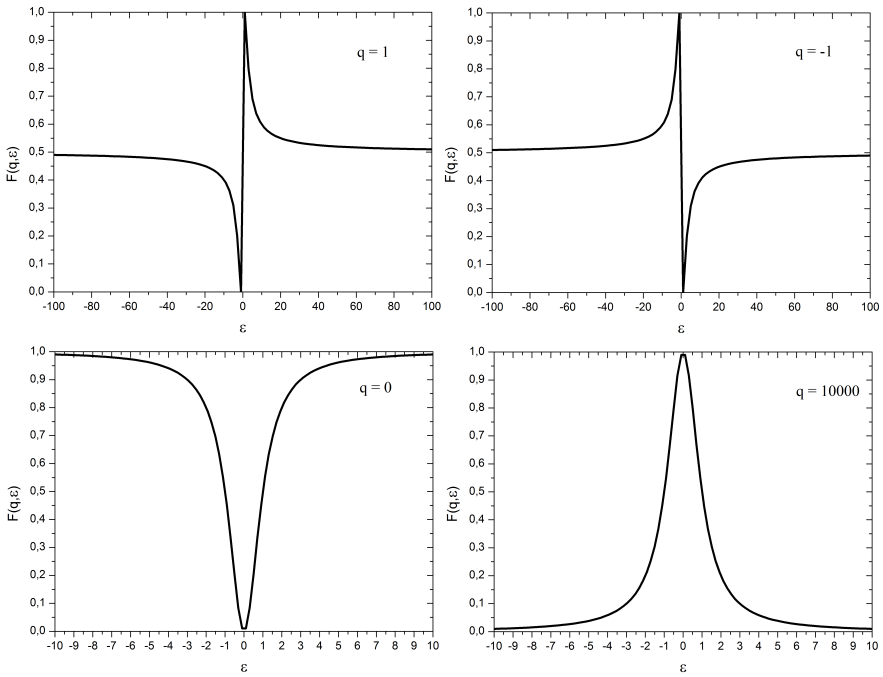

Abbildung 1.2: Fano Profile für verschiedene Formparameter q. Die Funktion (1.6) wurde mit dem Vorfaktor $1/(1+q^2)$ auf 1 normiert.

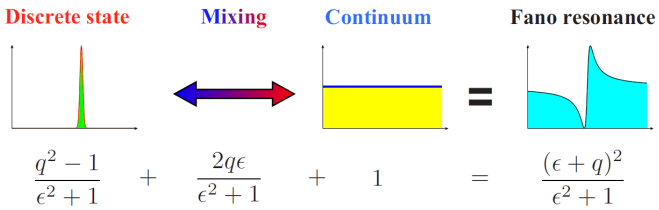

Abbildung 1.3: Bildliche Darstellung der Fano Funktion (1.6) als gegenphasige Interferenz des lorentzförmigen Linienprofils eines diskreten Zustandes mit dem flachen kontinuierlichen Hintergrund. Die Interferenz wird im „Mixing"-Term durch die Phasenabhängigkeit des Formparameters q gestaltet. Der Formparameter hängt auch von der Kopplungsstärke der Kanäle ab, die proportional zur Linienbreite ist. Die Abbildung ist entnommen aus [Mir10].

Kapitel 2

Modell für die Wechselwirkung eines Zwei-Elektronen-Atoms mit einem Laserfeld

In diesem Kapitel wird das Modell für die Wechselwirkung eines Zwei-Elektronen-Atoms mit einem Laserfeld beschrieben. Das Atom wird durch zwei punktförmige, negativ geladene Elektronen sowie einem punktförmigen, unendlich schweren Kern mit zweifach positiver Ladung charakterisiert. Die beiden Elektronen sind physikalisch ununterscheidbar, das heißt gegenüber der Vertauschung der Variablen ist der Hamiltonoperator des Systems invariant. Die Zustandsräume beider Elektronen sind auf eine Raumdimension beschränkt. Die Elektronenkorrelation, also die Kopplung der beiden ansonsten unabhängigen Zustandsräume, wird durch ein abstoßendes Coulomb Potential hergestellt. Das Laserfeld ist rein klassischer Natur und wirkt auf beide Zustandsräume synchron. Es wird nur der elektrische Feldanteil betrachtet, der in Richtung der gewählten Raumdimension linear polarisiert ist. Eine gleichzeitige Berücksichtigung des dazu senkrecht ausgerichteten B-Feldes erfordert eine zusätzliche Raumdimension.
In Abschnitt 2.1 wird der Hamiltonoperator der Atom-Laser-Wechselwirkung für das in dieser Arbeit studierte Modell aus der allgemeinen Form abgeleitet und die notwendigen Näherungen erläutert. Das Elektron besitzt hierbei keinen Spinoperator, da dieser keinen Kopplungspartner vorfände. Durch eine geeignete Symmetrisierung der Ortswellenfunktion, kann die Ausrichtung der Spins trotzdem berücksichtigt werden, was in Abschnitt 2.3 erklärt wird. Die Gestaltung der stationären Coulomb Potentiale für die Kernanziehung und für die Elektronenabstoßung wird in Abschnitt 2.2 erörtert und das zeitlich veränderliche Laserfeld in Abschnitt 2.4 aufgeführt. Als Randbedingung des elektronischen Phasenraums existieren künstliche Potentialbarrieren, deren Funktionalität in Abschnitt 2.5 erklärt wird.

2.1 Der Hamiltonoperator der Atom-Laser-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung eines Elektrons in einem Kernpotential mit einem externen Laserfeld wird durch den Hamiltonoperator

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2}\left[\vec{\hat{p}} + \vec{A}(\vec{\hat{x}}, t)\right]^2 + \Phi(\vec{\hat{x}}, t) + V(\vec{\hat{x}}) \tag{2.1}$$

beschrieben. Hierbei bezeichnet $V(\hat{x})$ das Coulombpotential des Kerns, das Laserfeld geht in Form des skalaren Potentials $\Phi(\vec{\hat{x}}, t)$ und des Vektorpotentials $\vec{A}(\vec{\hat{x}}, t)$ in diesen Ausdruck ein. Ein elektromagnetisches Feld läßt sich über die folgenden Zusammenhänge durch seine zwei Potentiale darstellen.

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = -\vec{\nabla}\,\Phi(\vec{\hat{x}}, t) - \partial_t\,\vec{A}(\vec{\hat{x}}, t) \qquad \vec{B}(\vec{x}, t) = \vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{\hat{x}}, t) \tag{2.2}$$

Bei der Ankopplung eines elektromagnetischen Feldes an ein sich bewegendes Teilchen entspricht der kinetische Impuls $\vec{\hat{\pi}}$ nicht länger dem kanonischen Impuls $\vec{\hat{p}}$, sondern wird durch den Term $\vec{\hat{p}} + \vec{A}(\vec{\hat{x}}, t)$ ersetzt. Diese Substitution gewährleistet die Eichinvarianz der Observablen des kinetischen Impulses und wird auch *minimale Kopplung* genannt [Gre05]. Eine Herleitung des Hamiltonoperators (2.1) findet sich z.B. in [Scu01].

Bei dem in dieser Arbeit konstruierten Modellatom befindet sich der Kern fest an der Stelle $\vec{\hat{x}}_0$ und ein quellenfreies Laserfeld wird als eine ebene elektromagnetischen Welle durch $\vec{A}(\vec{\hat{x}}_0 + \vec{\hat{x}}, t)$ und $\Phi(\vec{\hat{x}}_0 + \vec{\hat{x}}, t) = 0$ beschrieben. Weiterhin wird angenommen, dass die Ausdehung der Elektronenwolke deutlich kleiner ist als die Wellenlänge λ des Laserfeldes, sodass es auf atomarer Längenskala als homogen angenommen werden kann. Zudem beschränkt sich die Bewegung der Elektronen auf Geschwindigkeiten weit unterhalb der Lichtgeschwindigkeit. Unter diesen Annahmen ist die Dipolnäherung[1] gerechtfertigt und die Ortsabhängigkeit des Vektorpotentials kann vernachlässigt werden, womit aus den Gleichungen (2.2) folgt, dass auch der magnetische Anteil des Laserfeldes vernachlässigt werden

[1] Unter der Annahme, dass $\lambda \gg \vec{\hat{x}} \quad \Leftrightarrow \quad \vec{k} \cdot \vec{\hat{x}} \ll 1$ gilt für das Vektorpotential

$$\begin{aligned}\vec{A}(\vec{\hat{x}}_0 + \vec{\hat{x}}, t) =& \vec{A}(t) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{\hat{x}}_0 + \vec{\hat{x}})} \\ =& \vec{A}(t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\hat{x}}_0}(1 + i\vec{k}\cdot\vec{\hat{x}} + \ldots) \\ \approx& \vec{A}(t) e^{i\vec{k}\cdot\vec{\hat{x}}_0}\end{aligned}$$

Durch die Näherung $e^{i\vec{k}\cdot\vec{\hat{x}}} \approx 1$ reduziert sich die Multipolentwicklung auf die elektrischen Dipolübergänge.

kann. Der Hamiltonoperator (2.1) läßt sich in dieser Näherung zu

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2}\vec{\hat{p}}^2 + \vec{\hat{p}} \cdot \vec{A}(t) + \frac{1}{2}A^2(t) + V(\vec{\hat{x}}) \tag{2.3}$$

vereinfachen, wobei der Kopplungsterm $\vec{\hat{p}} \cdot \vec{A}(t)$ zu Strahlungsübergängen (Absorption und Emission) führt [Gre98]. Das Vektorpotential kann mittels der Beziehungen (2.2) zu $\vec{A}(t) = -\int_{-\infty}^{t} \vec{E}(t')\,dt'$ bestimmt werden. Der quadratische Term in $\vec{A}(t)$ ist für die Atom-Laser-Wechselwirkung bedeutungslos, da er lediglich den Nullpunkt der kinetischen Energie des Feldes verschiebt und wird daher im Folgenden nicht weiter berücksichtigt [Rui03].
Die Wechselwirkung von zwei Elektronen in einem Kernpotential mit einem externen Laserfeld wird als Superposition zweier Ein-Elektron-Hamiltonoperatoren der Gestalt (2.3) beschrieben, die durch die Elektron-Elektron Abstoßung $V(\vec{\hat{x}_1} - \vec{\hat{x}_2})$ miteinander gekoppelt sind.

$$\mathscr{H}_{Modell} = \sum_{i=1}^{2} \left[\frac{1}{2}\vec{\hat{p}_i}^2 + \vec{\hat{p}_i} \cdot \vec{A}(t) + V(\vec{\hat{x}_i})\right] + V(\vec{\hat{x}_1} - \vec{\hat{x}_2}) \tag{2.4}$$

Für die weiteren Anwendungen dieses Operators ist es sinnvoll den potentiellen Anteil $\mathscr{H}_x$ und den kinetischen Anteil $\mathscr{H}_p$ getrennt hervorzuheben.

$$\mathscr{H}_x = \sum_{i=1}^{2} V(\vec{\hat{x}_i}) + V_{ee}(\vec{\hat{x}_1} - \vec{\hat{x}_2}) \qquad \mathscr{H}_p = \sum_{i=1}^{2} \left[\frac{1}{2}\vec{\hat{p}_i}^2 + \vec{\hat{p}_i} \cdot \vec{A}(t)\right] \tag{2.5}$$

