

**Wechselwirkung von Molekülen mit  
Laserpulsen: Untersuchungen zur  
numerischen Implementierung  
zeitabhängiger Störungstheorie und zu  
Effekten der absoluten Phase von  
Laserpulsen beliebiger Länge**



**Dissertation**

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von

**Klaus Renziehausen**

aus

Osterode am Harz

Würzburg, 2014



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am:

.....

Gutachter der schriftlichen Arbeit:

1. Gutachter: .....

2. Gutachter: .....

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums:

1. Prüfer: .....

2. Prüfer: .....

3. Prüfer: .....

Tag des öffentlichen Promotionskolloquiums: .....

Doktorurkunde ausgehändigt am: .....



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>5</b>
2.1	Mathematische Beschreibung der Laserpulse . . . . .	6
2.2	Die zeitabhängige Schrödingergleichung . . . . .	32
2.3	Die Propagatormethode . . . . .	53
2.4	Das Wechselwirkungsbild . . . . .	58
2.5	Zeitabhängige Störungstheorie . . . . .	61
2.6	Zeitabh. Störungstheorie: Populationsberechnung . . . . .	66
2.7	Fermis Goldene Regel . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Zweiniveausys. und Molekulares Sys.</b>	<b>99</b>
3.1	Zweiniveausystem . . . . .	99
3.2	Transf. Zweiniveausys. → Molekulares Sys. . . . .	126
<b>4</b>	<b>Numerische Methoden</b>	<b>153</b>
4.1	Zeitdiskretisierung . . . . .	154
4.1.1	Kurzzeitpropagator . . . . .	154
4.1.2	Lokaler Diskretisierungsfehler . . . . .	155
4.1.3	Globaler Diskretisierungsfehler . . . . .	156
4.2	Lokale Approximationsmethoden . . . . .	159
4.2.1	Lokal zeitunabhängiger Hamiltonoperator . . . . .	159
4.2.2	Die Split-Operator-Technik . . . . .	162
4.3	Algorithmen . . . . .	162
4.3.1	Complete algorithm . . . . .	162
4.3.2	Simple algorithm . . . . .	167
4.3.2.1	Aufstellung des simple algorithm . . . . .	168
4.3.2.2	Diskretisierungsfehler . . . . .	170

4.3.2.3	Ausdruck für die Wellenfunktion . . . . .	172
4.3.2.4	Analyse der Fehler für die Norm . . . . .	174
4.3.2.4.1	Stationäre Ordnungen . . . . .	178
4.3.2.4.2	Oszillierende Ordnungen . . . . .	186
4.3.2.4.3	Ungerade Ordnungen . . . . .	205
4.3.2.4.4	Modifikationsmethoden . . . . .	210
4.3.3	Improved algorithm . . . . .	218
4.3.3.1	Aufstellung des improved algorithm . . . . .	218
4.3.3.2	Diskretisierungsfehler . . . . .	220
4.3.3.3	Ausdruck für die Wellenfunktion . . . . .	223
4.3.3.4	Analyse der Fehler für die Norm . . . . .	226
4.3.3.4.1	Stationäre Ordnungen . . . . .	228
4.3.3.4.2	Oszillierende Ordnungen . . . . .	232
4.3.3.4.3	Ungerade Ordnungen . . . . .	233
4.3.4	Übersicht Normanalyse simple vs. improved algorithm . .	236

## 5 Simulationsergebnisse 239

5.1	Lineare Potenziale, inverse Gradienten . . . . .	239
5.1.1	Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1$ . . . . .	239
5.1.1.1	Analyse gerader stationärer Ordnungen . . . . .	246
5.1.1.2	Analyse gerader oszillierender Ordnungen . . . . .	264
5.1.2	Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1/2$ . . . . .	289
5.1.2.1	Analyse ungerader stationärer Ordnungen . . . . .	294
5.1.2.2	Analyse ungerader oszillierender Ordnungen . . . . .	299
5.2	Lineare Potenziale, gleiche Gradienten . . . . .	315
5.2.1	Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1/2$ . . . . .	322
5.2.2	Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1/5$ . . . . .	324
5.2.3	Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$ . . . . .	326
5.3	Molekulare Potenziale . . . . .	326
5.3.1	Simulationen für Na <sub>2</sub> -Molekül-Modell . . . . .	327
5.3.1.1	Simulationen für $\Psi_A(R, t = 0)$ . . . . .	329
5.3.1.2	Simulationen für $\Psi_B(R, t = 0)$ . . . . .	345
5.3.2	Diskussion zur CEP-Abhängigkeit von Populationen . . . . .	358
5.3.3	Simulationen für D <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Molekül-Modell . . . . .	360
5.3.3.1	Das Modellsystem . . . . .	361
5.3.3.2	Startwellenfunktion . . . . .	369

5.3.3.3	Analytische Betrachtungen . . . . .	371
5.3.3.4	Numerische Ergebnisse . . . . .	389
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>401</b>
<b>7</b>	<b>Summary</b>	<b>407</b>
<b>A</b>	<b>Wellenf. für den simple algorithm</b>	<b>413</b>
<b>B</b>	<b>Stat. Ordnungssatz (simple algorithm)</b>	<b>417</b>
<b>C</b>	<b>Destruktionssatz (simple algorithm)</b>	<b>425</b>
<b>D</b>	<b>Wellenf. für den impr. algorithm</b>	<b>439</b>
<b>E</b>	<b>Stat. Ordnungssatz (impr. algorithm)</b>	<b>451</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>463</b>
	<b>Publikationsverzeichnis</b>	<b>473</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>475</b>





Für Eva



# Kapitel 1

## Einleitung

Eine chemische Reaktion ist auf mikroskopischer Ebene ein quantendynamischer Prozess, den der Chemiker kontrollieren möchte, um so gezielt bestimmte Reaktionsprodukte zu erhalten. Bei der Reaktion gehen die beteiligten Atome und Moleküle ausgehend von einem Startzustand in einen Zwischenzustand (Übergangszustand) über, welcher dann mit bestimmten Wahrscheinlichkeiten in verschiedene Endzustände der Produkte zerfällt.

Seit Mitte der 1980er Jahre steht mit gepulsten Lasern mit Pulsdauern im fs-Bereich ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem der Ablauf dieser quantendynamischen Zeitentwicklung über die Abfolge, mit der Laserpulse mit den Molekülen wechselwirken, und über die Wahl von Parametern, die diese Laserpulse beschreiben, gezielt kontrolliert werden kann. Auf diese Weise kann man beeinflussen, welche Produkte einer chemischen Reaktion man erhält. Für einen Einblick in die Geschichte der Entwicklung der fs-Laserpulse sei hier auf den Nobelpreisvortrag von Ahmed H. Zewail hingewiesen [1].

In dieser Dissertation werden zwei Themenbereiche zur quantendynamischen Zeitentwicklung von molekularen Systemen untersucht:

Der erste Themenbereich ist die Anwendung von zeitabhängiger Störungstheorie für die analytische und numerische Untersuchung von molekularer Quantendynamik. Dies ist ein interessanter Ansatz, weil man mit dieser Theorie die Wellenfunktion, die ein mit einem Laserpuls wechselwirkendes System beschreibt, in verschiedene Entwicklungsordnungen zerlegen kann. Diese Entwicklungsordnungen repräsentieren wieviele Photonen das molekulare System mit dem Laserpuls ausgetauscht hat. Für die Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie

wurde in meiner Diplomarbeit [2] sowie in [3] ein Algorithmus analysiert. Da innerhalb der Störungstheorie die Norm der Wellenfunktion nicht erhalten ist, gilt dies auch für den jeweils benutzten Algorithmus. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es aufbauend auf den Voruntersuchungen, die Analyse fortzusetzen und zu vertiefen. Außerdem wird in dieser Arbeit ein verbesserter numerischer Algorithmus vorgestellt und analysiert. Die Normabweichungen der Wellenfunktion bilden hier den zentralen Punkt der numerischen und analytischen Untersuchungen.

Der zweite Themenbereich ist der Einfluss der absoluten Phase eines Laserpulses – in der englischsprachigen Literatur als “Carrier Envelope Phase” (CEP) bezeichnet – auf ein molekulares System, das mit diesem Laserpuls wechselwirkt. Etwa seit Beginn des 21. Jahrhunderts gibt es Untersuchungen zu CEP-Effekten (siehe z. B. [4–12]), und V. Roudnev und B. D. Esry haben 2007 in [13] eine allgemeingültige analytische Theorie dieser Effekte formuliert. Bei diesen Analysen wird jedoch in der Regel vorausgesetzt, dass der Laserpuls nur einige wenige Oszillationszyklen lang ist (sogenannte few-cycle Laserpulse), was damit begründet wird, dass nur für derart kurze Laserpulse die CEP des Laserpulses einen starken Einfluss auf den zeitlichen Verlauf des elektrischen Feldes des Laserpulses hat. Außerdem müssen diese Laserpulse stark sein. Es ist in einigen Arbeiten zwar gelungen auch für längere Laserpulse noch CEP-Effekte zu erhalten [14–18], jedoch müssen auch diese Laserpulse von hoher Intensität sein. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist es auch für einen schwachen Laserpuls beliebiger Länge zu zeigen, dass ein CEP-Effekt auftritt. Hierzu ist es nötig, ein Laser-Anregungsschema zu etablieren und geeignete Observable zu identifizieren.

Die Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut:

Im Kap. 2 werden die theoretischen Grundlagen für die nachfolgenden Analysen der Störungstheorie und der CEP-Effekte für Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen erläutert.

Dabei werden zunächst in Kap. 2.1 die Laserpulse analytisch beschrieben. Hierbei wird insbesondere darauf hingewiesen, dass für eine vollständige Charakterisierung der Laserpulse auch die Angabe der CEP relevant ist.

In Kap. 2.2 – Kap. 2.6 folgt dann eine Einführung in die für diese Arbeit re-

levanten quantenmechanischen Grundlagen sowie in Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung. Eine besondere Rolle spielt hierbei die zeitabhängige Störungstheorie (Kap. 2.5 – Kap. 2.6).

Ein bekanntes Anwendungsbeispiel für die Berechnung von Populationen mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie ist Fermis Goldene Regel; in Kap. 2.7 wird die Herleitung dieser Regel nachvollzogen. Bei dieser Herleitung wird insbesondere genauer diskutiert, für welche Zeitspannen für die Dauer der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System Fermis Goldene Regel angewendet werden darf. Für ein numerisches Beispiel wird außerdem demonstriert, für welche derartige Zeitspannen Fermis Goldene Regel gilt.

Das nachfolgende Kap. 3 ist in zwei Unterkapitel gegliedert: In Kap. 3.1 wird ein Zweiniveausystem betrachtet, das mit einem Laserpuls resonant wechselwirkt. Man kann für dieses resonante Zweiniveausystem die Populationen der beiden Zustände berechnen und deren Abhängigkeit von der CEP des Laserpulses untersuchen.

In Kap. 3.2 wird dann ein Transfer der zuvor für das resonante Zweiniveausystem hergeleiteten Resultate auf ein molekulares System mit zwei elektronischen Zuständen durchgeführt. Die im Kap. 3 hergeleiteten Resultate sind bei den weiteren Betrachtungen für beide eingangs erwähnten Themenbereiche in dieser Arbeit nützlich.

Im anschließenden Kap. 4 werden verschiedene analytische Betrachtungen zu numerischen Lösungsmethoden für die Schrödingergleichung durchgeführt. Hierbei wird zunächst im Kap. 4.1 der Fehler diskutiert, der bei der Anwendung von numerischen Lösungsverfahren deshalb auftritt, weil die Zeitspanne, über die die Wellenfunktion des Systems propagiert wird, in viele Zeitschritte äquivalenter Länge aufgeteilt wird.

Anschließend werden im Kap. 4.2 Methoden diskutiert, die bei der Aufstellung von verschiedenen numerischen Algorithmen zur Lösung der Schrödingergleichung angewendet werden, um die Propagation der Wellenfunktion über einen einzelnen Zeitschritt durchführen zu können.

Drei verschiedene numerische Algorithmen, mit denen man die Schrödingergleichung lösen kann, werden dann im Kap. 4.3 diskutiert. Der erste Algorithmus, in dieser Arbeit als complete algorithm bezeichnet, ist ein im Arbeitskreis Engel

verwendetes Standardverfahren zur numerisch exakten Lösung der Schrödingergleichung. Der zweite Algorithmus (simple algorithm) ist der bereits in [2] erläuterte Algorithmus für die Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie. Der dritte Algorithmus, in dieser Arbeit als improved algorithm bezeichnet, ist die oben angesprochene Verbesserung des simple algorithm.

Im Kap. 5 werden Ergebnisse aus numerischen Simulationen betrachtet.

Hierbei wird im Kap. 5.1 zunächst ein einfaches Modellsystem mit zwei elektronischen Zuständen, deren Potentiale linear von nur einer Koordinate abhängen und einen entgegengesetzten Gradienten haben, behandelt. Die numerischen Berechnungen werden mit den in Kap. 4.3 durchgeführten analytischen Betrachtungen zu Normabweichungen verglichen.

Im Kap. 5.2 wird ein System mit zwei elektronischen und linearen Potenzialen mit einem identischen Gradienten behandelt und gezeigt, dass die Populationen in den beiden Zuständen für bestimmte Startbedingungen sich zeitlich wie diejenigen eines Zweiniveausystems verhalten. Auch hier erfolgt ein Vergleich mit den analytischen Ergebnissen für ein Zweiniveausystem, wobei ein Schwerpunkt auf der Abhängigkeit der Populationen von der CEP des Laserpulses liegt.

In Kap. 5.3 werden dann Simulationsergebnisse zu verschiedenen Modellsystemen betrachtet, die an Moleküle angelehnt sind:

Zunächst werden CEP-Effekte für das  $\text{Na}_2$ -Molekül diskutiert, wobei insbesondere die Rolle der Schwingungsbewegung untersucht wird. Dabei ist es nötig, die auftretenden CEP-Effekte deutlich von Auswirkungen der relativen Phase zweier Pulse abzugrenzen. Für ein an das  $\text{D}_2^+$ -Molekül angelehntes Modellsystem wird dann gezeigt, dass man ein Anregungsschema und Observable finden kann, für die CEP-Effekte für schwache Pulse beliebiger Länge existieren, womit die eingangs erwähnte Zielsetzung erreicht wird.

Abschließend sind in Kap. 6 und Kap. 7 die Ergebnisse dieser Dissertation in deutscher und in englischer Sprache zusammengefasst.

## Kapitel 2

# Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel enthält keine neuen wissenschaftlichen Ergebnisse, sondern die Grundlagen für die in den nachfolgenden Kapiteln weiterführenden Betrachtungen. Die Details der Herleitungen sind für das Verständnis der später präsentierten Ergebnisse erforderlich und werden dementsprechend ausführlich erläutert.

Daher ist dieses Kapitel in der Form eines Lehrbuches anstelle der Form einer wissenschaftlichen Publikation gehalten: Als Hauptquellen für das Kap. 2 wurden die Lehrbücher [19–28] sowie die Dissertation von Philipp Marquetand [29] und die Diplomarbeit [2] des Verfassers verwendet, wobei die Darstellung hier für diejenigen Inhalte, die bereits in [2] dargestellt worden sind, sich eng an die Darstellung in [2] hält. Aufgrund des Lehrbuchcharakters werden diese Hauptquellen im Folgenden in der Regel nicht jeweils explizit an den jeweiligen Stellen zitiert, wo Inhalte aus diesen Hauptquellen verwendet worden sind. Weitere Quellen, die der Verfasser für das Erstellen dieses Kapitels verwendet hat, sind jeweils explizit an den betreffenden Textstellen erwähnt.

Eine Ausnahme zu den obigen Ausführungen zum Kap. 2 bildet das Kap. 2.6 zu Populationsberechnungen innerhalb zeitabhängiger Störungstheorie; diese Betrachtungen hat sich der Verfasser vollständig selbst überlegt.

## 2.1 Mathematische Beschreibung der Laserpulse

In diesem Kapitel soll beschrieben werden, auf welche Weise Laserpulse mathematisch beschrieben werden können. Laserpulse sind eine spezielle Form elektromagnetischer Felder, welche durch die elektrische Feldstärke  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  (auch kurz als 'elektrisches Feld' bezeichnet) und die magnetische Feldstärke  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  (auch kurz als 'magnetisches Feld' bezeichnet) beschrieben werden<sup>1</sup>, hierbei sind sowohl das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  als auch das magnetische Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  vektorielle Größen, die von dem Ort  $\vec{x}$  und der Zeit  $t$  abhängen. Die räumliche und zeitliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und des magnetischen Feldes  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  kann über die Lösung der Maxwell-Gleichungen bestimmt werden, diese sind in differentieller Form gegeben über:

$$\nabla \vec{E}(\vec{x}, t) = \frac{\rho(\vec{x}, t)}{\varepsilon_0} \quad (2.1a)$$

$$\nabla \vec{B}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.1b)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{x}, t) \quad (2.1c)$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{x}, t) = \mu_0 \vec{j}(\vec{x}, t) + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{x}, t). \quad (2.1d)$$

Hierbei erscheinen in den obigen Gleichungen die elektrische Ladungsdichte (= Ladung pro Volumen)  $\rho(\vec{x}, t)$ , sowie die elektrische Stromdichte (= Strom pro durchflossene Fläche)  $\vec{j}(\vec{x}, t)$ , die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$ , die magnetische Feldkonstante  $\mu_0$  sowie die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0 = \mu_0^{-1} c_0^{-2}$ . Man kann das durch die Gleichungen (2.1a)-(2.1d) bestimmte magnetische Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  aufgrund seiner durch die Gleichung (2.1b) bedingten Quellenfreiheit als die Rotation eines Vektorpotenzials  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  auffassen:

$$\vec{B}(\vec{x}, t) = \nabla \times \vec{A}(\vec{x}, t). \quad (2.2)$$

Wenn wir diese Beziehung in (2.1c) einsetzen, erhält man

$$\nabla \times \left[ \vec{E}(\vec{x}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{x}, t) \right] = 0, \quad (2.3)$$

---

<sup>1</sup>Die Größe  $\vec{B}$  wird auch als 'magnetische Induktion' bezeichnet (siehe z.B. [21]). Der Autor folgt mit der Bezeichnung 'magnetische Feldstärke' für  $\vec{B}$  der in [24] gewählten Bezeichnung. Der Vorteil dieser Bezeichnung ist dadurch gegeben, dass sie die Symmetrie des Auftretens von  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  in den Maxwell-Gleichungen (2.1a) - (2.1d) betont (die allerdings insofern gebrochen wird, dass es keine magnetischen Ladungsdichten und magnetischen Ströme gibt).



und erkennt so, dass man  $\vec{E}(\vec{x}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{A}(\vec{x}, t)$  als Gradient eines skalaren Potentials  $\Phi(\vec{x}, t)$  auffassen kann. Damit gilt dann für das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$ :

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = -\nabla\Phi(\vec{x}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}(\vec{x}, t). \quad (2.4)$$

Das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und das magnetische Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  legen über die Gleichungen (2.2) und (2.4) die Potentiale  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\Phi(\vec{x}, t)$  nicht eindeutig fest. Deshalb kann man für vorgegebene Potentiale  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\Phi(\vec{x}, t)$ , die mit bestimmten elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  korrespondieren, neue Potentiale  $\tilde{\vec{A}}(\vec{x}, t)$  und  $\tilde{\Phi}(\vec{x}, t)$  finden, die mit den erstgenannten Potentialen über folgende Eichtransformation zusammenhängen:

$$\tilde{\Phi}(\vec{x}, t) = \Phi(\vec{x}, t) - \frac{\partial}{\partial t}\chi(\vec{x}, t) \quad (2.5a)$$

$$\tilde{\vec{A}}(\vec{x}, t) = \vec{A}(\vec{x}, t) + \nabla\chi(\vec{x}, t). \quad (2.5b)$$

Wie man durch Einsetzen in die Gleichungen (2.2) und (2.4) leicht nachprüfen kann, führen die neuen Potentiale  $\tilde{\vec{A}}(\vec{x}, t)$  und  $\tilde{\Phi}(\vec{x}, t)$  zu den gleichen elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  führen wie die ursprünglichen Potentiale  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\Phi(\vec{x}, t)$ . Wir betrachten nun ein mit klassischer Physik beschriebenes Teilchen mit zeitunabhängiger Masse  $m$  und Ladung  $q$ , Trajektorie  $\vec{x}(t)$  und Newtonschem Impuls  $\vec{p}(t) = m \frac{d\vec{x}(t)}{dt}$ . Dieses Teilchen bewege sich in den elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  und einem zusätzlichen skalaren Potenzial  $V(\vec{x})$ . Im Rahmen des Hamilton-Formalismus ist die Einführung eines generalisierten Impulses  $\vec{p}_G(t)$  zweckmäßig, der für dieses System gegeben ist durch

$$\vec{p}_G(t) = \vec{p}(t) + q\vec{A}(\vec{x}(t), t). \quad (2.6)$$

In den nachfolgenden Betrachtungen ist die Abhängigkeit der Trajektorie  $\vec{x}(t)$  und des generalisierten Impulses  $\vec{p}_G(t)$  von der Zeit unterdrückt. Die zugehörige Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}_G, t)$  dieses Teilchens ist gegeben durch:

$$H(\vec{x}, \vec{p}_G, t) = \frac{1}{2m} \left[ \vec{p}_G - q\vec{A}(\vec{x}, t) \right]^2 + q\Phi(\vec{x}, t) + V(\vec{x}). \quad (2.7)$$

Die Bedeutung der Hamiltonfunktion in der klassischen Physik ist, dass wir mit ihr die Trajektorie  $\vec{x}$  des Teilchens über die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen bestimmen können:

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{\partial H(\vec{x}, \vec{p}_G, t)}{\partial p_{k,G}} \quad (2.8a)$$

$$\frac{dp_{k,G}}{dt} = -\frac{\partial H(\vec{x}, \vec{p}_G, t)}{\partial x_k}. \quad (2.8b)$$

Hierbei sind die  $x_k, p_{k,G}$  mit  $k \in \{1, 2, 3\}$  die Orts- und Impulskomponenten, wobei die Komponenten  $x_k, p_{k,G}$  für das von uns betrachtete Problem der Bewegung eines Teilchens in den elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  und in einem skalaren Potenzial  $V(\vec{r})$  als Komponenten in einem kartesischen Koordinatensystem gewählt werden können. Für diese Wahl des Koordinatensystems gilt dann  $\vec{x} = \sum_{k=1}^3 x_k \vec{e}_k$  und  $\vec{p}_G = \sum_{k=1}^3 p_{k,G} \vec{e}_k$ . Bei quantenmechanischen Berechnungen, mit denen wir uns in den nachfolgenden Kapiteln beschäftigen werden, ist die klassische Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}_G, t)$  ein wichtiger Ausgangspunkt für den Übergang von der klassischen hin zur quantenmechanischen Betrachtung.

Um mit Hilfe der Maxwellgleichungen (2.1a) - (2.1d) die elektromagnetischen Felder  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  berechnen zu können, müssen die in den beiden Gleichungen (2.1a) und (2.1d) auftretende elektrische Ladungsdichte  $\rho(\vec{x}, t)$  und die elektrische Stromdichte  $\vec{j}(\vec{x}, t)$  bestimmt werden. Dafür müssen die Aufenthaltsorte sämtlicher Ladungsträger und speziell für die Stromdichte  $j(\vec{x}, t)$  zusätzlich noch deren Geschwindigkeiten berücksichtigt werden. Bei einer Analyse der Maxwell-Gleichungen für Materie sind die Gleichungen (2.1a) - (2.1d) daher unhandlich, weil man dafür Ort und Geschwindigkeit jedes Elektrons und Atomkerns kennen müsste. Man zerlegt die gesamte Ladungsdichte daher in einen freien Anteil  $\rho_f(\vec{x}, t)$  und einen Umgebungsanteil  $\rho_u(\vec{x}, t)$ , und zerlegt analog die elektrische Stromdichte ebenfalls in einen entsprechenden freien Anteil  $\vec{j}_f(\vec{x}, t)$  und einen Materieanteil  $\vec{j}_u(\vec{x}, t)$ :

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho_f(\vec{x}, t) + \rho_u(\vec{x}, t) \quad (2.9a)$$

$$\vec{j}(\vec{x}, t) = \vec{j}_f(\vec{x}, t) + \vec{j}_u(\vec{x}, t). \quad (2.9b)$$

Die Größen  $\rho_u(\vec{x}, t)$  und  $\vec{j}_u(\vec{x}, t)$  wiederum hängen mit der Polarisation  $\vec{P}(\vec{x}, t)$  und der Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{x}, t)$ , die gegeben sind über eine räumliche Mittlung der Dichte des elektrischen Dipolmomentes bzw. des magnetischen Dipolmomentes<sup>2</sup>, über folgende Beziehungen zusammen:

$$\nabla \cdot \vec{P}(\vec{x}, t) = -\rho_u(\vec{x}, t) \quad (2.10a)$$

$$\nabla \times \vec{M}(\vec{x}, t) = \vec{j}_u - \frac{\partial}{\partial t} \vec{P}(\vec{x}, t). \quad (2.10b)$$

---

<sup>2</sup>Details zur Mittlung siehe [21]

Man führt nun mit folgenden Definitionen die dielektrischen Verschiebungsdichte  $\vec{D}(\vec{x}, t)$  und die magnetischen Erregung  $\vec{H}(\vec{x}, t)$  ein:

$$\vec{D}(\vec{x}, t) := \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{x}, t) + \vec{P}(\vec{x}, t) \quad (2.11a)$$

$$\vec{H}(\vec{x}, t) := \frac{1}{\mu_0} \vec{B}(\vec{x}, t) - \vec{M}(\vec{x}, t). \quad (2.11b)$$

Damit lassen sich die Maxwell-Gleichungen (2.1a)-(2.1d) unter Berücksichtigung der Beziehungen (2.9a) - (2.11b) in folgenden Gleichungssatz umformen:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{x}, t) = \rho_f(\vec{x}, t) \quad (2.12a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.12b)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{x}, t) \quad (2.12c)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{x}, t) = \vec{j}_f(\vec{x}, t) + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}(\vec{x}, t). \quad (2.12d)$$

Für die folgenden Betrachtungen sei nun vorausgesetzt, dass die freien Ladungsdichten  $\rho_f(\vec{x}, t)$  und die freien Ströme  $\vec{j}_f(\vec{x}, t)$  verschwinden. Des Weiteren sei vorausgesetzt, dass die umgebende Materie isotrop ist und die von außen angelegten elektrischen und magnetischen Felder hinreichend schwach sind, so dass das Material auf diese Felder mit der Ausbildung einer Polarisation  $\vec{P}(\vec{x}, t)$  bzw. einer Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{x}, t)$  reagiert, die linear und parallel mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  bzw. mit dem magnetischen Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  skalieren. Dann folgt aus (2.11a) und (2.11b) für das  $\vec{D}$ -Feld eine Proportionalität zum elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und für das  $\vec{H}$ -Feld eine Proportionalität zum magnetischen Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$ :

$$\vec{D}(\vec{x}, t) = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}(\vec{x}, t) \quad (2.13a)$$

$$\vec{H}(\vec{x}, t) = \frac{1}{\mu_0 \mu_r} \vec{B}(\vec{x}, t). \quad (2.13b)$$

Hierbei wird der materialabhängige Skalierungsfaktor  $\varepsilon_r$  in (2.13a) als relative Permittivität und der entsprechende Skalierungsfaktor  $\mu_r$  in (2.13b) als relative Permeabilität bezeichnet. Mit  $\rho_f(\vec{x}, t) = 0$ ,  $\vec{j}_f(\vec{x}, t) = \vec{0}$  sowie (2.13a) und (2.13b) gehen die Gleichungen (2.12a) - (2.12d) in folgenden Gleichungssatz über:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.14a)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{x}, t) = 0 \quad (2.14b)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{x}, t) = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}(\vec{x}, t) \quad (2.14c)$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}(\vec{x}, t). \quad (2.14d)$$

Hierbei ist  $c = \frac{c_0}{\sqrt{\epsilon_r \mu_r}}$  die Lichtgeschwindigkeit im Medium. Die Gleichungen (2.14a) – (2.14d) können nun auf folgende Weise in ein System von zwei vektoriell entkoppelten Wellengleichungen umgeformt werden: Zunächst wendet man auf die Gleichungen (2.14c) und (2.14d) die Rotation an und nutzt dann die aus der Vektoranalysis bekannte Beziehung

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{V}(\vec{x})) = \nabla(\nabla \cdot \vec{V}(\vec{x})) - \Delta \vec{V}(\vec{x}) \quad (2.15)$$

aus. Danach erhält man durch Einsetzen von (2.14a) in die so transformierte Version von (2.14c) und analog durch Einsetzen von (2.14b) in die transformierte Version von (2.14d) die vektoriell entkoppelten Wellengleichungen

$$\Delta \vec{E}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{x}, t) \quad (2.16a)$$

$$\Delta \vec{B}(\vec{x}, t) = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{B}(\vec{x}, t). \quad (2.16b)$$

Diese haben ebene Wellen als linear unabhängige Lösungen

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E) \quad (2.17a)$$

$$\vec{B}(\vec{x}, t) = \vec{B}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_B) \quad (2.17b)$$

$$\text{mit } \omega_0 = |\vec{k}| c = k c,$$

was man durch Einsetzen der Lösungen (2.17a) und (2.17b) in (2.16a) und (2.16b) leicht nachvollziehen kann. Die in den obigen Gleichungen (2.17a) und (2.17b) auftretenden Konstanten  $\vec{E}_0$ ,  $\vec{B}_0$ ,  $\vec{k}$  sind orts- und zeitunabhängige Vektoren;  $\Phi_E$  und  $\Phi_B$  sind orts- und zeitunabhängige skalare Phasen. Diese Konstanten sind jedoch nicht unabhängig voneinander, sondern unterliegen Kopplungen, die man durch Einsetzen der Lösungen  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  in die Gleichungen (2.14a) und (2.14c) bestimmen kann:

Zur Bestimmung der Kopplung von  $\vec{k}$  und  $\vec{E}_0$  setzen wir zunächst  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  in (2.17a) ein und bilden von dieser Gleichung den Gradienten. Auf diese Weise erhalten wir:

$$\begin{aligned} \nabla(\nabla \cdot \vec{E}(\vec{x}, t)) &= \nabla(0) = \vec{0} \\ \Leftrightarrow \nabla(\nabla \cdot (\vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E))) &= \vec{0} \\ \Leftrightarrow -\nabla(\vec{k} \cdot \vec{E}_0 \sin(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E)) &= \vec{0} \\ \Leftrightarrow \vec{k} (\vec{k} \cdot \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E)) &= \vec{0} \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \vec{k} \vec{E}_0 = 0 \wedge \vec{k} \vec{E}(\vec{x}, t) = 0. \quad (2.18)$$

Man erkennt anhand von (2.18), dass die beiden Vektoren  $\vec{k}$  und  $\vec{E}_0$  zueinander senkrecht stehen.

Als zweiten Schritt zur Bestimmung der angesprochenen Kopplungen setzen wir  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  in (2.14c) ein und erhalten:

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E) &= -\frac{\partial}{\partial t} \vec{B}_0 \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_B) \\ \Leftrightarrow \vec{k} \times \vec{E}_0 \sin(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_E) &= \omega_0 \vec{B}_0 \sin(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \Phi_B). \end{aligned} \quad (2.19)$$

Da die Gleichung (2.19) für alle Zeiten  $t$  und Orte  $\vec{x}$  erfüllt sein muss, kann man anhand des Vergleichs der Amplituden und des Arguments der sin-Funktionen in (2.19) folgern, dass

$$\Phi_E = \Phi_B \quad (2.20)$$

$$\vec{k} \times \vec{E}_0 = \omega_0 \vec{B}_0. \quad (2.21)$$

gilt. D. h. wegen (2.20) weisen das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und das magnetische Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  die gleiche Phase auf, die ab hier als  $\Phi$  bezeichnet wird. Aufgrund der beiden Gleichungen (2.18) und (2.21) gilt des Weiteren, dass  $\vec{k}$ ,  $\vec{E}_0$  und  $\vec{B}_0$  in dieser Reihenfolge ein Rechtssystem bilden und für die Beträge dieser drei Vektoren daher auch  $k E_0 = \omega_0 B_0$  gelten muss. Dieser feste Zusammenhang des elektrischen mit dem magnetischen Feld für elektromagnetische Wellen führt dazu, dass man aus dem elektrischen Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  eindeutig das zugehörige magnetische Feld  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  bestimmen kann, weshalb wir uns in den folgenden Betrachtungen auf die Analyse des elektrischen Feldes  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  beschränken werden.