2.2 Das Softcore Coulomb Potential

Sowohl die anziehende Kern-Elektron Wechselwirkung als auch die abstoßende Elektron-Elektron Wechselwirkung werden durch hyperbolische Potentiale mit abgeschirmten Singularitäten ausgedrückt. In der Literatur sind diese Potentiale unter dem Namen Softcore Coulomb Potentiale[2] bekannt. Sie bereiten einen für numerische Zwecke günstigen Wertebereich, da keine Polstellen (wie im Ursprung von typischen Zentralpotentialen) auftauchen, außerdem kann im eindimensionalen Fall ein Elektron nur so an der Singularität vorbei von positiven zu negativen Positionen gelangen. Im dreidimensionalen Fall kann es immer räumlich ausweichen. Die elementaren Eigenschaften von Coulomb Potentialen „realer“ Atome, wie etwa das Verhalten $V(x) \approx 1/|x|$ für große x, sind dennoch erfüllt. Auch unterstützen diese Potentiale Rydberg-Serien für angeregte Zustände, die der Realität

[2] Diese spezielle Potentialfunktion wurde von [Ebe89], [Gro92] und [Gro93] eingeführt und erfolgreich für quantendynamische Simulationen eingesetzt.

sehr nahe kommen.
Für das Potential des Hamiltonoperators (2.5) wird folgende Definition gewählt:

$$\mathscr{H}_x \equiv \frac{1}{2}\left[-\frac{2}{\sqrt{\hat{\vec{x}_1}^{\,2}+1}} - \frac{2}{\sqrt{\hat{\vec{x}_2}^{\,2}+1}} + \frac{1}{\sqrt{(\hat{\vec{x}_1}-\hat{\vec{x}_2})^2+1}}\right] \tag{2.6}$$

In dieser Formel nimmt die 1 im Nenner aller drei Terme die Rolle einer „Abschirmlänge“ ein. Die Zahl 2 im Zähler der anziehenden Potentiale steht für die Ordnungszahl Z von Helium. Der Vorfaktor 1/2 bringt eine Z-Skalierung mit sich und wurde in Einklang mit der Arbeit [Gro93] berücksichtigt. In dieser Arbeit wurden die Energieeigenwerte des Hamiltonoperators (2.6) mit den Eigenwerten eines Heliumatoms assoziiert.
Die Abbildung 2.1 zeigt die potentielle Energie des Operators (2.6) als Funktion der beiden eindimensionalen Elektronenkoordinaten x_1 und x_2. Die Phasenräu-

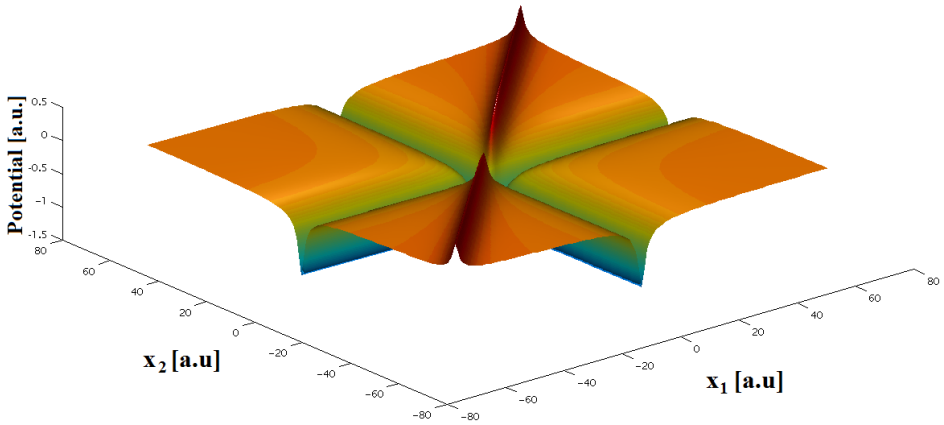

Abbildung 2.1: Potentielle Energie des Hamiltonoperators (2.6) als Funktion von x_1 und x_2. Die anziehende Wirkung des Atomkerns ist durch die negative „Potentialmulde“ im Ursprung beider Koordinaten dargestellt. Die abstoßende Wirkung der Elektronen zueinander ist als positiver „Potentialkamm“ entlang der Diagonalen eingezeichnet.

me der Elektronen sind über die Elektronenabstoßung, dargestellt als „Potentialkamm“ entlang der $x_1 = x_2$-Diagonalen, mit einander gekoppelt. Es ist energetisch nicht begünstigt beide Elektronen auf der gleichen Seite des Kerns, also mit den gleichen Koordinaten, anzutreffen. Die Elektronen befinden sich vorzugsweise auf entgegengesetzten Seiten des Kernpotentials. So z.B. im Bereich der zweiten Symmetrielinie entlang der $x_1 = -x_2$-Diagonalen. Im flachen Plateaubereich nahe

dieser Linie sind Einflüsse des Coulomb Potentials am geringsten und Bewegungen können relativ stabil ablaufen. Neben den beiden erwähnten Symmetrielinien zeichnet sich in Abbildung 2.1 eine Punktsymmetrie zum Ursprung aus. Diese Symmetrieüberlegungen lassen die Schlussfolgerung zu, dass das Potential und damit der Operator $\mathscr{H}_x$ unter den folgenden Symmetrieoperationen invariant ist:

$$\mathscr{H}_x(x_1, x_2) = \mathscr{H}_x(x_2, x_1) \qquad \text{(Vertauschung der Koordinaten)} \tag{2.7}$$

$$\mathscr{H}_x(x_1, x_2) = \mathscr{H}_x(-x_1, -x_2) \qquad \text{(Inversion der Koordinaten)} \tag{2.8}$$

2.3 Symmetrien der Wellenfunktion

Aus den Symmetriebedingungen (2.7) und (2.8) folgt, dass die Schrödingergleichung prinzipiell vier verschiedene Lösungsräume liefert, die durch Vertauschung oder Inversion der Koordinaten ineinander transformiert werden können. Dies sind Wellenfunktionen der Formen $\Psi(x_1, x_2)$ und $\Psi(x_2, x_1)$, sowie solche der Formen $\Psi(-x_1, -x_2)$ und $\Psi(-x_2, -x_1)$. Es muss gewährleistet sein, dass eine Wellenfunktion nach zweimaliger Vertauschung oder Inversion der Koordinaten wieder in sich selbst übergeht. So kommt es zu den Bedingungen:

$$\Psi(x_1, x_2) = \pm\Psi(x_2, x_1) \tag{2.9}$$

$$\Psi(x_1, x_2) = \pm\Psi(-x_1, -x_2) \tag{2.10}$$

Die Forderung (2.9) kann durch die Funktionen

$$\Psi^s(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2) + \psi(x_1, x_2)^T \quad \text{(vertauschungs-symmetrisch)} \tag{2.11}$$

$$\Psi^a(x_1, x_2) = \psi(x_1, x_2) - \psi(x_1, x_2)^T \quad \text{(vertauschungs-antisymmetrisch)} \tag{2.12}$$

erfüllt werden. Die Transposition vertauscht die Variablen x_1 und x_2. Es ist offensichtlich, dass die Funktion $\Psi^s(x_1, x_2)$ bei einmaliger Permutation der Variablen in sich selbst übergeht, wobei die Funktion $\Psi^a(x_1, x_2)$ dabei ein Minuszeichen erhält. Zustände, die durch vertauschungs- oder ortssymmetrische Wellenfunktionen beschrieben werden, heißen *Para-Zustände* und die zu ortsantisymmetrischen Wellenfunktionen korrespondierenden Zustände werden *Ortho-Zustände* genannt. Bisher wurde in dieser Arbeit der Elektronenspin nicht betrachtet, da der magnetische Feldanteil bei der Atom-Laser-Wechselwirkung als Kopplungspartner für den Spinoperator vernachlässigt wird. Um den Einflüssen des Spins auf die atomare Struktur trotzdem Rechnung zu tragen, werden die Eigenfunktionen des Gesamtsystems als Produkt von Ortswellenfunktionen und von Spinwellenfunk-

tionen $\chi(s_1, s_2)$ geschrieben. s_1 und s_2 sind die Operatoren der einzelnen Elektronenspins. Diese können in diesem Modell nur in einer Raumrichtung ausgezeichnet sein und zeigen entweder nach oben ($\uparrow$) oder nach unten ($\downarrow$).

$$\Psi = \Psi(x_1, x_2)\chi(s_1, s_2) \tag{2.13}$$

Die Spinwellenfunktionen sind zum einen Eigenzustände zu den Spinoperatoren $\hat{\vec{S}}^2$ und $\hat{\vec{S}}$ mit den Eigenwerten $S(S+1)$ und m_s, zum anderen besitzen sie einen zu den Ortswellenfunktionen analogen Symmetriecharakter gegenüber der Vertauschung der Spinkoordinaten. So ergeben sich für die Spinzustände ($\uparrow$) und ($\downarrow$) drei symmetrische und eine antisymmetrische Spinwellenfunktionen.

$$\chi^s(s_1, s_2) = \begin{cases} \uparrow\uparrow & S = 1,\ m_s = 1 \\ \frac{1}{\sqrt{2}}[\downarrow\uparrow + \uparrow\downarrow] & S = 1,\ m_s = 0 \\ \downarrow\downarrow & S = 1,\ m_s = -1 \end{cases}$$

$$\chi^a(s_1, s_2) = \left\{ \frac{1}{\sqrt{2}}[\downarrow\uparrow - \uparrow\downarrow] \quad S = 0,\ m_s = 0 \right.$$

Die drei Komponenten der Parallelstellung ($S = s_1 + s_2 = 1$) der Spins werden als *Triplett* zusammengefaßt und der Zustand bei antiparalleler Spinausrichtung ($S = s_1 + s_2 = 0$) wird *Singulett* genannt. Zwischen beiden Systemen herrscht ein Interkombinationsverbot [Bra03].

Weil die Gesamtwellenfunktion nach dem Pauli Prinzip antisymmetrisch sein muss, wird die Produktfunktion (2.13) immer aus einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Funktion gebildet. Heliumatome mit der symmetrischen Ortswellenfunktion werden *Parahelium* genannt, während die mit der antisymmetrischen Ortswellenfunktion *Orthohelium* genannt werden. Das Parahelium stellt den energetisch tiefsten Zustand des Heliums dar, wenn beide Elektronen die unterste Schale besetzen ($1s, 1s$).

Durch eine Symmetrisierung der Ortswellenfunktion nach der Vorschrift (2.11), führt man eine gleichzeitige Antisymmetrisierung der Spinwellenfunktion herbei und legt damit das Singulett-Atom (Parahelium) als Zustandssystem fest. Die Übergangsmöglichkeiten zwischen den atomaren Zuständen sind dann durch die spektroskopischen Auswahlregeln[3] beschränkt. Diese Gesetzmäßigkeit kann auch über die Parität der Zustände ausgedrückt werden, wobei von einer *geraden Parität* die Rede ist, wenn die Bedingung (2.10) mit einem +Zeichen erfüllt wird und

[3]Es findet niemals ein Übergang zwischen zwei Zuständen mit gleichem ℓ statt, sondern ausschließlich Übergänge mit $\Delta\ell = \pm 1$ [MK97]

von einer *ungeraden Parität*, wenn diese Bedingung mit einem $-$Zeichen erfüllt wird. In drei Dimensionen kann das Vorzeichen über den Bahndrehimpuls durch $(-1)^{\ell+\ell'}$ bestimmt werden. Eine entsprechende Formulierung der Auswahlregeln lautet damit: Es finden ausschließlich Übergänge zwischen zwei Zuständen mit unterschiedlicher Parität statt. Der Grundzustand $(1s, 1s)$ besitzt eine gerade Parität und kann innerhalb der Dipolnäherung für elektrische Wechselwirkung nur in Zustände ungerader Parität angeregt werden.

2.4 Das Laserfeld

Die in dieser Arbeit modulierten elektrischen Felder breiten sich mit einer harmonischen Zeitabhängigkeit aus und sind entlang des Coulomb Potentials linear polarisiert. Ihre allgemeine Form ist:

$$\vec{E}(t) = E_0\, e^{i\omega t}\; e^{-(\frac{t}{\tau_G})^2} \tag{2.14}$$

Wobei E_0 das Maximum der Amplitude und $e^{-(\frac{t}{\tau_G})^2}$ eine gaußförmige Einhüllendenfunktion darstellen. Die Dauer des Laserpulses τ_P ist definiert als die Halbwertsbreite (FWHM) des Intensitätsprofils $|\vec{E}(t)|^2$ und hängt mit der Breite der Einhüllenden τ_G über die Beziehung $\tau_G = \tau_P/\sqrt{2\ln(2)}$ zusammen. Entsprechend ist die spektrale Breite $\Delta\omega$ als die FWHM der spektralen Intensität $|\vec{E}(\omega)|^2$ definiert [Die06]. Der Basiswechsel zwischen den Darstellungen $\vec{E}(t)$ und $\vec{E}(\omega)$ wird durch komplexe Fouriertransformation erreicht.
In Abbildung 2.2 sind die in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse dargestellt. Es ist zu beachten, dass die FWHM der Einhüllenden des elektrischen Feldes gerade $\sqrt{2} \cdot \tau_P$ ist.

2.5 Imaginäre Potentialbarriere zur Absorption freier Zustände

Im Kontinuum sich ausbreitende Wellenpakete können je nach kinetischer Energie den Wirkungsbereich des atomaren Coulomb Potentials verlassen und mit der Zeit zerfließen. Bei numerischen Rechnungen beschränkt sich die Bewegung freier Zustände auf die Größe des Rechengitters. In diesem Modell sind einem Zustand Raumkoordinaten im Intervall [-64 a.u., 64 a.u.] zugänglich. Um das reale Verhalten ionisierter Elektronen bei asymptodischen Raumkoordinaten zu simulieren, wird das Rechengitter von einer künstlichen Barriere umrandet, welche Wellenfunktionen absorbiert. Diese Barriere wird als komplexwertige Potentialfunktion

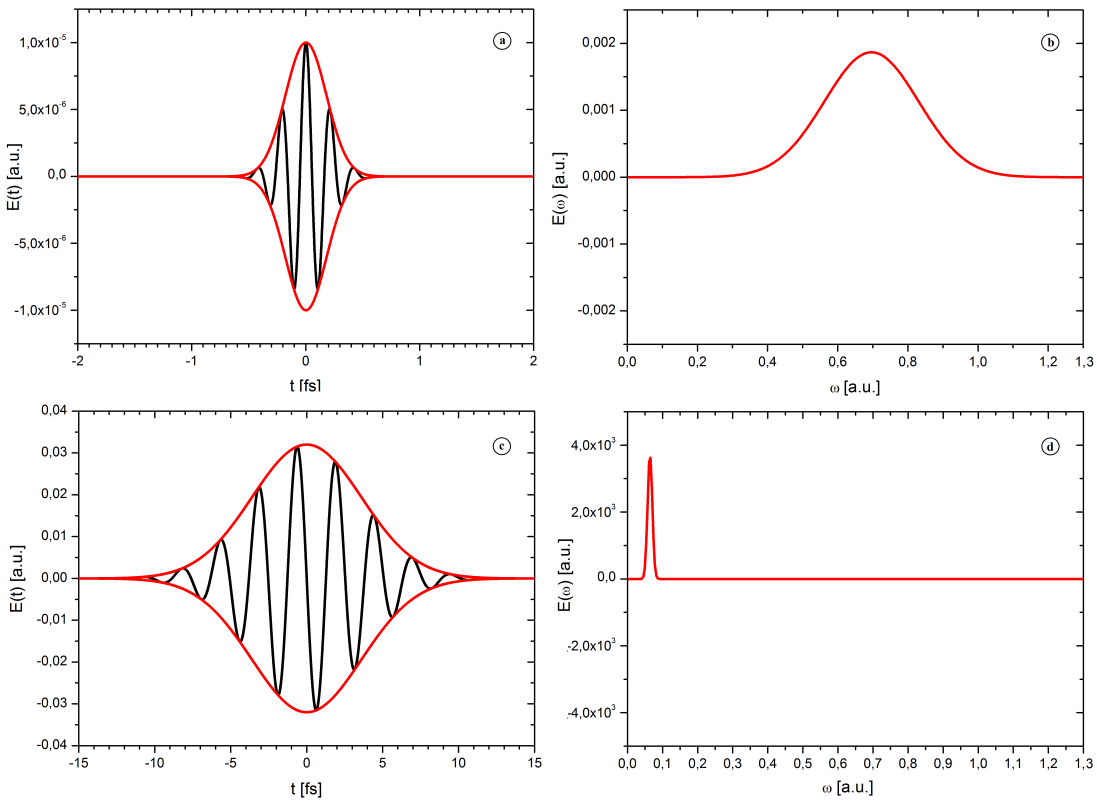

Abbildung 2.2: Laserpulsmodulation nach Gleichung (2.14): Die oberen beiden Abbildungen zeigen ein elektrisches Feld mit der Wellenlänge $\lambda = 64{,}1$ nm und der Pulsdauer $\tau_P = 0{,}3$ fs samt der Einhüllenden in a) Zeitdarstellung und b) Spektraldarstellung. Die Feldstärke beträgt 10^{-5} a.u.. In den unteren beiden Abbildungen sind die entsprechenden Parameter für ein elektrisches Feld mit der Wellenlänge $\lambda = 760$ nm und der Pulsdauer $\tau_P = 6$ fs in c) Zeitdarstellung und d) Spektraldarstellung gezeigt. Hier beträgt die Feldstärke $0,032$ a.u.. Der untere Puls wurde mit einer CEP von $\frac{\pi}{2}$ definiert, was keine physikalisch relevanten Hintergründe hat.

dem Hamiltonoperator $\mathscr{H}_x$ aufaddiert, was zur Folge hat, dass die lokale Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho = \langle\psi_n(x)|\psi_n(x)\rangle$ zerfällt.
Eine geeignete Absorption von Wellenpaketen findet statt, wenn Reflexionen und Transmissionen an der Potentialbarriere nicht bemerkbar sind. Eine Potentialfunktion, die diesen Kompromiss erfüllt wurde empirisch gefunden (Kurvenverlauf siehe Abbildung 2.3). Sie besitzt das Profil des ersten Halbzyklus einer $\sin^2(x)$-Funktion und ist mit ihrem Kurvenmaximum auf dem numerischen Rand verankert. Die gesamte Flanke der Barriere ist 22,5 a.u. breit (gemeint ist nicht die FWHM) und 1 a.u. stark.

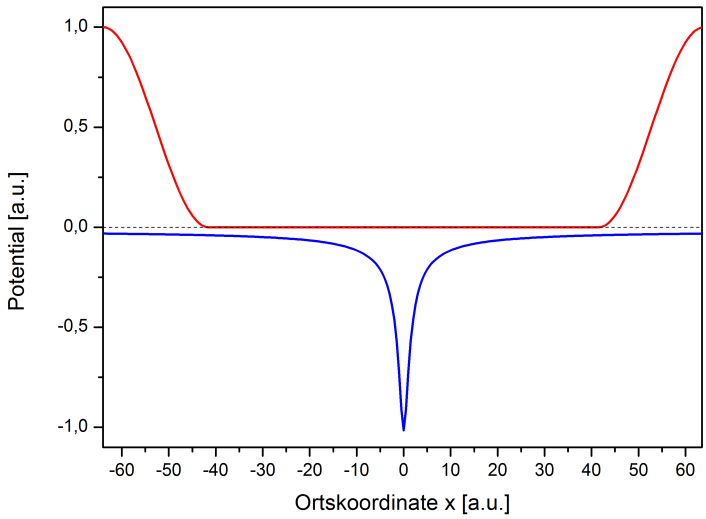

Abbildung 2.3: Die Abbildung zeigt die imaginäre Potentialbarriere (rot) und das Kernpotential (blau) als Funktion der Ortskoordinaten der Zustände.

Kapitel 3

Methoden und technische Aspekte

In diesem Kapitel werden die Verfahren beschrieben, mit denen es möglich ist die Wechselwirkung des Zwei-Elektronen-Atoms mit einem Laserfeld in Abhängigkeit der Zeit zu simulieren. Zu diesem Zweck wird in Abschnitt 3.1 ein Weg vorgestellt, die zeitabhängige Schrödingergleichung numerisch zu lösen. Auf dieser Grundlage wird in Abschnitt 3.2 die Split-Step-Operator-Methode erläutert, mit der die numerische Zeitentwicklung des Modellatoms realisiert werden kann. Als Startbedingung für die Schrödingergleichung wird der atomare Grundzustand festgelegt, dessen Berechnung in Abschnitt 3.3 aufgeführt ist. Außerdem werden technische Details, wie etwa die Wahl der Gitterparameter in Abschnitt 3.4 beschrieben.

3.1 Numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

In der zeitabhängigen Schrödingergleichung (1.1) bewirkt die Energie, in Form des Hamiltonoperators $\mathscr{H}$ eine zeitliche Veränderung eines Zustandes $|\psi(t)\rangle$. Eine analytische Lösung bietet der Ansatz:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle =& e^{-i\int_{t_0}^{t}\mathscr{H}dt'}\,|\psi(t_0)\rangle \\ =& e^{-i\int_{t_0}^{t}(\mathscr{H}_x+\mathscr{H}_p)dt'}\,|\psi(t_0)\rangle \end{aligned} \tag{3.1}$$

Der Ausdruck $\hat{U}(t,t_0) = e^{-i\int_{t_0}^{t}\mathscr{H}dt'}$, der auch als Zeitentwicklungsoperator bezeichnet wird, überführt einen Anfangszustand zur Zeit t_0 in einen Zustand zur Zeit t. Der potentielle Anteil des Hamiltonoperators $\mathscr{H}_x$ (2.5) wird dabei in Koordinatendarstellung beschrieben, das heißt in der Basis der Ortseigenvektoren und der kinetische Anteil $\mathscr{H}_p$ in Impulsdarstellung, also in der Basis der Impulseigenvektoren. In diesen Basisdarstellungen sind die Operatoren $\mathscr{H}_x$ und $\mathscr{H}_p$ jeweils in Diagonalform und wirken multiplikativ. In den dazu komplementären Basisdarstellungen wirken sie allerdings als komplizierte Differentialoperatoren. Der Grund dafür liegt in der Wirkung der Operatoren $\vec{\hat{x}}$ und $\vec{\hat{p}}$ auf Zustände in

Koordinatendarstellung $\psi(\vec{x},t) = \langle\vec{x}|\,\psi(t)\rangle$ und auf solche in Impulsdarstellung $\psi(\vec{p},t) = \langle\vec{p}|\,\psi(t)\rangle$.

$$\hat{\vec{x}}\,\psi(\vec{x},t) = \vec{x}\,\psi(\vec{x},t) \qquad \hat{\vec{x}}\,\psi(\vec{p},t) = i\vec{\nabla}_p\,\psi(\vec{p},t) \tag{3.2}$$

$$\hat{\vec{p}}\,\psi(\vec{x},t) = \frac{1}{i}\vec{\nabla}_x\,\psi(\vec{x},t) \qquad \hat{\vec{p}}\,\psi(\vec{p},t) = \vec{p}\,\psi(\vec{p},t) \tag{3.3}$$