Die in (2.17a) bestimmte Lösung für  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  ist nicht die allgemeine Lösung der Differentialgleichung (2.16a), da es sich hier um eine spezielle ebene Wellenlösung mit einem bestimmten Wellenvektor  $\vec{k}$  handelt. Die allgemeine Lösung von (2.16a) erhalten wir, indem wir (2.17a) über alle Vektoren  $\vec{k}$  integrieren. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Größen  $\vec{E}_0$  und  $\Phi$  für verschiedene Wellenvektoren  $\vec{k}$  i. A. verschiedene Werte annehmen, weil die mit (2.17a) für verschiedene Wellenvektoren  $\vec{k}$  erhaltenen Lösungen von (2.16a) linear unabhängig sind. Somit gilt:

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \int d^3 k' \vec{E}_0(\vec{k}') \cos \left[ \vec{k}' \vec{x} - \omega(\vec{k}') t - \Phi(\vec{k}') \right] \quad \text{mit } \omega(\vec{k}') = |\vec{k}'|c. \quad (2.22)$$

Falls der Betrag der Amplitude  $\vec{E}_0(\vec{k}')$  für einen bestimmten Vektor  $\vec{k}$  ein sehr scharfes globales Maximum aufweist, dann ist für  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  folgender Ansatz erfolgversprechend:

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{A}(\vec{x}, t) \cos \left[ \vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi(\vec{x}, t) \right] \quad \text{mit } \omega_0 = |\vec{k}|c. \quad (2.23)$$

Jede beliebige Amplitudenfunktion  $\vec{A}(\vec{x}, t)$ , die gemäß (2.18) die Forderung erfüllt, dass  $\vec{k}$  und  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  zu allen Zeiten und Orten orthogonal sind, und jede beliebige Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t)$  führen für diesen Ansatz näherungsweise zu einer mit der Gleichung (2.16a) verträglichen Lösung für das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$ , sofern sie folgende Bedingung erfüllen: Die Amplitudenfunktion  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t)$  müssen so schwach vom Ort  $\vec{x}$  und von der Zeit  $t$  abhängen, dass

$$\left| \frac{\partial \vec{A}(\vec{x}, t)}{\partial t} \right| \ll \omega_0 \left| \vec{A}(\vec{x}, t) \right| \quad (2.24a)$$

$$\left| \frac{\partial \vec{A}(\vec{x}, t)}{\partial x_j} \right| \ll k \left| \vec{A}(\vec{x}, t) \right| \quad \text{für } j \in \{1, 2, 3\} \quad (2.24b)$$

$$\left| \frac{\partial \phi(\vec{x}, t)}{\partial t} \right| \ll \omega_0 \quad (2.24c)$$

$$\left| \frac{\partial \phi(\vec{x}, t)}{\partial x_j} \right| \ll k \quad \text{für } j \in \{1, 2, 3\} \quad (2.24d)$$

gilt. Dann dürfen nämlich bei der Berechnung der in der vektoriellen Wellen-DGL (2.16a) auftretenden Terme  $\Delta \vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{x}, t)$  alle räumlichen und zeitlichen Ableitungen der Amplitudenfunktion  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und der Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t)$  vernachlässigt werden und der Ansatz (2.23) für  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  ist eine Lösung von (2.16a):

$$\begin{aligned} \Delta \vec{E}(\vec{x}, t) &= \left\{ \Delta \vec{A} - \sum_{j=1}^3 \left[ k_j^2 - 2k_j \frac{\partial \phi}{\partial x_j} + \left( \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right)^2 \right] \vec{A} \right\} \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \\ &+ \left\{ \sum_{j=1}^3 \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_j^2} \vec{A} - 2 \left( k_j - \frac{\partial \phi}{\partial x_j} \right) \frac{\partial \vec{A}}{\partial x_j} \right] \right\} \sin(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \end{aligned} \quad (2.25)$$

$$\begin{aligned} &\approx -k^2 \vec{A} \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \\ &= -k^2 \vec{E}(\vec{x}, t) \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \vec{E}(\vec{x}, t) &= \frac{1}{c^2} \left\{ \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2} - \left[ \omega_0^2 + 2\omega_0 \frac{\partial \phi}{\partial t} + \left( \frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 \right] \vec{A} \right\} \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \\ &+ \frac{1}{c^2} \left\{ \left[ \frac{\partial^2 \phi}{\partial t^2} \vec{A} + 2 \left( \omega_0 + \frac{\partial \phi}{\partial t} \right) \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} \right] \right\} \sin(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\begin{aligned}
&\approx -\frac{\omega_0^2}{c^2} \vec{A} \cos(\vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi) \\
&= -\frac{\omega_0^2}{c^2} \vec{E}(\vec{x}, t) = -k^2 \vec{E}(\vec{x}, t).
\end{aligned} \tag{2.28}$$

In den obigen Gleichungen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit die räumliche und zeitliche Abhängigkeit der Amplitudenfunktion  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und der Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t)$  in der Notation nicht hervorgehoben, sondern diese Größen wurden kurz als  $\vec{A}$  und  $\phi$  notiert.

Der Ansatz für das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  in (2.23) mit schwach vom Ort  $\vec{x}$  und der Zeit  $t$  abhängiger Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  wird als “slowly varying envelope approximation” (SVEA) bezeichnet.<sup>3</sup> Die in den Gleichungen (2.24b) und (2.24d) gemachten Näherungen bedeuten anschaulich, dass sich die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  räumlich auf Skalen, die im Bereich der Wellenlänge  $\lambda = \frac{2\pi}{k}$  liegen, so gering verändern, dass man die Ortsabhängigkeit für  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\phi(\vec{x}, t)$  für Betrachtungen auf diesen Längenskalen vernachlässigen kann.

Des Weiteren bedeuten die in den Gleichungen (2.24a) und (2.24c) gemachten Näherungen, dass sich die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  zeitlich auf Skalen, die im Bereich der Oszillationsperiode  $T = \frac{2\pi}{\omega}$  liegen, so gering verändern, dass man die zeitliche Abhängigkeit für  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\phi(\vec{x}, t)$  für Betrachtungen auf diesen Zeitskalen vernachlässigen kann.<sup>4</sup>

Als nächsten Punkt betrachten wir nun eine noch gröbere Näherung als die SVEA für die Beschreibung des Laserpulses  $\vec{E}(\vec{x}, t)$ , deren Anwendung für die

---

<sup>3</sup>In den Betrachtungen in [27, 28] zur SVEA, an denen sich der Autor bei den Betrachtungen in dieser Arbeit zur SVEA orientiert hat, wurde allerdings anstelle eines elektrischen Feldes der Form (2.23) ein speziellerer Ansatz für das elektrische Feld  $E(\vec{x}, t)$  gewählt. Man geht dort nämlich von linear polarisiertem Licht aus, das sich in die  $x_3$ -Richtung ausbreitet und vernachlässigt von vornherein alle Abhängigkeiten des elektrischen Feldes  $E(\vec{x}, t)$  von den Koordinaten  $x_1, x_2$ . Für diesen Ansatz ist die in (2.23) auftretende Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t) = \phi(x_3, t)$  und die Amplitudenfunktion ist  $\vec{A}(\vec{x}, t) = \vec{\epsilon}A(x_3, t)$  mit dem Polarisationsvektor  $\vec{\epsilon}$ . Daher treten in [27] anstelle der Ungleichungen (2.24a) und (2.24b) die Ungleichungen  $\left| \frac{\partial A(x_3, t)}{\partial t} \right| \ll \omega_0 A(x_3, t)$  und  $\left| \frac{\partial A(x_3, t)}{\partial x_3} \right| \ll k A(x_3, t)$  auf.

<sup>4</sup>Wenn man daran interessiert ist, wie die räumlichen und zeitlichen Abhängigkeiten der Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und der Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  auf längeren Raumskalen und Zeitskalen als dem Größenordnungsbereich der Wellenlänge  $\lambda$  bzw. der Oszillationsperiode  $T$  sind, dann darf man allerdings die Orts- und Zeitableitungen von  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\phi(\vec{x}, t)$  in den Gleichungen (2.25) und (2.27) nicht mehr vernachlässigen. Man muss dann für die Bestimmung von  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und  $\phi(\vec{x}, t)$  partielle DGLs lösen, siehe dazu die Betrachtungen in [27, 28].

Wechselwirkung von Laserpulsen mit molekularen Systemen in der Regel anwendbar und zweckmäßig ist: Diese Näherung ist die elektrische Dipolapproximation und diese besagt, dass die räumliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  vollständig inklusive des Terms  $\vec{k}\vec{x}$  im Argument der cos-Funktion in (2.23) vernachlässigt wird.

Diese Näherung ist in der Regel solange anwendbar, solange sich das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  auf Längenskalen kleiner als die Größenordnung der Wellenlänge  $\lambda$  nur vernachlässigbar schwach verändert, weil die Wellenlänge  $\lambda$  üblicherweise viel größer ist als die räumliche Ausdehnung des molekularen Systems, mit dem der Laserpuls wechselwirkt. Also ist die elektrische Dipolapproximation unter der Voraussetzung anwendbar, dass sich die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  auf Längenskalen **unterhalb des Größenordnungsbereiches** der Wellenlänge  $\lambda$  nur vernachlässigbar schwach verändern. D.h. im Gegensatz zur SVEA sind bei der elektrischen Dipolapproximation für die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  nicht vernachlässigbare Veränderungen auf Längenskalen **im Größenordnungsbereich** der Wellenlänge  $\lambda$  noch erlaubt.

Dementsprechend gilt für die zeitliche Abhängigkeit von Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und der Phase  $\phi(\vec{x}, t)$ , dass die elektrische Dipolapproximation unter der Voraussetzung anwendbar ist, dass die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  sich auf Zeitskalen **unterhalb des Größenordnungsbereiches** der Oszillationsperiode  $T$  nur schwach verändern dürfen. Also sind im Gegensatz zur SVEA bei der elektrischen Dipolapproximation für die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  nicht vernachlässigbare Veränderungen auf Zeitskalen **im Größenordnungsbereich** der Oszillationsperiode  $T$  noch erlaubt.<sup>5</sup>

Die vollständige Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes wird in der Literatur deshalb als Dipolapproximation bezeichnet, weil man die Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}_G, t)$  aus Formel (2.7) durch die Dipolapproximation in eine bestimmte Form bringen kann, die wir im Folgenden berechnen:

Wir gehen dazu zunächst von einem elektrischen Feld der Form (2.23) aus, für das die SVEA gelten möge, für das aber zunächst noch nicht die Dipolapproximation angewendet wurde. Man kann durch Anwendung von (2.2) und (2.4)

---

<sup>5</sup>Zu der Diskussion, dass für die SVEA und die elektronische Dipolapproximation sich die Längen- und Zeitskalen, auf denen sich die Amplitude  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und die Phase  $\phi(\vec{x}, t)$  verändern dürfen, unterscheiden, sei Folgendes angemerkt: Der Verfasser hat diese Diskussion nicht der Lehrbuchliteratur entnommen, sondern hat sie sich selbstständig überlegt.



bei Vernachlässigung aller räumlichen und zeitlichen Ableitungen von der Amplitudenfunktion  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  und der Phasenfunktion  $\phi(\vec{x}, t)$  zeigen, dass dann die Potentiale

$$\vec{\mathcal{A}}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{A}(\vec{x}, t)}{\omega_0} \sin \left[ \vec{k}\vec{x} - \omega_0 t - \phi(\vec{x}, t) \right] \quad (2.29a)$$

$$\Phi(\vec{x}, t) = \Phi = 0 \quad (2.29b)$$

auf das elektrische Feld  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  in der Form (2.23) und das magnetische Feld in der Form  $\vec{B}(\vec{x}, t) = \frac{\vec{k} \times \vec{E}(\vec{x}, t)}{\omega}$  (siehe dazu auch Gleichung (2.21)) führen; daher gehören die Potentiale  $\vec{\mathcal{A}}(\vec{x}, t)$  nach (2.29a) und  $\Phi = 0$  zu diesen elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t), \vec{B}(\vec{x}, t)$ . Dann vernachlässigen wir die Ortsabhängigkeit des Vektorpotenzials  $\vec{\mathcal{A}}(\vec{x}, t)$  vollständig, wir nähern also  $\vec{\mathcal{A}}(\vec{x}, t) \approx \vec{\mathcal{A}}(t)$ . Diese Näherung ist die Dipolapproximation, denn sie führt zu der bereits erwähnten Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes  $\vec{E}(\vec{x}, t) \approx \vec{E}(t)$  und wegen  $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}(t) = \vec{0}$  auf das erwähnte Verschwinden des magnetische Feldes. Als nächster Schritt wird eine Eichtransformation mit  $\chi(\vec{x}, t) = -\vec{x}\vec{\mathcal{A}}(t)$  eingeführt, mit der man über (2.5a) und (2.5b) für die neuen Potentiale erhält:

$$\vec{\tilde{\mathcal{A}}}(\vec{x}, t) = \vec{\tilde{\mathcal{A}}} = \vec{0} \quad (2.30a)$$

$$\tilde{\Phi}(\vec{x}, t) = \vec{x} \frac{\partial \vec{\mathcal{A}}(t)}{\partial t}. \quad (2.30b)$$

Des Weiteren kann man die Gleichung (2.30b) noch weiter vereinfachen, indem man berücksichtigt, dass wegen  $\Phi = 0$  und (2.4)  $\vec{E}(t) = -\frac{\partial \vec{A}(t)}{\partial t}$  gilt, also ist

$$\tilde{\Phi}(\vec{x}, t) = -\vec{x}\vec{E}(t). \quad (2.31)$$

Überdies hängt der in der klassischen Hamiltonfunktion erscheinende generalisierte Impuls  $\vec{p}_G$  über die Gleichung (2.6) vom Vektorpotenzial  $\vec{A}(\vec{x}, t)$  ab. Die Eichtransformation (2.30a) formt daher auch den generalisierten Impuls um, und der neue generalisierte Impuls  $\vec{\tilde{p}}_G$  ist wegen  $\vec{\tilde{\mathcal{A}}} = \vec{0}$  gleich dem Newtonschen Impuls  $\vec{p} = m \frac{d\vec{x}}{dt}$ . Wenn man die Potentiale  $\vec{\tilde{\mathcal{A}}}$  und  $\tilde{\Phi}(\vec{x}, t)$  sowie die Beziehung  $\vec{\tilde{p}}_G = \vec{p}$  verwendet, erhält man durch Einsetzen von  $\vec{\tilde{\mathcal{A}}}$ ,  $\tilde{\Phi}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{p}$  in die Gleichung (2.7) eine Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}, t)$ , die gegeben ist durch

$$H(\vec{x}, \vec{p}, t) = \frac{\vec{p}^2}{2m} + V(\vec{x}) - q\vec{x}\vec{E}(t). \quad (2.32)$$

Der Ausdruck  $q\vec{x}$  ist per Definition

$$\vec{\mu}(\vec{x}) = q\vec{x} \quad (2.33)$$

gleich dem Dipolmoment  $\mu(\vec{r})$  des Teilchens. Der Summand  $-q \vec{x} \vec{E}(t) = -\vec{\mu}(\vec{x})\vec{E}(t)$  in der klassischen Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}, t)$  ist der einzige Term in  $H(\vec{x}, \vec{p}, t)$ , der für Kopplungen des Teilchens mit dem elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  sorgt. Da aus der klassischen Physik wiederum bekannt ist, dass  $-\vec{\mu}(\vec{x})\vec{E}(t)$  gleich der Wechselwirkungsenergie eines Dipoles mit einem elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  ist, ist damit erklärt, warum die Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  als Dipolapproximation bezeichnet wird.

Wir betrachten als nächsten Punkt mit elektrischer Dipolapproximation ein elektrisches Feld  $\vec{E}(t)$ , das linear polarisiert ist, somit gilt für die Amplitude  $\vec{A}(t) = \vec{\varepsilon}A(t)$ . Hierbei ist  $\vec{\varepsilon}$  der normierte Polarisationsvektor (also  $|\vec{\varepsilon}| = 1$ ), der wegen der linearen Polarisation des elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  zeitunabhängig ist. Da die räumliche Ausrichtung des elektrischen Feldes somit zeitunabhängig ist, werden wir in den nachfolgenden Rechnungen nur die Projektion des elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  auf  $\vec{\varepsilon}$  betrachten und dieses in den nachfolgenden Rechnungen als  $E(t)$  bezeichnen. Es gilt somit:

$$E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \phi(t)). \quad (2.34)$$

In den nachfolgenden Betrachtungen in dieser Arbeit werden wir stets davon ausgehen, dass eine Beschreibung des elektrischen Feldes  $E(t)$  für den Ort des betrachteten molekularen Systems durch die Formel (2.34) eine gute Approximation ist, wobei wir für unsere Betrachtungen die Zeitabhängigkeit der Amplituden  $A(t)$  und Phasen  $\phi(t)$  so vorgeben werden, dass sowohl die elektrische Dipolapproximation als auch die SVEA erfüllt ist.

Lediglich im Kap. 5.3.3 wird hiervon eine Ausnahme gemacht, weil in diesem Kapitel ein zeitlich sehr kurzer Laserpuls auftritt, dessen Einhüllende  $A(t)$  sich innerhalb einer Oszillationsperiode  $T$  in nicht vernachlässigbarer Weise verändert, so dass speziell für diesen Laserpuls die SVEA keine gute Approximation mehr ist. Die elektrische Dipolapproximation ist aber auch für diesen Laserpuls noch anwendbar.

Für die nachfolgenden Betrachtungen in dieser Arbeit wollen wir außerdem den Einfluss der umgebenden Materie auf das elektrische Feld  $E(t)$  vernachlässigen und gehen von einem Verschwinden der Polarisation  $\vec{P}(\vec{x}, t)$  und der Magnetisierung  $\vec{M}(\vec{x}, t)$  aus, so dass für die relative Permittivität  $\varepsilon_r = 1$  und für die relative Permeabilität  $\mu_r = 1$  gilt. Daher gilt für die folgenden Betrachtungen

für die Lichtgeschwindigkeit  $c = c_0$ .

Für die nun folgende Analyse der Gleichung (2.34) bezeichnen wir das Argument der cos-Funktion in (2.34) als

$$\vartheta(t) = \omega_0 t + \phi(t). \quad (2.35)$$

Wir bezeichnen im Folgenden die Zeit  $t_{A_{max}}$  als den Zeitpunkt der maximalen Amplitude  $A(t)$  des Laserpulses. Die Grundfrequenz  $\omega_0$  des Laserpulses definieren wir so, dass gilt:

$$\omega_0 = \left. \frac{d\vartheta(t)}{dt} \right|_{t_{A_{max}}} \quad (2.36)$$

$$\stackrel{(2.35)}{\implies} \left. \frac{d\phi(t)}{dt} \right|_{t_{A_{max}}} = 0. \quad (2.37)$$

Außerdem definieren wir eine momentane Oszillationsfrequenz  $\omega(t)$  des Laserpulses, die gegeben ist über

$$\omega(t) = \frac{d\vartheta(t)}{dt}, \quad (2.38)$$

es gilt daher wegen (2.36)  $\omega(t_{A_{max}}) = \omega_0$ .

Des Weiteren wählen wir einen Bezugszeitpunkt  $t_\varphi$ , der häufig gleich  $t_{A_{max}}$  gesetzt wird, im Prinzip aber auch beliebig gewählt werden kann. In dieser Arbeit gilt für alle Laserpulse die übliche Wahl  $t_\varphi = t_{A_{max}}$ .

Wir führen nun eine Taylorentwicklung der Funktion  $\vartheta(t)$  um den Zeitpunkt  $t_\varphi$  aus. Man erhält so:

$$\vartheta(t) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{a_j}{j!} (t - t_\varphi)^j. \quad (2.39)$$

Der Entwicklungskoeffizient  $a_0 = \vartheta(t_\varphi)$  wird im Folgenden als die ‘‘Carrier Envelope Phase’’ (CEP)  $\varphi$  des Laserpulses bezeichnet. Sein Einfluss auf die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung wird in dieser Dissertation eingehend diskutiert werden.

Der Entwicklungskoeffizient  $a_1 = \left. \frac{d\vartheta(t)}{dt} \right|_{t_\varphi}$  ist die Momentanfrequenz  $\omega(t)$  zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$ , daher ist wegen  $t_\varphi = t_{A_{max}}$  dann  $a_1 = \omega_0$ .

Wenn die höheren Entwicklungskoeffizienten  $a_n = \left. \frac{d^n \vartheta(t)}{dt^n} \right|_{t_\varphi}$  mit  $n \geq 2$  nicht Null sind, dann ist  $\frac{d\omega(t)}{dt} \neq 0$ . In diesem Falle wird das elektrische Feld  $E(t)$  als *gechirpt* bezeichnet. Dieser Fachausdruck ist vom dem englischen Verb ‘‘to

chirp = zwitschern” abgeleitet und wurde wegen der zeitabhängigen Momentanfrequenz  $\omega(t)$  gewählt. Man unterscheidet hier insgesamt drei Fälle:

$$\frac{d\omega(t)}{dt} > 0 \quad (\text{up-chirp}) \quad (2.40a)$$

$$\frac{d\omega(t)}{dt} = 0 \quad (\text{ungechirpt}) \quad (2.40b)$$

$$\frac{d\omega(t)}{dt} < 0 \quad (\text{down-chirp}). \quad (2.40c)$$

Aus der Gleichung (2.35) folgt, dass genau dann für alle Zeiten  $t$  kein Chirp vorliegt, wenn für alle Zeiten  $t$  die zweite Ableitung  $\frac{d^2\phi(t)}{dt^2}$  der Funktion  $\phi(t)$  verschwindet. Da erstens ein Verschwinden der zweiten Ableitung  $\frac{d^2\phi(t)}{dt^2}$  zu allen Zeiten  $t$  äquivalent zu der Aussage ist, dass die erste Zeitableitung  $\frac{d\phi(t)}{dt}$  zeitlich konstant ist und zweitens wegen (2.37) mindestens zum Zeitpunkt  $t = t_{max}$  die erste Ableitung  $\frac{d\phi(t)}{dt}$  gleich Null sein muss, kommt es genau dann zu einem Verschwinden der ersten Ableitung  $\frac{d\phi(t)}{dt}$  für alle Zeiten  $t$ , wenn für alle Zeiten  $t$  die zweite Ableitung  $\frac{d^2\phi(t)}{dt^2}$  gleich Null ist (also der Laserpuls für alle Zeiten  $t$  ungechirpt ist). Aus dieser Äquivalenz folgt, dass das Vorhandensein eines Chirps an die Bedingung geknüpft ist, dass  $\phi(t)$  zeitabhängig ist. Deshalb kann der Chirp eines elektrischen Feldes anstelle der Interpretation als Zeitabhängigkeit der Momentanfrequenz  $\omega(t)$  auch über eine “zeitabhängige CEP”  $\phi(t)$  interpretiert werden. Das heißt, wir können  $E(t)$  **entweder** notieren als

$$E(t) = A(t) \cos [\omega(t) (t - t_\varphi) + \varphi] \quad (2.41)$$

mit der *zeitabhängigen* Momentanfrequenz  $\omega(t)$  und der *zeitunabhängigen* CEP  $\varphi$  **oder** wir notieren  $E(t)$  in der Form (2.34) mit *zeitunabhängiger* Frequenz  $\omega_0$ , die definiert ist über (2.36), und mit der “*zeitabhängigen* CEP”  $\phi(t)$ . In dieser Dissertation werden wir die Notation (2.41) gegenüber der Form (2.34) vorziehen.

In dieser Arbeit werden sowohl ungechirpte als auch gechirpte elektrische Felder  $E(t)$  für die Untersuchung der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung verwendet. Im Falle der Anwendung von gechirpten Feldern werden jedoch ausschließlich Situationen betrachtet, in denen  $a_2 \neq 0$  ist und alle  $a_j = 0$  für  $j > 2$  sind. Da dies bedeutet, dass  $\omega(t)$  sich linear mit der Zeit verändert, werden derartige elektrische Felder  $E(t)$  als linear gechirpt bezeichnet.

Des Weiteren definieren wir an dieser Stelle eine zusätzliche Phase  $\beta$ :

$$\beta := \varphi - \omega_0 t_\varphi. \quad (2.42)$$

Mit dieser Phase  $\beta$  geht die Formel (2.41) über in:

$$E(t) = A(t) \cos [\omega(t) (t - t_\varphi) + \omega_0 t_\varphi + \beta], \quad (2.43)$$

so dass für einen ungechirpten Laserpuls ( $\omega(t) = \omega_0$ ) die Phase  $\beta$  den Wert der Phasenfunktion  $\vartheta(t)$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  annimmt. Für das elektrische Feld  $E(t)$  gilt dann:

$$E(t) = A(t) \cos [\omega_0 t + \beta]. \quad (2.44)$$

Die Phase  $\beta$  ist an dieser Stelle deshalb eingeführt worden, weil man mit Hilfe von  $\beta$  bei einigen analytischen Rechnungen in dieser Arbeit etwas Schreibaufwand sparen kann.

Das elektrische Feld  $E(t)$  kann nicht nur über seine zeitliche Abhängigkeit beschrieben werden; eine äquivalente Beschreibung des elektrischen Feldes ist die komplexwertige Fouriertransformierte  $E_s(\omega)$ , die das elektrische Feld spektral beschreibt. Die Fouriertransformierte  $E_s(\omega)$  ist gegeben durch

$$E_s(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t) e^{-i\omega t}. \quad (2.45)$$

und ist definiert für alle Frequenzen  $\omega \in \mathbb{R}$ , also auch für negative Frequenzen. Die Äquivalenz der Fouriertransformierten  $E_s(\omega)$  zum elektrischen Feld  $E(t)$  im zeitlichen Raum ist dadurch gegeben, dass  $E_s(\omega)$  über eine inverse Fouriertransformation eindeutig wieder auf die Ursprungsfunktion im Zeitraum zurück abgebildet werden kann:

$$E(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_s(\omega) e^{i\omega t}. \quad (2.46)$$

Da  $E(t)$  reell ist, erfüllt  $E_s(\omega)$  die Bedingung

$$E_s(\omega) = E_s^*(-\omega), \quad (2.47)$$

so dass die Kenntnis von  $E_s(\omega)$  für  $\omega \geq 0$  bereits genügt, um  $E_s(\omega)$  vollständig zu kennen und damit alle Informationen über das elektrische Feld zu besitzen. Mit Hilfe der Heaviside-Funktion  $\Theta_\nu(\omega)$

$$\Theta_\nu(\omega) = \begin{cases} 1 & \text{für } \omega > 0 \\ \nu & \text{für } \omega = 0 \\ 0 & \text{für } \omega < 0 \end{cases} \quad (2.48)$$

ist es daher möglich mit einer Funktion  $E_s^+(\omega)$ , definiert durch

$$E_s^+(\omega) = \Theta_1(\omega)E_s(\omega), \quad (2.49)$$

das elektrische Feld vollständig zu beschreiben.

Es mag auf den ersten Blick unphysikalisch erscheinen, dass wir in (2.45) auch für  $\omega < 0$  eine Fouriertransformierte  $E_s(\omega)$  des elektrischen Feldes definiert haben, weil die Bedeutung von spektralen Beiträgen zu einem elektrischen Feld  $E(t)$  für negative Frequenzen zunächst unklar ist. Es wird jedoch bei Betrachtungen im Kap. 2.7 noch verständlich werden, dass die negativen Frequenzanteile eines elektrischen Feldes  $E(t)$  interpretiert werden können als diejenigen Beiträge zu einem elektrischen Feld  $E(t)$ , die bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Laserpuls zur Absorption von Photonen durch das Molekül führen. Demgegenüber steht, dass die positiven Frequenzanteile eines elektrischen Feldes  $E(t)$  interpretiert werden können als diejenigen Beiträge zu einem elektrischen Feldes  $E(t)$ , die bei der Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Laserpuls zur induzierten Emission von Photonen führen.

Wir definieren nun die Funktionen  $E^+(t)$  und  $E^-(t)$  als Felder im Zeitraum, die nur die positiven bzw. negativen Frequenzanteile von  $E_s(\omega)$  enthalten. Daraus folgt für das elektrische Feld

$$E(t) = E^+(t) + E^-(t). \quad (2.50)$$

Man kann mit Hilfe der Beziehung (2.47) zeigen, dass die Funktion  $E^-(t)$  die komplex konjugierte Funktion von  $E^+(t)$  ist:

$$\begin{aligned} E^+(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} d\omega E_s(\omega) e^{i\omega t} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_s^+(\omega) e^{i\omega t} \quad (2.51) \\ E^-(t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 d\omega E_s(\omega) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 d\omega E_s^*(-\omega) e^{i\omega t} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^0 d\omega (E_s(-\omega) e^{-i\omega t})^* \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\infty}^0 d\omega (E_s(\omega)e^{i\omega t})^* \\
&= \left( \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} d\omega E_s(\omega)e^{i\omega t} \right)^* \\
\implies E^-(t) &= (E^+(t))^*. \tag{2.52}
\end{aligned}$$

Das Resultat (2.52) ist auch insofern plausibel, weil die Beschreibung des elektrischen Feldes mit  $E_s^+(\omega)$  vollständig ist und daher auch die Fouriertransformierte von  $E_s^+(\omega)$ , die wegen (2.51) gleich  $E^+(t)$  ist, für die vollständige Beschreibung des elektrischen Feldes  $E(t)$  ausreichend sein muss. Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es zweckmäßig, das elektrische Feld  $E(t)$  mit Hilfe des Realteiles einer komplexen Zahl zu beschreiben:

$$\begin{aligned}
E(t) &= A(t) \cos[\omega(t)(t - t_\varphi) + \varphi] = A(t) \cos(\vartheta(t)) \\
&= \frac{A(t)}{2} (e^{i\vartheta(t)} + e^{-i\vartheta(t)}) \\
&= A(t) \Re(e^{i\vartheta(t)}). \tag{2.53}
\end{aligned}$$

Der Vergleich von (2.52) mit (2.53) führt dazu, dass man identifizieren kann:

$$E^+(t) = \frac{A(t)}{2} e^{i\vartheta(t)} \tag{2.54a}$$

$$E^-(t) = \frac{A(t)}{2} e^{-i\vartheta(t)}. \tag{2.54b}$$

Man kann nun eine analoge Gleichung für  $E_s^+(\omega)$  wie für  $E^+(t)$  in (2.54a) definieren, indem man die komplexe Funktion  $E_s^+(\omega)$  mit ihrem Betrag und ihrer Phase  $\vartheta_s(\omega)$  beschreibt, wobei man vor die Phase  $\vartheta_s(\omega)$  im Argument der Exponentialfunktion per Konvention ein negatives Vorzeichen setzt. Um darüber hinaus das Verschwinden von  $E_s^+(\omega)$  für  $\omega < 0$  in dieser Darstellung sicherzustellen, wird  $E_s^+(\omega)$  wieder mit einer Heavisidefunktion  $\Theta_1(\omega)$  als Vorfaktor notiert, und wir erhalten so:

$$E_s^+(\omega) = \Theta_1(\omega) A_s(\omega) e^{-i\vartheta_s(\omega)}. \tag{2.55}$$

Den Betrag  $A_s(\omega)$  von  $E_s^+(\omega)$  werden wir im Folgenden als die spektrale Amplitude und  $\vartheta_s(\omega)$  als die spektrale Phase bezeichnen. Die spektrale Phase  $\vartheta_s(\omega)$  kann nun in Analogie zur zeitlichen Phase  $\vartheta(t)$  um eine bestimmte Grundfrequenz  $\omega_0$  entwickelt werden:

$$\vartheta_s(\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \frac{b_j}{j!} (\omega - \omega_0)^j. \tag{2.56}$$

Es kann gezeigt werden, dass die Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  eines Laserpulses nicht verändert wird durch Variationen der  $a_j$ -Parameter, die unter der Bedingung erfolgen, dass die SVEA eine gute Näherung bleibt. Für Variationen der  $b_j$ -Parameter bleibt die Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  eines Laserpulses auch dann unverändert, wenn bei diesen Variationen die SVEA verletzt wird und nur noch die elektrische Dipolapproximation für das elektrische Feld  $E(t)$  gilt.

Diese Aussagen werden im Folgenden bewiesen. Die Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses ist proportional zum Zeitintegral über das Quadrat des elektrischen Feldes:

$$\mathcal{E} \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t)^2. \quad (2.57)$$

Das Quadrat des elektrischen Feldes ist wegen (2.34) und (2.35) gegeben durch

$$E(t)^2 = A(t)^2 \cos^2(\vartheta(t)). \quad (2.58)$$

Wir betrachten nun das elektrische Feld  $E(t)$  in zeitlicher Nähe zu einem willkürlich gewählten Referenzzeitpunkt  $\tau$ . Zu diesem Zeitpunkt hat das elektrische Feld eine momentane Oszillationsperiode  $T(\tau) = \frac{2\pi}{\omega(\tau)}$ , und aufgrund der SVEA können wir für Zeiten  $t$ , die die Bedingung  $\tau - \frac{T(\tau)}{2} \leq t \leq \tau + \frac{T(\tau)}{2}$  erfüllen, die Phasenfunktion  $\vartheta(t)$  in guter Näherung durch  $\vartheta(t) \approx \omega(\tau)(t - \tau) + \vartheta(\tau)$  approximieren. Da darüber hinaus die Amplitude  $A(t)$  sich aus dem gleichen Grund während des kurzen Zeitintervalls  $[\tau - \frac{T(\tau)}{2}, \tau + \frac{T(\tau)}{2}]$  nur gering ändert, können wir  $A(t) \approx A(\tau)$  nähern. Mit diesen Näherungen kann man das Integral über das Zeitintervall  $[\tau - \frac{T(\tau)}{2}, \tau + \frac{T(\tau)}{2}]$  über das Quadrat des elektrischen Feldes berechnen:

$$\begin{aligned} \int_{\tau - \frac{T(\tau)}{2}}^{\tau + \frac{T(\tau)}{2}} dt E(t)^2 &= \int_{\tau - \frac{T(\tau)}{2}}^{\tau + \frac{T(\tau)}{2}} dt A(t)^2 \cos^2(\vartheta(t)) \\ &\approx A(\tau)^2 \int_{\tau - \frac{T(\tau)}{2}}^{\tau + \frac{T(\tau)}{2}} dt \cos^2[\omega(\tau)(t - \tau) + \vartheta(\tau)] \\ &= A(\tau)^2 \int_{-\frac{T(\tau)}{2}}^{\frac{T(\tau)}{2}} dt \cos^2[\omega(\tau)t + \vartheta(\tau)] \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \stackrel{=}{=}_{\xi:=\omega(\tau)t} A(\tau)^2 \frac{1}{\omega(\tau)} \underbrace{\int_{-\pi}^{\pi} d\xi \cos^2 [\xi + \vartheta(\tau)]}_{=\pi} \\
& = A(\tau)^2 \frac{T(\tau)}{2}.
\end{aligned} \tag{2.59}$$

Das Integral in (2.57) kann man als Summe über viele Integrale darstellen, die über Zeitintervalle definiert sind wie in obiger Berechnung, und die auf jeweilige Referenzzeitpunkte  $\tau_n$  mit  $n \in \mathbb{Z}$  und  $\tau_n > \tau_m$  für  $n > m$  bezogen sind. Diese Intervallintegrale können jeweils mit (2.59) berechnet werden. Damit erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} & \propto \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \int_{\tau_n - \frac{T(\tau_n)}{2}}^{\tau_n + \frac{T(\tau_n)}{2}} dt E(t)^2 \\
\Rightarrow \mathcal{E} & \propto \frac{1}{2} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} A(\tau_n)^2 T(\tau_n).
\end{aligned} \tag{2.60}$$

Da wegen der SVEA die einzelnen Zeitintervalle  $T(\tau_n)$  klein sind gegenüber den Zeitskalen, auf denen sich  $A(t)$  merklich ändert, darf man die Summe über diese Zeitintervalle in der obigen Gleichung durch ein Integral approximieren und erhält dann:

$$\mathcal{E} \propto \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt A(t)^2. \tag{2.61}$$

Das Resultat beweist, dass die Energie  $\mathcal{E}$  unter Voraussetzung der SVEA nicht vom zeitlichen Verlauf von  $\vartheta(t)$  abhängt.

Nun wird die analoge Analyse im Frequenzraum durchgeführt<sup>6</sup>:

$$\begin{aligned}
\mathcal{E} & \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt E(t)^2 \\
\Rightarrow \mathcal{E} & \propto \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_s(\omega) e^{i\omega t} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' E_s(\omega') e^{i\omega' t} \\
\Rightarrow \mathcal{E} & \propto \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' E_s(\omega) E_s(\omega') \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{it(\omega+\omega')}
\end{aligned}$$

<sup>6</sup>Bei der Herleitung der Formel (2.63) nutzen wir eine Darstellung der Delta-Distribution  $\delta(x)$  [30]:

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{ixy}.$$

$$\begin{aligned} \implies \mathcal{E} &\propto \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' E_s(\omega) E_s(\omega') \delta(\omega + \omega') \\ \implies \mathcal{E} &\propto \int_{-\infty}^{\infty} d\omega E_s(\omega) E_s(-\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega |E_s(\omega)|^2 \end{aligned} \quad (2.62)$$

$$\implies \mathcal{E} \propto 2 \int_0^{\infty} d\omega |E_s^+(\omega)|^2 = 2 \int_0^{\infty} d\omega A_s(\omega)^2. \quad (2.63)$$

Man erkennt, dass die Energie  $\mathcal{E}$  nicht von der Funktion  $\vartheta_s(\omega)$  abhängt. Für die Herleitung der obigen Gleichung (2.63) aus der Formel (2.57) haben wir die SVEA nicht verwendet – damit ist auch nachvollziehbar, warum wie oben im Text bereits angesprochen die SVEA keine notwendige Bedingung dafür ist, dass bei einer Variation der  $b_j$ -Parameter die Energie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses erhalten bleibt.