Der Basiswechsel zwischen den äquivalenten Wellenfunktionen $\psi(\vec{x},t)$ und $\psi(\vec{p},t)$ kann mittels Fouriertransformation, symbolisiert durch den Operator $\mathcal{F}$ und dessen Umkehrung $\mathcal{F}^{-1}$, erreicht werden. Die Fouriertransformation kann in der quantenmechanischen Notation als

$$\psi(\vec{p},t) = \mathcal{F}\left\{\psi(\vec{x},t)\right\} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\vec{p}|\,\vec{x}\rangle\,\langle\vec{x}|\,\psi(t)\rangle\,dx \tag{3.4}$$

$$\psi(\vec{x},t) = \mathcal{F}^{-1}\left\{\psi(\vec{p},t)\right\} = \int_{-\infty}^{\infty} \langle\vec{x}|\,\vec{p}\rangle\,\langle\vec{p}|\,\psi(t)\rangle\,dp \tag{3.5}$$

definiert werden, mit den Relationen:

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx\,|\vec{x}\rangle\,\langle\vec{x}| = \int_{-\infty}^{\infty} dp\,|\vec{p}\rangle\,\langle\vec{p}| = \mathbb{1} \qquad \text{und} \qquad \langle\vec{x}|\,\vec{p}\rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}}e^{\frac{i}{\hbar}\vec{p}\cdot\vec{x}} \tag{3.6}$$

3.2 Split-Step-Operator Methode

Bei der numerischen Umsetzung der Zeitentwicklung gemäß der Gleichung (3.1) wird in einem Rechenzyklus ein Anfangzustand um einen Zeitschritt $\Delta t = t_1 - t_0$ in einen Endzustand überführt und dieser im nächsten Rechenzyklus als neuer Anfangszustand verwendet. Δt muss dabei so gewählt werden, dass der Hamiltonoperator während eines Propagationsschrittes als konstant angenommen werden kann. Die integrale Zeitpropagation in N Rechenzyklen ergibt sich aus der wiederholten Anwendung des Zeitentwicklungsoperators bei festem Δt.

$$\hat{U}(t,t_0) = \prod_{k=0}^{N-1} \hat{U}(t_k + \Delta t, t_k) = \prod_{k=0}^{N-1} e^{-i(\mathscr{H}_x + \mathscr{H}_p)_k\,\Delta t} \tag{3.7}$$

Die Split-Step-Operator Methode besteht nun darin, die Exponentialfunktion in ein Produkt aus potentiellen und kinetischen Anteilen aufzuspalten, um die Faktoren dann getrennt voneinander in ihren jeweils günstigen Basisdarstellungen zu integrieren. Damit kann eine umständliche Berechnung von verschachtelten Differentialgleichungen umgangen werden. Mit diesem Ansatz wird allerdings die physikalische Ausgangssituation verfälscht, da bei der Propagation in Impulsdar-

stellung die Coulombwechselwirkung ignoriert wird und in Koordinatendarstellung rein stationäre Zustände evaluiert werden. Der somit einhergehende Fehler hängt von der Wahl des Zeitintervalls eines Propagationsschrittes ab. Die in dieser Arbeit verwendete Form des Split-Step-Operators (z.B. referiert in [Ban91]) ist:

$$e^{-i(\mathscr{H}_x+\mathscr{H}_p)_k\,\Delta t} = e^{-\frac{i}{2}\mathscr{H}_x\Delta t}e^{-i\mathscr{H}_p\Delta t}e^{-\frac{i}{2}\mathscr{H}_x\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \tag{3.8}$$

Der Algorithmus wird dabei so eingesetzt, dass die beiden Halbschritte über $\mathscr{H}_x$ zu einer Rechenoperation über das volle Zeitintervall Δt zusammengefasst werden und die Basiswechsel durch Fouriertransformation realisiert werden. Die Propagation einer Wellenfunktion $\psi(\vec{x}, t_k)$ in einem Rechenzyklus wird also folgendermaßen durchgeführt:

$$\psi(\vec{x}, t_k + \Delta t) = \mathcal{F}^{-1}\; e^{-i\mathscr{H}_p\Delta t}\; \mathcal{F}\; e^{-i\mathscr{H}_x\Delta t}\; \psi(\vec{x}, t_k) \tag{3.9}$$

Diese Operation ist als Codeblock in einer While-Schleife eingebettet, die N Zyklen durchläuft.

3.3 Berechnung des Grundzustandes

Ein rein aus komplexen Zufallszahlen bestehender Vektor kann als quantenmechanischer Zustand interpretiert werden und gemäß (1.3) nach seinen Basisvektoren entwickelt werden. Ist dieser Vektor eine mögliche Lösung der Schrödingergleichung des Modellatoms, so kann er in dessen Basis dargestellt werden.
In dieser Arbeit wird der Grundzustand $(1s, 1s)$ des Modellatoms aus einer durch einen Zufallszahlengenerator erzeugten, ortssymmetrisierten Startwellenfunktion $\psi(\vec{x}, t_0)$ herausprojiziert.

$$\psi(\vec{x}, t_0) = \varphi e^{i\phi} + \left(\varphi e^{i\phi}\right)^T \quad \text{mit}\, \varphi \in [-0,5; 0,5] \quad \text{und}\; \phi \in [0; 2\pi] \tag{3.10}$$

Dafür wird diese nach der Split-Operator Methode (genauer Formel (3.9)) in negativer *imaginärer Zeit* τ propagiert, wobei die Tranformation $\Delta t \to \Delta\tau = -i\Delta t$ verwendet wird. Da hier nur die gebundenen Zustände relevant sind, wird die imaginäre Potentialbarriere vernachlässigt. Die Entwicklung (1.3) nimmt die Gestalt

$$|\psi(\vec{x}, \tau)\rangle = \sum_n c(0)\, e^{-\omega_n\tau}\, |n\rangle \tag{3.11}$$

an. Für die negativen Energieeigenwerte $\omega_1 < \omega_2 < \ldots < 0$ wächst sowohl diese Summe, als auch deren Norm $\|\psi\| = \sqrt{\langle\psi(\vec{x}, \tau)|\psi(\vec{x}, \tau)\rangle}$ mit fortschreitendem τ

exponentiell an. Dieses Wachstum wird vom führenden Term $e^{-\omega_1 \tau}$ dominiert. Wird nun der Zustand $|\psi(\vec{x}, \tau)\rangle$ nach jedem Propagationsschritt durch die Norm geteilt, so ergibt sich effektiv ein Zerfall der Amplituden aller angeregten Eigenzustände $|2\rangle, |3\rangle, \ldots$ mit Zerfallsraten $\propto \frac{e^{-\omega_2 \tau}}{e^{-\omega_1 \tau}}, \frac{e^{-\omega_3 \tau}}{e^{-\omega_1 \tau}}, \ldots$ und der Zustand $|1\rangle$ „destilliert“ sich heraus.
Als Zerfallskriterium für die angeregten Zustände dient die zeitliche Änderung der Energie des Grundzustandes, welche aus der Norm gewonnen werden kann.

$$\omega_1 = -\ln\left(\frac{\|\psi\|}{\tau}\right) \tag{3.12}$$

Sobald sich die Energie nicht mehr merklich ändert, werden die angeregten Zustände als eliminiert angenommen und der „reine“ Grundzustand wurde bestimmt.

3.4 Gitterparameter numerischer Rechnungen

Als numerisches Grundgerüst für den Phasenraum eines Elektrons dient ein Rechengitter aus 256 Gitterpunkten, wobei der Punkt 128 als Ursprung des Koordinatensystems fungiert. Es werden hier Zweierpotenzen verwendet, da die Fast Fourier Operation am schnellsten ausgeführt wird, wenn die Eingabearrays Längen von Zweierpotenzen aufweisen. Im Laufe dieser Arbeit hat sich qualitativ herausgestellt, dass auf einem Gitter dieser Größe die relevanten physikalischen Effekte und Mechanismen erfaßt werden können. Von großer physikalischer Relevanz für die Existenz von Fano Resonanzen sind etwa hinreichend langlebige Kontinuumszustände. Ein Kontinuumszustand lebt nur so lange bis er von der absorbierenden Potentialbarriere abgezogen wird. Das heißt, die Lebensdauer dieser Zustände kann bei gleichbleibender Raumdiskretisierung durch Vergrößerung des Rechengitters oder bei gleichbleibendem Rechengitter durch Vergrößerung der Ortsschritte erreicht werden. Einer Vergrößerung der Ortsschritte geht jedoch ein groberes Sampling der „Potentiallandschaft“ einher. Da bei der zweidimensionalen Fouriertransformation im Split-Step-Operator $2 \cdot N_x$ Ortsschritte pro Zeitschritt verarbeitet werden müssen, erhöht sich die Rechenzeit bei einer Vergrößerung des Gitters enorm, weshalb die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen zeitkritisch sind.
Eine Balance zwischen Rechenzeit und Genauigkeit kann mit Gitterabständen von Δx=0,5 a.u. und einer Zeitauflösung von Δt=0,1 a.u. erreicht werden. Die Bewegung natürlicher Elektronen findet auf einer Zeitskala von etwa 1 a.u. statt. Daher sollte die Wellenfunktion mit kleineren Zeitschritten simuliert werden, sodass sie sich zwischen zwei Zeitschritten nur geringfügig ändert und der Einfluss des Feh-

lers des Split-Step-Operators minimal bleibt. Mit einer Anzahl von $N_t = 40000$ Zeitschritten ist zudem eine für die Analyse des Spektrums vernünftige Frequenzauflösung $\Delta\omega$ gewährleistet. Es gilt:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{N \cdot \Delta t} \tag{3.13}$$

Kapitel 4

Simulationen und Computerexperimente

In diesem Kapitel werden die quantendynamischen Simulationen dieser Arbeit vorgestellt. Im Hinblick auf die physikalischen Situationen, die den numerischen Rechnungen zu Grunde liegen, kann dieses Kapitel in zwei Abschnitte unterteilt werden.
Und zwar in das Kapitel 4.1, in dem die Bestimmung der atomaren Eigenzustände und deren Untersuchung hinsichtlich ihrer Lebensdauer beschrieben wird und kein Laserfeld beteiligt ist. Und in das Kapitel 4.2, in dem die Anregung des Modellatoms in autoionisierende Zustände durch einen Laserpuls simuliert wird und zudem ein Experiment nachgestellt wird, bei dem autoionisierende Zustände mittels eines zusätzlichen Laserfeldes gestört werden.

4.1 Eigenzustände des Modellatoms

Es gibt prinzipiell die Möglichkeit neben dem Grundzustand auch die höheren gebundenen Zustände des Modellatoms aus einer zufälligen Startwellenfunktion durch imaginäre Zeitentwicklung (vgl. Kapitel 3.3) zu isolieren. Dafür muss das Verfahren iterativ eingesetzt werden und die bereits extrahierten Eigenzustände zu jedem Zeitschritt aus der Wellenfunktion entfernt werden. Bei dieser Methode bleiben allerdings die Kontinuumszustände außen vor, weshalb sie für die Untersuchung von Autoionisationszuständen ungeeignet ist.
Führt man eine „gewöhnliche“ Zeitentwicklung der zufälligen Startwellenfunktion durch, so relaxiert der Anfangszustand in Eigenzustände des gesamten Spektrums. Die Lebensdauer der Kontinuumszustände wird dann von der absorbierenden Potentialbarriere beeinflußt. Auf diese Weise existieren kurzzeitig auch Autoionisationszustände. Nach hinreichend langer Zeitpropagation sind die Kontinuumszustände „abgeschöpft“ oder zerflossen und eine ausschließliche Besetzung stationärer, gebundener Zustände ist zu erwarten. Mittels einer zeitaufgelösten Spektralanalyse der Wellenfunktion läßt sich die energetische Lage und die Lebensdauer der Eigenzustände untersuchen.