Eine weitere für die Beschreibung des Laserpulses wichtige Größe ist die momentane Intensität  $I_M(t)$ , die angibt wieviel Energie pro Zeit und pro Fläche zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  einfällt, wobei wir für die Fläche annehmen, dass sie senkrecht zur räumlichen Ausbreitungsrichtung des Laserpulses ausgerichtet ist.<sup>7</sup> Für diese Größe gilt:

$$I_M(t) = c_0 \varepsilon_0 E(t)^2 = c_0 \varepsilon_0 A(t)^2 \cos^2(\vartheta(t)). \quad (2.64)$$

Wenn man die Intensität über ein Zeitintervall  $[t - \frac{T}{2}, t + \frac{T}{2}]$  mit  $T = \frac{2\pi}{\omega(t)}$  mittelt, kann man mit der gleichen Argumentation, mit der wir aus (2.57) die Gleichung (2.61) hergeleitet haben, für diese zeitlich gemittelte Intensität  $\langle I_M(t) \rangle$  den Zusammenhang

$$\langle I_M(t) \rangle = \frac{1}{2} c_0 \varepsilon_0 A(t)^2. \quad (2.65)$$

angeben. Da es oft praktischer ist, diese zeitlich gemittelte Intensität  $\langle I_M(t) \rangle$  anstelle der momentanen Intensität  $I_M(t)$  zu betrachten, werden wir die zeitlich gemittelte Intensität  $\langle I_M(t) \rangle$  kurz als die Intensität  $I(t)$  bezeichnen und in der Regel den Umstand, dass es sich hier um eine zeitlich gemittelte Intensität handelt, nicht mehr erwähnen. Für die nachfolgenden Diskussionen in diesem

---

<sup>7</sup>Eigentlich wäre es naheliegender die momentane Intensität  $I_M(t)$  kurz als Intensität  $I(t)$  zu bezeichnen (wie z.B. in [24]). Da wir aber in dieser Arbeit eine andere Größe als Intensität  $I(t)$  bezeichnen wollen (siehe weiter unten im Text), die auch in weiteren Arbeiten des Verfassers als Intensität bezeichnet worden ist (siehe [2, 3]), wird hier eine andere Konvention gewählt.

Kapitel wird im Gegensatz zur momentanen Intensität  $I_M(t)$  nur die (zeitlich gemittelte) Intensität  $I(t)$  eine Rolle spielen.

Aufgrund der Analogie der Gleichungen (2.61) und (2.62) kann man aus der Gleichung (2.65) für die zeitabhängige Intensität  $I(t)$  folgern, wie die entsprechende Gleichung für die spektrale Intensität  $I_s(\omega)$  aussehen muss:

$$\begin{aligned} I_s(\omega) &= c_0 \varepsilon_0 |E_s(\omega)|^2 \\ &= c_0 \varepsilon_0 |E_s^+(|\omega|)|^2 \\ &= c_0 \varepsilon_0 A_s^2(|\omega|). \end{aligned}$$

wobei aufgrund der Beziehung (2.47)  $I_s(\omega) = I_s(-\omega)$  gelten muss, was aus der obigen Gleichung (2.66) auch direkt hervorgeht. Es ist an dieser Stelle zu beachten, dass  $I_s(\omega)$  und  $I(t)$  im Gegensatz zu  $E_s(t)$  und  $E(t)$  nicht durch Fouriertransformationen aus einander hervorgehen.

Für die nachfolgende Diskussion nehmen wir an, dass das elektrische Feld  $E(t)$  des Laserpulses den für einen Puls typischen zeitlichen Verlauf hat, d. h., dass es nur in einem bestimmten Zeitintervall nicht näherungsweise verschwindet. Dies bedeutet, dass nur in diesem Zeitintervall das Verhältnis der Amplitude  $A(t)$  zu dem Wert, den es zum Zeitpunkt  $t_{max}$  annimmt, nicht viel kleiner als 1 ist. Eine analoge Aussage muss dann auch für die Intensität  $I(t)$  gelten.

Darüber hinaus nehmen wir an, dass im spektralen Raum eine entsprechende Bedingung für  $E_s(\omega)$  gilt. Dabei betrachten wir in diesem Fall wegen (2.47) zwei Intervalle im spektralen Raum, für die die spektrale Amplitude  $A_s(\omega)$  nicht viel kleiner wird als der maximale Wert von  $A_s(\omega)$  für  $\omega = \pm\omega_{max}$ , und diese beiden Intervalle liegen wegen (2.47) dann jeweils spiegelsymmetrisch zu  $\omega = 0$ .<sup>8</sup> Eine analoge Aussage muss dann auch wieder für  $I_s(t)$  gelten.

Bei vielen elektrischen Feldern  $E(t)$ , die einen solchen Verlauf haben, ist für die Beschreibung der Breite des Laserpulses im zeitlichen und spektralen Raum die Einführung folgender Halbwertsbreiten sinnvoll:

- \* die zeitliche Halbwertsbreite  $\tau_E$  des zeitabhängigen elektrischen Feldes  $E(t)$
- \* die zeitliche Halbwertsbreite  $\tau_I$  der zeitabhängigen Intensität  $I(t)$
- \* die spektrale Halbwertsbreite  $\varpi_E$  des spektralen elektrischen Feldes  $E_s(\omega)$
- \* die spektrale Halbwertsbreite  $\varpi_I$  der spektralen Intensität  $I_s(\omega)$

---

<sup>8</sup>Hierbei sei angenommen, dass  $E_s(\omega)$  im spektralen Raum so verläuft, dass diese beiden Intervalle im spektralen Raum voneinander weit entfernt liegen und deshalb  $E_s(0) \ll E_s(\pm\omega_{max})$  gilt.

Die Halbwertsbreite  $\tau_E$  für das elektrische Feld  $E(t)$  ist hierbei definiert über die Differenz zwischen den beiden nächstgelegenen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$ , für die die Amplituden  $A(t_1)$  und  $A(t_2)$  auf die Hälfte des globalen Maximums von  $A(t)$  abgesunken sind. Der Begriff der Halbwertsbreite wird in der englischsprachigen Literatur auch als FWHM (“full width at half maximum”) abgekürzt. In entsprechender Weise wie  $\tau_E$  ist  $\tau_I$  als FWHM von  $A(t)^2$  definiert. Die FWHM des Peaks bei  $\omega_{max}$  der spektralen Amplitude  $A_s(\omega)$  definieren wir als  $\varpi_E$ , und analog ist die FWHM des Peaks bei  $\omega_{max}$  des Quadrats der spektralen Amplitude  $A_s^2(\omega)$  definiert als  $\varpi_I$ .

Wir betrachten nun einen Laserpuls mit Gaußprofil im Zeit-Raum, für den zunächst alle Parameter  $a_{j \geq 2}$  und  $b_{j \geq 2}$  verschwinden sollen, der dann aber entweder durch das “Einschalten” des Parameters  $a_2$  oder des Parameters  $b_2$  modifiziert wird. Man kann einen wichtigen Unterschied zwischen ersterer und letzterer Manipulationsmethode des elektrischen Feldes feststellen:

Während nach dem Ungleich-Null-setzen des Parameters  $a_2$  die zeitabhängige Amplitude  $A(t)$  unverändert bleibt, kommt es durch das Einschalten des Parameters  $b_2$  zu einer Veränderung von  $A(t)$ . Diese Modifikation von  $A(t)$  führt dazu, dass die FWHM  $\tau_E$  verlängert wird und der Maximalwert, den  $A(t)$  annimmt, verkleinert wird. Auch die FWHM der zeitabhängigen Intensität  $I(t)$  wird wegen  $I(t) \propto A(t)^2$  erhöht und der von  $I(t)$  angenommene Maximalwert verkleinert. Dieser Zusammenhang soll im Folgenden demonstriert werden:

Aufgrund des Gaußprofils des Laserpulses im spektralen Raum gilt, dass seine Amplitude  $A(t)$  beschrieben werden kann durch

$$A(t) = A_0 e^{-\gamma(t-t_\varphi)^2}. \quad (2.66)$$

Der Parameter  $A_0$  ist hierbei die maximale Amplitude des Laserpulses zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$ . Die Bedeutung des Parameters  $\gamma$  ist, dass – wie in einer einfachen Rechnung gezeigt werden kann – die Halbwertsbreiten  $\tau_E$  und  $\tau_I$  auf folgende Weise mit  $\gamma$  zusammenhängen:

$$\gamma = \frac{4 \ln 2}{\tau_E^2} = \frac{2 \ln 2}{\tau_I^2} \implies \tau_E = \sqrt{2} \tau_I. \quad (2.67)$$

Da für die zeitabhängige Phasenfunktion  $\vartheta_s(\omega)$  gilt, dass alle Parameter  $a_j$  mit  $j > 3$  gleich Null sind, können wir im Zeit-Raum den Laserpuls beschreiben durch

$$E^+(t) = \frac{A_0}{2} e^{-\gamma(t-t_\varphi)^2} e^{i[a_0 + a_1(t-t_\varphi) + \frac{a_2}{2}(t-t_\varphi)^2]}. \quad (2.68)$$

unter Verwendung der reellwertigen Parameter  $A_0$ ,  $t_\varphi$ ,  $\gamma$ ,  $a_0$ ,  $a_1$ , und  $a_2$ . Mit Hilfe einer Invertierung der Fouriertransformation, die in (2.51) auftritt, sowie der Integralformel [31]

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2+bx} = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}} \quad (2.69)$$

kann man von  $E^+(t)$  ausgehend  $E_s^+(\omega)$  berechnen. Hierbei sind in der Integralformel (2.69) die Variablen  $a$  und  $b$  komplex, und  $a$  genügt der Bedingung  $\Re(a) > 0$ . In (2.69) erscheint eine Quadratwurzel aus der komplexen Zahl  $a^{-1}$  und an dieser Stelle muss beachtet werden, dass bei Quadratwurzeln aus komplexen Zahlen eigentlich das Vorzeichen nicht eindeutig ist. Das Vorzeichen dieser Wurzel in (2.69) ist jedoch eindeutig bestimmt, denn man muss es so setzen, dass für den Spezialfall  $\Im(a) = 0$  und  $b = 0$  das Integral  $\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ax^2+bx}$  einen positiven Wert annimmt.

Das Resultat, das man auf diese Weise für  $E_s^+(\omega)$  erhält, ist

$$E_s^+(\omega) = A_{s,0} e^{-\gamma_s(\omega-\omega_0)^2} e^{-i\left[b_0+b_1(\omega-\omega_0)+\frac{b_2}{2}(\omega-\omega_0)^2\right]} \quad (2.70)$$

mit den reellwertigen Parametern  $A_{s,0}$ ,  $\omega_0$ ,  $\gamma_s$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  und  $b_2$ . Hierbei ist  $A_{s,0}$  die maximale spektrale Amplitude des Laserpulses, die bei  $\omega = \omega_0$  angenommen wird. Der Parameter  $\gamma_s$  hängt mit den spektralen Halbwertsbreiten  $\varpi_E$  und  $\varpi_I$  wie folgt zusammen:

$$\gamma_s = \frac{4\ln 2}{\varpi_E^2} = \frac{2\ln 2}{\varpi_I^2} \implies \varpi_E = \sqrt{2}\varpi_I. \quad (2.71)$$

Die in (2.70) erscheinenden Parameter kann man auf folgende Weise über die in (2.68) auftretenden Parameter  $A_0$ ,  $\gamma$ ,  $t_\varphi$ ,  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  berechnen [29]<sup>9</sup>

$$A_{s,0} = \frac{1}{\sqrt[4]{4\gamma^2 + a_2^2}} \frac{A_0}{2} \quad (2.72a)$$

<sup>9</sup>Die in [29] angegebenen Formeln, die mit dem Formelsatz (2.72a)-(2.72f) in dieser Arbeit korrespondieren, haben dort aus folgenden Gründen eine von (2.72a)-(2.72f) abweichende Form: In [29] werden die Parameter  $A_{s,0}$ ,  $\gamma$ ,  $\gamma_s$  und  $t_\varphi$  jeweils mit anderen Symbolen bezeichnet. Des Weiteren sind in [29] im Gegensatz zu dieser Arbeit die zeitlichen und spektralen maximalen Amplituden  $A_0$  und  $A_{s,0}$  komplexwertig, die in [29] auftretenden Phasen der komplexen Werte von  $A_0$  und  $A_{s,0}$  wurden in dieser Arbeit durch zusätzliche Beiträge für die Parameter  $a_0$  und  $b_0$  berücksichtigt. Außerdem ist der Betrag von  $A_{s,0}$  in [29] und in dieser Arbeit identisch, während der Betrag von  $A_0$  in [29] halb so groß gewählt ist wie hier. Letzteres hängt damit zusammen, dass die Formel (2.54a) aus dieser Arbeit in [29] in einer abweichenden Form ohne den Faktor  $\frac{1}{2}$  auftritt.

$$\gamma_s = \frac{\gamma}{4\gamma^2 + a_2^2} \quad (2.72b)$$

$$\omega_0 = a_1 \quad (2.72c)$$

$$b_0 = -a_0 + a_1 t_\varphi - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{a_2}{2\gamma}\right) \quad (2.72d)$$

$$b_1 = t_\varphi \quad (2.72e)$$

$$b_2 = \frac{a_2}{4\gamma^2 + a_2^2}. \quad (2.72f)$$

Umgekehrt kann man mit folgenden Formeln aus den Parametern für  $E_s^+(\omega)$  die Parameter für  $E^+(t)$  berechnen [29]<sup>10</sup>:

$$\frac{A_0}{2} = \frac{1}{\sqrt[4]{4\gamma_s^2 + b_2^2}} A_{s,0} \quad (2.73a)$$

$$\gamma = \frac{\gamma_s}{4\gamma_s^2 + b_2^2} \quad (2.73b)$$

$$t_\varphi = b_1 \quad (2.73c)$$

$$a_0 = -b_0 + b_1 \omega_0 - \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{b_2}{2\gamma_s}\right) \quad (2.73d)$$

$$a_1 = \omega_0 \quad (2.73e)$$

$$a_2 = \frac{b_2}{4\gamma_s^2 + b_2^2}. \quad (2.73f)$$

An dieser Stelle sei zunächst auf folgendes Detail hingewiesen: Damit für die mit Formel (2.70) berechnete spektrale Funktion  $E_s^+(\omega)$  in guter Näherung gemäß Formel (2.49)  $E_s^+(\omega) = 0$  für  $\omega < 0$  gilt, muss folgende Aussage gelten: Die  $E_s^+(\omega)$  beschreibenden Parameter  $\gamma_s$  und  $\omega_0$ , bzw. die  $E(t)$  beschreibenden Parameter  $\gamma$ ,  $a_1$  und  $a_2$ , die über die Gleichungen (2.72b) und (2.72c) den Wert der Parameter  $\gamma_s$  und  $\omega_0$  eindeutig festlegen, müssen so gewählt sein, dass gilt:

$$E^+(\omega = 0) \approx 0 \implies e^{-\gamma_s \omega_0^2} \approx 0. \quad (2.74)$$

Andernfalls können  $E^+(t)$  und  $E_s^+(\omega)$  nicht mit den Formeln (2.68) und (2.70) beschrieben werden. Für die in dieser Arbeit betrachteten Gaußpulse wird die Bedingung (2.74) immer erfüllt sein.

Wie bereits in den vorherigen Betrachtungen zur Taylorentwicklung erläutert, ist der Parameter  $a_0$  die CEP  $\varphi$ , der Parameter  $a_1$  ist die Grundfrequenz  $\omega_0$ , und  $a_2$  ist der lineare Chirpparameter  $\left. \frac{d\vartheta(t)}{dt} \right|_{t_\varphi}$ . Die Auswirkungen der drei Parameter  $b_0$ ,  $b_1$  und  $b_2$  auf das elektrische Feld im Zeit-Raum  $E^+(t)$  können auf folgende Weise beschrieben werden:

<sup>10</sup>Für den Formelsatz (2.73a)-(2.73f) ist bezüglich der dazu korrespondierenden Formeln in [29] der gleiche Hinweis wie für den Formelsatz (2.72a)-(2.72f) zu beachten.

- \* Der Gleichung (2.73d) für  $a_0$  kann man entnehmen, dass der Parameter  $b_0$  zu einer Verschiebung der CEP  $a_0 = \varphi$  um  $-b_0$  führt.
- \* Der Beziehung (2.72e) für  $b_1$  ist zu entnehmen, dass der Parameter  $b_1$  gleich dem Zeitpunkt  $t_\varphi$  ist, an dem die zeitabhängige Einhüllende  $A(t)$  des Pulses ihr Maximum annimmt. Eine Variation des Parameters  $b_1$  führt daher für die CEP  $\varphi = a_0$  zu einer weiteren Verschiebung, wie man über die Formel (2.73d) erkennt.
- \* Der Parameter  $b_2$  wirkt sich in vierfacher Hinsicht auf die Funktion  $E^+(t)$  aus:
  1. Man kann über die Gleichung (2.73a) für den Parameter  $A_0$ , der der Maximalwert für die Amplitude  $A(t)$  ist, erkennen, dass mit zunehmendem Wert für  $b_2$  sich  $A_0$  verkleinert.
  2. Eine Erhöhung des Parameters  $b_2$  führt, wie aus Gleichung (2.73b) zu erkennen ist, zu einer Verkleinerung von  $\gamma$ , was gemäß Gleichung (2.67) zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreiten  $\tau_E$  und  $\tau_I$  führt.
  3. Der Parameter  $b_2$  erzeugt eine weitere Verschiebung der CEP  $a_0 = \varphi$ , wie man an dem dritten Summanden auf der rechten Seite von Formel (2.73d) erkennen kann.
  4. Gemäß Gleichung (2.73f) für  $a_2$  führt ein  $b_2 \neq 0$  zu einem linearen Chirp des Laserpulses. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig,  $b_2$  als spektralen Chirpparameter zu bezeichnen.

Die Punkte 1. und 2. zu den Auswirkungen des Parameters  $b_2$  beweisen die zuvor erwähnten Zusammenhänge von  $b_2$  mit dem elektrischen Feld  $E(t)$  und können auf folgende Weise quantitativ dargestellt werden:

Mit Hilfe von (2.73a) erkennt man, dass sich die Werte für die maximale Amplitude  $A_0$  für  $b_2 = 0$  und  $b_2 \neq 0$  folgendermaßen zueinander verhalten:

$$A_0(b_2) = \frac{1}{\sqrt[4]{1 + \frac{b_2^2}{4\gamma_s^2}}} A_0(b_2 = 0). \quad (2.75)$$

Des Weiteren kann man über die Beziehungen (2.67), (2.71) und (2.73b) für den Zusammenhang der Halbwertsbreite  $\tau_E$  und  $b_2$  folgende Gleichung herleiten:

$$\tau_E(b_2) = \sqrt{\frac{(8 \ln 2)^2}{\varpi_E^2} + \varpi_E^2 b_2^2} = \sqrt{\tau_{E,0}^2 + \varpi_E^2 b_2^2}. \quad (2.76)$$

Hierbei bezeichnet die Größe  $\tau_{E,0}$  die zeitliche Halbwertsbreite des elektrischen Feldes für ein ungechirptes elektrisches Feld, diese ist gegeben durch

$$\tau_E(0) \equiv \tau_{E,0} = \frac{8 \ln 2}{\varpi_E} \Leftrightarrow \tau_{E,0} \varpi_E = 8 \ln 2. \quad (2.77)$$

Neben den zeitlichen Halbwertsbreiten  $\tau_E(b_2)$  und  $\tau_{E,0}$  für das elektrische Feld  $E(t)$  kann man auch analog Größen für die Intensität  $I(t)$  definieren:

$$\tau_I(b_2) = \sqrt{\frac{(4\ln 2)^2}{\varpi_I^2} + \varpi_I^2 b_2^2} = \sqrt{\tau_{I,0}^2 + \varpi_I^2 b_2^2} \quad (2.78)$$

$$\tau_I(0) \equiv \tau_{I,0} = \frac{4 \ln 2}{\varpi_I} \Leftrightarrow \tau_{I,0} \varpi_I = 4 \ln 2. \quad (2.79)$$

Aufgrund der symmetrischen Form der Gleichungssätze (2.72a)-(2.72f) und (2.73a)-(2.73f) kann man die Diskussion, wie sich eine Vorgabe der Parameter im Zeit-Raum  $A_0, \gamma, a_0, a_1$  und  $a_2$  auf die Parameter  $A_{0,s}, \gamma_s, b_0, b_1$  und  $b_2$  im spektralen Raum auswirkt, genau so führen wie die bereits erfolgte Diskussion für eine Vorgabe der Parameter im spektralen Raum, wenn man  $A_0$  durch  $A_{0,s}, \gamma$  durch  $\gamma_s$ , sowie  $a_j$  durch  $b_j$  für  $j \in \{0, 1, 2\}$  ersetzt. Beispiele für die erläuterten Auswirkungen der in den Gleichungen (2.68) und (2.70) erscheinenden Parameter auf das zeitabhängige Feld  $E(t)$  und das spektrale elektrische Feld  $E(\omega)$  werden in den Abb. 2.1 und Abb. 2.2 graphisch gezeigt.

Abschließend für die Diskussion des elektrischen Feldes transformieren wir die Gleichungssätze (2.72a)-(2.72f) und (2.73a)-(2.73f) in zwei für spätere Betracht-

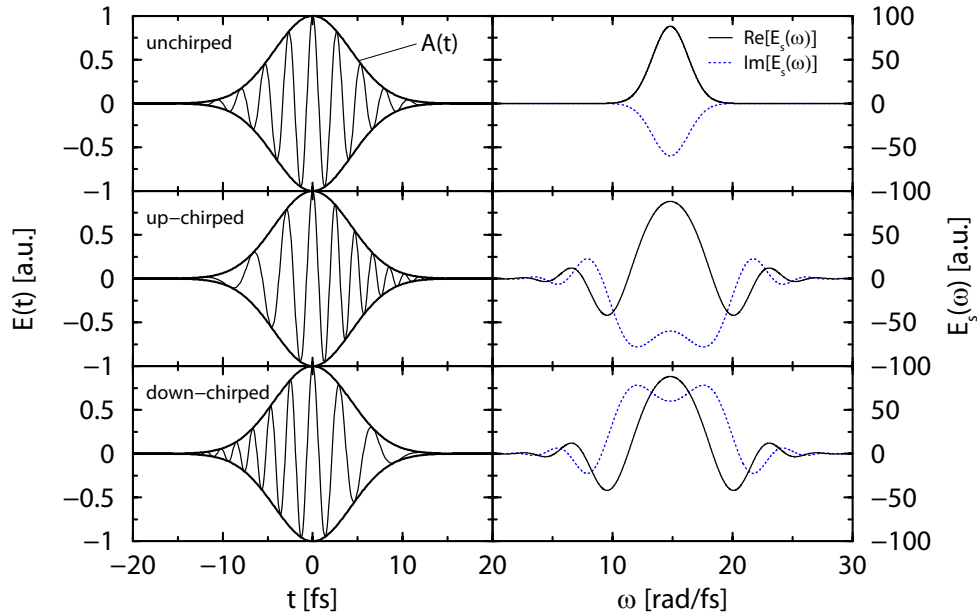


Abbildung 2.1: Graphen auf der linken Seite: Zeitabhängiges elektrisches Feld  $E(t)$  aufgetragen gegenüber der Zeit. Graphen auf der rechten Seite: Elektrisches Feld  $E_s(\omega)$  aufgetragen gegenüber der Kreisfrequenz  $\omega$ . Obere Graphen:  $E(t)$  und  $E_s(\omega)$  ungechirpt. Mittlere Graphen:  $E(t)$  und  $E_s(\omega)$  upgechirpt mit  $a_2 = 0.14/\text{fs}^2$ . Untere Graphen:  $E(t)$  und  $E_s(\omega)$  downgechirpt mit  $a_2 = -0.14/\text{fs}^2$ . Abbildung aus [29].



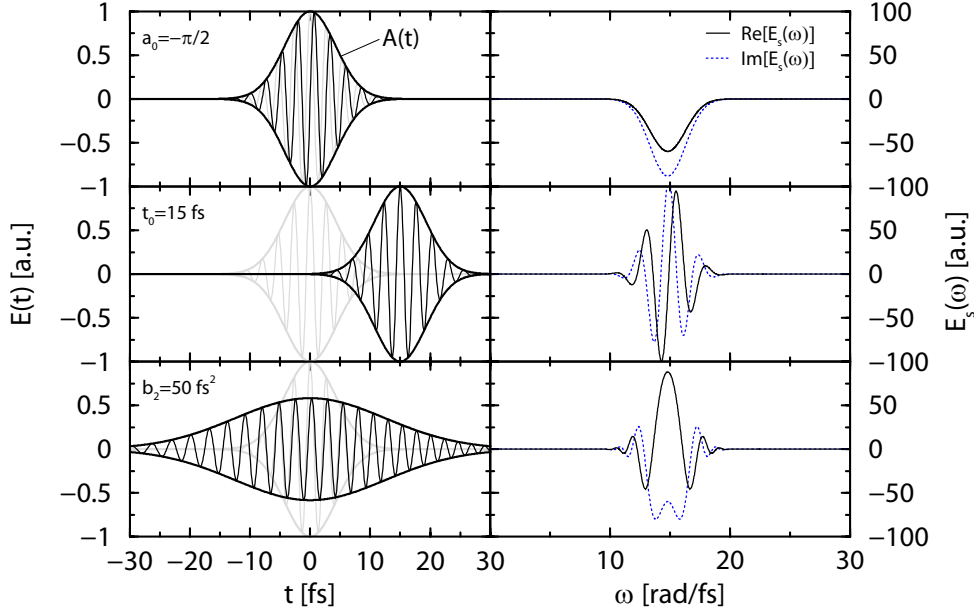


Abbildung 2.2: Graphen auf der linken Seite: Zeitabhängiges elektrisches Feld  $E(t)$ , der ungeschirpte Puls ist für den Vergleich in Grau dargestellt. Graphen auf der rechten Seite: Spektrales elektrisches Feld  $E_s(\omega)$ . Obere Graphen: Phasenverschiebung um  $a_0 = -\frac{\pi}{2}$ , Mittlere Graphen: Verschiebung des Pulsmaximums um  $t_\varphi = 15$  fs. Untere Graphen: Puls upgeschirpt mit  $b_2 = 50$  fs<sup>2</sup>. Abbildung aus [29].

tungen nützliche Gleichungssätze um:

Der Gleichungssatz (2.80a)-(2.80f) besagt, wie sich die zum Zeit-Raum gehörenden Parameter  $A_0$ ,  $\gamma$ ,  $a_0$ ,  $a_1$  und  $a_2$  verändern, wenn wir – von der Situation eines ungeschirpten Pulses ausgehend – einen Chirp durch ein  $b_2 \neq 0$  einführen, wobei wir zum Zeit-Raum gehörende Parameter, die für das ungeschirpte Feld gelten, mit einem Strich kennzeichnen[29]<sup>11</sup>:

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{1 + 4\gamma'^2 b_2^2}} A_0' \quad (2.80a)$$

$$\gamma = \frac{1}{\frac{1}{\gamma'} + 4\gamma' b_2^2} \quad (2.80b)$$

$$t_\varphi = t_\varphi' \quad (2.80c)$$

$$a_0 = a_0' - \frac{1}{2} \arctan(2\gamma' b_2) \quad (2.80d)$$

$$a_1 = a_1' \quad (2.80e)$$

$$a_2 = \frac{b_2}{\frac{1}{4\gamma'^2} + b_2^2}. \quad (2.80f)$$

<sup>11</sup>Für den Formelsatz (2.80a)-(2.80f) ist bezüglich der dazu korrespondierenden Formeln in [29] der gleiche Hinweis wie für den Formelsatz (2.72a)-(2.72f) zu beachten.

Und der Gleichungssatz (2.81a)-(2.81f) besagt entsprechend, wie sich die spektralen Parameter  $A_{0,s}$ ,  $\gamma_s$ ,  $b_0$ ,  $b_1$  und  $b_2$  verändern, wenn wir – von der Situation eines ungechirpten Pulses ausgehend – einen Chirp durch ein  $a_2 \neq 0$  einführen, wobei wir spektrale Parameterwerte, die für das ungechirpte Feld gelten, mit einem Strich kennzeichnen:

$$A_{0,s} = \frac{1}{\sqrt[4]{1 + 4\gamma_s'^2 a_2^2}} A'_{0,s} \quad (2.81a)$$

$$\gamma_s = \frac{1}{\frac{1}{\gamma_s'} + 4\gamma_s' a_2^2} \quad (2.81b)$$

$$\omega_0 = \omega'_0 \quad (2.81c)$$

$$b_0 = b'_0 - \frac{1}{2} \arctan(2\gamma_s' a_2) \quad (2.81d)$$

$$b_1 = b'_1 \quad (2.81e)$$

$$b_2 = \frac{a_2}{\frac{1}{4\gamma_s'^2} + a_2^2}. \quad (2.81f)$$

## 2.2 Die zeitabhängige Schrödingergleichung

In dieser Dissertation werden Laserpuls-Molekül Wechselwirkungen betrachtet, die innerhalb einer nicht-relativistischen quantenmechanischen Betrachtung behandelt werden. Während im Rahmen einer klassischen Betrachtung, wie sie im Kap. 2.1 durchgeführt wurde, für ein Teilchen eine klassische Trajektorie  $\vec{x}(t)$  bestimmt wird, berechnet man in einer quantenmechanischen Betrachtung die Wellenfunktion des Teilchens in Ortsdarstellung  $\Psi(\vec{x}, t)$ . Diese Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}, t)$  erhält man durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung, die in der Ortsdarstellung folgende Form annimmt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{x}, t) = \hat{H}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}, t) \Psi(\vec{x}, t). \quad (2.82)$$

Hierbei ist  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $\hat{\vec{x}}$  ist der Orts- und  $\hat{\vec{p}}$  der Impulsoperator des Teilchens in Ortsdarstellung. In dieser Darstellung sind  $\hat{\vec{x}}$  und  $\hat{\vec{p}}$  gegeben durch

$$\hat{\vec{x}} = \vec{x}, \quad (2.83a)$$

$$\hat{\vec{p}} = -i\hbar \nabla. \quad (2.83b)$$

Insbesondere entspricht in der Ortsdarstellung der Ortsoperator  $\hat{\vec{x}}$  dem Ortsvektor  $\vec{x}$ . Des Weiteren ist der in der Schrödingergleichung (2.82) erscheinende

Operator  $\hat{H}(\hat{\vec{x}}, \hat{\vec{p}}, t)$  der Hamiltonoperator des Systems. Nach der Korrespondenzregel [22] erhält man diesen, indem man in der klassischen Hamiltonfunktion  $H(\vec{x}, \vec{p}, t)$  des Systems den Ortsoperator  $\hat{\vec{x}}$  für die Trajektorie des Teilchens  $\vec{x}(t)$  und den Impulsvektor  $\vec{p}(t)$  durch den Impulsoperator  $\hat{\vec{p}}$  ersetzt.

Man kann folgendermaßen eine anschauliche Interpretation für die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}, t)$  angeben: Die Größe  $|\Psi(\vec{x}, t)| d^3x$  ist gleich der Wahrscheinlichkeit, dass man das Teilchen bei einer Messung im Volumenelement  $d^3x$  findet. Daraus folgt, dass die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}, t)$  in der folgenden Form normiert sein muss:

$$\int d^3x |\Psi(\vec{x}, t)| = 1. \quad (2.84)$$

An dieser Stelle ist es zweckmäßig für die Notation derartige Integrale als sogenannte brackets zu notieren. Dafür bezeichnen wir zunächst die Wellenfunktion in abstrakter Darstellung als ket und notieren sie in der Form  $|\Psi(t)\rangle$ . So genannte adjungierte kets  $|\Psi(t)\rangle^\dagger = \langle\Psi(t)|$  bezeichnet man hingegen als bras. Produkte aus bras und kets in der Form  $\langle\Psi(t)|\tilde{\Psi}(t)\rangle$  ergeben eine komplexe Zahl und werden als Skalarprodukte oder brakets bezeichnet. Ein Austauschen der beiden Wellenfunktionen  $\Psi(t)$  und  $\tilde{\Psi}(t)$  im Skalarprodukt führt dazu, dass dieses komplex konjugiert wird, d.h.  $\langle\tilde{\Psi}(t)|\Psi(t)\rangle = \langle\Psi(t)|\tilde{\Psi}(t)\rangle^*$ .

Man definiert nun die abstrakten Ortseigenzustände  $|\vec{x}\rangle$  zum Ortsoperator  $\hat{\vec{x}}$

$$\hat{\vec{x}}|\vec{x}\rangle = \vec{x}|\vec{x}\rangle \quad (2.85)$$

als ein vollständiges orthonormales System, so dass für diese Zustände gilt:

$$\langle\vec{x}'|\vec{x}\rangle = \delta(\vec{x} - \vec{x}') \quad \text{und} \quad \int d^3x |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}| = \mathbf{1}. \quad (2.86)$$

Die Wellenfunktion in Ortsdarstellung definiert man nun über das Skalarprodukt

$$\Psi(\vec{x}, t) := \langle\vec{x}|\Psi(t)\rangle. \quad (2.87)$$

Mit (2.86) und (2.87) kann man das Normierungsintegral (2.84) auf folgende Weise als bracket umschreiben:

$$\begin{aligned} 1 &= \int d^3x |\Psi(\vec{x}, t)| = \int d^3x \Psi(\vec{x}, t)^* \Psi(\vec{x}, t) \\ &= \int d^3x \langle\Psi(t)|\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\Psi(t)\rangle \\ &= \langle\Psi(t)| \int d^3x |\vec{x}\rangle\langle\vec{x}|\Psi(t)\rangle \\ &= \langle\Psi(t)|\Psi(t)\rangle. \end{aligned} \quad (2.88)$$

Die abstrakte Darstellung der Wellenfunktion  $|\Psi(t)\rangle$  weist im Gegensatz zur Ortsdarstellung der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}, t)$  keine Abhängigkeit von einer Ortskoordinate  $\vec{x}$  auf. Da im Rahmen der folgenden Berechnungen Wellenfunktionen auftreten werden, die in Ortsdarstellung nicht immer von allen für die Beschreibung des vollständigen Systems relevanten Koordinaten abhängen, werden wir in den folgenden Rechnungen dennoch in den zugehörigen kets und bras jeweils die entsprechenden Koordinaten notieren, von denen die zugehörigen Wellenfunktionen in Ortsdarstellung abhängen.

Da wir in unseren Berechnungen Operatoren in der Ortsdarstellung anwenden, werden wir wegen (2.83a) in den folgenden Betrachtungen für den Ortsoperator  $\hat{\vec{x}}$  in der Regel gleich den Ortsvektor  $\vec{x}$  einsetzen. Für den in Kap. 2.1 besprochenen Fall des Teilchens in den elektromagnetischen Feldern  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  und dem skalaren Potenzial  $V(\vec{x})$  erhält man daher in der Dipolapproximation mit der Gleichung (2.32) mit dem Korrespondenzprinzip für den Hamiltonoperator  $\hat{H}(\vec{x}, \hat{\vec{p}}, t)$

$$\hat{H}(\vec{x}, \hat{\vec{p}}, t) = \frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} + \hat{V}(\vec{x}) - \hat{\vec{\mu}}(\vec{x})\vec{E}(\vec{x}, t) \quad (2.89)$$

$$= -\hbar^2 \frac{\Delta}{2m} + V(\vec{x}) - q\vec{x}\vec{E}(\vec{x}, t), \quad (2.90)$$

wobei in (2.89) der Dipolmomentoperator  $\hat{\vec{\mu}}(\vec{x})$  und der Potenzialoperator  $\hat{V}(\vec{x})$  erscheinen, die per Korrespondenzprinzip mit dem klassischen Dipolmoment (2.33) bzw. dem skalaren Potenzial  $V(\vec{x})$  zusammenhängen. Dieser Zusammenhang ist in der hier verwendeten Ortsdarstellung besonders einfach, denn wegen  $\hat{\vec{x}} = \vec{x}$  ist dort der Dipolmomentoperator  $\hat{\vec{\mu}}(\hat{\vec{x}} = \vec{x})$  gleich dem klassischen Dipolmoment  $\vec{\mu}(\vec{x}) = q\vec{x}$  bzw. der Potenzialoperator  $\hat{V}(\hat{\vec{x}} = \vec{x})$  gleich dem klassischen skalaren Potenzial  $V(\vec{x})$ .

Den Summanden  $\frac{\hat{\vec{p}}^2}{2m} = -\hbar^2 \frac{\Delta}{2m}$  in (2.90) werden wir in den folgenden Berechnungen als den kinetischen Energieoperator  $\hat{T}(\hat{\vec{p}})$  bezeichnen, und den Summanden  $-\hat{\vec{\mu}}(\vec{x})\vec{E}(\vec{x}, t) = -q\vec{x}\vec{E}(\vec{x}, t)$  in (2.90) werden wir als den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{x}, t)$ , der mit der Energie der Wechselwirkung zwischen dem Teilchen und dem elektrischen Feld korrespondiert, bezeichnen.

Für alle folgenden analytischen Betrachtungen in dieser Arbeit werden wir die in der Molekülphysik üblichen *Hartree atomic units*, kurz als atomare Einheiten bezeichnet, verwenden. Ein Vorteil der atomaren Einheiten ist, dass das Plancksche Wirkungsquantum  $\hbar$ , die Masse eines Elektrons  $m_e$  und die Elementarladung  $e$  gleich 1 ist, weshalb diese Größen in allen nachfolgenden Gleichungen

nicht mehr auftreten werden. Des Weiteren gilt in diesem Einheitensystem für die im Kap. 2.1 auftretenden Konstanten  $\varepsilon_0$ ,  $c_0$  und  $\mu_0$ , dass für die elektrische Feldkonstante  $\varepsilon_0 = (4\pi)^{-1}$  gilt, die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c_0$  ist gleich der reziproken Feinstrukturkonstante  $\alpha$  (also  $c_0 = \alpha^{-1} \approx 137$ ) und die magnetische Feldkonstante  $\mu_0$  ist somit gleich  $\mu_0 = \varepsilon_0^{-1}c_0^{-2} = 4\pi\alpha^2$ . Für nähere Details zu diesem Einheitensystem siehe [32].

Da wir im Rahmen dieser Arbeit die Wechselwirkung von Laserpulsen mit Molekülen betrachten, analysieren wir nicht die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{x}, t)$  eines einzelnen Teilchens, sondern ein System mit  $N_K$  Atomkernen und  $n_e$  Elektronen, auf das von außen die elektromagnetischen Felder  $\vec{E}(\vec{x}, t)$  und  $\vec{B}(\vec{x}, t)$  eines Laserpulses einwirken. Die Orte der  $N_K$  Atomkerne werden durch einen Satz von  $N_K$  Ortsvektoren  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_{N_K}$  beschrieben, entsprechend werden die Orte der  $n_e$  Elektronen durch einen Satz von  $n_e$  Ortsvektoren  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{n_e}$  beschrieben. Jeder dieser Ortsvektoren hat 3 Komponenten, also gilt  $\vec{R}_u = (R_{u1}, R_{u2}, R_{u3})^T$  für  $u \in \{1, 2, \dots, N_K\}$  und  $\vec{r}_v = (r_{v1}, r_{v2}, r_{v3})^T$  für  $v \in \{1, 2, \dots, n_e\}$ . Daher hängt die Wellenfunktion des Systems von  $3N_K$  Kernkoordinaten und von  $3n_e$  Elektronenkoordinaten ab. Den Satz der  $3N_K$  Kernkoordinaten werden wir im folgenden kurz mit dem Vektor  $\vec{R}$  bezeichnen und analog werden wir im Folgenden den Satz der  $3n_e$  Elektronenkoordinaten kurz mit dem Vektor  $\vec{r}$  bezeichnen. Entsprechende Notationen mit Vektoren werden wir auch für mit diesen Koordinaten zusammenhängenden Größen verwenden, z. B. werden wir die zugehörigen Impulsoperatoren als  $\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}$  notieren.

Den Hamiltonoperator  $\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}, t)$  für dieses molekulare System erhält man dann per Verallgemeinerung des Hamiltonoperators (2.90) für ein einzelnes Teilchen:

$$\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}, t) = \hat{T}(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}) + \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}) + \hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t). \quad (2.91)$$

In diesem Hamiltonoperator erscheinen die drei Operatoren  $\hat{T}(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}})$ ,  $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$  und  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$ , deren Definitionen im Folgenden erläutert werden.

Der Operator  $\hat{T}(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}})$  korrespondiert mit der kinetischen Energie aller Atomkerne und Elektronen. Er ist daher gegeben über

$$\begin{aligned} \hat{T}(\hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}) &= \sum_{u=1}^{N_K} \frac{\hat{P}_u^2}{2M_u} + \sum_{v=1}^{n_e} \frac{\hat{p}_v^2}{2} \\ &= -\sum_{u=1}^{N_K} \frac{\Delta_{\vec{R}_u}}{2M_u} - \sum_{v=1}^{n_e} \frac{\Delta_{\vec{r}_v}}{2} \end{aligned} \quad (2.92)$$

und ersetzt den Operator für die kinetische Energie  $\hat{T}(\hat{p}) = \frac{\hat{p}^2}{2m}$  des einen Teilchens in (2.90), wobei in (2.92)  $\Delta_{\vec{R}_u}$  der Laplace-Operator bezüglich des Kerns  $u$  bzw.  $\Delta_{\vec{r}_v}$  der Laplace-Operator bezüglich des Elektrons  $v$  ist. Außerdem wurde in (2.92) berücksichtigt, dass in atomaren Einheiten  $\hbar = 1, m_e = 1$  gilt.

Des Weiteren übernimmt für das molekulare System der Coulomb-Potenzialoperator  $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$ , der die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen und Atomkerne untereinander beschreibt, die Rolle des in (2.90) erscheinenden Potenzialoperators  $\hat{V}(\vec{x})$ :

$$\begin{aligned} \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}) &= \sum_{p=1}^{N_K} \sum_{q>p}^{N_K} \frac{Q_p Q_q}{|\vec{R}_p - \vec{R}_q|} + \sum_{p=1}^{n_e} \sum_{q>p}^{n_e} \frac{1}{|\vec{r}_p - \vec{r}_q|} \\ &\quad - \sum_{p=1}^{N_K} \sum_{q=1}^{n_e} \frac{Q_p}{|\vec{R}_p - \vec{r}_q|}. \end{aligned} \quad (2.93)$$

Die Größen  $Q_p$  bzw.  $Q_q$  bezeichnen die Ladungen des  $p$ -ten bzw.  $q$ -ten Atomkerns, die in atomaren Einheiten gleich der Anzahl der Protonen in diesen Atomkernen sind. Des Weiteren wurde in (2.93) berücksichtigt, dass in atomaren Einheiten die Ladung eines Elektrons gleich  $-1$  ist und  $\epsilon_0 = (4\pi)^{-1}$  gilt. Außerdem gilt für die Auswertung der in (2.93) erscheinenden Summen, dass  $\sum_{k=a}^b s_k = 0$  für  $a > b$  ist.

Des Weiteren erscheint in (2.91) ein Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$ , der mit der Wechselwirkung der Atomkerne und Elektronen mit dem Laserpuls korrespondiert. Dieser Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  für das molekulare System ist gegeben durch:

$$\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t) = -\hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r}) \vec{E}(t) \quad (2.94a)$$

$$\text{mit } \hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r}) = \left( \sum_{p=1}^{N_K} Q_p \vec{R}_p - \sum_{q=1}^{n_e} \vec{r}_q \right). \quad (2.94b)$$

Anhand von (2.91) kann man des Weiteren erkennen, dass der Hamiltonoperator des molekularen Systems  $\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p}, t)$  als Summe über einen zeitunabhängigen Operator  $\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p})$  und einen zeitabhängigen Operator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r})$  notiert werden kann (wobei aus Gründen der Übersichtlichkeit in den beiden folgenden Gleichungen Abhängigkeiten von den Ortskoordinaten  $\vec{R}, \vec{r}$  und den Impulsoperatoren  $\hat{P}, \hat{p}$  weggelassen wurden):

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) \quad (2.95a)$$

$$\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}. \quad (2.95b)$$

Der Einfluss des zeitabhängigen Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  auf das molekulare System stellt die äußere Störung des Systems, die das elektrische Feld  $E(t)$  verursacht, dar.

Wir wollen im Folgenden untersuchen, wie der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  von der Wahl des Koordinatenursprungs abhängt. Daher zerlegen wir die Ortsvektoren  $\vec{R}_p$  und  $\vec{r}_q$  für die Atomkerne und Elektronen in einen Anteil  $\tilde{\vec{R}}_p$  bzw.  $\tilde{\vec{r}}_q$  relativ zum Schwerpunkt  $S$  der Atomkerne des Moleküls, den wir im Folgenden als Kernschwerpunkt bezeichnen, und den Ortsvektor  $\vec{S}$  dieses Kernschwerpunktes:

$$\vec{R}_p = \tilde{\vec{R}}_p + \vec{S} \quad (2.96a)$$

$$\vec{r}_q = \tilde{\vec{r}}_q + \vec{S}. \quad (2.96b)$$

Des Weiteren ist leicht zu berechnen, dass für die Gesamtladung des Moleküls  $Q_{ges}$  gilt:

$$Q_{ges} = \sum_{p=1}^{N_K} Q_p - \sum_{q=1}^{n_e} 1 = \sum_{p=1}^{N_K} Q_p - n_e. \quad (2.97)$$

Setzt man nun die Ausdrücke (2.96a) und (2.96b) für die Ortsvektoren  $\vec{R}_p$  und  $\vec{r}_q$  in den Ausdruck (2.94b) für den Dipolmomentsoperator  $\hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r})$  ein, dann erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r}) &= \left( \sum_{p=1}^{N_K} Q_p \vec{R}_p - \sum_{q=1}^{n_e} \tilde{\vec{r}}_q \right) + \left( \sum_{p=1}^{N_K} Q_p - \sum_{q=1}^{n_e} 1 \right) \vec{S} \\ &= \hat{\mu}(\tilde{\vec{R}}, \tilde{\vec{r}}) + Q_{ges} \vec{S}, \end{aligned} \quad (2.98)$$

hierbei bezeichnet  $\tilde{\vec{R}}$  und  $\tilde{\vec{r}}$  die Kern- bzw. Elektronenkoordinaten im Kernschwerpunktssystem. Aus der obigen Gleichung folgt, dass der Dipolmomentsoperator  $\hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r})$  in einen Anteil  $\hat{\mu}(\tilde{\vec{R}}, \tilde{\vec{r}})$ , der von den Koordinaten  $\tilde{\vec{R}}$  und  $\tilde{\vec{r}}$  abhängt, und einen von der Gesamtladung  $Q_{ges}$  abhängigen Beitrag zerlegt werden kann. Also ist der Dipolmomentsoperator  $\hat{\mu}(\vec{R}, \vec{r})$  nur für  $Q_{ges} = 0$  unabhängig von der Wahl des Koordinatensystems. Dementsprechend kann man den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  ebenfalls über die Formel (2.94a) zerlegen:

$$\begin{aligned} \hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t) &= -\hat{\mu}(\tilde{\vec{R}}, \tilde{\vec{r}}) \vec{E}(t) - Q_{ges} \vec{E}(t) \vec{S} \\ &= \hat{W}(\tilde{\vec{R}}, \tilde{\vec{r}}, t) - Q_{ges} \vec{E}(t) \vec{S}. \end{aligned} \quad (2.99)$$

Man erhält somit für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  einen Anteil  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$ , der aufgrund seiner Abhängigkeit von den Koordinaten  $\vec{R}$ ,  $\vec{r}$  der Kerne und Elektronen im Kernschwerpunktsystem nur auf die inneren Freiheitsgrade des Systems Einfluss nimmt, und einen nur für  $Q_{ges} \neq 0$  vorhandenen Beitrag  $-Q_{ges} \vec{E}(t) \vec{S}$ . Dieser Beitrag  $-Q_{ges} \vec{E}(t) \vec{S}$  ist zu interpretieren als die dafür aufzuwendende Arbeit, den Kernschwerpunkt S des molekularen Systems im elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  in den Koordinatenursprung zu bringen.

Für alle nachfolgenden Betrachtungen in dieser Arbeit mit Ausnahme der Analyse in Kap. 5.3.3 wird  $Q_{ges} = 0$  vorausgesetzt, so dass  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t) = \hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  gilt. In der Analyse in Kap. 5.3.3 wird ein an das  $D_2^+$ -Molekül angelehntes Modellsystem betrachtet, für das somit  $Q_{ges} = 1$  gilt. Für dieses Modellsystem werden wir den Beitrag  $-Q_{ges} \vec{E}(t) \vec{S}$  zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\vec{R}, \vec{r}, t)$  vernachlässigen, worauf in Kap. 5.3.3 noch näher eingegangen wird.

In den folgenden Betrachtungen werden wir nun zunächst nur das ungestörte System, für das  $E(t) = 0$  und deshalb  $\hat{H}(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p}, t) = \hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p})$  gilt, betrachten. Im Rahmen dieser Betrachtung ist es zweckmäßig, den Operator für die kinetische Energie in einen Anteil  $\hat{T}_K(\hat{P})$ , der mit der kinetischen Energie der Atomkerne korrespondiert, und einen Anteil  $\hat{T}_e(\hat{p})$ , der mit der kinetischen Energie der Elektronen korrespondiert, zu zerlegen:

$$\hat{T}(\hat{P}, \hat{p}) = \hat{T}_K(\hat{P}) + \hat{T}_e(\hat{p}) \quad (2.100a)$$

$$\hat{T}_K(\hat{P}) = \sum_{u=1}^{N_K} \frac{\hat{P}_u^2}{2M_u} = - \sum_{u=1}^{N_K} \frac{\Delta_{\vec{R}_u}}{2M_u} \quad (2.100b)$$

$$\hat{T}_e(\hat{p}) = \sum_{v=1}^{n_e} \frac{\hat{p}_v^2}{2} = - \sum_{v=1}^{n_e} \frac{\Delta_{\vec{r}_v}}{2}. \quad (2.100c)$$

Im Folgenden soll nun ein approximativer Ansatz, die Born-Oppenheimer-Näherung (BON), für die Bestimmung der Eigenenergien und Eigenzustände des molekularen System betrachtet werden.

Hierbei berücksichtigen wir zunächst, dass die Elektronen sich aufgrund ihrer geringen Masse im Vergleich zu den aus Neutronen und Protonen zusammengesetzten Atomkernen (das Verhältnis der Elektronenmasse  $m_e$  zur Protonenmasse  $m_p$  bzw. Neutronenmasse  $m_n$  beträgt  $\frac{m_e}{m_p} \approx \frac{1}{1836}$  bzw.  $\frac{m_e}{m_n} \approx \frac{1}{1839}$ ) näherungsweise instantan auf die räumliche Verteilung  $\vec{R}$  der Atomkerne einstellen können. Solange man daher nur die Quantenmechanik der Elektronen analysiert, ist es zweckmäßig die Bewegung der Atomkerne zu vernachlässigen und



die in den Potenzialoperator  $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$  eingehenden Koordinaten  $\vec{R}$  der Atomkerne als einen festen Parametersatz zu betrachten, der in die Bestimmung der elektronischen Wellenfunktionen eingeht. Für diese Analyse ist es daher zweckmäßig, einen elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el, \vec{R}}(\vec{r}, \hat{p})$  einzuführen, der nur die kinetische Energie der Elektronen über den zugehörigen Operator  $\hat{T}_e(\hat{p})$  und die Coulombenergie über den Operator  $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$  berücksichtigt, jedoch nicht die kinetische Energie der Atomkerne:

$$\hat{H}_{el, \vec{R}}(\vec{r}, \hat{p}) = \hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p}) - \hat{T}_K(\hat{P}) = \hat{T}_e(\hat{p}) + \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}). \quad (2.101)$$

Die quantenmechanischen Eigenschaften der Elektronen werden dann durch elektronische Wellenfunktionen  $\phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$ <sup>12</sup> beschrieben, die die Eigenfunktionen zum elektronischen Hamiltonoperator sind und deshalb für eine Integration über die elektronischen Koordinaten  $\vec{r}$  orthonormiert sind, d. h.:

$$\hat{H}_{el, \vec{R}}(\vec{r}, \hat{p}) \phi_{n, \vec{R}}(\vec{r}) = V_n(\vec{R}) \phi_{n, \vec{R}}(\vec{r}) \quad (2.102a)$$

$$\left\langle \phi_{n', \vec{R}}(\vec{r}) \mid \phi_{n, \vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} = \delta_{n'n}. \quad (2.102b)$$

Hierbei wird die Beziehung (2.102a) als die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung bezeichnet. Die von den  $\vec{R}$  abhängigen und den elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$  zugeordneten Eigenwerte  $V_n(\vec{R})$  werden als adiabatische Potentiale bezeichnet. In die elektronischen Wellenfunktionen gehen – wie auch in den elektronischen Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el, \vec{R}}(\vec{r}, \hat{p})$  – die Koordinaten der Atomkerne  $\vec{R}$  nur als Parameter ein, weshalb auch über die Koordinaten der Atomkerne in der Normierungsgleichung (2.102b) nicht integriert wird.

Für die Lösung der Schrödingergleichung des ungestörten molekularen Systems mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p}) = \hat{T}(\hat{P}) + \hat{H}_{el, \vec{R}}(\vec{r}, \hat{p})$  wird nun folgender Separationsansatz gemacht: Jeder elektronischen Wellenfunktion  $\phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$  wird ein Satz von Kernwellenfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  zugewiesen, die für eine Integration über die Kernkoordinaten  $\vec{R}$  bezüglich des Indexes  $m$  orthonormiert sind und bezüglich der Integration über die Kernkoordinaten eine vollständige Basis bilden, d.h.:

$$\left\langle \chi_{nm'}(\vec{R}) \mid \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = \delta_{m'm}, \quad (2.103)$$

<sup>12</sup>Die elektronischen Wellenfunktionen und die zeitabhängige (und außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Dipolapproximation auch raumabhängige) Phasenfunktion des elektrischen Feldes werden in dieser Arbeit mit dem gleichen Symbol  $\phi$  bezeichnet. Aus dem Kontext heraus ist jedoch klar ersichtlich, welche Größe jeweils gemeint ist.

$$\sum_m \left| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle \left\langle \chi_{nm}(\vec{R}) \right| = \mathbf{1}. \quad (2.104)$$

Man kann daher die gesamte Wellenfunktion des molekularen Systems  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  mit den elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  und den Kernwellenfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  in der folgenden Form entwickeln:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_{n,m} c_{nm}(t) \chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}), \quad (2.105a)$$

$$\text{mit } \sum_{n,m} |c_{nm}(t)|^2 = 1. \quad (2.105b)$$

Hierbei sind die  $c_{nm}(t)$  zeitabhängige Entwicklungskoeffizienten, die die Bedingung (2.105b) erfüllen, so dass wegen (2.102b), (2.103) und (2.105b) die Bedingung (2.88), dass die Gesamtwellenfunktion  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  auf 1 normiert ist, erfüllt ist. Es gilt also:

$$\left\langle \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \middle| \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) \right\rangle_{\vec{R}, \vec{r}} = 1. \quad (2.106)$$

Des Weiteren führen wir für jeden elektronischen Zustand  $\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  eine Kernwellenfunktion  $\chi_n(\vec{R}, t)$  ein, die definiert ist über:

$$\chi_n(\vec{R}, t) = \sum_m c_{nm}(t) \chi_{nm}(\vec{R}). \quad (2.107)$$

Damit folgt mit (2.105a) und (2.107) für die gesamte Wellenfunktion  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$ :

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_n \chi_n(\vec{R}, t) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}). \quad (2.108)$$

Als nächster Sachverhalt werden die Matrixeinträge

$$H_{kl,nm} := \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \middle| \hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}) \middle| \chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{R}, \vec{r}} \quad (2.109)$$

des Hamiltonoperators  $\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}})$  für die Basiszustände  $\chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  bestimmt. Für diese Berechnung ist es als Vorbereitung zweckmäßig die Auswirkungen des Operators der kinetischen Energie der Atomkerne  $\hat{T}_K(\hat{\vec{P}})$  auf den Basiszustand  $\chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  zu berechnen:

$$\begin{aligned} \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \left[ \chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] &= - \sum_{u=1}^{N_K} \frac{\Delta_{\vec{R}_u}}{2M_u} \left[ \chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \\ &= - \sum_{u=1}^{N_K} \frac{\nabla_{\vec{R}_u}}{2M_u} \left\{ \left[ \nabla_{\vec{R}_u} \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) + \chi_{nm}(\vec{R}) \left[ \nabla_{\vec{R}_u} \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= - \sum_{u=1}^{N_K} \frac{1}{2M_u} \left\{ \left[ \Delta_{\vec{R}_u} \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) + \right. \\
&\quad \left. + 2 \left[ \nabla_{\vec{R}_u} \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \left[ \nabla_{\vec{R}_u} \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] + \chi_{nm}(\vec{R}) \left[ \Delta_{\vec{R}_u} \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \right\} \\
&= \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) + \chi_{nm}(\vec{R}) \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] + \\
&\quad + \sum_{u=1}^{N_K} \frac{1}{M_u} \left[ \hat{P}_u \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \left[ \hat{P}_u \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right]. \tag{2.110}
\end{aligned}$$

Außerdem gilt, dass die Anwendung des elektronischen Hamiltonoperators  $\hat{H}_{el,\vec{R}}(\vec{r}, \hat{\vec{p}})$  auf den Basiszustand  $\chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  wegen (2.102a) zu folgendem Resultat führt:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_{el,\vec{R}}(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) \left[ \chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] &= \left[ \hat{T}_e(\hat{\vec{p}}) + \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}) \right] \left[ \chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \\
&= \chi_{nm}(\vec{R}) \left\{ \left[ \hat{T}_e(\hat{\vec{p}}) + \hat{V}(\vec{R}, \vec{r}) \right] \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\} \\
&= V_n(\vec{R}) \chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}). \tag{2.111}
\end{aligned}$$

Mit der Beziehung  $\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}}) = \hat{H}_{el,\vec{R}}(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) + \hat{T}_K(\hat{\vec{P}})$  und den Gleichungen (2.110) und (2.111) kann man nun die Matrixelemente  $H_{kl,nm}$  berechnen:

$$\begin{aligned}
H_{kl,nm} &= \left\langle \chi_{kl}(\vec{R})\phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \left[ \hat{H}_{el,\vec{R}}(\vec{r}, \hat{\vec{p}}) + \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \right] \chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{R},\vec{r}} \\
&= \left\langle \chi_{kl}(\vec{R})\phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| V_n(\vec{R}) \chi_{nm}(\vec{R})\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{R},\vec{r}} + \right. \\
&\quad + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R})\phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{R},\vec{r}} + \right. \\
&\quad + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R})\phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \chi_{nm}(\vec{R}) \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \right\rangle_{\vec{R},\vec{r}} + \right. \\
&\quad \left. + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R})\phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| 2 \sum_{u=1}^{N_K} \left[ \hat{P}_u \chi_{nm}(\vec{R}) \right] \left[ \hat{P}_u \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \right\rangle_{\vec{R},\vec{r}} \right. \\
&= \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \left| \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) + V_n(\vec{R}) \right] \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} \underbrace{\left\langle \phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}}}_{=\delta_{nk}} + \right. \\
&\quad + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \left| \underbrace{\sum_{u=1}^{N_K} \left\{ \frac{1}{M_u} \left\langle \phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \hat{P}_u \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \hat{P}_u \right\}}_{=:\hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}})} \right| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} \right. \\
&\quad + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \left| \underbrace{\left\{ \left\langle \phi_{k,\vec{R}}(\vec{r}) \left| \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \right\}}_{=:\hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R})} \right| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} \tag{2.112}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \chi_{nl}(\vec{R}) \left| \left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) + V_n(\vec{R}) \right] \right| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} \delta_{nk} + \\
&\quad + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \left| \left[ \hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}}) + \hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R}) \right] \right| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}}. \quad (2.113)
\end{aligned}$$

Im Rahmen der obigen Berechnung wurden in der Gleichungszeile (2.112) die beiden kinetischen Kopplungsoperatoren  $\hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}})$  und  $\hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R})$  definiert. Die Gleichungszeile (2.113) impliziert nun – in Analogie zu der Beziehung (2.102a) für die elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  – die Kernwellenfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  so zu wählen, dass sie die Eigenfunktionen zum Operator  $\hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) + V_n(\vec{R})$  bilden, und die zugehörigen Eigenwerte als die Energien  $\mathcal{E}_{nm}$  zu bezeichnen:

$$\left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) + V_n(\vec{R}) \right] \chi_{nm}(\vec{R}) = \mathcal{E}_{nm} \chi_{nm}(\vec{R}). \quad (2.114)$$

In Analogie zu der Bezeichnung von (2.102a) als die zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung wird (2.114) als die zeitunabhängige nukleare Schrödingergleichung bezeichnet.

An dieser Stelle unterbrechen wir die Berechnung der Matrixelemente  $H_{kl,nm}$  für einen Exkurs dazu, welche Konsequenz diese Wahl für den Basissatz der Kernwellenfunktionen hat:

Eigenfunktionen mit Eigenenergien oberhalb der Dissoziationsenergie  $D_n$  des elektronischen Zustands  $\phi_n$  haben keine diskreten Eigenenergien  $\mathcal{E}_{nm}$  sondern kontinuierliche Eigenenergien. Diese Eigenfunktionen bezeichnen wir als freie Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; R)$  mit einem reellen Parameter  $j \geq 0$  und zugehörigen Eigenenergien  $\mathcal{E}_n(j)$ ; hierbei wird der Parameter  $j$  so gewählt, dass aus  $j_2 > j_1$  die Ungleichung  $\mathcal{E}_n(j_2) \geq \mathcal{E}_n(j_1)$  folgt. Für diese Funktionen geht (2.114) über in:

$$\left[ \hat{T}_K(\hat{\vec{P}}) + V_n(\vec{R}) \right] \chi_n(j; R) = \mathcal{E}_n(j) \chi_n(j; R). \quad (2.115)$$

Man kann somit zwischen zwei Typen von Kernwelleneigenfunktionen unterscheiden:

- \* Gebundene Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  mit diskreten Eigenenergien  $\mathcal{E}_{nm} < D_n$ .
- \* Freie Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; \vec{R})$  mit kontinuierlichen Eigenenergien  $\mathcal{E}_n(j) \geq D_n$ .

Die Bezeichnung “gebunden” bzw. “frei” hängt damit zusammen, dass für die Zustände  $\chi_{nm}(\vec{R})$  die Atome des molekularen Systems lokal in einem bestimmten räumlichen Bereich gebunden sind, während für die Zustände  $\chi_n(j; \vec{R})$  die

Atome des molekularen Systems sich über den gesamten Raum verteilt aufhalten können.

Unter Berücksichtigung, dass diese beiden Typen von Kernwelleneigenfunktionen existieren, geht die Orthonormierung (2.103) über in den Gleichungssatz

$$\left\langle \chi_{nm'}(\vec{R}) \middle| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = \delta_{m'm}, \quad (2.116a)$$

$$\left\langle \chi_n(j'; \vec{R}) \middle| \chi_n(j; \vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = \delta(j' - j), \quad (2.116b)$$

$$\left\langle \chi_n(j; \vec{R}) \middle| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}} = 0. \quad (2.116c)$$

Hierbei ist  $\delta(j-j')$  die bereits in Fußnote 6 erwähnte Delta-Distribution. Außerdem geht die Vollständigkeitsbeziehung (2.104) für die Integration über Kernkoordinaten über in:

$$\sum_m \left| \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle \left\langle \chi_{nm}(\vec{R}) \right| + \int_0^\infty dj \left| \chi_n(j; \vec{R}) \right\rangle \left\langle \chi_n(j; \vec{R}) \right| = \mathbf{1}. \quad (2.117)$$

Des Weiteren muss man folgende Formeln anstelle der Gleichungen (2.105a) und (2.107) für die Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  und der Kernwellenfunktionen  $\chi_n(\vec{R}, t)$  verwenden:

$$\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_{nm} c_{nm}(t) \chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) + \sum_n \int_0^\infty dj c_n(j; t) \chi_n(j; \vec{R}) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}), \quad (2.118a)$$

$$\chi_n(\vec{R}, t) = \sum_m c_{nm}(t) \chi_{nm}(\vec{R}) + \int_0^\infty dj c_n(j; t) \chi_n(j; \vec{R}), \quad (2.118b)$$

und anstelle der Normierungsbedingung (2.105b) für die Koeffizienten  $c_{nm}(t)$  erhält man entsprechend:

$$\sum_{nm} |c_{nm}(t)|^2 + \sum_n \int_0^\infty dj |c_n(j; t)|^2 = 1. \quad (2.119)$$

Die Gleichung (2.108) bleibt hingegen ohne Änderung gültig.

Es existieren Potenziale  $V_n(\vec{R})$ , für die ausschließlich freie Eigenfunktionen  $\chi_n(j; \vec{R})$  mit kontinuierlichen Eigenwerten  $\mathcal{E}_n(j)$  auftreten. Insbesondere ist dies stets für Potenziale  $V_n(\vec{R})$  ohne lokale Minima oder Potenzialtöpfe, in denen das Potenzial  $V_n(\vec{R})$  einen lokalen Minimalwert in einem zusammenhängenden räumlichen Bereich annimmt, der Fall. Es ist jedoch auch für Potenziale  $V_n(\vec{R})$  mit lokalen Minima oder Potenzialtöpfen möglich, dass keine gebundenen Ei-

genfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  vorliegen<sup>13</sup>; für die in dieser Arbeit genutzten Potenziale mit lokalen Minima oder Potenzialtöpfen treten aber stets gebundene Eigenfunktionen  $\chi_{nm}(\vec{R})$  auf.

Wenn die freien Eigenfunktionen  $\chi_n(j; \vec{R})$  nicht entartet sind, kann man diese anstelle mit dem Parameter  $j$  auch eindeutig mit ihrer Eigenenergie als  $\chi_n(\mathcal{E}; \vec{R})$  bezeichnen. Es ist dann praktisch, die Zustandsdichte

$$\rho_n(\mathcal{E}) := \left( \frac{d\mathcal{E}_n(j)}{dj} \Big|_{\mathcal{E}_n(j)=\mathcal{E}} \right)^{-1} \quad (2.120)$$

einzuführen und in den obigen Formeln die Integrale  $\int_0^\infty dj \dots$  durch  $\int_{D_n}^\infty d\mathcal{E} \rho_n(\mathcal{E}) \dots$  zu ersetzen.

In den Betrachtungen in dieser Arbeit in den Kapiteln 5.1 und 5.2 zu linearen Potenzialen sowie in den Betrachtungen im Kap. 5.3.3 zum  $D_2^+$ -Molekül treten Wellenfunktionen  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  mit Kernwellenfunktionen  $\chi_n(\vec{R}, t)$  auf, für deren Entwicklung freie Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; \vec{R})$  benötigt werden, d. h. nicht alle Funktionen  $c_n(j; t)$  verschwinden. Jedoch wird für die analytischen Betrachtungen zu diesen Wellenfunktionen in den erwähnten Kapiteln nur die unvollständige Entwicklung (2.108) benötigt und die vollständige Entwicklung (2.118a) nicht angewendet.

Für die Betrachtungen in anderen Kapiteln in dieser Arbeit, in denen die Wellenfunktion  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  oder Bestandteile dieser Wellenfunktion in Kernwelleneigenfunktionen entwickelt werden, gilt jeweils einer der beiden folgenden Punkte:

- \* Es ändert sich bei Vernachlässigung der Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; t)$  nichts Wesentliches, weil man sich für die durchgeführten Herleitungen leicht überlegen kann, wie man diese ergänzen müsste, um die Eigenfunktionen  $\chi_n(j; t)$  zu berücksichtigen. Man spart sich daher Notationsaufwand und Fallunterscheidungen, wenn man in diesen Herleitungen die freien Kernwelleneigenfunktionen nicht berücksichtigt. Dieser Punkt trifft auf die nachfolgenden Betrachtungen in diesem Kapitel, die Herleitung

---

<sup>13</sup>Als Beispiel sei hierfür ein eindimensionaler, unsymmetrischer Potenzialtopf  $V_n(R)$  mit linksseitig unendlich hoher Wand genannt:

$$V_n(R) = \begin{cases} \infty & \text{für } R \leq 0 \\ -V_{\min} & \text{für } 0 < R < R_0 \\ 0 & \text{für } R \geq R_0 \end{cases}$$

In [22] wird für diesen Potenzialtopf gezeigt, dass man die Topfbreite  $R_0$  und Topftiefe  $E_{\min}$  derart wählen kann, dass keine Zustände  $\chi_{nm}(\vec{R})$  mit diskreten Eigenwerten  $\mathcal{E}_{nm}$  auftreten.

von (2.152) in Kap. 2.3 sowie auf die Herleitung von Fermis Goldener Regel (2.249) in Kap. 2.7 zu.

- \* Die Vernachlässigung der Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; t)$  ist für einige Rechnungen in dieser Arbeit, in denen dissoziative Prozesse des betrachteten molekularen Systems in guter Näherung keine Rolle spielen, eine gute Approximation. Dies trifft auf das Anwendungsbeispiel in Kap. 2.7 zu Fermis Goldener Regel zum  $\text{Na}_2$ -Molekül sowie die weiteren Betrachtungen zu diesem Molekül im Kap. 5.3.1 zu.