4.1.1 Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung im feldfreien Fall

Im Rahmen der Untersuchung des Spektrums wurde die Schrödingergleichung mit einer per Zufallszahlengenerator erzeugten Wellenfunktion (3.10) initialisiert und über den Zeitraum von 12500 a.u. ($\simeq$ 302 fs) gemäß Gleichung (3.9) entwickelt. In Abbildung 4.1 sind Momentaufnahmen ihrer Wahrscheinlichkeitsdichte illustriert. Bereits nach 3,7 fs ist die diffuse Startfunktion stark reduziert und paketartige Formationen haben sich ausgebildet. Neben den absorbierenden Randbedingungen sind auch die Strukturen der Coulombanziehung und der Coulombabstoßung (vgl. auch Abbildung 2.1) deutlich zu erkennen. Nach 100 fs können in der gewählten Ansicht die Kontinuumszustände als frei propagierende Pakete kaum noch ausgemacht werden und der momentane Zustand ähnelt schon stark dem Endzustand, bei dem die tiefen gebundenen Zustände dominieren. Diese Graphiken veranschaulichen auch die Vertauschungssymmetrie (Symmetrie zur $x_1 = x_2$-Diagonalen) der Wellenfunktion.

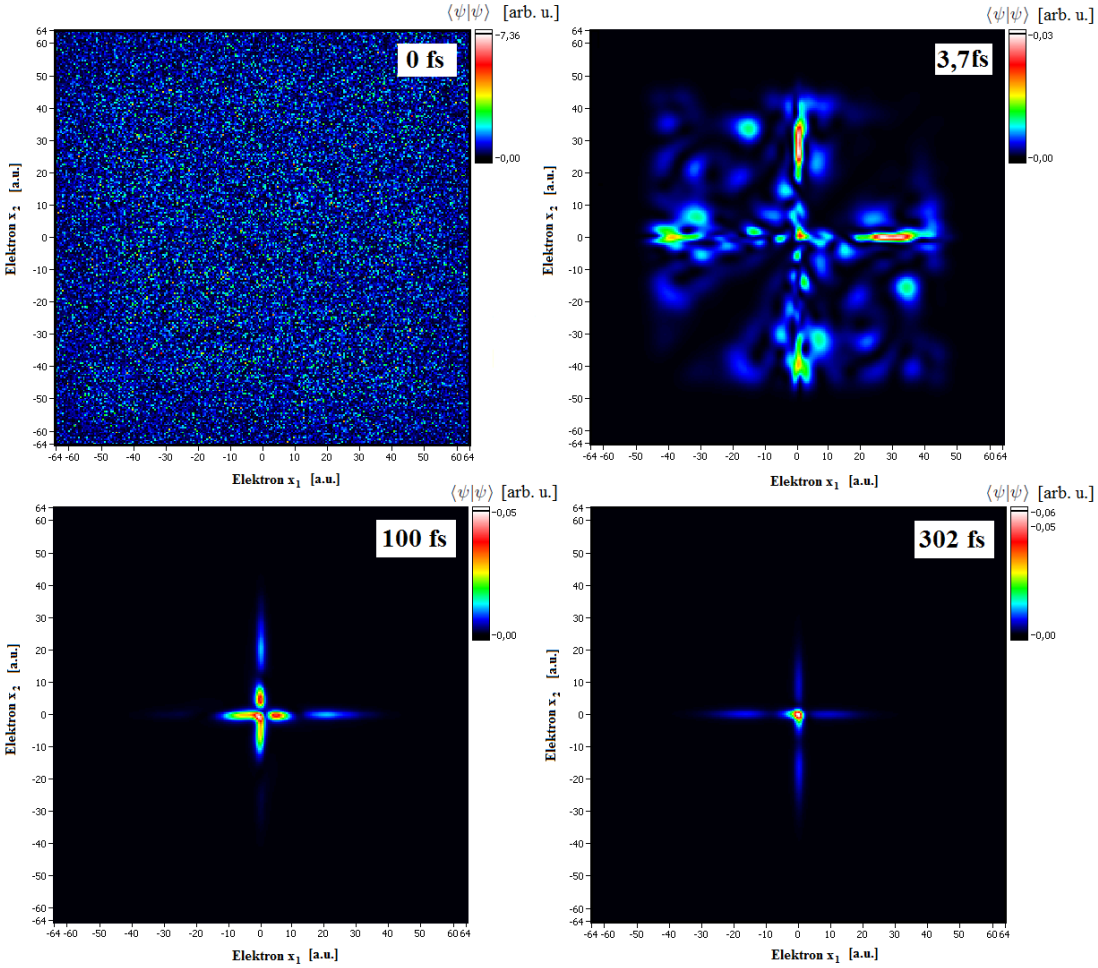

Abbildung 4.1: Momentaufnahmen der Wahrscheinlichkeitsdichte zu den angegebenen Propagationszeiten.

4.1.2 Zeitaufgelöste Spektralanalyse

Die Oszillation der Wellenfunktion kann punktuell auf ihre energetischen Komponenten untersucht werden. Damit ist gemeint, dass die zeitabhängigen Teilsignale fest ausgewählter Gitterpunkte spektralanalysiert werden. Da sich die Zusammensetzung der Eigenenergien von Gitterpunkt zu Gitterpunkt unterscheidet, können nur ortsspezifische[1] Energiespektren gewonnen werden. In dieser Arbeit wurde die Wellenfunktion im Punkt $(129; 122) = (0,5\,\text{a.u.}; -3,0\,\text{a.u.})$ spektralanalysiert. In dieser Koordinate ist die Besetzung gebundener Zustände sehr wahrscheinlich.
Die Spektralanalyse wurde mit Hilfe der *Windowed Fouriertransformation* (WFT) durchgeführt, welche neben dem Energiespektrum auch eine Information über die Zeitabhängigkeit der Energieanteile liefert und so die Unterscheidung zwischen gebundenen Zuständen und Autoionisationszuständen möglich macht. Dafür wird nicht das gesamte Signal auf einmal transformiert, sondern nur Teilbereiche davon. Diese Teilbereiche werden von einem gaußförmigen Zeitfenster ausgeschnitten, welches über das Signal gelegt und Schritt für Schritt entlang der gesamten Zeitachse verschoben wird. An jeder Zeitfensterpositionen (Maximum der Gaußfunktion) wird eine Fouriertransformationen durchgeführt und anschließend alle Teilspektren aneinandergereiht. Das zeitaufgelöste Energiespektrum kann somit in einem Konturplot abgelesen werden, wo die Abszisse die Dimension der Zeit besitzt, die Ordinate die Energie angibt und der Farbverlauf eine Größe für die Fourieramplitude darstellt.
Ein entsprechendes Termschema im Gitterpunkt $(129; 122)$ ist in Abbildung 4.2 links dargestellt. Die WFT wurde in 144 äquidistanten Schritten mit einem Zeitfenster der FWHM von 1250 a.u. ($\simeq$ 30,2 fs) durchgeführt. Man erkennt die typische „Energieleiter“ der einfachangeregten Zustände an ihrer unbeschränkten Lebensdauer, während die Autoionisationszustände mit der Zeit zerfallen. Höher angeregte autoionisierende Zustände sind relativ schwach detektiert, was durch eine kurze Lebensdauer und einer geringen Besetzungswahrscheinlichkeit am gewählten Gitterpunkt bedingt sein könnte. Die Farbgebung ist so skaliert, dass möglichst viele autoionisierende Resonanzzustände beobachtet werden können, weshalb die Fourieramplitude der intensiven stationären Zustände gesättigt erscheint. Im zeitlichen Randbereich wird die Gaußfunktion eingeschnitten, womit eine Verbreiterung der Fouriertransformierten verbunden ist. Daher wird das Spektrum am Rand verbreitert abgebildet. Dem simulierten Termschema sind (auf gleicher Energieachse) die Eigenenergien des Hamiltonoperators (2.6) gegen-

[1] Für ein globales Energiespektrum müssten alle Gitterpunkte oberhalb oder unterhalb der Symmetrielinie $x_1 = x_2$ ausgewertet werden.

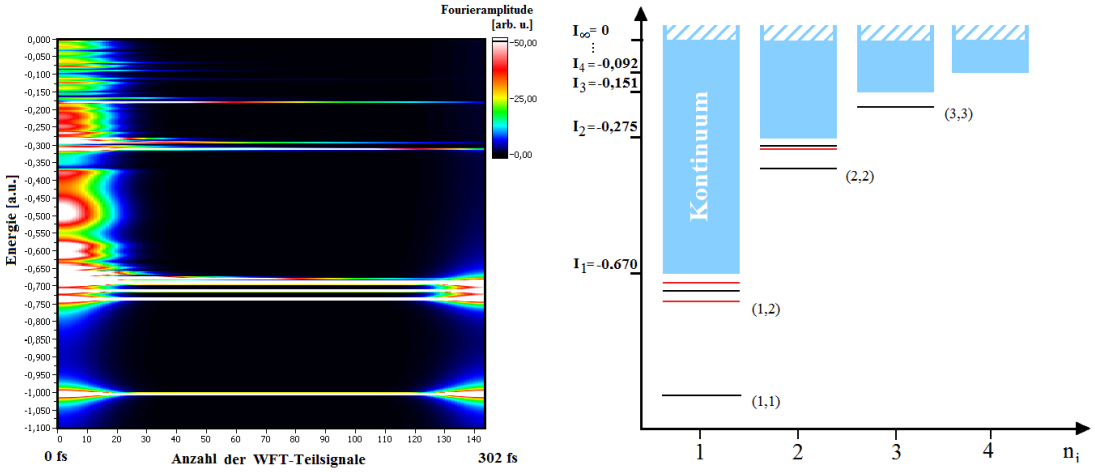

Abbildung 4.2: Termschema des Modellatoms an einem Rechenpunkt nahe des Ursprungs. Links ist das zeitabhängige Energiespektrum einer Simulation dargestellt. Die zerfallenden Autoionisationszustände unterscheiden sich von den stationären Zuständen durch die Abnahme der Fourieramplitude (Farbcodierung) mit der Zeit (horizontale Achse). Rechts sind Vergleichswerte aus Berechnungen mit identischem Hamiltonoperator gegenübergestellt, was eine Identifikation einzelner Energielevels ermöglicht [Gro93]. Als blaue Balken sind die Ionisationskontinua der Kanäle eingezeichnet, die in der Ionisation beider Elektronen (schraffiert) münden.

übergestellt, wie sie in [Gro93] simuliert und via störungstheoretischer Berechnungen[2] verifiziert wurden. Dargestellt sind vier Kanäle mit der Quantenzahl des ersten, inneren Elektrons n_i und den zugehörigen Energieniveaus des zweiten, äußeren Elektrons. Die Rydberg-Serien der Kanäle konvergieren gegen individuelle Energieschwellen I_{n_i} der Ionisation des äußeren Elektrons, die ebenfalls als Rydberg-Folgen angeordnet sind. Anstatt der Einzeldrehimpulse wird in diesem Termschema die Parität der Zustände (rot = ungerade, schwarz = gerade) angegeben, woraus sich die Übergangsmöglichkeiten erschließen lassen.

Für die Untersuchung von Autoionisationszuständen soll der Fokus auf die erste doppeltangeregte Rydberg-Serie $n_i = 2$ gerichtet werden, welche in Abbildung 4.3 vergrößert dargestellt ist. Anhand der Vergleichsdaten können die Resonanzen identifiziert werden. Der Grundzustand kann in der Dipolnäherung für die elektrische Wechselwirkung etwa in die Zustände (2,3) und (2,5) mit ungerader Parität angeregt werden.