Daher werden in allen nachfolgenden analytischen Rechnungen in dieser Arbeit für Entwicklungen der Wellenfunktion  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  und der Kernwellenfunktionen  $\chi_n(\vec{R}, t)$ , in denen die Kernwelleneigenfunktionen auftreten, die Formeln (2.105a) und (2.107) verwendet und die freien Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; t)$  nicht berücksichtigt.

Nach diesem Exkurs zu den freien Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_n(j; t)$  kehren wir zurück zur Berechnung der Matrixelemente  $H_{kl, nm}$ . Man erhält aus (2.113) zusammen mit (2.103) für diese:

$$H_{kl, nm} = \mathcal{E}_{nm} \delta_{ml} \delta_{kn} + \left\langle \chi_{kl}(\vec{R}) \left[ \hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}}) + \hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R}) \right] \chi_{nm}(\vec{R}) \right\rangle_{\vec{R}}. \quad (2.121)$$

Bei der Herleitung der Formel (2.121) wurden keine Näherungen gemacht. Man erkennt nun, dass der ungestörte Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{\vec{P}}, \hat{\vec{p}})$  in der Basis der Zustände  $\chi_{nm}(\vec{R}) \phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$  als Diagonalmatrix dargestellt wird, wenn man die wegen der kinetischen Kopplungoperatoren  $\hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}})$  und  $\hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R})$  in (2.121) auftretenden Terme vernachlässigen darf. Die Vernachlässigung dieser Terme wird nun als die erwähnte Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet und ist immer dann eine gute Näherung, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

Die Elektronen müssen so schnell den Kernbewegungen folgen können, dass es zulässig ist, die Abhängigkeit der elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$  von den Kernkoordinaten  $\vec{R}$  als nur dadurch bedingt zu betrachten, dass diese Positionen in den Coulombpotenzialoperator  $\hat{V}(\vec{R}, \vec{r})$  eingehen. Die Impulse der Atomkerne spielen dann für die elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n, \vec{R}}(\vec{r})$  keine Rolle, d. h. in dieser Näherung ist die Annahme  $\hat{P}_u \phi_{n, \vec{R}}(\vec{r}) = 0$ ,  $u \in \{1, \dots, N_K\}$  zulässig, was zu  $\hat{T}_{kn}^{(1)}(\vec{R}, \hat{\vec{P}}) = \hat{T}_{kn}^{(2)}(\vec{R}) = 0$  führt. Wir werden in den nachfolgenden Betrachtungen stets davon ausgehen, dass die Anwendung der BON zulässig ist.

Als nächsten Sachverhalt werden wir die Schrödingergleichung (2.82) in eine Matrixdarstellung transformieren, bei der die elektronischen Zustände  $\phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$  als Basis fungieren werden, wobei wir zunächst weiterhin das ungestörte System ( $E(t) = 0$ ) betrachten werden. Dafür wird mit der Entwicklung  $\Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) = \sum_n \chi_n(\vec{R}, t) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r})$ , den Formeln (2.101), (2.102a) sowie der BON zunächst folgendes Zwischenergebnis hergeleitet:

$$\begin{aligned}
\hat{H}_0(\vec{R}, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p}) \Psi(\vec{R}, \vec{r}, t) &\stackrel{(2.101)}{=} \left[ \hat{T}_K(\hat{P}) + \hat{H}_{el,\vec{R}}(\vec{r}, \hat{p}) \right] \left[ \sum_n \chi_n(\vec{R}, t) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \\
&\stackrel{(2.102a)}{=} \sum_n \left[ \hat{T}_K(\hat{P}) + V_n(\vec{R}) \right] \left[ \chi_n(\vec{R}, t) \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}) \right] \\
&\stackrel{\text{BON}}{=} \sum_n \left\{ \left[ \hat{T}_K(\hat{P}) + V_n(\vec{R}) \right] \chi_n(\vec{R}, t) \right\} \phi_{n,\vec{R}}(\vec{r}). \tag{2.122}
\end{aligned}$$

Wir werden in dieser Arbeit ausschließlich Modellsysteme betrachten, in denen die räumliche Positionierung der Atomkerne nur durch eine einzige Koordinate  $R$  mit zugehörigem Impulsoperator  $\hat{P}$  beschrieben wird, und die nur zwei elektronische Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  beinhalten. Mit diesen Annahmen kann man die Wellenfunktion (2.108) in einen zweidimensionalen Vektor umschreiben, indem man die elektronischen Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  als Basisvektoren  $\vec{e}_0$  und  $\vec{e}_1$  auffasst:

$$\begin{aligned}
\Psi(R, \vec{r}, t) &= \chi_0(R, t) \phi_{0,R}(\vec{r}) + \chi_1(R, t) \phi_{1,R}(\vec{r}) \\
&= \chi_0(R, t) \vec{e}_0 + \chi_1(R, t) \vec{e}_1 = \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_0(R, t) \end{pmatrix}. \tag{2.123}
\end{aligned}$$

Aufgrund der Wahl der Basis hängen die auf diese Weise als Vektor notierten Wellenfunktionen nur noch explizit von der Koordinate  $R$  und der Zeit  $t$  ab und werden deshalb ab jetzt als  $\Psi(R, t)$  notiert. Wie es die vektorielle Notation der Wellenfunktion in (2.123) nahelegt, ist die anschauliche Bedeutung der in (2.107) definierten Kernwellenfunktionen  $\chi_n(R, t)$ ,  $n \in \{0, 1\}$ , dass man die Größe  $|\chi_n(R, t)|^2 dR$  als die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Systems im elektronischen Zustand  $\phi_{n,R}(\vec{r})$  innerhalb des Intervalls  $[R, R + dR]$  für die Kernkoordinate interpretiert. Daher ist die Größe

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_n(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dR |\chi_n(R, t)|^2 = \left\langle \chi_n(R, t) \middle| \chi_n(R, t) \right\rangle_R \\
&= \left\langle \left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \middle| \Psi(R, \vec{r}, t) \right\rangle_{\vec{r}} \middle| \left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \middle| \Psi(R, \vec{r}, t) \right\rangle_{\vec{r}} \right\rangle_R \\
&= \langle \Psi(t) | ( |\phi_{n,R}(\vec{r})\rangle \langle \phi_{n,R}(\vec{r})| ) | \Psi(t) \rangle_{\vec{r},R} \tag{2.124}
\end{aligned}$$



gleich der Wahrscheinlichkeit, dass sich das molekulare System zum Zeitpunkt  $t$  im elektronischen Zustand  $\phi_{n,R}(\vec{r})$ ,  $n \in \{0, 1\}$  aufhält, und wird im Folgenden als die zeitabhängige Population im elektronischen Zustand  $\phi_{n,R}(\vec{r})$  bezeichnet. Aufgrund der Normierung (2.106) der gesamten Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  ist hierbei sichergestellt, dass  $\mathcal{P}_0(t) + \mathcal{P}_1(t) = 1$  gilt.

Des Weiteren können wir aufgrund von (2.122) den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(R, \vec{r}, \hat{P}, \hat{p})$  in der Basis der beiden elektronischen Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  als  $(2 \times 2)$ -Diagonalmatrix in der Form

$$\hat{H}_0(R, \hat{P}) = \begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \quad (2.125)$$

notieren, wobei auch hier aufgrund der Basiswahl der ungestörte Hamiltonoperator in dieser Darstellung nicht mehr explizit von den elektronischen Koordinaten  $\vec{r}$  und  $\hat{p}$  abhängt und deshalb ab jetzt als  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  notiert wird.

Die Schrödinger-Gleichung (2.82) für das ungestörte Problem ( $E(t) = 0$ ) kann nun mit (2.123) und (2.125) in folgende Form gebracht werden:

$$\begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_0(R, t) \end{pmatrix} = i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_0(R, t) \end{pmatrix}. \quad (2.126)$$

Als nächste Problemstellung soll, ausgehend von der in (2.126) notierten Schrödinger-Gleichung mit dem als  $(2 \times 2)$ -Matrix angegebenen ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$ , eine entsprechend notierte Schrödinger-Gleichung für die Situation, dass zusätzlich das elektrische Feld  $\vec{E}(t)$  des Laserpulses mit dem System wechselwirkt, gefunden werden. Diese Wechselwirkung erfolgt über den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, \vec{r}, t)$  gemäß Gleichung (2.94a); für die Anwendung von (2.94a) ist es dabei notwendig der Koordinate  $R$  auch eine zugehörige Ladung  $Q$  zuzuweisen (diese Ladung  $Q$  darf nicht mit der zuvor erwähnten Gesamtladung  $Q_{ges}$  des Moleküls verwechselt werden). Wie man diese Zuweisung durchführen kann, sei am Beispiel eines zweiatomigen Moleküls demonstriert:

Das Molekül bestehe aus den beiden Atomen  $A$  und  $B$ , deren Atomkerne sollen die Massen  $M_A$  bzw.  $M_B$  und die Ladungen  $Q_A$  bzw.  $Q_B$  tragen, die im Kernschwerpunktsystem betrachteten Orte der Atomkerne seien  $\vec{R}_A$  bzw.  $\vec{R}_B$ . Da wir in der folgenden Rechnung die Ortskoordinaten der Atomkerne und Elektronen ausschließlich im Kernschwerpunktsystem des Moleküls betrachten,

werden wir diese nicht wie in den vorherigen Betrachtungen zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, \vec{r}, t)$  mit einer Tilde kennzeichnen.

Aufgrund der Wahl dieses Koordinatensystems werden Translationsbewegungen des Moleküls nicht berücksichtigt. Wenn man ein anderes Koordinatensystem für die Beschreibung des Moleküls verwenden würde, müsste man vor der folgenden Betrachtung noch die Translationsbewegung des Moleküls von Bewegungen der Atomkerne und Elektronen, die mit inneren Freiheitsgraden des Moleküls zusammenhängen, abseparieren. Diese Abseparation kann mit der Näherung, dass der Kernschwerpunkt aufgrund der geringen Masse eines Elektrons im Vergleich zu den Kernmassen näherungsweise gleich dem Schwerpunkt von Kernen und Elektronen ist, in analoger Weise behandelt werden wie die Abseparation der Schwerpunktsbewegung für ein Zweikörpersystem. Nähere Betrachtungen dazu, wie man die Abseparation der Translationsbewegung für ein Zweikörpersystem durchführen kann, sind in [26] zu finden.

Für den Ortsvektor  $\vec{R}_B$  gilt für das Kernschwerpunktsystem  $\vec{R}_B = -\frac{M_A}{M_B}\vec{R}_A$ , und für den Relativvektor  $\vec{R}$  gilt entsprechend

$$\vec{R} := \vec{R}_A - \vec{R}_B = \left(1 + \frac{M_A}{M_B}\right)\vec{R}_A. \quad (2.127)$$

Wir führen die reduzierte Masse  $M_{red}$  ein, definiert durch

$$M_{red} := \frac{M_A M_B}{M_A + M_B} \quad (2.128)$$

und lösen damit (2.127) nach  $\vec{R}_A$  auf:

$$\vec{R}_A = \frac{M_{red}}{M_A}\vec{R}. \quad (2.129)$$

Der Dipolmomentsoperator  $\hat{\mu}_K$  der beiden Atomkerne ist dann mit (2.129) gegeben durch

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_K &= Q_A \vec{R}_A + Q_B \vec{R}_B = Q_A \vec{R}_A - Q_B \frac{M_A}{M_B} \vec{R}_A \\ &= \left(Q_A - \frac{M_A}{M_B} Q_B\right) \vec{R}_A = \left(Q_A - \frac{M_A}{M_B} Q_B\right) \frac{M_{red}}{M_A} \vec{R} \\ &= \left(\frac{Q_A}{M_A} - \frac{Q_B}{M_B}\right) M_{red} \vec{R}. \end{aligned} \quad (2.130)$$

Der Relativvektor  $\vec{R}$  kann als  $\vec{R} = R \vec{e}_R$  dargestellt werden. Der Betrag des Relativvektors  $R$  wird in unserem vereinfachenden Modell der einen Koordinate entsprechen, die wir für die Betrachtung der Atomkerne in unseren Modell

berücksichtigen. Dies bedeutet, dass die Anwendung unseres Modells auf ein zweiatomiges Molekül dazu führt, dass der Vektor  $\vec{e}_R$  zeitunabhängig ist und deshalb Rotationsbewegungen des Moleküls vernachlässigt werden, weil man hierzu Informationen über die vektorielle Ausrichtung des Relativvektors  $\vec{R}$  benötigt. Die zur Koordinate  $R$  gehörende Ladung  $Q$  ist dann wegen (2.130) definiert durch

$$Q = M_{red} \left( \frac{Q_A}{M_B} - \frac{Q_B}{M_A} \right), \quad (2.131)$$

und wir können den Dipolmomentsoperator der Atomkerne damit schreiben als

$$\hat{\mu}_K(R) = Q R \vec{e}_R. \quad (2.132)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass für den Spezialfall eines homonuklearen zweiatomigen Moleküls mit  $Q_A = Q_B$  und  $M_A = M_B$  aus (2.131) direkt hervorgeht, dass  $Q = 0$  ist. Für die angestrebte Matrixdarstellung des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(R, \vec{r}, t)$  in der Basis der beiden Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$ ,  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  können nun die zugehörigen Matrixelemente

$$\hat{W}_{nm}(R, t) := \left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \left| \hat{W}(R, \vec{r}, t) \right| \phi_{m,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \quad (2.133)$$

bestimmt werden. Mit (2.94a), (2.94b) und (2.132) erhält man so:

$$\begin{aligned} \hat{W}_{nm}(R, t) &:= \left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \left| \left( -QR\vec{e}_R + \sum_{q=1}^{n_e} \vec{r}_q \right) \vec{E}(t) \right| \phi_{m,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \\ &= \left[ -QR\vec{e}_R \underbrace{\left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \left| \phi_{m,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}}}_{=\delta_{nm}} + \underbrace{\left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \left| \sum_{q=1}^{n_e} \vec{r}_q \right| \phi_{m,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}}}_{:= -\hat{\mu}_{el,nm}(R)} \right] \vec{E}(t) \\ &= \left[ -Q R \vec{e}_R \delta_{nm} - \hat{\mu}_{el,nm}(R) \right] \vec{E}(t). \end{aligned} \quad (2.134)$$

Hierbei wurde in der Herleitung von (2.134) das elektronische Dipoloperatormatrixelement  $\hat{\mu}_{el,nm}(R)$  definiert. Für die folgenden Berechnungen werden wir nun davon ausgehen, dass im betrachteten molekularen System die Atomkerne punktsymmetrisch um den Kernschwerpunkt des Moleküls angeordnet sind. Dies hat als Konsequenz, dass aus Symmetriegründen der Dipolmomentsoperator  $\hat{\mu}_K(R)$  der Atomkerne und daher auch die Ladung  $Q$  verschwinden muss. Dies kann man für das Beispiel des zweiatomigen Moleküls leicht nachvollziehen, da die genannte Punktsymmetrie für das zweiatomige Molekül erfordert,

dass die beiden Atome A und B identisch sind. Also gilt dann  $Q_A = Q_B$  und  $M_A = M_B$  und die in (2.131) definierte Ladung  $Q$  ist deshalb gleich Null. Eine weitere Folge dieser Symmetrie ist, dass der in (2.101) definierte elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el,R}(\vec{r}, \hat{p})$  mit dem elektronischen Paritätsoperator  $\Pi(\vec{r})$  kommutiert, der alle elektronischen Ortsvektoren  $\vec{r}_n, n \in \{1, \dots, n_e\}$  invertiert. Also müssen der elektronische Paritätsoperator  $\Pi(\vec{r})$  und der elektronische Hamiltonoperator  $\hat{H}_{el,R}(\vec{r}, \hat{p})$  die gleichen Eigenzustände, nämlich die beiden elektronischen Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  haben. Daraus kann man wiederum folgern, dass die elektronischen Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  sich entweder symmetrisch oder antisymmetrisch für eine Inversion der elektronischen Ortskoordinaten  $\vec{r}$  verhalten müssen, in den nachfolgenden Betrachtungen sei angenommen, dass der Zustand  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  sich diesbezüglich symmetrisch und der Zustand  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  antisymmetrisch verhält. Diese Überlegungen haben folgende Konsequenzen für die Wechselwirkungsmatrixelemente  $\hat{W}_{nm}(R, t)$ :

Der mit dem Dipolmoment der Atomkerne korrespondierende erste Summand in (2.134) wird wegen  $Q = 0$  für alle Matrixelemente verschwinden.

Für den zweiten Summanden in (2.134) machen wir an dieser Stelle eine Fallunterscheidung:

Für  $m = n$  gilt, dass der Operator  $\hat{\mu}_{el,nn}(R)$  verschwinden muss, da das in  $\hat{\mu}_{el,nn}(R)$  auftretende Skalarprodukt  $\left\langle \phi_{n,R}(\vec{r}) \left| \sum_q \vec{r}_q \right| \phi_{n,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}}$  einem Integral entspricht, dessen Integrand wegen der angesprochenen Symmetrie der elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{n,R}(\vec{r})$  eine ungerade Funktion der elektronischen Ortsvektoren  $\vec{r}$  bildet und das deshalb gleich Null ist.

Für  $m \neq n$  gilt dies nicht, weil hier in das Integral eine symmetrische elektronische Wellenfunktion  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und eine antisymmetrische elektronische Wellenfunktion  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  eingeht, so dass der Integrand nun eine gerade Funktion in den elektronischen Ortskoordinaten ist.

Also sind nur die Nebendiagonalelemente, für die

$$\hat{W}_{01}(R, t) = \left\langle \phi_{0,R}(\vec{r}) \left| \sum_{q=1}^{n_e} \vec{r}_q \right| \phi_{1,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \vec{E}(t) \quad (2.135)$$

$$= \left[ \left\langle \phi_{0,R}(\vec{r}) \left| \sum_{q=1}^{n_e} \vec{r}_q \right| \phi_{1,R}(\vec{r}) \right\rangle_{\vec{r}} \right]^* \vec{E}(t) = [\hat{W}_{10}(R, t)]^* \quad (2.136)$$

gilt, ungleich Null. Da die elektronischen Eigenfunktionen  $\phi_{n,R}(\vec{r}), n \in \{0, 1\}$  nur bis auf einen Phasenfaktor  $e^{-i\alpha_n}$  eindeutig bestimmt sind, weil in der Quantenmechanik Wellenfunktionen allgemein nur bis auf einen Phasenfaktor  $e^{-i\alpha_n}$

eindeutig sind, kann man diese als reelle Funktionen wählen, so dass  $\hat{W}_{01}(R, t) = \hat{W}_{10}(R, t)$  gilt.

Außerdem werden wir bei den weiteren Betrachtungen die Condon-Approximation anwenden [33], die besagt, dass wir annehmen, dass die Dipoloperatormatrixelemente, und damit auch die Wechselwirkungsoperatormatrixelemente, nicht von der Kernkoordinate abhängen sollen, d. h. wir dürfen ansetzen  $\hat{\mu}_{el,10}(R) := \vec{\mu}$ . Darüber hinaus haben wir im vorangegangenen Kapitel 2.1 angenommen, dass das elektrische Feld linear polarisiert sei, d. h. es gilt  $\vec{E}(t) = \vec{\varepsilon}E(t)$ . Mit diesen Annahmen und  $\mu = |\vec{\mu}|$  erhalten wir für die Wechselwirkungsoperatormatrixelemente

$$W_{01}(t) = W_{10}(t) = -\vec{\mu} \vec{\varepsilon} E(t) = -\mu E(t) \cos \theta. \quad (2.137)$$

Hierbei ist  $\theta$  der Winkel zwischen den Vektoren  $\vec{\mu}$  und  $\vec{\varepsilon}$ . Wir nehmen an, dass die Vektoren  $\vec{\mu}$  und  $\vec{\varepsilon}$  parallel ausgerichtet sind (also  $\theta = 0$ ), und können nun den Wechselwirkungsoperator in der Basis der beiden Zustände  $\phi_{0,R}(\vec{r})$  und  $\phi_{1,R}(\vec{r})$  notieren als

$$\hat{W}(t) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.138)$$

wobei aufgrund der Wahl der Basis und der Condon-Approximation der Wechselwirkungsoperator nur noch explizit von der Zeit  $t$  abhängt und daher im Folgenden als  $\hat{W}(t)$  notiert wird. Aus (2.138) folgt für geradzahlige Potenzen des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$ :

$$\hat{W}(t)^{2n} = \mu^{2n} E(t)^{2n} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} = \mu^{2n} E(t)^{2n} \mathbf{1} \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (2.139)$$

Dies hat zur Konsequenz, dass geradzahlige Potenzen  $\hat{W}(t)^{2n}$  des Wechselwirkungsoperators mit allen anderen Operatoren kommutieren. Wir werden in den Berechnungen wegen (2.139) häufig den Ausdruck  $\mu^{2n} E(t)^{2n}$  als  $W(t)^{2n}$  (ohne Operatordach) notieren. Für ungeradzahlige Potenzen des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  berechnet man analog:

$$\hat{W}(t)^{2n-1} = \mu^{2(n-1)} E(t)^{2(n-1)} \hat{W}(t) \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}. \quad (2.140)$$

Man kann auf diese Weise erkennen, dass ungeradzahlige  $\hat{W}(t)^{2n-1}$  Potenzen des Wechselwirkungsoperators proportional zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$

selbst sind, daher gilt für das Verhalten von  $\hat{W}(t)^{2n-1}$  beim Vertauschen mit einem beliebigen anderen Operator  $\hat{A}$ :

$$[\hat{W}(t)^{2n-1}, \hat{A}] = \mu^{2(n-1)} E(t)^{2(n-1)} [\hat{W}(t), \hat{A}]. \quad (2.141)$$

Insbesondere folgt damit, dass die ungeraden Potenzen des Wechselwirkungsoperators nicht mit dem ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  kommutieren, wie man auf folgende Weise berechnen kann:

$$\begin{aligned} [\hat{W}(t), \hat{H}_0(R, \hat{P})] &= \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \\ &\quad - \begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 0 & \mu E(t)(V_1(R) - V_0(R)) \\ \mu E(t)(V_0(R) - V_1(R)) & 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.142)$$

Der gesamte Hamiltonoperator kann aufgrund der bis hierhin bestimmten Resultate in der Form

$$\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P}) + \hat{W}(t) = \begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \quad (2.143)$$

notiert werden.

Bis zu dieser Stelle haben wir zunächst den die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung beschreibenden Hamiltonoperator  $\hat{H}(R, \hat{P}, t)$  und damit auch die zugehörige zeitabhängige Schrödingergleichung bestimmt, die wir für die Beschreibung des quantendynamischen Prozesses der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung lösen müssen:

$$\begin{aligned} &\begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_0(R, t) \end{pmatrix} = \\ &= i \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \chi_1(R, t) \\ \chi_0(R, t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (2.144)$$

Nach der Aufstellung der Schrödingergleichung (2.144) wird als nächster Schritt behandelt, wie diese gelöst werden kann. Hierzu betrachten wir zunächst die Propagatormethode.

## 2.3 Die Propagatormethode

Im Rahmen der Propagatormethode wird die Zeitentwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  von einem Zeitpunkt  $t_0$  ausgehend hin zum Zeitpunkt  $t$  über einen Propagator  $\hat{U}(t, t_0)$  vermittelt. Die definierende Gleichung für den Propagator  $\hat{U}(t, t_0)$  lautet deshalb:

$$\Psi(R, t) = \hat{U}(t, t_0)\Psi(R, t_0). \quad (2.145)$$

Aus dieser Definition folgt unmittelbar, dass, wenn  $t = t_0$ , für den Propagator gelten muss:

$$\hat{U}(t_0, t_0) = \mathbf{1}. \quad (2.146)$$

Wir setzen nun die Gleichung (2.145) in die Schrödingergleichung ein und erhalten so:

$$\hat{H}(R, \hat{P}, t) \hat{U}(t, t_0) \Psi(R, t_0) = i \left[ \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) \right] \Psi(R, t_0). \quad (2.147)$$

Die Gleichung (2.147) muss für jede beliebige Startwellenfunktion  $\Psi(R, t_0)$  erfüllt sein, daher muss der Propagator  $\hat{U}(t, t_0)$  zusätzlich zur Bedingung (2.146) folgende Differentialgleichung erfüllen:

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = -i \hat{H}(R, \hat{P}, t) \hat{U}(t, t_0). \quad (2.148)$$

Für den in Kap. 2.2 zuvor betrachteten Spezialfall, dass  $\hat{W}(t) = 0$ , also  $\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P})$  ist die DGL (2.148) leicht lösbar, und man erhält dann als Resultat:

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i \hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)}. \quad (2.149)$$

Hierbei ist die in (2.149) erscheinende Exponentialfunktion, die den Operator  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  enthält, selbst ein Operator, der gemäß der Taylorentwicklung der Exponentialfunktion in der Form

$$e^{-i \hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{[-i \hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)]^s}{s!} \quad (2.150)$$

anzuwenden ist. Über die Gleichungen (2.145) und (2.149) kann man so für die Wellenfunktion das Ergebnis

$$\Psi(R, t) = e^{-i \hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)} \Psi(R, t_0) \quad (2.151)$$

herleiten.

Mit dem Resultat (2.151) kann man die zeitliche Abhängigkeit der Koeffizienten  $c_{nm}(t)$  für den Spezialfall  $\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P})$  leicht bestimmen, indem wir in die rechte Seite der Gleichung (2.151) die Beziehung (2.105a) einsetzen. Den so resultierenden Ausdruck formen wir dann mit den Beziehungen (2.114) und (2.122) um. Auf diese Weise erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\Psi(R, t) &= e^{-i\hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)} \Psi(R, t_0) \\
&\stackrel{(2.105a)}{=} e^{-i\hat{H}_0(R, \hat{P})(t-t_0)} \sum_{n=0}^1 \sum_m c_{nm}(t_0) \chi_{nm}(R) \phi_{n,R}(\vec{r}) \\
&\stackrel{(2.122)}{=} \sum_{n=0}^1 \sum_m c_{nm}(t_0) \left[ e^{-i[\hat{T}_K(\hat{P}) + V_n(R)](t-t_0)} \chi_{nm}(R) \right] \phi_{n,R}(\vec{r}) \\
&\stackrel{(2.114)}{=} \sum_{n=0}^1 \sum_m c_{nm}(t_0) e^{-i\mathcal{E}_{nm}(t-t_0)} \chi_{nm}(R) \phi_{n,R}(\vec{r}). \tag{2.152}
\end{aligned}$$

Da die Koeffizienten  $c_{nm}(t_0)$  bis auf die Normierungsbedingung (2.105b), die zu allen Zeitpunkten erfüllt sein muss, voneinander unabhängig beliebige Werte annehmen können, erhält man so per Vergleich von (2.152) mit (2.105a) für die Koeffizienten  $c_{nm}(t)$ :

$$c_{nm}(t) = c_{nm}(t_0) e^{-i\mathcal{E}_{nm}(t-t_0)}. \tag{2.153}$$

Insbesondere kann man an dem Resultat (2.153) ablesen, dass für das ungestörte System mit  $\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P})$  der Betrag der Koeffizienten  $|c_{nm}(t)|$  eine zeitunabhängige Konstante ist; lediglich die Phase der Koeffizienten variiert zeitlich.

Nun wenden wir uns dem allgemeinen Fall mit  $\hat{W}(t) \neq 0$  zu. Um diesen Fall zu behandeln, wird zunächst die DGL (2.148) per Integration in eine Integralgleichung umgeformt; auf diese Weise erhält man:

$$\hat{U}(t, t_0) = \mathbf{1} - i \int_{t_0}^t d\tau \hat{H}(R, \hat{P}, \tau) \hat{U}(\tau, t_0). \tag{2.154}$$

Für die nachfolgenden Betrachtungen in dieser Arbeit werden wir in den Wellenfunktionen und Operatoren Abhängigkeiten von räumlichen Koordinaten und Impulsoperatoren nur noch in Fällen notieren, wo es zweckmäßig ist, diese Abhängigkeiten besonders hervorzuheben, im Regelfall werden wir diese jedoch nicht mehr ausschreiben. Die Integralgleichung (2.154) kann nun über iteratives Einsetzen gelöst werden. Man erhält so eine Entwicklung des Propagators



$\hat{U}(t, t_0)$  in Potenzen des Hamiltonoperators  $\hat{H}(\tau)$  mit  $\tau \in [t_0, t]$  in folgender Weise:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \mathbf{1} - i \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \left[ \mathbf{1} - i \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \left[ \dots \right] \right] \\ &= \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_n) \quad (2.155) \end{aligned}$$

$$= \mathbf{1} - i \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) + i^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) + \dots \quad (2.156)$$

Hierbei wurden in (2.156) die ersten drei Entwicklungsordnungen, die im Rahmen dieses Iterationsverfahrens auftreten, explizit ausgeschrieben. Wie man in (2.156) an den Integrationsgrenzen für die beiden Integrationsvariablen  $t_1$  und  $t_2$  beim dritten Summanden dieser Entwicklung erkennen kann, erscheinen hierbei Produkte von Hamiltonoperatoren  $\hat{H}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  mit jeweils unterschiedlichen Werten für  $\tau$  in zeitgeordneter Weise: Dies bedeutet, dass ein Hamiltonoperator  $\hat{H}(\tau_1)$  mit einer späteren Zeit  $\tau_1$  immer erst nach einem Hamiltonoperator  $\hat{H}(\tau_2)$  mit einer früheren Zeit  $\tau_2$  zur Anwendung kommen kann. Man kann den dritten Summanden in (2.156) mit der folgenden Gleichung

$$i^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) = \frac{i^2}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \mathcal{T} [\hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2)] \quad (2.157)$$

umschreiben. In der obigen Gleichung (2.157) ist  $\mathcal{T}$  ein Zeitordnungsoperator, der in seinem Argument stehende Hamiltonoperatoren stets in einer solchen Reihenfolge anordnet, dass deren Zeitargumente von rechts nach links hin zunehmen. Da der Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  stets für die richtige Abfolge der zeitlichen Argumente der Hamiltonoperatoren  $\hat{H}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  sorgt, braucht man dies nicht mehr durch die Integrationsgrenzen sicher zu stellen, weshalb die obere Integrationsgrenze für die  $t_2$ -Integration von  $t_1$  auf der linken Gleichungsseite in (2.157) hin zu  $t$  auf der rechten Gleichungsseite dieser Gleichung geändert wurde. Bei dieser Änderung muss man jedoch beachten, dass deswegen auf jedes geordnete Zeitenpaar ( $t_1 = \tau_1, t_2 = \tau_2$ ) mit  $\tau_2 < \tau_1$ , für das der Integrand des Doppelintegrals auf der linken Gleichungsseite von (2.157) dann gleich  $\hat{H}(\tau_1) \hat{H}(\tau_2)$  ist, bei der Auswertung des Doppelintegrals auf der rechten Gleichungsseite von (2.157) dann zwei Zeitenpaare  $(\tau_1, \tau_2)$  und  $(\tau_2, \tau_1)$  kommen, für die die zugehörigen Integranden für beide Zeitenpaare auch wieder gleich

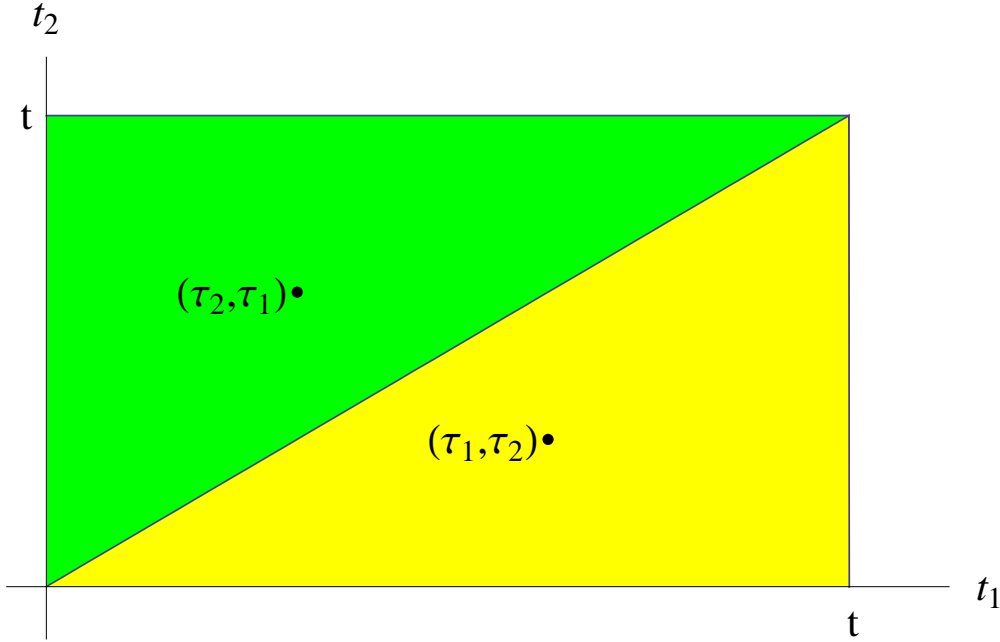


Abbildung 2.3: Das gelbe Dreieck in der obigen Abbildung repräsentiert Zeittupel  $(t_1, t_2)$  mit  $t > t_1 > t_2$ , das grüne Dreieck repräsentiert Zeittupel  $(t_1, t_2)$  mit  $t > t_2 > t_1$ . Beim Doppelintegral auf der linken Gleichungsseite von (2.157) tragen nur Integranden mit Zahlentupeln  $(t_1, t_2)$  bei, die in Abb. 2.3 in der Fläche des gelben Dreiecks liegen. Beim Doppelintegral auf der rechten Gleichungsseite von (2.157) tragen jedoch sowohl Integranden mit Zahlentupeln  $(t_1, t_2)$  bei, die in Abb. 2.3 in der Fläche des gelben Dreiecks liegen, als auch Integranden mit Zahlentupeln  $(t_1, t_2)$ , die in der Fläche des grünen Dreiecks liegen. Dabei kann man jedem Zahlentupel  $(t_1 = \tau_1, t_2 = \tau_2)$ , das im gelben Dreieck liegt, ein zweites Zahlentupel  $(\tau_2, \tau_1)$  im grünen Dreieck zuweisen, und für diese beiden Zahlentupel  $(\tau_1, \tau_2)$  und  $(\tau_2, \tau_1)$  ist der Integrand des Doppelintegrals auf der rechten Seite von (2.157) identisch.