[2]Bei den Berechnungen in [Gro93] wurde der gleiche Split-Step-Operator auf einem Rechengitter mit 1024x1024 Punkten verwendet, aber auf ein absorbierendes Potential verzichtet. Die entsprechende Störungsrechnung wurde in erster Ordnung ausgeführt. Die Daten liegen nur als Diagramm mit geringer Ablesegenauigkeit vor und zeigen dort für die stationären Zustände kaum erkennbare Abweichungen zwischen Simulation und Störungsrechnung. Bei den Autoionisationszuständen sind jedoch Abweichungen von einigen Prozent auszumachen.

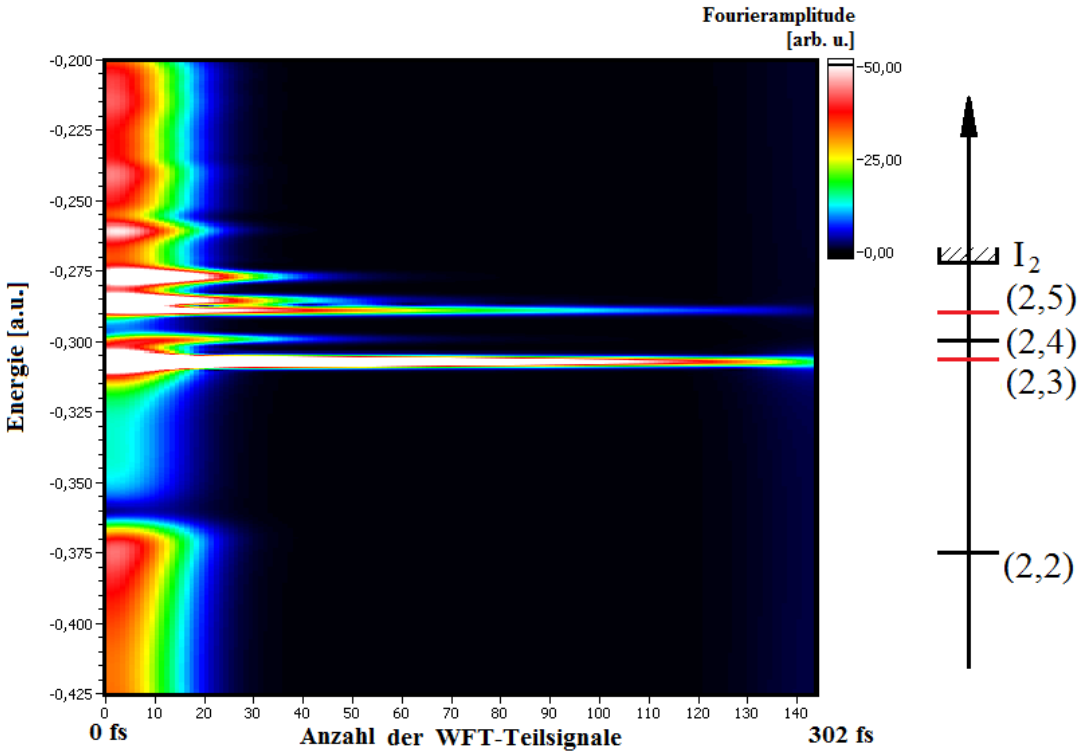

Abbildung 4.3: Die Abbildung zeigt die Simulation der Rydberg-Serie des zweiten Kanals und ist ein Ausschnitt aus der vorigen Abbildung 4.2. Die Zustände wurden nach gleichem Schema klassifiziert, wobei die Energielevels (2,2), (2,3) und (2,4) wieder den Vergleichsdaten in [Gro93] entsprechen und der Zustand (2,5) samt der Angabe seiner Parität ergänzt wurde.

4.2 Resonante Anregung des Modellatoms

4.2.1 Absorptionsübergänge in Resonanzzustände mittels eines XUV Laserpulses

Das Modellatom kann mittels eines Laserpulses in einen Resonanzzustand versetzt werden. In dem hier konstruierten Modell koppelt ein klassisches Feld an die quantenmechanischen Zustände, deren Energiedifferenz in der Nähe der Photonenenergie liegen. Klassisch gesehen wird ein Dipolmoment $\vec{d}$ induziert, das eine Verschiebungspolarisation $\vec{P} = \vec{d} \cdot \rho$ (ρ: Dichte des Mediums) hervorruft.

$$\vec{P} = \chi \, \epsilon_0 \, \vec{E} \tag{4.1}$$

Die Dipolwirkung kann auch quantenmechanisch über die Matrixelemente der Übergänge zwischen den beteiligten Zuständen ausgewertet werden. Die elektrische Feldkonstante ϵ_0 ist in atomaren Einheiten $1/4\pi$. $\chi \in \mathbb{C}$ ist die dielektrische Suszeptibilität, deren Imaginärteil im Falle vernachlässigbarer Dispersion die Absorption beschreibt. In der Maxwell-Theorie fungiert die Verschiebungspolarisation als Quelle eines elektromagnetischen Feldes. Die Dipolbeschleunigung, also die zweifache zeitliche Ableitung des induzierten Dipolmomentes ist proportional zu dieser Abstrahlung, welche in dieser Arbeit als Dipolantwort $\vec{E}_d$ des angeregten Systems aufgefasst wird. Bis auf konstante Vorfaktoren gilt:

$$\vec{E}_d = \left\langle \ddot{\vec{x}} \right\rangle = \langle \vec{x} \rangle \cdot \omega^2 = \vec{P} \cdot \omega^2 \tag{4.2}$$

ω ist die Frequenz des elektrischen Feldes. In den hier vorgenommenen Rechnungen wird die Dipolbeschleunigung über den Erwartungswert der Ortsableitung des Potentials bestimmt [Bur92].

$$\left\langle \ddot{\vec{x}} \right\rangle = \langle \psi(\vec{x}, t) | - \nabla V | \psi(\vec{x}, t) \rangle \tag{4.3}$$

Dieser Ansatz ist durch das Ehrenfest-Theorem gerechtfertigt, nach welchem in der Quantenmechanik zu den klassischen Hamiltonschen Bewegungsgleichungen formal identische Bewegungsgleichungen für die Erwartungswerte existieren. In Abbildung 4.4 ist die Dipolantwort des Modellatoms bei Anregung in Resonanzzustände gezeigt. Man kann sie als Interferenzerscheinung aus dem eingangs modulierten Laserpuls und charakteristischen Oszillationen der beteiligten Dipolmatrixelemente verstehen. Im gezeigten Kurvenverlauf spiegelt sich das modulierte Vektorpotential wieder. Strahlungseffekte durch die Dipolübergänge erscheinen

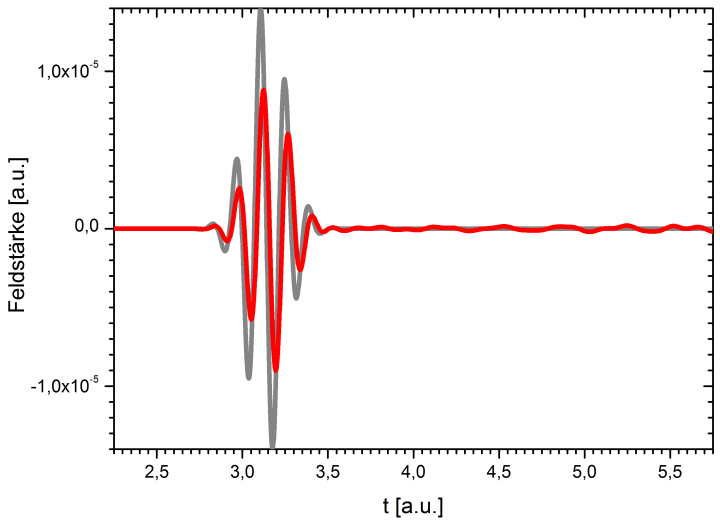

Abbildung 4.4: Die Abbildung zeigt das Vektorpotential (grau) und die atomare Dipolantwort (rot) eines XUV-Laserpulses (wie in Kapitel 2.4 beschrieben) für die Anregung in Resonanzzustände.

diesem superpositioniert. So macht sich ein minimales „Nachschwingen“ bemerkbar. Die Oszillationen von doppelt angeregten Zuständen ebben aufgrund ihrer Kurzlebigkeit ab, während eine Anregung in stationäre Zustände eine ungedämpfte Oszillation hervorruft. Detaillierte Erkenntnisse zur spektralen Zusammensetzung dieser Kurve liefert die Abbildung 4.5, die später diskutiert wird.
Informationen über Absorptionsquerschnitte können durch das Eliminieren des eingangs modulierten Feldes aus der Dipolantwort gewonnen werden. Bis auf konstante Vorfaktoren ergibt sich daraus die dielektrische Suszeptibilität.

$$\frac{\vec{E}_d(\omega)}{\vec{E}(\omega)} = \chi(\omega) \cdot \omega^2 \tag{4.4}$$

Der Imaginärteil der spektralen Suszeptibilität beschreibt die Absorption als Funktion der Energie $\alpha(\omega) \equiv \mathrm{Im}\,\{\chi(\omega)\}$.
Die Simulation der Atom-Feld Wechselwirkung wird mit einem in Kapitel 2.4 gezeigten Laserpuls im XUV-Bereich mit der Dauer von 0,3 fs gestaltet. Mit der Photonenenergie von 0,7 a.u. kann exakt die Differenz zwischen dem resonanten Zustand (2,3) und dem Grundzustand überbrückt werden (vgl. die Abbildungen 4.2 und 4.3). Die spektrale Bandbreite des Pulses deckt die gesamte Rydberg-Serie des ersten doppeltangeregten Kanals ab und überschneidet sich mit der Serie der einfach angeregten Zustände nur minimal. Es hat sich gezeigt, dass sich

eine E-Feldstärke von 10^{-5} a.u. für die Doppelanregung des Modellatoms eignet. Das modulierte Vektorpotential und die entsprechende Dipolantwort sind in Abbildung 4.4 in Zeitdarstellung bereits gezeigt worden. In der Spektraldarstellung in Abbildung 4.5 können die energetischen Komponenten der Oszillation festgestellt werden. Trotz der gezielten Anregung in Resonanzzustände mit der maximalen spektralen Intensität, wurde das System dennoch in stationäre Zustände angeregt. Die zugehörigen Absorptionssignale $\alpha(\omega)$ der Übergänge in die Autoio-

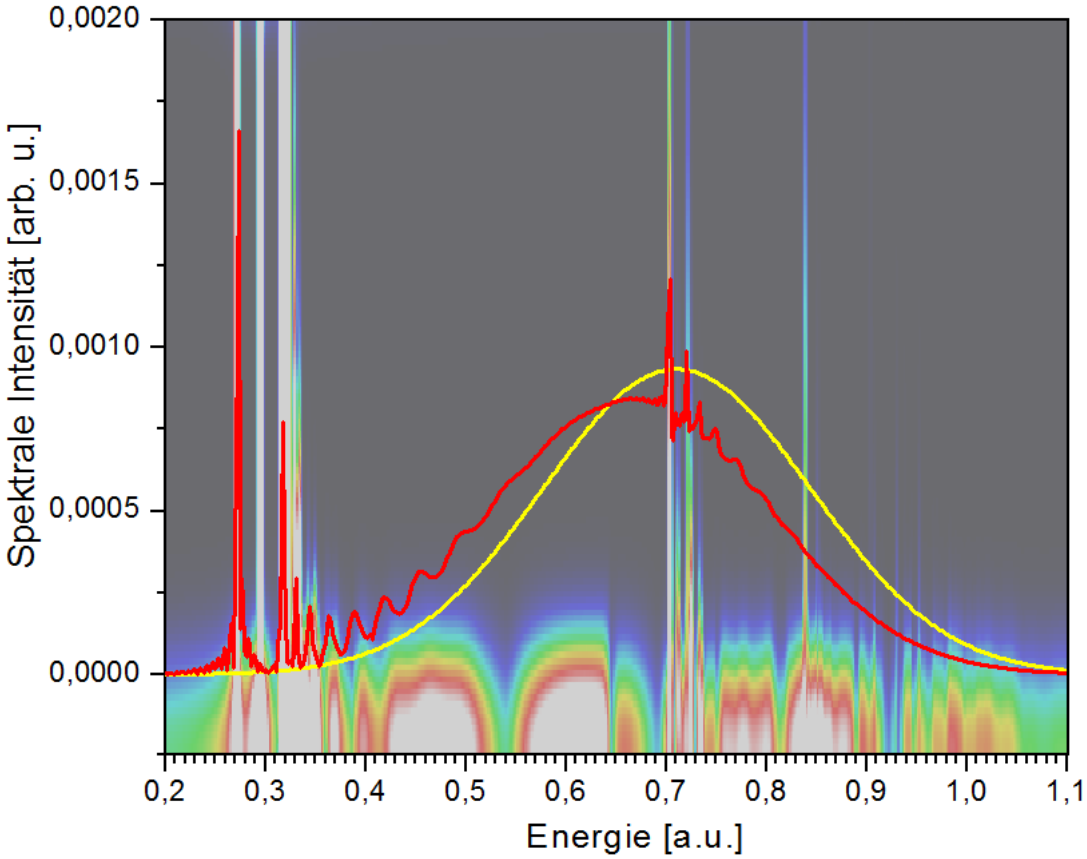

Abbildung 4.5: Spektrale Bandbreite des anregenden Laserfeldes (gelb) und der entsprechenden Dipolantwort des Modellatoms (rot). Anhand des unterlegten Energietermschemas können die angeregten Zustände ausgemacht werden. Die Abbildung verdeutlicht auch die Gesetzmäßigkeit der Paritätsauswahlregel: Vom Grundzustand aus kann das Atom nur in Zustände mit ungerader Parität angeregt werden.

nisationszustände sind in Abbildung 4.6 veranschaulicht. Die Linien besitzen das für solche Zustände typische Fano Profil (siehe Abbildung 1.2).

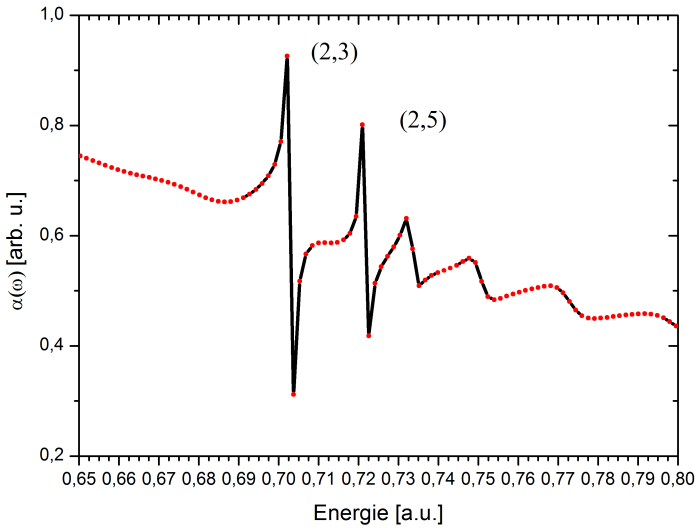

Abbildung 4.6: Die Abbildung zeigt die Simulation der Absorptionsquerschnitte bei Übergängen in autoionisierende Zustände. Anhand der energetischen Lage können die beiden ausgeprägten Linien den beteiligten Zuständen zugeordnet werden.

4.2.2 Absorptionsübergänge in Resonanzzustände mittels kombinierter XUV- und IR-Laserpulse

Wie bereits in Kapitel 1.4 angesprochen, lässt sich das Profil der Absorptionslinien aus Abbildung 4.6 durch das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in einen Mischzustand und in ungestörte Kontinuumszustände parametrisieren. Eine Störung des Systems kann daher Auswirkungen auf die Form der Linie und generell auf die Existenz des Autoionisationszustandes haben.
Um Erkenntnisse über den Einfluß einer Störung auf autoionisierende Zustände zu gewinnen, wird das Modellatom in ein starkes Laserfeld im IR-Bereich eingetaucht. Mit dieser Konfiguration wird ein Experiment nachgestellt, bei dem die Transmission von kombinierten Feldern aus XUV-Pulsen im Attosekundenbereich und einem IR-Puls im Femtosekundenbereich durch Helium untersucht wurde. In Anlehnung daran wird die Störung im hier beschriebenen Computerexperiment mit einem 6 fs andauernden Laserpuls der Wellenlänge $\lambda = 760\,\mathrm{nm}$ und einer Feldstärke von 0,032 a.u. realisiert. Die resonante Anregung des Modellatoms erfolgt mittels des in Kapitel 4.2.1 bereits verwendeten XUV-Laserpulses. Beide Pulse befinden sich in Superposition und können relativ zueinander verschoben werden. So kann der Zeitpunkt der resonanten Anregung gezielt festgelegt werden und etwa gleichzeitig mit der maximalen Wirkung des Störfeldes einsetzen. Die

Abbildung 4.7 soll das Zusammenwirken der beiden elektrischen Felder verdeutlichen. In der Situation ⓐ macht sich die Störung nach dem Anregungsprozess

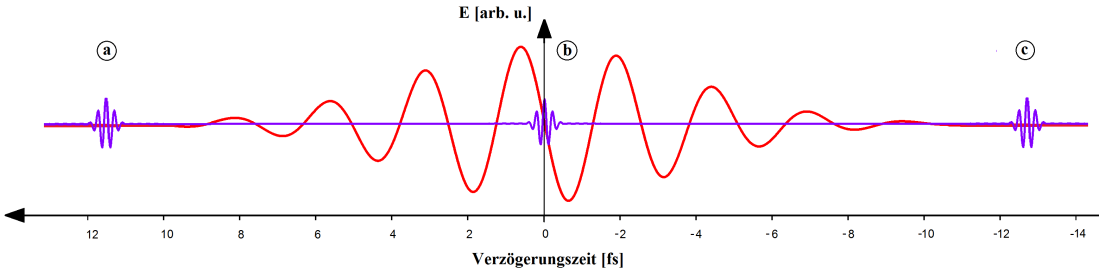

Abbildung 4.7: Die Abbildung zeigt das IR-Feld (rot) zur Störung des Autoionisationszustandes und das XUV-Feld (violett) für dessen Anregung (die Feldstärke des XUV-Pulses ist um den Faktor 1000 gestreckt). Die Zeitabhängigkeit des Störfeldes bleibt in jeder Konfiguration unverändert und bildet mit dem Maximum der Einhüllenden den Bezugspunkt (Ursprung) für den zeitlich versetzbaren XUV-Puls in Einheiten der Verzögerungszeit. Entsprechend der Anzahl der propagierten Zeitschritte existieren 40000 mögliche Pulsanordnungen. Eingezeichnet sind drei davon, deren physikalische Bedeutung im Text erklärt wird.

bemerkbar und nimmt, je nach Lebensdauer der angeregten Zustände Einfluß auf deren Oszillationen. Per Definition ist die Verzögerungszeit zwischen den Pulsen positiv. Keine Verzögerung liegt vor, wenn sich die Maxima der Einhüllenden beider Pulse überschneiden, was in Situation ⓑ der Fall ist. Die resonante Anregung erfolgt gerade während der maximalen Wirkung des Vektorpotentials. Die Situation ⓒ beschreibt die Anregung des Modellatoms bei abgeklungener Störung. Hier ist die Verzögerungszeit negativ.

Das Ergebnis dieser Simulation soll eine Abhängigkeit des Absorptionsquerschnittes für Übergänge in Autoionisationszustände von der Verzögerungszeit veranschaulichen. Dafür wird das Absorptionssignal, wie es in Kapitel 4.2.1 bestimmt wird, für unterschiedliche Zeitversätze zwischen den Pulsen abgefragt. Die Variation der Pulsanordnung wird durch ein Verschieben der Zeitachse des XUV-Feldes in negativer Richtung (in Richtung positiver Verzögerung) erreicht. Als Ausgangspunkt dient eine Verzögerungszeit von -14,5 fs (-600 a.u.), die im Laufe der Simulation in Schritten von 0,05 fs (2 a.u.) bishin zu einer Verzögerungszeit von +39,5 fs (1633 a.u.) variiert wird. Um störende Einflüsse, wie etwa die direkte Anregung vom Grundzustand durch den IR-Puls außen vor zu lassen, wird die Dipolantwort des IR-Feldes von der Dipolantwort des kombinierten XUV- und IR-Laserpulses subtrahiert. Die Abbildung 4.8 zeigt das so gewonnene Absorp-

tionssignal in Abhängigkeit von der Energie und von der Verzögerungszeit. In diesem Konturplot sind die Absorptionsquerschnitte der Form 4.6 entsprechend des Zeitversatzes zwischen den beiden Pulsen aneinandergereiht. Die Farbgebung entspricht der Größe $\alpha(\omega)$. Während bei großen Verzögerungen (39,5 fs bis 30

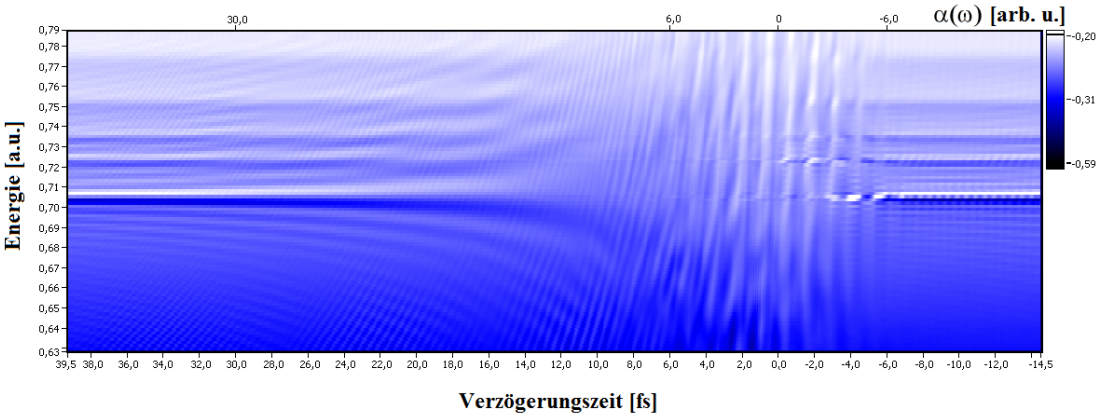

Abbildung 4.8: Absorptionssignal (Farbcodierung) für die Übergänge in die autoionisierenden Zustände (2,3) und (2,5) (siehe Abbildung 4.6) in Abhängigkeit von der zeitlichen Verzögerung (Abszisse) zu einem IR-Störfeld. Die Eigenenergien der Zustände können an der Ordinate abgelesen werden.

fs) die Störung noch keinen Einfluss auf die Lebensdauer des Resonanzzustandes gegenüber Autoionisation hat (inverse Linienbreite), zeigt sich bei Verzögerungszeiten zwischen 30 fs und 6 fs eine stetige Ausdehnung der Linien. Das bedeutet, dass die Lebensdauer von bereits angeregten Zuständen mit zunehmendem Einfluss des Störfeldes sinkt. Bei Verzögerungen zwischen 6 fs und 0 fs wird das Atom während und kurz nach der Anregung maximal gestört, sodass der Resonanzzustand direkt zerfällt. Eine Absorptionslinie ist aus diesem Grund kaum zu erkennen. Stattdessen zeigt sich, dass das annähernd flache Absorptionssignal im Rhythmus des Störfeldes auf und ab verschoben wird, was in der Abbildung an den wellenartigen Strukturen im Abstand eines Halbzyklus des IR-Pulses deutlich wird. Im Verzögerungsbereich zwischen 0 fs und -6 fs herrscht eine vergleichbare Störwirkung, wie im Bereich zwischen 6 fs und 0 fs. Dennoch sind die Absorptionslinien hier klar zu erkennen. Das liegt daran, dass die resonante Anregung bei abklingender Störung stattfindet und kein vorzeitiger, „unnatürlicher“ Zerfall des Zustandes hervorgerufen wird. Noch deutlicher wird dies bei Verzögerungen zwischen -6 fs und -14,5 fs, wo die Störung zum Zeitpunkt der Anregung bereits soweit abgeschwächt ist, dass sie keinen Einfluss auf die Linien hat. Es ist davon auszugehen, dass die „Zerstörung“ der Linien im Bereich der maximalen Störung mit einem schwächeren IR-Feld vermieden werden kann.