$\hat{H}(\tau_1)\hat{H}(\tau_2)$  sind (siehe dazu auch die Abb. 2.3). Damit der Wert des Doppelintegrals in (2.157) durch die Änderung der Integrationsgrenzen nicht geändert wird, muss daher ein Wichtungsfaktor  $\frac{1}{2}$  vor das Doppelintegral gesetzt werden.<sup>14</sup>

Für die höheren Ordnungen der Entwicklung des Propagators  $\hat{U}(t, t_0)$ , die in (2.156) nicht mehr explizit ausgeschrieben sind und in (2.155) den Summanden für  $n > 2$  entsprechen, erscheinen Mehrfachintegrale über mehr als zwei

<sup>14</sup>Die Änderung der Integrationsgrenzen führt allerdings für den Spezialfall  $t_2 = t_1$  im Gegensatz zu  $t_2 < t_1$  zu keinem zweiten Zeitentupel, das den gleichen Beitrag im Doppelintegral liefert. Dennoch ist es korrekt die Änderung der oberen Integrationsgrenze für die Integration über  $t_2$  für das Doppelintegral mit einem Gewichtungsfaktor  $\frac{1}{2}$  zu berücksichtigen, weil der Spezialfall  $t_2 = t_1$  nur einem einzigen Wert der Integrationsvariable für das Integral über  $t_1$  entspricht, und der Wert eines Integrals ändert sich nicht, wenn man den Integranden für einen einzigen Wert der Integrationsvariable ändert.

Zeitvariablen, in denen wieder Hamiltonoperatoren  $\hat{H}(\tau)$  mit  $\tau \in [t_0, t]$  in zeitgeordneter Weise auftreten. Man kann für diese Mehrfachintegrale in analoger Weise wie für das Doppelintegral wieder einen Zeitordnungsoperator einführen und für die Integrationen über alle Zeitvariablen die obere Integrationsgrenze als  $t$  wählen. Wie in [34] anschaulich erläutert wird, muss man diese Verschiebung der oberen Integrationsgrenzen für ein Mehrfachintegral über insgesamt  $n$  verschiedene Zeitvariablen durch einen Gewichtungsfaktor  $\frac{1}{n!}$  kompensieren, denn durch die Verschiebung der Integrationsgrenzen werden aus einem  $n$ -Tupel an Werten für die Integrationsvariablen  $t_1, t_2, \dots, t_n$  mit  $t_1 > t_2 > \dots > t_n$  insgesamt  $n!$  an  $n$ -Tupeln erzeugt; diese entstehen durch Permutation der Werte für  $t_1, t_2, \dots, t_n$ , und für alle diese  $n!$   $n$ -Tupel ist der Integrand des Mehrfachintegrals identisch. Dies bedeutet, dass gilt:

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt_1 \hat{H}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}(t_2) \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{H}(t_n) = \\ & = \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n \mathcal{T} \left[ \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) \right]. \end{aligned} \quad (2.158)$$

Mit der obigen Gleichung kann man (2.155) auf folgende Weise umformen:

$$\begin{aligned} \hat{U}(t, t_0) &= \mathbf{1} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T} \left[ \hat{H}(t_1) \hat{H}(t_2) \dots \hat{H}(t_n) \right] \\ &= \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right]. \end{aligned} \quad (2.159)$$

Mit der Formel (2.159) kann man nun über (2.145) folgende Beziehung für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  herleiten:

$$\Psi(t) = \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(t_0). \quad (2.160)$$

Die so gefundene Formel für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  ist jedoch nur eine formale Lösung, die in numerischen Anwendungen aufgrund der Zeitordnung nicht direkt für die Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  genutzt werden kann. Der zuvor betrachtete Spezialfall  $\hat{W}(t) = 0$  ist diesbezüglich eine Ausnahme, denn für diesen geht die Gleichung (2.160) in die Beziehung (2.151) über, die durch das Wegfallen des Zeitordnungsoperators  $\mathcal{T}$  bei Kenntnis der Eigenzustände und Eigenenergien des Systems analytisch leicht ausgewertet werden kann. Es gibt jedoch neben dem Spezialfall  $\hat{W}(t) = 0$  noch einen weiteren Fall, für den

eine analytische Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  häufig möglich ist. Dieser Fall ist die Situation, dass der Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  für zwei beliebige Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  mit sich selbst kommutiert. Es gilt also:

$$\left[ \hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right] = 0. \quad (2.161)$$

Es ist leicht zu sehen, dass der Fall  $\hat{W}(t) = 0$ , für den  $\hat{H}(t) = \hat{H}_0 = \text{const.}$  gilt, stets auch die Bedingung (2.161) erfüllt. Da dies umgekehrt nicht gilt, steht der Fall (2.161) bezüglich seiner Allgemeinheit zwischen den Fällen  $\hat{W}(t) = 0$  und beliebigem Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$ . Aufgrund des Kommutierens von zwei Hamiltonoperatoren  $\hat{H}(t_1)$  und  $\hat{H}(t_2)$  verschwindet für diesen Fall die Zeitordnung in Gleichung (2.160), so dass man

$$\Psi(t) = \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(t_0) \quad (2.162)$$

erhält. Die drei verschiedenen Fälle sind in der Tab. 2.1 absteigend nach dem Grad der Allgemeinheit angeordnet. Da für die Analyse von Molekül-Laserpuls-

$\hat{H}(t)$ beliebig	$\Psi(t) = \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(t_0)$
$\left[ \hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right] = 0$	$\Psi(t) = \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{H}(\tau) d\tau \right) \Psi(t_0)$
$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 = \text{const.}$	$\Psi(t) = \exp \left[ -i \hat{H}_0 (t - t_0) \right] \Psi(t_0)$

Tabelle 2.1: In der obigen Tabelle sind die drei im Text vorgestellten Fälle für die Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  aufgeführt. Die Fälle sind in der Tabelle absteigend nach dem Grad der Allgemeinheit für den Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  angeordnet.

Wechselwirkungen die Situation  $\left[ \hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right] \neq 0$  den Regelfall darstellt, kann die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  üblicherweise nicht auf analytischem Weg bestimmt werden; wir benötigen also numerische Methoden für die Lösung von (2.160). Allerdings gibt es auch für die Situation  $\left[ \hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2) \right] \neq 0$  noch Sonderfälle, in denen eine analytische Bestimmung der Wellenfunktion möglich ist. Um diese Sonderfälle zu bestimmen, ist es sinnvoll eine andere Darstellung für die Berechnung von quantendynamischen Prozessen zu betrachten, dieses ist das Wechselwirkungsbild.

## 2.4 Das Wechselwirkungsbild

Im vorangegangenen Kapitel 2.3 wurde die Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  untersucht, die die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung in der

Form (2.144):

$$i \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 + \hat{W}(t)] \Psi(t) = \hat{H}(t) \Psi(t). \quad (2.163)$$

ist. Analysiert man die Quantendynamik eines Systems mit der obigen Gleichung, in der der zeitabhängige Hamiltonoperator  $H(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t)$  erscheint, spricht man von einer Analyse der Quantendynamik im Schrödingerbild. Diese Analyse kann aber auch in zwei anderen Bildern, dem Heisenberg-Bild und dem Wechselwirkungsbild (auch häufig als Dirac-Bild bezeichnet) erfolgen. In dieser Arbeit werden wir jedoch neben dem Schrödingerbild nur das Wechselwirkungsbild für quantendynamische Analysen verwenden, weshalb wir im Folgenden nur auf dieses näher eingehen.<sup>15</sup> Für den Übergang vom Schrödingerbild ins Wechselwirkungsbild transformieren wir die im Schrödingerbild auftretende Differentialgleichung (2.163) in die entsprechende Gleichung für das Wechselwirkungsbild. Dazu ist es zweckmäßig eine Wechselwirkungswellenfunktion  $\Psi_I(t)$  und den Diracschen Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(t)$  folgendermaßen zu definieren<sup>16</sup>:

$$\Psi_I(t) := e^{i\hat{H}_0 t} \Psi(t) \quad (2.164a)$$

$$\implies \Psi(t) = e^{-i\hat{H}_0 t} \Psi_I(t) \quad (2.164b)$$

$$\hat{W}_I(t) := e^{i\hat{H}_0 t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_0 t} \quad (2.165a)$$

$$\implies \hat{W}(t) = e^{-i\hat{H}_0 t} \hat{W}_I(t) e^{i\hat{H}_0 t}. \quad (2.165b)$$

Man kann nun durch Einsetzen des Ausdruckes für  $\Psi(t)$  in (2.164b) und für  $\hat{W}(t)$  in (2.165b) die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.163) umschreiben in folgende Gleichung:

$$i \frac{\partial \Psi_I(t)}{\partial t} = \hat{W}_I(t) \Psi_I(t). \quad (2.166)$$

Man erkennt, dass man von der obigen Gleichung wieder zur zeitabhängigen Schrödingergleichung kommt, wenn man die Wechselwirkungswellenfunktion

<sup>15</sup>Eine Betrachtung des Heisenbergbildes findet man z. B. in [22]

<sup>16</sup>In [22] werden die Wellenfunktion im Diracbild  $\Psi_I(t)$  und der Wechselwirkungsoperator im Diracbild so definiert, dass  $\Psi_I(t) := e^{i\hat{H}_0(t-t_0)} \Psi(t)$  und  $\hat{W}_I(t) := e^{i\hat{H}_0(t-t_0)} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}$  gilt und deshalb in [22] dann  $\Psi_I(t_0) = \Psi(t_0)$  und  $\hat{W}_I(t_0) = \hat{W}(t_0)$  gilt. Davon abweichend werden hier die Definitionen für  $\Psi_I(t)$  und  $\hat{W}_I(t)$  so gewählt, dass  $\Psi_I(0) = \Psi(0)$  und  $\hat{W}_I(0) = \hat{W}(0)$  gilt, weil dadurch einige Rechnungen in dieser Arbeit weniger Notationsaufwand erfordern.

$\Psi_I(t)$  durch die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  und den Diracschen Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(t)$  durch den in der Schrödingergleichung erscheinenden Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  ersetzt. Aus diesem Grund kann man die in Kap. 2.3 mit der Propagatormethode gefundenen Gleichungen für die Lösung der Schrödinger-Gleichung (2.163) direkt auf das Wechselwirkungsbild durch Ersetzen von  $\Psi(t)$  und  $\hat{H}(t)$  durch  $\Psi_I(t)$  und  $\hat{W}_I(t)$  übertragen. Insbesondere kann man aus der Gleichung (2.154) für den Propagator  $\hat{U}(t, t_0)$  dann eine entsprechende Integralgleichung für  $\Psi_I(t)$  ableiten:

$$\Psi_I(t) = \Psi_I(t_0) - i \int_{t_0}^t d\tau \hat{W}_I(\tau) \Psi_I(\tau). \quad (2.167)$$

Diese hat analog zu (2.160) folgende allgemeine Lösung:

$$\Psi_I(t) = \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \right] \Psi_I(t_0). \quad (2.168)$$

Diese allgemeine Lösung (2.168) für die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$ , die als Dyson-Reihe bezeichnet wird, kann mit (2.164a) und (2.164b) leicht in die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für das Schrödingerbild umgerechnet werden:

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= e^{-i\hat{H}_0 t} \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \right] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) \\ &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \Psi(t_0) + \\ &+ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n e^{-i\hat{H}_0 t}}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T} [\hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_n)] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0). \end{aligned} \quad (2.169)$$

Ebenso wie der Ausdruck (2.160) nur eine formale Lösung für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  im Schrödingerbild ist, ist auch die Gleichung (2.168) für die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$  nur eine formale Lösung. In Analogie zu der Betrachtung für die Gleichung (2.160) gilt aber auch für (2.168), dass diese für den Spezialfall  $[\hat{W}_I(t_1), \hat{W}_I(t_2)] = 0$  mit beliebigen Zeiten  $t_1, t_2$  in die häufig analytisch lösbare Gleichung

$$\Psi_I(t) = \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \Psi_I(t_0) \quad (2.170)$$

übergeht. Diese ergibt wiederum für den noch spezielleren Fall  $W_I(t) = W_I = \text{const.}$ :

$$\Psi_I(t) = \exp \left[ -i \hat{W}_I (t - t_0) \right] \Psi_I(t_0). \quad (2.171)$$

$\hat{W}_I(t)$ beliebig	$\Psi_I(t) = \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \right] \Psi_I(t_0)$
$[\hat{W}_I(t_1), \hat{W}_I(t_2)] = 0$	$\Psi_I(t) = \exp \left( -i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \Psi_I(t_0)$
$\hat{W}_I(t) = \hat{W}_I = \text{const.}$	$\Psi_I(t) = \exp \left[ -i \hat{W}_I (t - t_0) \right] \Psi_I(t_0)$

Tabelle 2.2: In der obigen Tabelle sind die drei im Text vorgestellten Fälle für die Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi_I(t)$  im Dirac-Bild aufgeführt. Die Fälle sind in der Tabelle absteigend nach dem Grad der Allgemeinheit für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(t)$  angeordnet.

Die drei Fälle (2.168), (2.170) und (2.171) sind in der Tab. 2.2 zusammengefasst. Insbesondere ist hierbei zu beachten, dass wenn in einem der beiden Bilder nur der allgemeinste Fall einer beliebigen Zeitabhängigkeit von  $H(t)$  bzw.  $W_I(t)$  vorliegt, dann kann dennoch im anderen Bild ein speziellerer Fall vorliegen, der eine leichte analytische Berechnung von  $\Psi(t)$  bzw.  $\Psi_I(t)$  durch das Wegfallen des Zeitordnungsoperators  $\mathcal{T}$  erlaubt. Deshalb ist es sinnvoll sowohl für das Schrödingerbild als auch für das Wechselwirkungsbild zu untersuchen, ob in einem dieser Bilder einer der spezielleren Fälle vorliegt. In der quantendynamischen Praxis liegt bei der Untersuchung von Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen aber häufig die allgemeinste Situation  $[\hat{H}(t_1), \hat{H}(t_2)] \neq 0$  und  $[\hat{W}_I(t_1), \hat{W}_I(t_2)] \neq 0$  vor. Für diesen Fall muss die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  numerisch bestimmt werden, weil man für die Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  im Schrödinger- bzw. Wechselwirkungsbild die Zeitordnung der Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(t)$  bzw.  $\hat{W}_I(t)$  beachten muss. Ein Ansatz, der als Ausgangspunkt für diese numerische Berechnung genutzt werden kann, ist die zeitabhängige Störungstheorie, die im folgenden Kapitel näher vorgestellt wird.

## 2.5 Zeitabhängige Störungstheorie

Die zeitabhängige Störungstheorie ist ein Verfahren, bei dem die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  in Ordnungen des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  entwickelt wird. Dafür definieren wir die störungstheoretische Näherungslösung  $\Psi^{(k)}(t)$  in  $k$ -ter Ordnung als Wellenfunktion, die nur alle Beiträge von der 0-ten bis einschließlich zur  $k$ -ten Ordnung für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  berücksichtigt. Man kann sich mit der Gleichung (2.165a) leicht überlegen, dass die  $n$ -te Ordnung für eine Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  nach dem Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  im Schrödingerbild gleich der  $n$ -ten Ordnung

für eine Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  nach dem Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  im Dirac-Bild ist. Mit der Gleichung (2.169) kann man daher für alle  $\Psi^{(k)}(t)$  direkt einen Ausdruck angeben, indem man die obere Summengrenze in der Summe über  $n$  in (2.169) durch  $k$  ersetzt. Man erhält so:

$$\begin{aligned} \Psi^{(k)}(t) = & e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) + \\ & + \sum_{n=1}^k \frac{(-i)^n e^{-i\hat{H}_0 t}}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T} [\hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_n)] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0). \end{aligned} \quad (2.172)$$

Aus der Gleichung (2.138) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  für die in dieser Arbeit betrachteten molekularen Systeme mit zwei elektronischen Zuständen folgt, dass der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  proportional ist zu  $\mu E(t)$ . Mit der Annahme  $\mu \neq 0$  ist das elektrische Feld  $E(t)$  somit eine Größe, über das die Stärke der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem molekularen System eingestellt werden kann. Aufgrund des Abbruchs der Entwicklung der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für höhere Ordnungen im Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  als die Ordnung  $k$  gilt somit, dass die mit der Störungstheorie bestimmten Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$  nur dann gute Näherungen an die exakte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  darstellen können, wenn das elektrische Feld  $E(t)$  nicht zu stark ist. Je stärker das elektrische Feld ist, um so größer muss der Ordnungsparameter  $k$  für die Näherungslösung  $\Psi^{(k)}(t)$  gewählt werden, damit eine gute Approximation an die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  erreicht wird.

Das Abbrechen der störungstheoretischen Entwicklung für die Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$  ist nicht nur eine abstrakte mathematische Operation zur Näherung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$ , sondern kann auch anschaulich interpretiert werden: Die genäherte Wellenfunktion  $\Psi^{(k)}(t)$  kann gemäß (2.172) in insgesamt  $k$  Summanden zerlegt werden:

$$\Psi^{(k)}(t) = \sum_{n=0}^k \psi^{(n)}(t) \quad \text{mit} \quad (2.173a)$$

$$\psi^{(n)}(t) = \frac{(-i)^n e^{-i\hat{H}_0 t}}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \mathcal{T} [\hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_n)] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0). \quad (2.173b)$$

Mit der Gleichung (2.165a) kann man folgern, dass im Integranden von Formel (2.173b) der Operator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  in  $n$ -ter Ordnung eingeht und dabei bei den Zeitpunkten  $t_m$ ,  $m \in \{1, \dots, n\}$  auftritt. Für ein molekulares System mit



dem elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  und dem elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  kann man sich damit folgenden Zusammenhang überlegen:

Gemäß (2.138) bewirkt der Operator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  zu jedem Zeitpunkt  $t_m$ ,  $m \in \{1, \dots, n\}$ , zu dem er im Integranden in Gleichung (2.173b) erscheint, dass die Kernwellenfunktion im elektronischen Zustand  $\phi_0$  in den elektronischen Zustand  $\phi_1$  und umgekehrt die Kernwellenfunktion im elektronischen Zustand  $\phi_1$  in den elektronischen Zustand  $\phi_0$  übergeht. Ein durch die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem molekularen System hervorgerufener Übergang vom elektronischen Zustand  $\phi_0$  in den elektronischen Zustand  $\phi_1$  kann anschaulich als Prozess interpretiert werden, bei dem die Absorption eines Photons des Laserpulses durch das System erfolgt. Entsprechend kann ein Übergang vom elektronischen Zustand  $\phi_1$  zum Zustand  $\phi_0$  interpretiert werden als Prozess, bei dem die stimulierte Emission eines Photons erfolgt (siehe dazu auch die entsprechende Diskussion in Kap. 7.3.4 in [23]). Daher ist die anschauliche Interpretation der Entwicklungsordnung  $\psi^{(n)}(t)$ , dass sie denjenigen Beitrag zur gesamten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  repräsentiert, bei dem das molekulare System mit dem Laserpuls  $n$  Photonen austauscht.

Approximiert man die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  durch die genäherte Wellenfunktion  $\Psi^{(k)}(t)$ , dann bedeutet dies somit, dass man alle Beiträge zur Wellenfunktion  $\Psi(t)$  vernachlässigt, die damit korrespondieren, dass das System mehr als  $k$  Photonen mit dem Laserpuls austauscht. Falls diese Approximation gut ist, ist dies daher so zu interpretieren, dass bei der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System nicht mehr als  $k$  Photonen ausgetauscht werden. Dieser anschauliche Interpretationsansatz erklärt, warum es von Interesse ist, die zeitabhängige Störungstheorie für die Analyse der Quantendynamik von Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen anzuwenden.

Für numerische Anwendungen kann die Formel (2.172) für die Berechnung der störungstheoretischen Näherungslösung  $\Psi^{(k)}(t)$  in  $k$ -ter Ordnung aufgrund des in dieser Gleichung erscheinenden Zeitordnungsoperators  $\mathcal{T}$  nicht sinnvoll genutzt werden. Für das Aufstellen von störungstheoretischen Algorithmen ist stattdessen eine Iterationsgleichung, mit der über die störungstheoretische Näherungslösung  $\Psi^{(k)}(t)$  in  $k$ -ter Ordnung die entsprechende Lösung in  $(k+1)$ -ter Ordnung berechnet wird und in der der Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  nicht mehr auftritt, wesentlich praktikabler. Diese Iterationsgleichung wird nun im Folgenden hergeleitet, wobei wir dafür als Ausgangspunkt die Gleichung (2.167) verwenden:

Hierzu multiplizieren wir diese Gleichung auf beiden Seiten mit dem Operator  $e^{-i\hat{H}_0 t}$ , setzen auf der linken Gleichungsseite für den Diracschen Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(t)$  (2.165a) ein und erhalten auf diese Weise

$$\begin{aligned} \underbrace{\Psi_I(t)}_{=e^{i\hat{H}_0 t}\Psi(t)} &= \underbrace{\Psi_I(t_0)}_{=e^{i\hat{H}_0 t_0}\Psi(t_0)} - i \int_{t_0}^t d\tau \underbrace{\hat{W}_I(\tau)}_{=e^{i\hat{H}_0 \tau}\hat{W}(\tau)e^{-i\hat{H}_0 \tau}} \underbrace{\Psi_I(\tau)}_{=e^{i\hat{H}_0 \tau}\Psi(\tau)} \\ \Leftrightarrow \Psi(t) &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) - i \int_{t_0}^t d\tau e^{-i\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{W}(\tau)\Psi(\tau). \end{aligned} \quad (2.174)$$

Diese Integralgleichung kann man nun nutzen, um die Iteration durchzuführen. Um diese beginnen zu können, benötigen wir die Wellenfunktion  $\Psi^{(k)}(t)$  in nullter Ordnung (also  $k = 0$ ). Diese ist die Lösung für den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$ , so dass sich mit (2.151) für  $\Psi^{(0)}(t)$  ergibt:

$$\Psi^{(0)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0). \quad (2.175)$$

Die Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$  in höherer Ordnung erhält man dann über die erwähnte Iteration der Integralgleichung (2.174):

$$\Psi^{(k)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) - i \int_{t_0}^t d\tau e^{-i\hat{H}_0(t-\tau)}\hat{W}(\tau)\Psi^{(k-1)}(\tau). \quad (2.176)$$

Mit (2.176) kann man für die Wellenfunktionen in erster und zweiter Ordnung folgende Resultate bestimmen:

$$\Psi^{(1)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)}\hat{W}(t_1)e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)}\Psi(t_0) \quad (2.177)$$

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(t) &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) - i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)}\hat{W}(t_1)e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)}\Psi(t_0) \\ &+ i^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)}\hat{W}(t_1)e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_2)}\hat{W}(t_2)e^{-i\hat{H}_0(t_2-t_0)}\Psi(t_0). \end{aligned} \quad (2.178)$$

Für analytische störungstheoretische Berechnungen werden wir in dieser Arbeit mit expliziten Ausdrücken für die ersten drei Entwicklungsordnungen  $\psi^{(0)}(t)$ ,  $\psi^{(1)}(t)$  und  $\psi^{(2)}(t)$  arbeiten. Man kann diese durch Vergleich mit den bereits explizit bestimmten Resultaten für die störungstheoretischen Wellenfunktionen

$\Psi^{(0)}(t)$ ,  $\Psi^{(1)}(t)$  und  $\Psi^{(2)}(t)$  in den Gleichungen (2.175), (2.177) und (2.178) leicht bestimmen:

$$\psi^{(0)}(t) = \Psi^{(0)}(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) \quad (2.179a)$$

$$\psi^{(1)}(t) = -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \Psi(t_0) \quad (2.179b)$$

$$\psi^{(2)}(t) = - \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_2)} \hat{W}(t_2) e^{-i\hat{H}_0(t_2-t_0)} \Psi(t_0). \quad (2.179c)$$

Für die Berechnung von noch höheren Entwicklungsordnungen  $\psi^{(n)}(t)$ ,  $n > 2$  ist es von praktischem Nutzen, dass man in Analogie zu den störungstheoretischen Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$ , für die die Iterationsgleichung (2.176) bestimmt wurde, auch für die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(n)}(t)$  eine Iterationsgleichung berechnen kann. Von (2.173b) ausgehend kann man nämlich unter Berücksichtigung der Diskussion zum Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  in Kap. 2.3 folgendes herleiten:

$$\begin{aligned} \psi^{(n+1)}(t) &= \frac{(-i)^{n+1} e^{-i\hat{H}_0 t}}{(n+1)!} \times \\ &\times \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \dots \int_{t_0}^{t_n} dt_{n+1} \mathcal{T} [\hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_{n+1})] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) \\ &= \frac{(-i)^{n+1} e^{-i\hat{H}_0 t}}{(n+1)!} (n+1) \int_{t_0}^t dt_1 \hat{W}_I(t_1) \times \\ &\times \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1} dt_3 \dots \int_{t_0}^{t_1} dt_{n+1} \mathcal{T} [\hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_{n+1})] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0). \quad (2.180) \end{aligned}$$

Der Faktor  $(n+1)$  in der obigen Gleichung berücksichtigt, dass durch das Herausnehmen des Operators  $\hat{W}_I(t_1)$  aus dem Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  die Anzahl der Möglichkeiten die Wechselwirkungsoperatoren im Argument des Zeitordnungsoperators hintereinander anzuordnen um einen Faktor  $(n+1)$  kleiner wird. Durch Einsetzen von  $\hat{W}_I(t_1) = e^{i\hat{H}_0 t_1} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1}$  in die Gleichung (2.180) und weitere Umformungen erhält man dann die gesuchte Iterationsgleichung für die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(n)}$ :

$$\psi^{(n+1)}(t) = \frac{(-i)^{n+1} e^{-i\hat{H}_0 t}}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 e^{i\hat{H}_0 t_1} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1} dt_3 \dots \int_{t_0}^{t_1} dt_{n+1} \mathcal{T} \left[ \hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_{n+1}) \right] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) \\
& = -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) \times \\
& \quad \times \underbrace{\frac{i^n e^{-i\hat{H}_0 t_1}}{n!} \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \int_{t_0}^{t_1} dt_3 \dots \int_{t_0}^{t_1} dt_{n+1} \mathcal{T} \left[ \hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_{n+1}) \right] e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0)}_{=\psi^{(n)}(t_1)} \\
& \implies \psi^{(n+1)}(t) = -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) \psi^{(n)}(t_1). \tag{2.181}
\end{aligned}$$

Im Folgenden werden wir uns damit befassen wie man mit der zeitabhängigen Störungsrechnung Populationen in den elektronischen Zuständen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  für das in Kap. 2.2 vorgestellte Modellsystem berechnen kann.

## 2.6 Zeitabhängige Störungstheorie: Populationsberechnung

In Kap. 2.2 wurde die Formel (2.124) für die Populationsberechnung in den elektronischen Zuständen  $\phi_0(t)$  und  $\phi_1(t)$  hergeleitet. Wir werden nun zunächst für die exakte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  diese Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  in Ordnungen der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  entwickeln. Zu diesem Zweck entwickeln wir zunächst die in (2.124) auftretende Wellenfunktion  $\Psi(t)$  in die Ordnungen  $\psi^{(j)}(t)$  und bestimmen damit die für die Population auftretenden Ordnungen in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_q(t) &= \langle \Psi(t) | ( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| ) | \Psi(t) \rangle \\
&= \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{h=0}^{\infty} \langle \psi^{(j)}(t) | ( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| ) | \psi^{(h)}(t) \rangle \tag{2.182}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{p=0}^{\infty} \underbrace{\sum_{j=0}^p \langle \psi^{(j)}(t) | ( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| ) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle}_{:=\wp_q^{(p)}(t)} \tag{2.183}
\end{aligned}$$

$$= \sum_{p=0}^{\infty} \wp_q^{(p)}(t). \tag{2.184}$$

## 2.6. ZEITABH. STÖRUNGSTHEORIE: POPULATIONSBERECHNUNG 67

Diese Ordnungen haben wir in der obigen Entwicklung als  $\wp_q^{(p)}(t)$  bezeichnet; wie man sie berechnet, kann der Gleichung (2.183) entnommen werden. Der hochgestellte Index  $(p)$  dieser Ordnungen bezieht sich darauf, dass die Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(p)}(t)$  in  $p$ -ter Ordnung von der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  abhängt. Die Gleichung in (2.183) für die Berechnung der Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$  erhält man, indem man berücksichtigt, dass ein Summand für ein bestimmtes Wertepaar  $(j, h)$ ;  $j, h \in \mathbb{N}_0$  in der Doppelsumme in Gleichung (2.182) in  $(j + h)$ -ter Ordnung von der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  abhängt und deshalb einen Beitrag zu der Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(j+h)}(t)$  von  $\mathcal{P}_q(t)$  liefert. Diejenigen Wertepaare  $(j, h)$ , die zu einer bestimmten Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(p)}(t)$  beitragen, müssen dann die Bedingung  $j + h = p$  erfüllen; deshalb ist die Menge dieser Wertepaare  $\mathcal{M}_p := \{(0, p), (1, p - 1), \dots, (p, 0)\} = \{(j, p - j) | p \in \mathbb{N}_0, j \in \{0, 1, \dots, p\}\}$ . Um eine bestimmte Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(p)}(t)$  der Population  $\mathcal{P}_q(t)$  zu berechnen, muss man alle Summanden in der Doppelsumme in (2.182) addieren, deren Wertepaare  $(j, h)$  in der Menge  $\mathcal{M}_p$  liegen. Auf diese Weise erhält man die in (2.183) erscheinende Formel für die Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(p)}(t)$ . Ein Aufsummieren aller Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$  ergibt dann die gesamte Population  $\mathcal{P}_q(t)$  im elektronischen Zustand  $\phi_q$ . Des Weiteren gilt aufgrund der Normierung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  gemäß Gleichung (2.84):

$$\sum_{q=0}^1 \mathcal{P}_q(t) = 1 \implies \sum_{q=0}^1 \sum_{p=0}^{\infty} \wp_q^{(p)}(t) = 1. \quad (2.185)$$

Die Gleichung (2.185) stellt eine wegen der Normierung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  erhaltene Bedingung für die Summe aller Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  dar. Man kann diese Bedingung an die Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  noch weiter verschärfen, indem man folgende Überlegung anstellt: Für eine Situation ohne äußere Wechselwirkung  $\hat{W}(t) = 0$  gilt  $\wp_q^{(p)}(t) = 0$  für alle  $p \neq 0$ . Deshalb folgt dann für die nullten Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(0)}(t)$  der Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$ :

$$\wp_0^{(0)}(t) + \wp_1^{(0)}(t) = 1. \quad (2.186)$$

Da die nullten Entwicklungsordnungen von der äußeren zeitabhängigen Wechselwirkung  $\hat{W}(t)$  unabhängig sind, muss die Gleichung (2.186) auch bei eingeschalteter Wechselwirkung  $\hat{W}(t) \neq 0$  gültig sein.

Außerdem gilt wegen dieser Unabhängigkeit der nullten Entwicklungsordnun-

gen von der äußeren zeitabhängigen Wechselwirkung  $\hat{W}(t)$ , dass diese zeitunabhängig sind (also  $\varphi_q^{(0)}(t) = \varphi_q^{(0)} = \text{const.}$ ). Als ein Nebenergebnis erhalten wir damit, dass die nullten Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(0)}$  gleich den Startpopulationen  $P_p(t = t_0)$  sind, die das molekulare System vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls einnimmt.

Die Summe über alle Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(p)}(t)$  für  $p \geq 1$  und ein  $q \in \{0, 1\}$  ist deshalb gleich der Änderung der Population  $\mathcal{P}_q(t)$  durch die Wechselwirkung des molekularen Systems mit dem Laserpuls im Zeitintervall  $[t_0, t]$ :

$$\sum_{p=1}^{\infty} \varphi_q^{(p)}(t) = \mathcal{P}_q(t) - \mathcal{P}_q(t_0). \quad (2.187)$$

Mit (2.186) folgt nun zunächst aus (2.185), dass

$$\sum_{q=0}^1 \sum_{p=1}^{\infty} \varphi_q^{(p)}(t) = 0 \quad (2.188)$$

gilt. Dieses Zwischenresultat (2.188) kann so interpretiert werden, dass aus Normerhaltungsgründen die Änderung der Population  $\sum_{p=1}^{\infty} \varphi_0^{(p)}(t)$  im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  durch die Wechselwirkung des molekularen Systems mit dem Laserpuls im Zeitintervall  $[t_0, t]$  gerade entgegengesetzt zur entsprechenden Änderung der Population  $\sum_{p=1}^{\infty} \varphi_1^{(p)}(t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  ist, also ist die Summe über diese beiden Populationsänderungen Null.

Durch die Freiheit bei der Wahl des elektrischen Feldes  $E(t)$ , mit dem der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  gemäß (2.138) linear skaliert, muss die Gleichung (2.188) für jede einzelne Ordnung  $p \geq 1$  separat stimmen, es gilt also:

$$\varphi_0^{(p)}(t) + \varphi_1^{(p)}(t) = 0 \quad \text{für } p \geq 1. \quad (2.189)$$

Damit und mit der Gleichung (2.186) haben wir die erwähnte Verschärfung von (2.185) gefunden; diese lautet:

$$\sum_{q=0}^1 \varphi_q^{(p)}(t) = \delta_{p0}. \quad (2.190)$$

Nachdem wir bisher die mit der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  berechneten Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  betrachtet haben, wenden wir uns nun den mit zeitabhängiger Störungstheorie bestimmten Populationen zu.

Wir werden Populationen in den beiden elektronischen Zuständen  $\phi_q$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,

die über die mit Störungstheorie in  $k$ -ter Ordnung bestimmten Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}$  berechnet werden, im Folgenden als  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  bezeichnen. Für diese Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  erhalten wir mit (2.173a):

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_q^{(k)}(t) &= \left\langle \Psi^{(k)}(t) \mid (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) \mid \Psi^{(k)}(t) \right\rangle \\ &= \sum_{j=0}^k \sum_{h=0}^k \left\langle \psi^{(j)}(t) \mid (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) \mid \psi^{(h)}(t) \right\rangle.\end{aligned}\quad (2.191)$$

Im Folgenden werden wir die mit Störungstheorie berechneten Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  durch einen analogen Ansatz wie für die mit der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  berechneten Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$  in Ordnungen der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  entwickeln. Die bei dieser Entwicklung auftretenden Ordnungen werden wir als  $\wp_q^{(k,p)}(t)$  bezeichnen. Hierbei bedeutet der hochgestellte Index  $(k, p)$ , dass es sich um die  $p$ -te Entwicklungsordnung der mit Störungstheorie in  $k$ -ter Ordnung berechneten Population  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  handelt; es gilt also:

$$\mathcal{P}_q^{(k)}(t) = \sum_{p=0}^{\infty} \wp_q^{(k,p)}(t).\quad (2.192)$$

Für die Bestimmung der Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(k,p)}(t)$  muss in Analogie zu der Ordnungsentwicklung der mit der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  berechneten Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$  betrachtet werden, dass zu einer Entwicklungsordnung  $\wp_q^{(k,p)}(t)$  mit einem bestimmten Wert von  $p$  nur diejenigen Summanden in der Doppelsumme über  $j$  und  $h$  in Gleichung (2.191) beitragen, für die die Bedingung  $j + h = p$  erfüllt ist. Wir wollen nun die Menge  $\mathcal{M}_p^{(k)}$  aller in der Doppelsumme in Gleichung (2.191) auftretenden Zahlentupel  $(j, h)$  für die beiden Summationsvariablen  $j$  und  $h$  bestimmen, die diese Bedingung erfüllen. Hierbei müssen wir – anders als bei der Bestimmung der Menge  $\mathcal{M}_p$  – betrachten, dass aufgrund der oberen Summationsgrenze  $k$  in (2.191) für die beiden Summationsvariablen  $j$  und  $h$  diese nicht größer als  $k$  sein dürfen. Die in der Menge  $\mathcal{M}_p^{(k)}$  auftretenden Zahlentupel  $(j, h)$  müssen also die Bedingungen

$$j + h = p, \quad j \leq k, \quad h \leq k\quad (2.193)$$

erfüllen. Um diese Zahlentupel  $(j, h)$  zu bestimmen, muss man daher eine dreifache Fallunterscheidung in Abhängigkeit von den Werten für  $p$  und  $k$  machen.

1. Falls  $0 \leq p \leq k$ , dann gilt

$$\mathcal{M}_p^{(k)} = \{(0, p), (1, p-1), \dots, (p, 0)\} = \mathcal{M}_p.\quad (2.194)$$

2. Falls  $k + 1 \leq p \leq 2k$ , dann gilt

$$\mathcal{M}_p^{(k)} = \{(p - k, k), (p - k + 1, k - 1), \dots, (k, p - k)\}. \quad (2.195)$$

3. Falls  $p \geq 2k + 1$ , dann gilt

$$\mathcal{M}_p^{(k)} = \emptyset. \quad (2.196)$$

Durch ein Aufsummieren über alle Summanden in (2.191), für die das Zahlen-tupel  $(j, h)$  der Summationsvariablen in dieser Gleichung in der Menge  $\mathcal{M}_p^{(k)}$  liegt, erhält man dann die Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(k,p)}(t)$ :

$$\wp_q^{(k,p)}(t) = \begin{cases} \sum_{j=0}^p \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle & \text{für } 0 \leq p \leq k \\ \sum_{j=p-k}^k \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle & \text{für } k + 1 \leq p \leq 2k \\ 0 & \text{für } p \geq 2k + 1 \end{cases}$$

$$= \begin{cases} \wp_q^{(p)}(t) & \text{für } 0 \leq p \leq k \\ \sum_{j=p-k}^k \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle & \text{für } k + 1 \leq p \leq 2k \\ 0 & \text{für } p \geq 2k + 1 \end{cases} \quad (2.197)$$

Die mit Störungstheorie in  $k$ -ter Ordnung bestimmten Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  können wir nun per Aufsummieren über alle Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(k,p)}(t)$  berechnen. Unter Berücksichtigung der obigen Gleichung erhält man so für  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  folgende Formel:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_q^{(k)}(t) &= \sum_{p=0}^{\infty} \wp_q^{(k,p)}(t) \\ &= \sum_{p=0}^k \sum_{j=0}^p \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle + \\ &\quad + \sum_{p=k+1}^{2k} \sum_{j=p-k}^k \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle \\ &= \sum_{p=0}^{2k} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \langle \psi^{(j)}(t) | (|\phi_q\rangle \langle \phi_q|) | \psi^{(p-j)}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (2.198)$$

Das Ergebnis für die Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(k,p)}(t)$  der mit Störungstheorie berechneten Population  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  zeigt, dass diese nur für die Entwicklungsordnungen mit  $p \leq k$  gleich den Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$  der exakt berechneten



Population  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  sind. Dies hat folgende Konsequenzen:

Für  $k + 1 \leq p \leq 2k$  gilt, dass die Summe der Entwicklungsordnungen  $\varphi_1^{(k,p)}(t)$  und  $\varphi_0^{(k,p)}(t)$  ungleich 0 ist, so dass die Gleichung (2.190) für ein Ersetzen der exakten Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(p)}(t)$  durch die störungstheoretischen Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(k,p)}(t)$  nicht mehr korrekt ist. Daher sind auch die störungstheoretischen Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$  nicht auf 1 normiert.

Wenn man in der Lage ist, die störungstheoretischen Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(k,p)}(t)$  separat zu berechnen und durch Aufsummieren über diese Ordnungen dann die störungstheoretischen Populationen zu bestimmen, ist es möglich, dabei nur über die Entwicklungsordnungen  $\varphi_1^{(k,p)}(t)$  für  $p \leq k$  zu summieren und die höheren Entwicklungsordnungen gleich Null zu setzen. Wir bezeichnen die auf diese Weise berechneten Populationen als die *störungstheoretischen normkorrigierten Populationen* (SNP)  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$ , die daher gegeben sind über

$$\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)} = \sum_{p=0}^k \varphi_q^{(k,p)}(t) = \sum_{p=0}^k \varphi_q^{(p)}(t). \quad (2.199)$$

Die Motivation dafür diese Populationen anstelle der störungstheoretischen Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  zu berechnen ist, dass die höheren störungstheoretischen Ordnungen  $\varphi_1^{(k,p)}(t)$  mit  $p > k$  ohnehin nicht mehr korrekt sind und durch das Vernachlässigen dieser Ordnungen die auf diese Weise berechneten SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$  wieder normerhaltend sind (dies kann man mit Hilfe von (2.190) leicht zeigen). Hier unterschieden sich also die störungstheoretischen Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  und die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$ ; sowohl für die  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  als auch für die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$  gilt aber, dass diese im Allgemeinen<sup>17</sup> nur in  $k$ -ter Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau), \tau \in [t_0, t]$  korrekt sind und deshalb nur für eine ausreichend schwache Wechselwirkung eine gute Approximation für exakte Populationen  $\mathcal{P}_q(t)$  bilden.

Für analytische Rechnungen ist die für die Anwendung der SNP notwendige Zerlegung der störungstheoretischen Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  in ihre Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(k,p)}(t)$  leicht möglich, weshalb wir in analytischen Populationsberechnungen in dieser Arbeit viel mit den SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$  anstelle der störungstheoretischen Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  arbeiten werden. Für numerische Anwendungen ist dies jedoch schwierig, daher werden in numerischen Anwendungen der zeitabhängigen Störungstheorie in dieser Arbeit nur die Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  betrachtet.

<sup>17</sup>In Ausnahmefällen können die störungstheoretischen Populationen  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  auch in höherer Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau), \tau \in [t_0, t]$  als in  $k$ -ter Ordnung exakt sein (siehe dazu die weitere Diskussion im Text).

Es gibt allerdings einen in der praktischen Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie wichtigen Sonderfall, für den es auch für die analytische Rechnung sinnvoll ist, mit der störungstheoretischen Population  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  anstelle der SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}(t)$  zu arbeiten und auf den wir in dieser Stelle näher eingehen wollen: Vor der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem molekularen System sei nur der elektronische Grundzustand  $\phi_0$  bevölkert (also gilt  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1 \implies \mathcal{P}_1(t_0) = 0$ ). Aus dieser Startbedingung und daraus, dass der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  in Matrixdarstellung nur Nebendiagonalelemente enthält (siehe dazu (2.138)), folgt, dass die ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2n+1)}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  nur Beiträge im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  liefern, während die geraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2n)}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  nur Beiträge zum elektronischen Grundzustand liefern. Für diesen Sonderfall berechnen wir im Folgenden die mit der Wellenfunktion in erster Ordnung Störungstheorie zu bestimmende Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  sowie die bis einschließlich in zweiter Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t_0, t]$  korrekte SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$ .

Man entwickelt für die Berechnung von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  diese Größe in folgende Beiträge, wobei man beachtet, dass die Ordnungen  $\wp_1^{(1,p)}(t)$  für  $p > 2$  gemäß (2.197) Null sind:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1^{(1)}(t) &= \sum_{p=0}^{\infty} \wp_1^{(1,p)}(t) \\ &= \sum_{p=0}^2 \wp_1^{(1,p)}(t). \end{aligned} \quad (2.200)$$

Die in der obigen Summe auftretenden Entwicklungsordnungen  $\wp_1^{(1,p)}(t)$ ,  $p \in \{0, 1, 2\}$  können mit (2.197) unter Berücksichtigung der besonderen Startbedingung  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  folgendermaßen berechnet werden (hierbei wurden an den auftretenden Skalarprodukten vermerkt, ob diese Integrationen über die elektronischen Koordinaten  $\vec{r}$  und/oder die Kernkoordinate  $R$  enthalten):

$$\begin{aligned} \wp_1^{(1,0)}(t) &= \wp_1^{(0)}(t) = \mathcal{P}_1(t_0) = 0, \\ \wp_1^{(1,1)}(t) &= \wp_1^{(1)}(t) \\ &= \left\langle \psi^{(0)}(t) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(1)}(t) \right\rangle_{\vec{r}, R} + \\ &\quad + \left\langle \psi^{(1)}(t) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(0)}(t) \right\rangle_{\vec{r}, R} \\ &= \left\langle \underbrace{\langle \phi_1 \mid \psi^{(0)}(t) \rangle_{\vec{r}}}_{=0} \mid \left\langle \phi_1 \mid \psi^{(1)}(t) \right\rangle_{\vec{r}} \right\rangle_R + \end{aligned} \quad (2.201)$$

$$\begin{aligned}
 & + \left\langle \left\langle \phi_1 | \psi^{(1)}(t) \right\rangle_{\vec{r}} \left| \underbrace{\left\langle \phi_1 | \psi^{(0)}(t) \right\rangle_{\vec{r}}}_{=0} \right\rangle_R \\
 & = 0, \\
 \varphi_1^{(1,2)}(t) & = \langle \psi^{(1)}(t) | \underbrace{(|\phi_1\rangle \langle \phi_1|)}_{=|\psi^{(1)}(t)} | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R} \\
 & = \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R}.
 \end{aligned} \tag{2.202}$$

$$\tag{2.203}$$

Man erhält damit für die mit der Wellenfunktion in erster Ordnung Störungstheorie berechnete Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$ :

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R}. \tag{2.204}$$

Nun berechnen wir auf analoge Weise die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$ . Gemäß (2.199) gilt hier

$$\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)} = \sum_{p=0}^2 \varphi_1^{(p)}(t). \tag{2.205}$$

Durch die Berechnung der mit der Wellenfunktion in erster Ordnung Störungstheorie berechneten Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  ist bereits bekannt, dass die Entwicklungsordnungen  $\varphi_1^{(0)}(t)$  und  $\varphi_1^{(1)}(t)$  verschwinden. Für die Bestimmung von  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$  muss daher lediglich noch  $\varphi_1^{(2)}(t)$  berechnet werden. Mit (2.183) und der speziellen Startbedingung  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  erhält man für  $\varphi_1^{(2)}(t)$ :

$$\begin{aligned}
 \varphi_1^{(2)}(t) & = \langle \psi^{(0)}(t) | (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) | \psi^{(2)}(t) \rangle_{\vec{r},R} + \\
 & + \langle \psi^{(1)}(t) | \underbrace{(|\phi_1\rangle \langle \phi_1|)}_{=|\psi^{(1)}(t)} | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R} + \\
 & + \langle \psi^{(2)}(t) | (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) | \psi^{(0)}(t) \rangle_{\vec{r},R} \\
 & = \left\langle \underbrace{\left\langle \phi_1 | \psi^{(0)}(t) \right\rangle_{\vec{r}}}_{=0} \left| \left\langle \phi_1 | \psi^{(2)}(t) \right\rangle_{\vec{r}} \right\rangle_R + \\
 & + \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R} \\
 & + \left\langle \left\langle \phi_1 | \psi^{(2)}(t) \right\rangle_{\vec{r}} \left| \underbrace{\left\langle \phi_1 | \psi^{(0)}(t) \right\rangle_{\vec{r}}}_{=0} \right\rangle_R \\
 & = \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R} = \varphi_1^{(1,2)}(t).
 \end{aligned} \tag{2.206}$$

Mit der obigen Gleichung (2.206) erhält man für  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(k)}$  dann das Resultat:

$$\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)} = \langle \psi^{(1)}(t) | \psi^{(1)}(t) \rangle_{\vec{r},R}$$

$$\implies \mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t). \quad (2.207)$$

Die SNP in zweiter Ordnung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$  ist also gleich der mit der Wellenfunktion in erster Ordnung Störungstheorie berechneten Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$ . Dieses Ergebnis hängt damit zusammen, dass wegen der besonderen Randbedingung  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  hier ausnahmsweise  $\varphi_1^{(2)}(t) = \varphi_1^{(1,2)}(t)$  gilt. Aus diesem Grund genügt für diesen Sonderfall bereits die Wellenfunktion in **erster** Ordnung Störungstheorie  $\Psi^{(1)}(t)$ , um damit die Population im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  in **zweiter** Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau), \tau \in [t_0, t]$  korrekt zu berechnen, während im Allgemeinen mit der Wellenfunktion in **k-ter** Ordnung Störungstheorie  $\Psi^{(k)}(t)$  wegen  $\varphi_1^{(p)}(t) = \varphi_1^{(k,p)}(t)$  nur für  $p \leq k$  die Population eines Zustands nur in **k-ter** Ordnung korrekt berechnet werden kann.

Im Folgenden wird eine Anwendung der zeitabhängigen Störungstheorie vorgestellt, nämlich Fermis Goldene Regel. Bei den folgenden Betrachtungen zu dieser Regel liegt der vorgestellte Sonderfall  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  vor, und wir werden mit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  ein in zweiter Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau), \tau \in [t_0, t]$  korrektes Resultat für die Population im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  erhalten.

## 2.7 Fermis Goldene Regel

Mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie in erster Ordnung kann eine Gesetzmäßigkeit für den Populationstransfer hergeleitet werden, die als Fermis Goldene Regel bekannt ist.<sup>18</sup> Wir betrachten hierzu wieder ein molekulares System, das sich vor Beginn der Wechselwirkung mit dem Laserpuls im Grundzustand  $\chi_{00}\phi_0$  befindet. Dieses System wechselwirkt mit einem ungechirpten Rechteckpuls, der bei  $t = 0$  eingeschaltet und  $t = t_S$  ausgeschaltet wird, d. h. für das elektrische Feld  $E(t)$  gilt:

$$E(t) = \begin{cases} A_0 \cos(\omega_0 t + \beta) & \text{für } 0 \leq t \leq t_S \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (2.208)$$

Hierbei tritt in der obigen Gleichung die für den Rechteckpuls konstante Amplitude  $A_0$ , die Kreisfrequenz  $\omega_0$  und die in Kap. 2.1 definierte Phase  $\beta$  auf.

Ziel ist es nun die Population im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  in erster Ordnung Störungstheorie  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  zum Zeitpunkt  $t = t_S$  zu berechnen. Da

<sup>18</sup>Ihren Namen hat diese Regel daher erhalten, weil sie in einem Lehrbuch von E. Fermi [35] auf S. 142 als ‘‘Golden Rule No. 2’’ bezeichnet wurde.

wegen  $\Psi(t=0) = \chi_{00}\phi_0$  sich vor Beginn der Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls die komplette Population des Systems im Grundzustand befindet, folgt aus den Betrachtungen in Kap. 2.6, dass es für eine Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t=t_S)$  genügt den Beitrag in erster Ordnung in der Wechselwirkung zur Wellenfunktion  $\psi^{(1)}(t=t_S)$  zu berechnen, denn wegen (2.204) ist das Skalarprodukt  $\langle \psi^{(1)}(t_S) | \psi^{(1)}(t_S) \rangle$  gleich  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t_S)$ . Das so erhaltene Resultat für  $\langle \psi^{(1)}(t_S) | \psi^{(1)}(t_S) \rangle$  ist dann eine in zweiter Ordnung der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [0, t_S]$  korrekte Approximation an die exakte Population  $\mathcal{P}_1(t_S)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$ . Wir berechnen nun zunächst mit (2.179b)  $\psi_1(t_S)$  (hier ist  $t_0 = 0$ ):

$$\begin{aligned}
\psi^{(1)}(t_S) &= -i \int_0^{t_S} dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0 t_1} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{00} \end{pmatrix} \\
&= -i \int_0^{t_S} dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_{00} \end{pmatrix} \\
&= i \int_0^{t_S} dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \mu A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} \begin{pmatrix} \chi_{00} \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= i\mu \int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \begin{pmatrix} \chi_{00} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.209)
\end{aligned}$$

Nun formen wir in einer Zwischenrechnung den Zustand  $\chi_{00}\phi_1$  um; hierbei berücksichtigen wir, dass die Kernzustände  $\chi_{1m}$  eine vollständige Basis für die Integration über die Koordinate  $R$  darstellen, d. h. wir dürfen für die Berechnung eines Integrals über  $R$  die Gleichung (2.104),  $\sum_m |\chi_{1m}\rangle \langle \chi_{1m}| = \mathbf{1}$ , nutzen.<sup>19</sup> Außerdem berücksichtigen wir in dieser Zwischenrechnung, dass wegen (2.87)  $\chi_{00} = \langle R | \chi_{00} \rangle$  gilt:

$$\begin{aligned}
\chi_{00}\vec{e}_1 &= \langle R | \chi_{00} \rangle \phi_1 \\
&= \left\langle R \left| \left( \sum_m |\chi_{1m}\rangle \langle \chi_{1m}| \right) \right| \chi_{00} \right\rangle \phi_1 \\
&= \sum_m \underbrace{\langle R | \chi_{1m} \rangle}_{=\chi_{1m}} \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \phi_1 \\
&= \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.210)
\end{aligned}$$

<sup>19</sup>Wie im Kap. 2.2 erläutert werden für die hier durchgeführte Berechnung die freien Kernzustände  $\chi_n(j;t)$  nicht berücksichtigt; bei deren Berücksichtigung müsste man die Vollständigkeitsgleichung (2.117) verwenden.

Durch Einsetzen des Ausdrucks (2.210) kann man nun (2.209) weiter umformen:

$$\begin{aligned}
\psi^{(1)}(t_S) &= i\mu \int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \times \\
&\quad \times \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= i\mu \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} \times \\
&\quad \times e^{-i\hat{H}_0(t_S-t_1)} \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= i\mu \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{-i\mathcal{E}_{00}t_1} \times \\
&\quad \times e^{-i\mathcal{E}_{1m}(t_S-t_1)} \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix} \\
&= i\mu \sum_m e^{-i\mathcal{E}_{1m}t_S} \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix} \times \\
&\quad \int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00})t_1}. \tag{2.211}
\end{aligned}$$

Um das Zwischenresultat (2.211) weiter zu vereinfachen, beachten wir, dass  $\cos x = \frac{1}{2}[\exp(ix) + \exp(-ix)]$  gilt. Damit können wir das Integral in (2.211) umschreiben in

$$\begin{aligned}
&\int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00})t_1} = \\
&= \frac{1}{2} A_0 \int_0^{t_S} dt_1 \left[ e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}-\omega_0)t_1} e^{-i\beta} + e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}+\omega_0)t_1} e^{+i\beta} \right] \\
&= \frac{A_0 e^{-i\beta}}{2} \left[ \frac{e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}-\omega_0)t_1}}{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}-\omega_0)} \right]_{t_1=0}^{t_1=t_S} + \frac{A_0 e^{i\beta}}{2} \left[ \frac{e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}+\omega_0)t_1}}{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}+\omega_0)} \right]_{t_1=0}^{t_1=t_S} \\
&= \frac{A_0 e^{-i\beta}}{2i} \left( \frac{e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}-\omega_0)t_S} - 1}{\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0} \right) + \frac{A_0 e^{i\beta}}{2i} \left( \frac{e^{i(\mathcal{E}_{1m}-\mathcal{E}_{00}+\omega_0)t_S} - 1}{\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} + \omega_0} \right). \tag{2.212}
\end{aligned}$$

Dieses Resultat für das Integral in (2.211) kann noch weiter vereinfacht werden, indem wir berücksichtigen, dass wegen  $\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} > 0$  und  $\omega_0 > 0$  die Ungleichung  $|\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0| < |\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} + \omega_0|$  gilt. Deshalb hat für alle Zustände  $\chi_{1m}$  der erste Summand in (2.212) einen größeren Betrag als der zweite Summand. Insbesondere kann diese Ungleichung für Zustände  $\chi_{1m}$ , für die  $\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} \approx \omega_0$  gilt, noch in der Form  $|\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0| \ll |\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} + \omega_0|$  verschärft werden; hier hat der erste Term des Resultats (2.212) für das Integral in (2.211) einen

besonders großen Betrag und der zweite Term ist im Vergleich zum ersten Term vernachlässigbar klein.<sup>20</sup>

Wir gehen im Folgenden davon aus, dass die Frequenz  $\omega_0$  für den Laserpuls so gewählt ist, dass Zustände  $\chi_{1m}$  existieren, für die  $\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} \approx \omega_0$  gilt, und die Summanden, die in der Summe über  $m$  in (2.211) zu diesen Zuständen  $\chi_{1m}$  mit  $\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} \approx \omega_0$  gehören, nicht durch extrem kleine Überlappfaktoren  $\langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle$  unterdrückt werden, so dass diese Summanden durch den besonders großen Beitrag des ersten Terms im Resultat (2.212) den dominanten Beitrag in der Summe über  $m$  in (2.211) liefern. Aufgrund dieser Überlegungen nähern wir das Integral in (2.211) als

$$\int_0^{t_S} dt_1 A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta) e^{i(\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00})t_1} \approx \frac{A_0 e^{-i\beta}}{2i} \left( \frac{e^{i(\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0)t_S} - 1}{\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0} \right). \quad (2.213)$$

Bevor wir die Berechnung von  $\psi^{(1)}(t_S)$  fortsetzen, wird zunächst zu der Näherung in der obigen Gleichung (2.213) ein Exkurs durchgeführt:

Man kann sich überlegen, dass die obige Näherungsformel (2.213) dann in eine exakte Gleichung übergeht, wenn im Integranden auf der linken Seite dieser Gleichung das elektrische Feld  $E(t_1) = A_0 \cos(\omega_0 t_1 + \beta)$  durch die negativen Spektralanteile  $E^-(t_1)$  dieses Feldes ersetzt wird. Gemäß (2.54b) ist dieser negative Spektralanteil  $E^-(t_1) = \frac{A_0}{2} e^{-i(\omega_0 t_1 + \beta)}$ .

Da für den hier betrachteten Übergang vom elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  zum elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  somit nur die Komponente  $E^-(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  relevant ist, darf das für diesen Übergang relevante Matrixelement des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  folgendermaßen approximiert werden:

$$\begin{aligned} W_{10}(t) &= \langle \phi_1 | \hat{W}(t) | \phi_0 \rangle \\ &\approx -\mu E^-(t). \end{aligned} \quad (2.214)$$

---

<sup>20</sup>Diese Aussage ist jedoch nur für ausreichend lange Zeitintervalle  $[0, t_S]$  richtig, denn man kann sich durch eine Analyse der Herleitung der im Folgenden betrachteten Gleichung (2.222) überlegen, dass für  $|\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} + \omega_0| t_S \leq 2\pi$  der zweite Term in (2.212) im Vergleich zum ersten Term nicht vernachlässigbar klein wird. Für  $\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} \approx \omega_0$  entspricht diese Ungleichung  $t_S \leq \frac{\pi}{\omega_0} \Rightarrow t_S \leq \frac{T}{2}$  (hierbei ist  $T$  die Oszillationsperiode  $\frac{2\pi}{\omega_0}$  des elektrischen Feldes  $E(t)$ ). Eine halbe Oszillationsperiode  $\frac{T}{2}$  ist ein so kurzes Zeitintervall, dass diese Ungleichung für die in dieser Arbeit betrachteten Laserpuls-molekülwechselwirkungen aber nie erfüllt ist.

Weil bei einem durch die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System hervorgerufenen Übergang vom elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  zum elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  die Absorption eines Photons durch das System erfolgt, kann man – wie in Kap. 2.1 bereits angesprochen – die negativen Spektralanteile  $E^-(t)$  als diejenige Komponente des elektrischen Feldes  $E(t)$  interpretieren, die zur Absorption von Photonen führt.

Wenn man anstelle des hier gewählten Ansatzes  $\Psi(0) = \chi_{00}\phi_0$  als Startwellenfunktion vom Kerngrundzustand  $\chi_{10}$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  ausgeht (also  $\Psi(0) = \chi_{10}\phi_1$ ), dann kann man mit entsprechenden analytischen Berechnungen wie für die Startwellenfunktion  $\Psi(0) = \chi_{00}\phi_0$  den Beitrag  $\psi^{(1)}(t_S)$  in erster Ordnung Störungstheorie zur Wellenfunktion  $\Psi(t_S)$  berechnen. Aufgrund der Analogie der Berechnung von  $\psi^{(1)}(t_S)$  für die beiden Startwellenfunktionen  $\Psi(0) = \chi_{00}\phi_0$  und  $\Psi(0) = \chi_{10}\phi_1$  wird diese Berechnung für letztere Startwellenfunktion hier nicht explizit ausgeführt.

Man erhält bei der Berechnung von  $\psi^{(1)}(t_S)$  für die Startwellenfunktion  $\Psi(0) = \chi_{10}\phi_1$ , dass man in guter Näherung das elektrische Feld  $E(t)$  durch die positiven Spektralanteile  $E^+(t)$  dieses Feldes ersetzen darf. Also ist für den Übergang vom elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  zum elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  nur die Komponente  $E^+(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  relevant und man darf das zu diesem Übergang gehörende Matrixelement des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  folgendermaßen approximieren:

$$\begin{aligned} W_{01}(t) &= \langle \phi_0 | \hat{W}(t) | \phi_1 \rangle \\ &\approx -\mu E^+(t). \end{aligned} \quad (2.215)$$

Da bei dem durch den Laserpuls induzierten Übergang vom elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  hin zum elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  eine Emission eines Photons erfolgt, kann man wie im Kap. 2.1 erwähnt die positiven Spektralanteile  $E^+(t)$  als diejenige Komponente des elektrischen Feldes  $E(t)$  interpretieren, die zur induzierten Emission von Photonen führen.

Die beiden Näherungen (2.214) und (2.215) führen zu folgender Approximation für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  aus Gleichung (2.138):

$$\hat{W}(t) \approx \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^-(t) \\ -\mu E^+(t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.216)$$

Diese Näherung für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  wird als die “Rotating Wave Approximation” (RWA) bezeichnet. Diejenigen Beiträge zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$ , die bei der Anwendung der RWA vernachlässigt werden,



werden als die “counter rotating wave terms” bezeichnet.

Nach diesem Exkurs zu der in Gleichung (2.213) ausgeführten Näherung wird nun die Berechnung des Beitrags  $\psi^{(1)}(t_S)$  erster Ordnung zur Wellenfunktion  $\Psi(t_S)$  für die Startwellenfunktion  $\Psi(0) = \chi_{00}\psi_0$  fortgesetzt. Dazu setzen wir (2.213) in (2.211) ein. Man erhält so mit der Definition der Energiedifferenz

$$\Delta\mathcal{E}_m := \mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0 \quad (2.217)$$

für die erste störungstheoretische Ordnung  $\psi^{(1)}(t_S)$  das Ergebnis

$$\psi^{(1)}(t_S) = \frac{\mu A_0 e^{-i\beta}}{2} \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle e^{-i\mathcal{E}_{1m}t_S} \frac{e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1}{\Delta\mathcal{E}_m} \begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.218)$$

Wenn man anstelle der ersten störungstheoretischen Ordnung in Ortsdarstellung  $\psi^{(1)}(t_S)$  den abstrakten Zustand  $|\psi^{(1)}(t_S)\rangle$  betrachtet, dann muss man in (2.218) den Vektor  $\begin{pmatrix} \chi_{1m} \\ 0 \end{pmatrix}$  durch den Zustand  $|\chi_{1m}\phi_1\rangle$  ersetzen. Unter Berücksichtigung von  $\langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = 1$  erhält man auf diese Weise für die Population im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  in erster Ordnung Störungstheorie  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  zum Zeitpunkt  $t_S$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1^{(1)}(t_S) &= \langle \psi^{(1)}(t_S) | \psi^{(1)}(t_S) \rangle \\ &= \left[ \frac{\mu A_0 e^{+i\beta}}{2} \sum_m \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle^* e^{i\mathcal{E}_{1m}t_S} \frac{e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1}{\Delta\mathcal{E}_m} \langle \chi_{1m} | \right] \times \\ &\quad \times \left[ \frac{\mu A_0 e^{-i\beta}}{2} \sum_{m'} |\chi_{1m'}\rangle \langle \chi_{1m'} | \chi_{00} \rangle e^{-i\mathcal{E}_{1m'}t_S} \frac{e^{-i\Delta\mathcal{E}_{m'}t_S} - 1}{\Delta\mathcal{E}_{m'}} \right] \\ &= \frac{\mu^2 A_0^2}{4} \sum_m \sum_{m'} \langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle^* \langle \chi_{1m'} | \chi_{00} \rangle \underbrace{\langle \chi_{1m} | \chi_{1m'} \rangle}_{=\delta_{mm'}} \times \\ &\quad \times e^{i(\mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{1m'})t_S} \frac{(e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1)(e^{-i\Delta\mathcal{E}_{m'}t_S} - 1)}{\Delta\mathcal{E}_m \Delta\mathcal{E}_{m'}} \\ &= \frac{\mu^2 A_0^2}{4} \sum_m |\langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle|^2 \frac{|e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2}. \end{aligned} \quad (2.219)$$

Das Überlappintegral  $\langle \chi_{1m} | \chi_{0n} \rangle$  ist der sogenannte Franck-Condon-Faktor  $f_{mn}$ , mit dem wir den Faktor  $|\langle \chi_{1m} | \chi_{00} \rangle|^2$  im Zwischenergebnis (2.219) als  $|f_{m0}|^2$  notieren.<sup>21</sup> Außerdem formen wir in einer Zwischenrechnung mit der Eulerschen

<sup>21</sup>Die in dieser Arbeit angegebene Definition des Franck-Condon-Faktor als das Überlappintegral  $\langle \chi_{1m} | \chi_{0n} \rangle$  wird in [26] verwendet. In anderen Quellen, wie z.B. [25], wird davon abweichend das Betragsquadrat des Überlappintegrals  $|\langle \chi_{1m} | \chi_{0n} \rangle|^2$  als Franck-Condon-Faktor definiert.

Formel  $\exp(ix) = \cos x + i \sin x$  und mit  $1 - \cos(x) = 2 \sin^2\left(\frac{x}{2}\right)$  den in (2.219) erscheinenden Term  $\frac{|e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2}$  um:

$$\begin{aligned} \frac{|e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2} &= \frac{|\cos(\Delta\mathcal{E}_m t_S) - 1 + i \sin(\Delta\mathcal{E}_m t_S)|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2} \\ &= \frac{\cos^2(\Delta\mathcal{E}_m t_S) - 2 \cos(\Delta\mathcal{E}_m t_S) + 1 + \sin^2(\Delta\mathcal{E}_m t_S)}{\Delta\mathcal{E}_m^2} \\ &= \frac{2[1 - \cos(\Delta\mathcal{E}_m t_S)]}{\Delta\mathcal{E}_m^2} \\ &= \frac{4 \sin^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right)}{\Delta\mathcal{E}_m^2} = \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m}{2}\right)^2} = t_S^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right)^2}. \end{aligned}$$

Mit Hilfe der si-Funktion  $\text{si } x := \frac{\sin x}{x}$  [36] erhält man so für den Term  $\frac{|e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2}$ :

$$\frac{|e^{i\Delta\mathcal{E}_m t_S} - 1|^2}{\Delta\mathcal{E}_m^2} = t_S^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right). \quad (2.220)$$

Den Ausdruck (2.220) setzt man nun in (2.219) ein. Auf diese Weise erhält man für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t_S)$  das Resultat:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t_S) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t_S^2 \sum_m |f_{m0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}\right). \quad (2.221)$$

Die im Resultat (2.221) für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t_S)$  erscheinende Funktion  $\text{si}^2 y$  mit  $y = \frac{\Delta\mathcal{E}_m t_S}{2}$ , deren Verlauf in Abb. 2.4 dargestellt ist, weist im Intervall zwischen  $y = -\pi$  und  $y = \pi$  einen ausgeprägten Peak auf, der für  $y = 0$  mit dem Funktionswert 1 sein Maximum annimmt. Für alle anderen Werte für  $y$  sind die Funktionswerte von  $\text{si}^2 y$  im Verhältnis zur Höhe den zentralen Peaks sehr klein. Daher sind alle Summanden in der Summe über  $m$  in (2.221), für die die Bedingung

$$|\Delta\mathcal{E}_m| t_S \geq 2\pi \quad (2.222)$$

erfüllt ist, vernachlässigbar. Die Formel (2.222) bedeutet anschaulich: Je länger  $t_S$  (also je länger der Laserpuls) ist, um so enger ist das Energieintervall  $\Delta\mathcal{E}_m$ , in dem die Energien der Zielzustände  $\chi_{1m}\phi_1$  liegen müssen, damit diese durch die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem molekularen System populiert werden. Dieser Zusammenhang wird auch als Energie-Zeit-Unschärferelation bezeichnet (eine gute Zusammenfassung der Diskussion zu (2.222) ist [37]) und ähnelt der verallgemeinerten Heisenbergschen Unbestimmtheitsrelation [22]. Diese besagt,

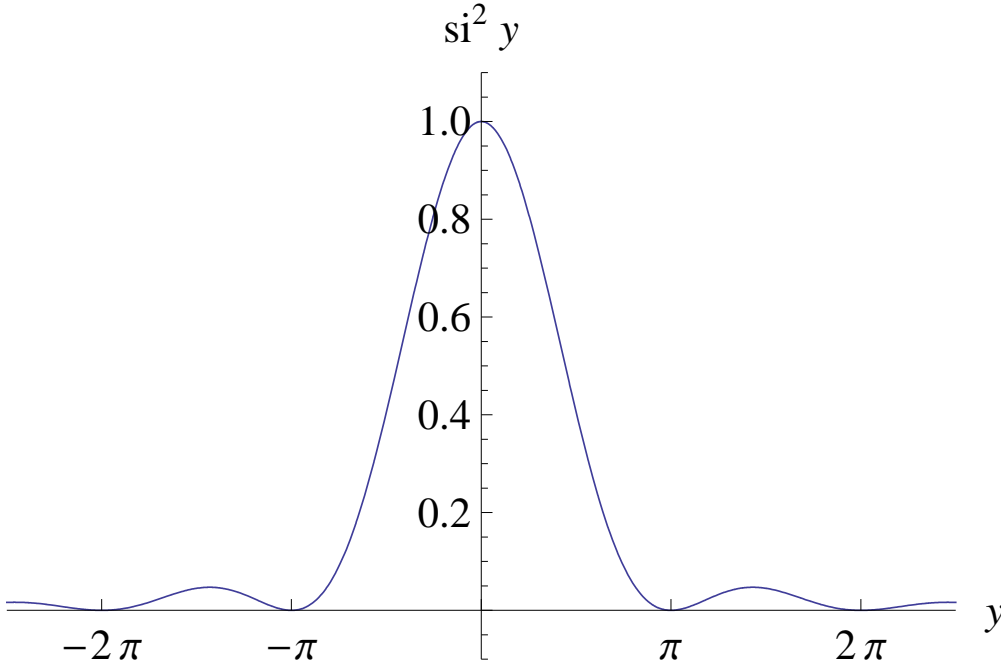


Abbildung 2.4: Auftragung der  $\text{si}^2$ -Funktion  $\text{si}^2 y = \left(\frac{\sin y}{y}\right)^2$

dass für zwei Observablen  $A$  und  $B$  mit zugehörigen Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  und Unschärfen  $\sigma_X = \sqrt{\langle \hat{X}^2 \rangle - \langle \hat{X} \rangle^2}$ ,  $X = A, B$  gilt (Beweis siehe [22]):

$$\sigma_A \sigma_B \geq \frac{1}{2} \left| \langle [\hat{A}, \hat{B}] \rangle \right|. \quad (2.223)$$

Diese beiden Bedingungen (2.222) und (2.223) unterscheiden sich jedoch prinzipiell:

Der Term  $\text{si}^2 y$  in Gleichung (2.221) und damit die Bedingung (2.222) kann damit erklärt werden, dass der Laserpuls mit dem elektrischen Feld  $E(t)$  gemäß (2.208) durch seine endliche Dauer  $t_S$  nicht streng monochromatisch ist. Die Gleichung (2.222) kann aber nicht über die Postulate der Quantenmechanik (für die Postulate der Quantenmechanik siehe [22]) für den Messprozess hergeleitet werden, denn die Zeit ist in der Quantenmechanik keine Observable, sondern ein Parameter. Im Gegensatz dazu kann die Gleichung (2.223) über diese Postulate hergeleitet werden.