Eine weitere Beobachtung bei der Kombination des Zeitpunktes der Anregung mit dem abfallenden Bereich des IR-Pulses (Verzögerungsintervall: 0 fs bis -6 fs) ist eine Verformung der Linienprofile, wie sie bei variierendem Formparameter q zu erwarten ist. In der Abbildung 1.2 wurden bereits vier verschiedenen Fano Profile gezeigt. Die Transformation $q = 1 \rightarrow q = -1$ führt etwa eine Inversion des entsprechenden Linienverlaufs herbei. Die folgende Abbildung zeigt eine Detailansicht der Abbildung 4.8. Besonders bei der schwächeren Linie (2,5) mit der Energie von 0,722 a.u. lassen sich Vorzeichenwechsel ausmachen, die tendenziell mit der Periodizität eines Halbzyklus des IR-Feldes auftreten.

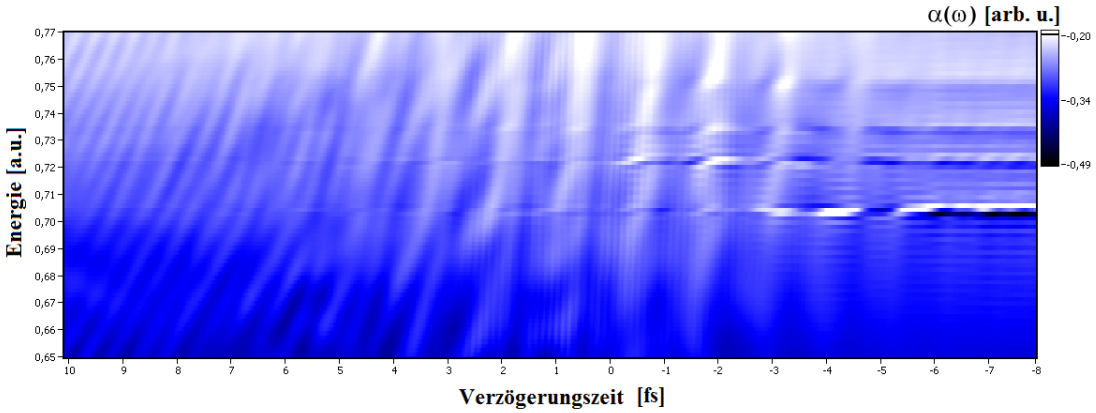

Abbildung 4.9: Vergrößerter Ausschnitt aus der Graphik 4.8. Die Daten wurden mit Verzögerungszeit-Schritten von 1 a.u. aufgezeichnet.

Mit Hilfe dieser Simulation können die physikalischen Vorgänge und Parameter, die zu den experimentell bestimmten Absorptionslinien führen besser verstanden und erklärt werden. In den Messdaten des Experimentes zeigen sich beispielsweise Vorzeichenwechsel der Linien, was nach der Interpretation der Simulationsdaten hauptsächlich bei negativ verzögertem XUV-Puls realisiert werden kann. Genauso zeigt sich auch das Phänomen einer kontinuierlichen Ausdehnung mancher Linien, was in der Simulation bei positiv verzögerter Pulsanordnung auftritt.

Schlussfolgerung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erfolgreich versucht ein Experiment, wie es im Labor durchgeführt werden kann, am Computer nachzustellen.
Dafür wurde ein Heliummodellatom konstruiert, dass der physikalischen Realität sehr nahe kommt und auch Rydberg-Serien für angeregte Zustände nachbildet. Das systemeigene Zustandsspektrum des Atoms konnte aus einer willkürlichen Wellenfunktion herausprojiziert werden. In dem so gewonnenen Energietermschema konnten stationäre und autoionisierende Zustände identifiziert und so die Parameter für die gezielte Anregung via klassischer Laserfelder abgeleitet werden. Des Weiteren wurde aus der Dipolantwort des in autoionisierende Zustände angeregten Modellatoms die nach dem Fano Formalismus zu erwarteten, asymmetrischen Absorptionslinien gewonnen. Durch die Kombination des Feldes für die Anregung mit einem zusätzlichen Störfeld konnten Variationen im Absorptionssignal festgestellt werden, die in direktem Zusammenhang mit der zeitlichen Verzögerung der beiden Felder stehen und auch physikalisch erklärt werden können. Mit diesen Informationen kann das Absorptionsverhalten von autoionisierenden Zuständen im Computerexperiment nicht nur nachvollzogen, sondern auch gezielt manipuliert werden. Es ist ein Ziel, solche Manipulationen im realen Experiment umzusetzen.
Die Hauptaussage des Computerexperimentes besteht darin, dass der Zeitpunkt der Anregung bezüglich der Störung die Absorptionslinie in der Symmetrie und in der Linienbreite entscheident beeinflußt. Neben dem Parameter der Verzögerungszeit können noch weitere Größen hinsichtlich ihres Einflusses auf die Absorptionlinien untersucht werden. Veränderbare Parameter sind beispielsweise die Feldstärken der Pulse, die Pulsdauern, ein Chirp von Laserpulsen, eine Begrenzung der Bandbreite, eine Veränderung der CEP und die Anregung mittels eines XUV-Wellenzugs aus mehreren Pulsen. Dabei kann auch untersucht werden, ob eine Veränderung bestimmter Parameter gezielt Effekte verstärkt oder unterdrückt.

Literaturverzeichnis

[Ban91] André D. Bandrauk and Hai Shen, *Improved exponential split operator method for solving the time-dependent Schrödinger equation*, Chemical Physics Letters **176**, 428 - 432 (1991). (Verweis auf S. 23)

[Bra03] B. H. Bransden and C. J. Joachain, *Physics of Atoms and Molecules*, Prentice Hall, 2003. (Verweis auf S. 5, 16)

[Bur92] K. Burnett, V. C. Reed, J. Cooper, and P. L. Knight, *Calculation of the background emitted during high-harmonic generation*, Phys. Rev. A **45**, 3347–3349 (1992). (Verweis auf S. 32)

[Cow81] Robert D. Cowan, *The theory of atomic structure and spectra*, University of California Press, 1981. (Verweis auf S. 6)

[Die06] Jean-Claude Diels and Wolfgang Rudolph, *Ultrashort Laser Pulse Phenomena Fundamentals, Techniques, and Applications on a Femtosecond Time Scale*, Elsevier, 2006. (Verweis auf S. 17)

[Ebe89] J. H. Eberly, Q. Su, and J. Javanainen, *High-order harmonic production in multiphoton ionization*, J. Opt. Soc. Am. B **6**, 1289–1298 (1989). (Verweis auf S. 2, 13)

[Fan61] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866–1878 (1961). (Verweis auf S. 8)

[Gre98] Walter Greiner, *Quantum Mechanics: Special Chapters*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998. (Verweis auf S. 13)

[Gre05] Walter Greiner, *Quantenmechanik: Einführung*, Verlag Harri Deutsch Frankfurt am Main, 2005. (Verweis auf S. 12)

[Gro92] R. Grobe and J. H. Eberly, *Photoelectron spectra for a two-electron system in a strong laser field*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2905–2908 (1992). (Verweis auf S. 13)

[Gro93] R. Grobe and J. H. Eberly, *One-dimensional model of a negative ion and its interaction with laser fields*, Phys. Rev. A **48**, 4664–4681 (1993). (Verweis auf S. 2, 13, 14, 30, 31)

[Haa94] S. L. Haan, R. Grobe, and J. H. Eberly, *Numerical study of autoionizing states in completely correlated two-electron systems*, Phys. Rev. A **50**, 378–391 (1994). (Verweis auf S. 2)

[Ita02] J. Itatani, F. Quéré, G. L. Yudin, M. Yu. Ivanov, F. Krausz, and P. B. Corkum, *Attosecond Streak Camera*, Phys. Rev. Lett. **88**, 173903 (2002). (Verweis auf S. 1)

[Kra09] Ferenc Krausz and Misha Ivanov, *Attosecond physics*, Rev. Mod. Phys. **81**, 163–234 (2009). (Verweis auf S. 1)

[Mir10] Andrey E. Miroshnichenko, Sergej Flach, and Yuri S. Kivshar, *Fano resonances in nanoscale structures*, Rev. Mod. Phys. **82**, 2257–2298 (2010). (Verweis auf S. 7, 9)

[MK97] T. Mayer-Kuckuk, *Atomphysik*, Teubner Stuttgart, 1997. (Verweis auf S. 16)

[Rui03] Camilo Ruiz, Luis Plaja, J. R. Vázquez de Aldana, and Luis Roso, *Photoionization of two-electron ortho-atoms*, Phys. Rev. A **68**, 023409 (2003). (Verweis auf S. 13)

[Sch07] Franz Schwabl, *Quantenmechanik: Eine Einführung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007. (Verweis auf S. 4)

[Scu01] Marlan O. Scully and M. Suhail Zubairy, *Quantum optics*, Cambridge University Press, 2001. (Verweis auf S. 12)

[Wic05] Marlene Wickenhauser, Joachim Burgdörfer, Ferenc Krausz, and Markus Drescher, *Time Resolved Fano Resonances*, Phys. Rev. Lett. **94**, 023002 (2005). (Verweis auf S. 1)

[Wic06] Marlene Wickenhauser, Joachim Burgdörfer, Ferenc Krausz, and Markus Drescher, *Attosecond streaking of overlapping Fano resonances*, J Mod Optic **53**, 247–257 (2006). (Verweis auf S. 1)

Danksagung

Mit dem Schlusswort möchte ich mich bei allen Mitgliedern der **INTERATTO-Gruppe** für die freundschaftliche Zusammenarbeit bedanken. Die Zeit am MPIK hat sehr viel Spaß gemacht.

Ganz speziell möchte ich mich bei **Thomas Pfeifer** bedanken, der diese Arbeit möglich gemacht hat und sehr gut betreut hat. Er war immer ein Ansprechpartner für offene Fragen. Ein besonderer Dank gilt auch **Christian Ott**. In zahlreichen Diskussionen hat er mir viele Ratschläge zu technischen und physikalischen Problemen gegeben.

Außerdem danke ich **Philipp Raith**, **Andreas Kaldun**, **Yizhu Zhang** und **Martin Laux** für die vielen Tipps beim Umgang mit der Software LabVIEW und zu Fragen bezüglich der Textverarbeitung. Meinem direkten Nachfolger **Steffen Hagstotz** wünsche ich viel Erfolg bei der Bachelorarbeit.

Erklärung

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 28.03.2011