Wie L. Mandelstam und I.G. Tamm gezeigt haben [38], ist es durch eine geeignete Definition des Begriffs der zeitlichen Unschärfe dennoch möglich mit den Postulaten der Quantenmechanik eine Zeit-Energie-Unschärfe herzuleiten. Eine elegante Rechnung dazu findet man in [37]:

Man definiert für eine Observable  $\hat{B}$  die Zeitskala  $\Delta t_B$ , auf der man die zeitliche

Veränderung dieser Observablen durch Messungen nachweisen kann:

$$\Delta t_B := \frac{\sigma_B}{\left| \frac{d\langle B \rangle}{dt} \right|}. \quad (2.224)$$

Daraus folgt dann die Zeit-Energie-Unschärfe (für den leicht nachvollziehbaren Beweis siehe [37]):

$$\sigma_E \Delta t_B \geq \frac{1}{2}, \quad (2.225)$$

hierbei ist die  $\sigma_E$  die Energieunschärfe  $\sqrt{\langle \hat{H}^2 \rangle - \langle \hat{H} \rangle^2}$ .

Nach diesem Exkurs über die Zeit-Energie-Unschärfe in der Quantenmechanik kommen wir jetzt wieder zurück zur Diskussion der Formel (2.221). Aufgrund des Rechteckprofils des Laserpulses gemäß (2.208) ist es leicht von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t = t_S)$  gemäß (2.221) auf den allgemeineren Fall  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für einen beliebigen Zeitpunkt  $t$  zu schließen:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 \sum_m |f_{m0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_m t}{2}\right) & 0 \leq t \leq t_S \\ \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t_S^2 \sum_m |f_{m0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_m t_S}{2}\right) & t > t_S \end{cases}. \quad (2.226)$$

Mit  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  kann man nun die Populationsübertragsrate in erster Ordnung Störungsrechnung  $\Gamma^{(1)}(t)$

$$\Gamma^{(1)}(t) := \frac{\partial \mathcal{P}_1^{(1)}(t)}{\partial t} \quad (2.227)$$

bestimmen. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die zeitliche Ableitung des elektrischen Feldes  $\frac{\partial E(t)}{\partial t}$  wegen des Rechteckprofils (2.208) des Laserpulses für die Zeitpunkte  $t = 0$  und  $t = t_S$  nicht definiert ist, daher ist die Populationsübertragsrate  $\Gamma^{(1)}(t)$  für diese beiden Zeitpunkte über (2.227) ebenfalls nicht definiert. Wir werden jetzt die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  und der Populationsübertragsrate  $\Gamma^{(1)}(t)$  von der Zeit  $t$  für drei verschiedene Fälle betrachten, für die alle  $0 < t < t_S$  vorausgesetzt wird, so dass wir stets von

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 \sum_m |f_{m0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta \mathcal{E}_m t}{2}\right) \quad (2.228)$$

ausgehen können.

Fall I: Die Zeit  $t$  sei so klein, dass die Energiedifferenzen  $\Delta \mathcal{E}_m$  für alle Zustände

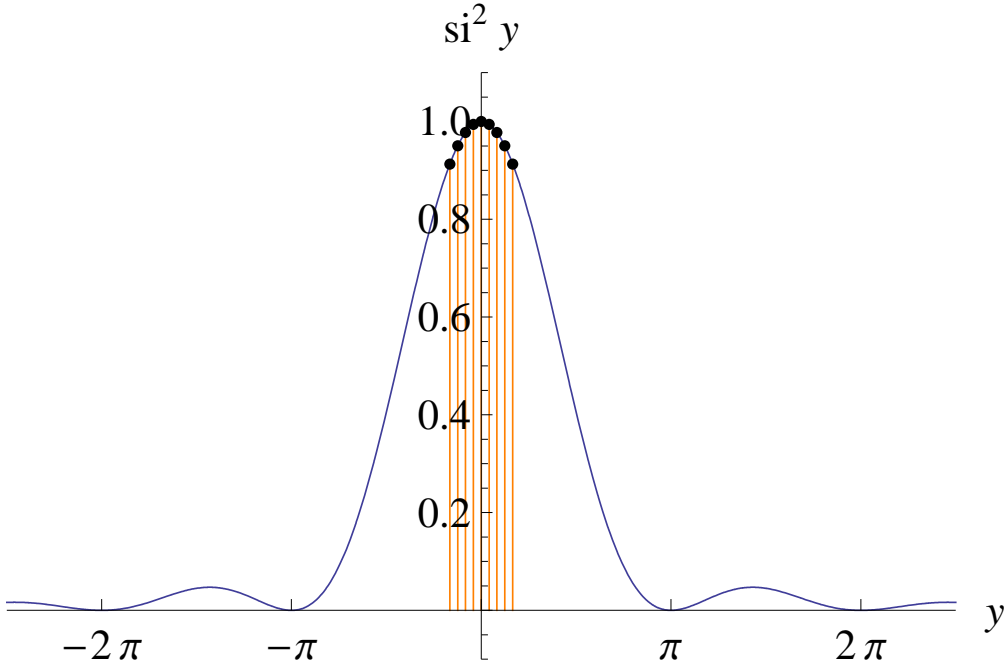


Abbildung 2.5: Für Zustände  $\chi_{1m}$ , die für den Fall I einen relevanten Beitrag für die Summe über  $m$  in (2.228) liefern, sind hier zu diesen Zuständen gehörende Wertepaare  $y = \frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}$  und  $\text{si}^2 y$  aufgetragen. Gemäß (2.229) und (2.230) liegen die  $y$ -Werte für diese Zustände in einem engen Intervall um Null und die Werte für  $\text{si}^2 y$  liegen alle etwa bei 1. Zur Orientierung ist außerdem der Verlauf der  $\text{si}^2 y$ -Funktion aufgetragen.

$\chi_{1m}$ , die einen relevanten Beitrag für die Summe über  $m$  in (2.228) liefern, die Bedingung

$$|\Delta\mathcal{E}_m| t \ll 2\pi \iff t \ll \frac{2\pi}{|\Delta\mathcal{E}_m|} \quad (2.229)$$

erfüllen. Dann gilt für diese Zustände  $\chi_{1m}$  auch

$$\text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}\right) \approx 1, \quad (2.230)$$

weil wegen (2.229) für alle diese Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_m$  die  $\text{si}^2$ -Funktion näherungsweise den Maximalwert 1 annimmt. Diese Situation ist in Abb. 2.5 skizziert. Aus der Näherung (2.230) folgt, dass man die Gleichung (2.228) für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  folgendermaßen nähern kann:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 \sum_m |f_{m0}|^2 \sim t^2. \quad (2.231)$$

Die Population im angeregten Zustand in erster Ordnung Störungsrechnung  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  hängt also für den Fall I quadratisch von der Zeit  $t$  ab. Die Populationsübertragsrate in erster Ordnung Störungsrechnung  $\Gamma^{(1)}(t)$  ist damit für den

Fall I:

$$\Gamma^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{2} t \sum_m |f_{m0}|^2 \sim t. \quad (2.232)$$

Die Populationsübertragsrate in erster Ordnung Störungsrechnung  $\Gamma^{(1)}(t)$  hängt für den Fall I also linear von  $t$  ab.

Fall II: Wir nehmen an, dass es einen Zustand  $\chi_{1m}$  mit  $m = m_{min}$  gibt, für den der Betrag der Energiedifferenz  $|\Delta\mathcal{E}_m|$  viel kleiner ist als für alle anderen Zustände (wir bezeichnen dies im Folgenden als die Resonanz des Zustandes  $\chi_{1m}$  mit  $m = m_{min}$ ). Da die Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_m$  gemäß (2.217) auch von der Laserfrequenz  $\omega_0$  abhängen, kann man durch eine geeignete Wahl von  $\omega_0$  diese Resonanz eines Zustandes  $\chi_{1m}$  gezielt herstellen. Gemäß der Diskussion von (2.212) wollen wir hierbei annehmen, dass der Franck-Condon-Faktor für den durch die Wahl von  $\omega_0$  resonanten Zustand  $f_{m_{min}0}$  so groß ist, dass es keine anderen Zustände  $\chi_{1m}$  gibt, deren Franck-Condon-Faktoren um Größenordnungen größer sind. Es sei nun die Zeit  $t$  so groß, dass für alle Zustände bis auf den resonanten Zustand gilt:

$$|\Delta\mathcal{E}_m| t \gg 2\pi \iff t \gg \frac{2\pi}{|\Delta\mathcal{E}_m|}. \quad (2.233)$$

Dann gilt für alle diese nicht resonanten Zustände

$$\text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}\right) \approx 0, \quad (2.234)$$

weil für die zu diesen Zuständen gehörigen Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_m$  wegen der Ungleichung (2.233) das Argument in der si-Funktion weit außerhalb des Intervalls  $[-\pi, \pi]$  liegt. Der Beitrag dieser Zustände für die Summe über  $m$  in (2.228) wird daher unterdrückt, und nur der Summand für  $m = m_{min}$  liefert zu dieser Summe noch einen Beitrag. Man erhält daher für den Fall II für die Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  die Formel

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_{min} t}{2}\right). \quad (2.235)$$

Wir nehmen nun außerdem an, dass die Resonanz des Zustandes  $\chi_{1m}$  mit  $m = m_{min}$  so ausgeprägt ist, dass für diesen Zustand die Näherung (2.230) zulässig ist. Diese Situation ist in Abb. 2.6 skizziert und führt für die Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  zu folgender Formel:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2. \quad (2.236)$$

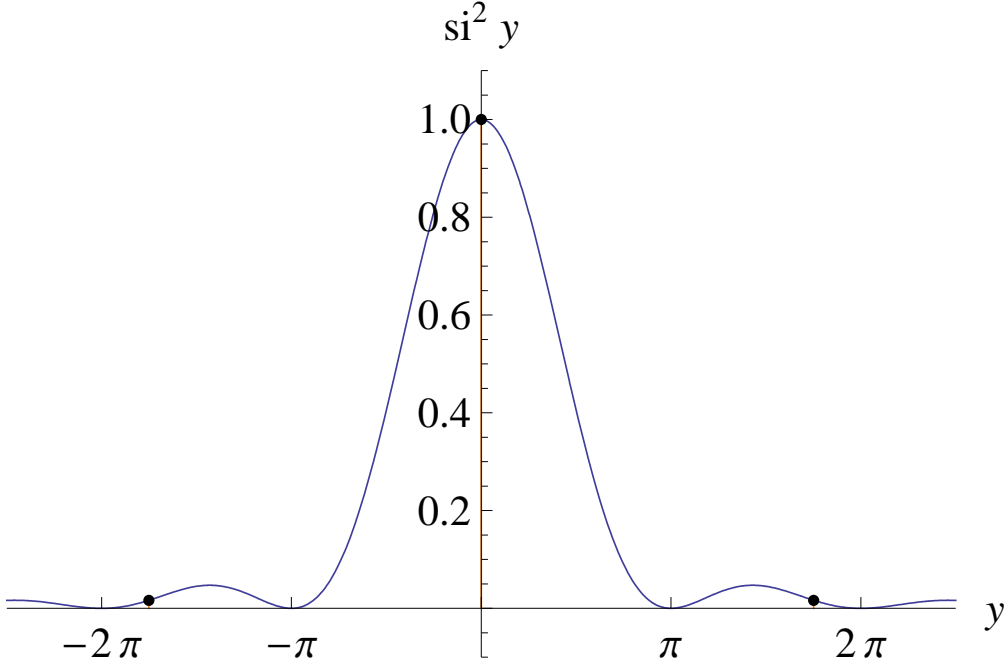


Abbildung 2.6: Für den Fall II unter der zusätzlichen Annahme, dass für den resonanten Zustand die Näherung (2.230) zulässig ist, sind hier die Wertepaare  $y = \frac{\Delta\epsilon_m t}{2}$  und  $\text{si}^2 y$  der Zustände  $\chi_{1m}$  aufgetragen. Für den resonanten Zustand  $\chi_{1m_{min}}$  gilt gemäß der Näherung (2.230)  $\text{si}^2 y \approx 1$ . Für alle anderen Zustände gilt wegen (2.233) die Ungleichung  $|y| \gg \pi$ , die zu diesen Zuständen gehörenden Wertepaare  $y$  und  $\text{si}^2 y$  liegen also deutlich außerhalb des zentralen Peak-Bereiches und ihr Beitrag zur Summe über  $m$  in (2.228) wird deshalb unterdrückt. Zur Orientierung ist außerdem der Verlauf der  $\text{si}^2 y$ -Funktion aufgetragen.

Für diese Situation hängt also, wie für den Fall I, die Population im angeregten Zustand in erster Ordnung Störungsrechnung  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  quadratisch von  $t$  ab. Diese Näherung führt dann für die Populationsübertragsrate in erster Ordnung Störungsrechnung  $\Gamma^{(1)}(t)$  zu folgendem Ergebnis:

$$\Gamma^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{2} t |f_{m_{min}0}|^2 \sim t. \quad (2.237)$$

Also hängt die Populationsübertragsrate  $\Gamma^{(1)}(t)$ , wie für den Fall I, linear von  $t$  ab. Besondere Relevanz erhält der Fall II dadurch, dass man durch das Berücksichtigen von nur einem Summanden in der Summe über  $m$  in (2.228) eine Situation wie für ein 2-Niveau-System erhält und deshalb die Resultate für den Fall II auf ein 2-Niveau-System übertragen werden können.

Fall III: Wenn wir von der Situation für den Fall I ausgehen und dann die Zeit  $t$  erhöhen, wird mit zunehmendem  $t$  die Anzahl der Zustände, die in der

Summe über  $m$  einen relevanten Beitrag liefern, immer weiter abnehmen, weil für immer weniger Zustände das Argument  $\frac{\Delta\mathcal{E}_{min}t}{2}$  der  $\text{si}^2$ -Funktion innerhalb des  $[-\pi, \pi]$ -Intervalls für den zentralen Peak liegt und die anderen Zustände durch die kleinen Funktionswerte der  $\text{si}^2$ -Funktion außerhalb dieses Intervalls unterdrückt werden. Der Fall II stellt dann schließlich einen Extremfall dar, bei dem nur noch ein einziger Zustand in diesem Intervall liegt. Wir nehmen für die folgende Diskussion nun an, dass  $t$  so groß ist, dass nicht mehr alle Zustände, die für den Fall I einen relevanten Beitrag zu der Summe über  $m$  in (2.228) geliefert haben, dies auch für den Fall III tun. Stattdessen liefern für den Fall III nur diejenigen Zustände noch einen relevanten Beitrag zu der Summe über  $m$  in (2.228), für die trotz des im Vergleich mit Fall I größeren Wertes für die Zeit  $t$  das Argument  $y$  in der  $\text{si}^2$ -Funktion noch innerhalb des  $[-\pi, \pi]$ -Intervalls liegt. Diese Zustände werden wir im folgenden als die “Peak-Zustände” bezeichnen und nur noch den Beitrag dieser Peak-Zustände in der Summe über  $m$  in (2.228) berücksichtigen. Die Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_m$  dieser Peakzustände liegen im Intervall  $[-\frac{2\pi}{t}, \frac{2\pi}{t}]$ , das deshalb eine Breite  $\Delta\mathcal{E}_{peak} = \frac{4\pi}{t}$  hat. Des Weiteren bezeichnen wir den niedrigsten Wert für  $m$ , für den der zugehörige Zustand  $\chi_{1m}$  ein Peak-Zustand ist, als  $\mathcal{M}$ . Es möge insgesamt  $N$  Peak-Zustände geben, so dass der entsprechende höchste Wert für  $m$  dann  $\mathcal{M} + N - 1$  ist. Diese Situation ist in Abb. 2.7 skizziert. Für die Peak-Zustände machen wir nun folgende Annahmen:

1. Wir nehmen an, dass für die Peak-Zustände die zugehörigen Franck-Condon-Faktoren  $f_{m0}$  alle ähnlich groß sind, während dies für die zu den Peak-Zuständen zugehörige  $\text{si}^2$ -Funktion im Argument der Summe über  $m$  in (2.228) nicht gilt.
2. Die zu den Peak-Zuständen gehörenden Funktionsargumente  $y = \frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}$  in der  $\text{si}^2$ -Funktion in (2.228) seien in etwa gleichmäßig über das Intervall  $[-\pi, \pi]$  verteilt.

Wegen Annahme 1 ist es eine zulässige Näherung der Gleichung (2.228) die Franck-Condon-Faktoren für alle Zustände  $\chi_{1m}$  durch  $f_{m_{min}0}$  zu ersetzen, wobei  $\chi_{1m_{min}}$  wie für den Fall II der Zustand sei, für den der Betrag der Energiedifferenz  $|\Delta\mathcal{E}_m|$  am kleinsten wird (im Gegensatz zu Fall II kann es aber andere Zustände  $\chi_{1m}$  geben, für die Energiedifferenzen  $|\Delta\mathcal{E}_m|$  in der gleichen



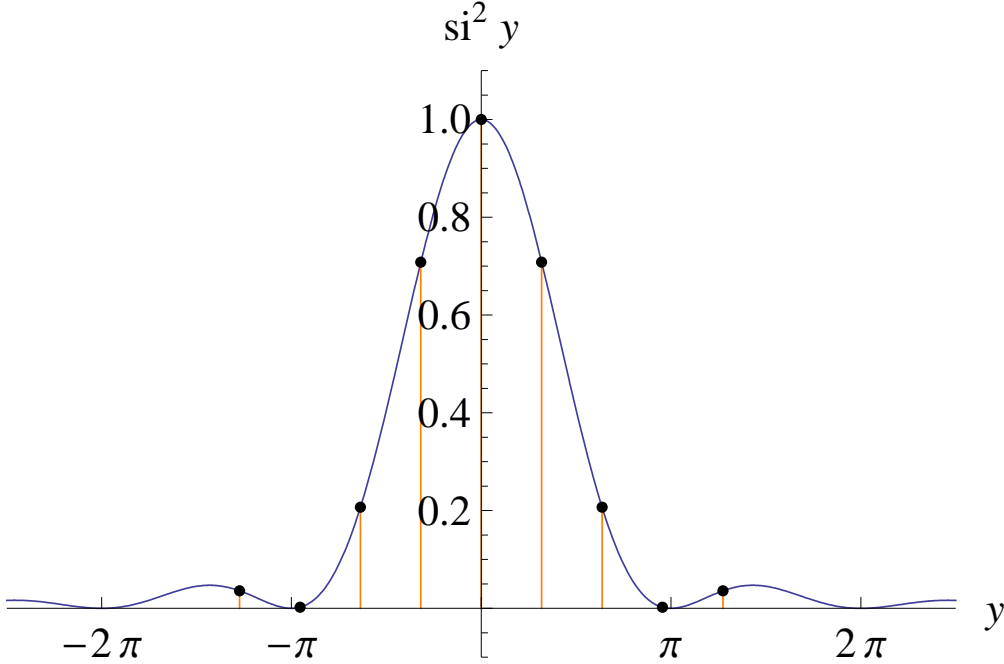


Abbildung 2.7: Für diejenigen Zustände  $\chi_{1m}$ , die für den Fall I einen relevanten Beitrag für die Summe über  $m$  in (2.228) liefern, sind hier die zu diesen Zuständen für den Fall III gehörenden Wertepaare  $y = \frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}$  und  $\text{si}^2 y$  aufgetragen (Man vergleiche dazu Abb. 2.5 mit Abb. 2.7). Man erkennt, dass Wertepaare, die zu diesen Zuständen gehören, über den gesamten Bereich des zentralen Peaks der  $\text{si}^2$ -Funktion verteilt liegen. Für einige Zustände  $\chi_{1m}$ , die für den Fall I einen relevanten Beitrag zur Summe über  $m$  in (2.228) liefern, liegen für den Fall III die Wertepaare  $y$  und  $\text{si}^2 y$  bereits außerhalb des zentralen Peaks der  $\text{si}^2$ -Funktion; deshalb wird für den Fall III deren Beitrag in der Summe über  $m$  in (2.228) unterdrückt.

Größenordnung wie  $|\Delta\mathcal{E}_{m_{min}}|$  liegen). Damit geht dann (2.228) über in:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2 \sum_{m=\mathcal{M}}^{\mathcal{M}+N-1} \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}\right). \quad (2.238)$$

Wir betrachten nun den Quotienten, den man erhält aus der Anzahl  $N$  der Peak-Zustände  $\chi_{1m}$  geteilt durch die Breite  $\Delta\mathcal{E}_{Peak}$  des Energieintervalls, in dem die Peak-Zustände liegen. Diesen bezeichnen wir als die energetische Zustandsdichte  $\rho_{Peak}$ :

$$\rho_{Peak} = \frac{N}{\Delta\mathcal{E}_{Peak}}. \quad (2.239)$$

Wegen Annahme 2 ist es sinnvoll, ein mittleres Energieintervall

$$\Delta\mathcal{E} = \frac{\Delta\mathcal{E}_{Peak}}{N} = \frac{1}{\rho_{Peak}} \quad (2.240)$$

zwischen zwei Peak-Zuständen zu definieren. Wegen (2.240) gilt  $\rho_{Peak}\Delta\mathcal{E} = 1$ , so dass wir durch Einfügen dieses Faktors in (2.238) erhalten

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2 \rho_{Peak} \sum_{m=\mathcal{M}}^{\mathcal{M}+N-1} \Delta\mathcal{E} \operatorname{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}\right). \quad (2.241)$$

Wenn  $N$  hinreichend groß ist, dann ist es zulässig die Summe in (2.241) über  $m$  durch ein Integral über das Intervall  $[-\frac{2\pi}{t}, \frac{2\pi}{t}]$  für die Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_m$  zu ersetzen. Wir wollen dies im Folgenden annehmen, wobei wir die Integrationsvariable als  $\varepsilon$  notieren werden. Man erhält so:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2 \rho_{Peak} \int_{-\frac{2\pi}{t}}^{\frac{2\pi}{t}} d\varepsilon \operatorname{si}^2\left(\frac{\varepsilon t}{2}\right) \quad (2.242)$$

$$= \frac{\mu^2 A_0^2}{2} t |f_{m_{min}0}|^2 \rho_{Peak} \int_{-\pi}^{\pi} dy \operatorname{si}^2 y. \quad (2.243)$$

Für das Integral über  $y$  in (2.243) berechnet man numerisch

$$\int_{-\pi}^{\pi} dy \operatorname{si}^2 y \approx 2.84. \quad (2.244)$$

Die  $\operatorname{si}^2$ -Funktion liefert außerhalb des Peak-Bereiches im Verhältnis zur Höhe des zentralen Peaks nur noch sehr kleine Werte. Deshalb erhält man mit Hilfe des Standardintegrals [39]

$$\int_{-\infty}^{\infty} dy \operatorname{si}^2 y = \pi \quad (2.245)$$

folgenden Zusammenhang:

$$\frac{\int_{-\pi}^{\pi} dy \operatorname{si}^2 y}{\int_{-\infty}^{\infty} dy \operatorname{si}^2 y} \approx 0.903 \implies \int_{-\pi}^{\pi} dy \operatorname{si}^2 y \approx \int_{-\infty}^{\infty} dy \operatorname{si}^2 y = \pi. \quad (2.246)$$

Die Genauigkeit der Approximation (2.246) lässt sich wegen der raschen Konvergenz der  $\operatorname{si}^2 y$ -Funktion gegen Null für  $y \rightarrow \pm\infty$  erhöhen, indem man das Energieintervall für die Peak-Zustände bzw. das entsprechende Intervall für die Integrationsvariable  $y$  in Formel (2.243) noch breiter wählt. So erhält man für den in (2.246) berechneten Quotienten für eine Wahl des Intervalls  $[-2\pi, 2\pi]$  bei der Integration im Zähler anstelle von 0.903 bereits 0.950.<sup>22</sup>

Wir setzen nun die Approximation (2.246) in (2.243) ein und erhalten so:

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\pi \mu^2 A_0^2}{2} t |f_{m_{min}0}|^2 \rho_{Peak}. \quad (2.247)$$

<sup>22</sup>Man muss bei der Verbreiterung des Integrationsintervalls für die Integrationsvariable  $y$  in Formel (2.243) allerdings beachten, dass die Forderung der Gültigkeit der Annahmen 1 und 2 für ein zu breites Integrationsintervall in der Regel nicht mehr stimmen. Daher gibt es für die Wahl der Breite des Integrationsintervalls auch eine obere Schranke.

Da wir im Rahmen der Herleitung von (2.247) die Summe  $m$  über die diskreten Peakzustände  $\chi_{1m}, m \in \{\mathcal{M}, \mathcal{M} + 1, \dots, \mathcal{M} + N - 1\}$  in ein kontinuierliches Integral überführt haben, ist es üblich und im Rahmen der Annahme 2 zulässig in (2.247) folgende Änderung vorzunehmen:

Wir führen zunächst analog zu den wegen der Quantenzahl  $m$  diskreten Größen  $\mathcal{E}_{1m}$  und  $\Delta\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_{1m} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0$  die entsprechenden kontinuierlichen Größen  $\mathcal{E}$  und  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0$  ein. Anstelle in (2.247) die per Abzählen der diskreten Energieniveaus im Energieintervall  $\Delta\mathcal{E}_{Peak}$  gemittelte energetische Zustandsdichte  $\rho_{peak}$  zu notieren, schreibt man stattdessen die energetische Zustandsdichte  $\rho(\mathcal{E})$  bei einer bestimmten Energie  $\mathcal{E}$  für die Zielzustände, nämlich  $\mathcal{E} = \mathcal{E}_{00} + \omega_0$ . Diese entspricht einer Energiedifferenz  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{00} + \omega_0 = 0$ , also ist  $\rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0)$  die energetische Zustandsdichte in der Mitte des bei der Herleitung von (2.247) betrachteten Energieintervalls. Man erhält so aus (2.247) den Ausdruck

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(t) = \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{2} t |f_{m_{min}0}|^2 \rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0). \quad (2.248)$$

Mit (2.227) berechnen wir in erster Ordnung Störungsrechnung  $\Gamma^{(1)}(t)$ . Wegen  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t) \sim t$  gilt hierbei dann  $\Gamma^{(1)}(t) = \Gamma^{(1)}$ :

$$\Gamma^{(1)} = \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{2} |f_{m_{min}0}|^2 \rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0). \quad (2.249)$$

Das Resultat (2.249) ist in der Literatur als **Fermis Goldene Regel** bekannt.

In [23] ist jedoch noch eine andere Version von Fermis Goldener Regel angegeben; mit dieser Version erhält man:

$$\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t) = \Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m) = \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{2} |f_{m_{min}0}|^2 \delta(\Delta\mathcal{E}_m). \quad (2.250)$$

Hierbei ist  $\delta(\Delta\mathcal{E}_m)$  die Dirac'sche Delta-Distribution. Die obige Formel (2.250) gilt unter den gleichen für den Fall III betrachteten Voraussetzungen wie die Version (2.249) der Goldenen Regel. Gemäß der Herleitung und den Betrachtungen in [23] ist sie zu verstehen als Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeitsrate  $\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)$  vom Zustand  $\chi_{00}\phi_0$  in den Zustand  $\chi_{1m}\phi_1$ . Man kann an dieser Gleichung zwei Punkte kritisieren:

1. Übergangsraten, die wie in (2.250) "proportional zu  $\delta$ -Funktionen sind, widersprechen dem *gesunden Menschenverstand*" [23], S. 198.
2. Die Formel (2.250) für die Berechnung von  $\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)$  ist streng genommen so nicht korrekt, weil man sich leicht überlegen kann, dass die Population

$\mathcal{P}_1^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)$  in Analogie zu (2.235) gegeben ist über

$$\mathcal{P}_1^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{4} t^2 |f_{m_{min}0}|^2 \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_m t}{2}\right), \quad (2.251)$$

so dass man für die Populationübertragsrate  $\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t) = \frac{\partial \mathcal{P}_1^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)}{\partial t}$  per Berechnung der partiellen Ableitung von (2.251) folgendes von (2.250) abweichende Resultat erhält:

$$\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t) = \frac{\mu^2 A_0^2}{2} t |f_{m0}|^2 \text{si}(\Delta\mathcal{E}_m t). \quad (2.252)$$

Der Grund, warum die Version (2.250) der Goldenen Regel trotzdem sinnvoll ist, liegt darin, dass man die Gleichung (2.250) nicht für die Berechnung von Übergangsraten vom Zustand  $\chi_{00}\phi_0$  in einen einzelnen Zielzustand  $\chi_{1m}\phi_1$  mit einem speziellen Wert für  $m$  verwendet, sondern nur für die Berechnung der Übergangsrate vom Zustand  $\chi_{00}\phi_0$  in alle Zustände  $\chi_{1m}\phi_1$ . Dafür muss man über die einzelnen Übergangsraten  $\Gamma_1^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)$  für alle Zustände  $\chi_{1m}\phi_1$  aufsummieren. Wie für die Herleitung von (2.250) kann man wieder eine kontinuierliche energetische Zustandsdichte  $\rho(\mathcal{E})$  einführen, also kann man analog zur Gleichung (2.217) kontinuierliche Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}$  über  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{00} - \omega_0$  definieren. Das Aufsummieren der einzelnen Übergangsraten  $\Gamma^{(1)}(\Delta\mathcal{E}_m, t)$  erfolgt dann über das Berechnen des folgenden Integrals über alle Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}$  (wobei wir die zu den Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}$  gehörende Integrationsvariable in der folgenden Gleichung wieder, wie in (2.242), als  $\varepsilon$  bezeichnen):

$$\Gamma^{(1)}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon + \mathcal{E}_{00} + \omega_0) \Gamma^{(1)}(\varepsilon, t). \quad (2.253)$$

Man setzt nun die zweitgenannte Version (2.250) der Goldenen Regel in die vorherige Gleichung ein:

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \rho(\varepsilon + \mathcal{E}_{00} + \omega_0) \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{2} |f_{m_{min}0}|^2 \delta(\varepsilon) \\ &= \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{2} |f_{m_{min}0}|^2 \rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0), \end{aligned}$$

so erhält man die erstgenannte Version (2.249) der Goldenen Regel. Da die Version (2.250) der Goldenen Regel also nur deshalb einen Sinn ergibt, weil man durch eine Integration gemäß (2.253) daraus die Version (2.249) der Goldenen Regel herleiten kann, und diese Version (2.249) der Goldenen Regel den Kritikpunkten an (2.250) standhält, ist es sinnvoller die Version (2.249) der Goldenen Regel zu verwenden (siehe dazu auch die Diskussion in [23], wo dieser Zusammenhang erläutert wird).

Wir setzen nun die Diskussion der Resultate für die drei Fälle I, II, und III fort:

Vergleicht man die Ergebnisse für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  und  $\Gamma^{(1)}(t)$  für die Fälle I, II und III, so fällt auf, dass für die Fälle I und II gilt, dass  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  quadratisch von  $t$  und  $\Gamma^{(1)}(t)$  linear von  $t$  abhängt, während für den Fall III  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  linear von  $t$  und  $\Gamma^{(1)}(t)$  unabhängig von  $t$  ist. Dieser Unterschied kann so erklärt werden:

Für die Fälle I und II hat die in der Gleichung (2.228) erscheinende  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_m t}{2}\right)$ -Funktion durch die in diesen Fällen gemachten Näherungen auf die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  von  $t$  keinen Einfluss. Durch Betrachten der Berechnungen für die Fälle I und II erkennt man, dass dies daran liegt, dass der Wert der  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_m t}{2}\right)$ -Funktion für diejenigen Zustände  $\chi_{1m}\phi_1$ , die für die Fälle I und II bei der Berechnung von  $\mathcal{P}_1^{(1)}$  jeweils berücksichtigt werden müssen, unabhängig von  $t$  immer 1 beträgt. Für den Fall III ist dies anders, denn aufgrund der dort gemachten Näherungen reduziert hier der Einfluss der  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_m t}{2}\right)$ -Funktion die  $t$ -Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  im Vergleich zu den Fällen I und II um eine Ordnung. Dies hängt damit zusammen, dass für den Fall III der Einfluss der  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_m t}{2}\right)$ -Funktion auf  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  gemäß (2.242) dazu führt, dass in dieser Formel für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  das Integral  $\int_{-\frac{2\pi}{t}}^{\frac{2\pi}{t}} d\varepsilon \text{si}^2\left(\frac{\varepsilon t}{2}\right)$  als Faktor erscheint. Dieses Integral ist proportional zu  $t^{-1}$  (wie man durch die Umformung von (2.242) hin zu (2.243) sieht), und dies ist die Ursache dafür, dass  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für den Fall III um eine Potenz schwächer in  $t$  skaliert im Vergleich zu den Fällen I und II.

Die in der bisherigen Diskussion erläuterten Auswirkungen der drei verschiedenen Fälle auf die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  von der Zeit  $t$  bzw. der Populationsübertragsrate  $\Gamma^{(1)}(t)$  von  $t$  werden nun für ein numerisches Beispiel illustriert: Wir betrachten ein an das Molekül  $\text{Na}_2$  angelehntes Modellsystem: Für die beiden elektronischen Zustände verwenden wir für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  den elektronischen Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  des  $\text{Na}_2$ -Moleküls und für den angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  den ersten elektronisch angeregten Zustand  $A^1\Sigma_u^+$  dieses Moleküls. Für das Verständnis der weiteren Inhalte in dieser Arbeit ist die genaue Bedeutung dieser Termsymbole nicht von Relevanz, daher sei diesbezüglich auf die Lehrbuchliteratur zur Molekülphysik (z. B. [26]) verwiesen. Die zu diesen Zuständen gehörenden Potentiale  $V_0(R)$  (siehe [40]) und  $V_1(R)$  (siehe [41]) sind in der Abb. 2.8 dargestellt. In der Molekülphysik ist es üblich, die Kernwellenfunktionen  $\chi_{1m}$  für den elektronisch angeregten

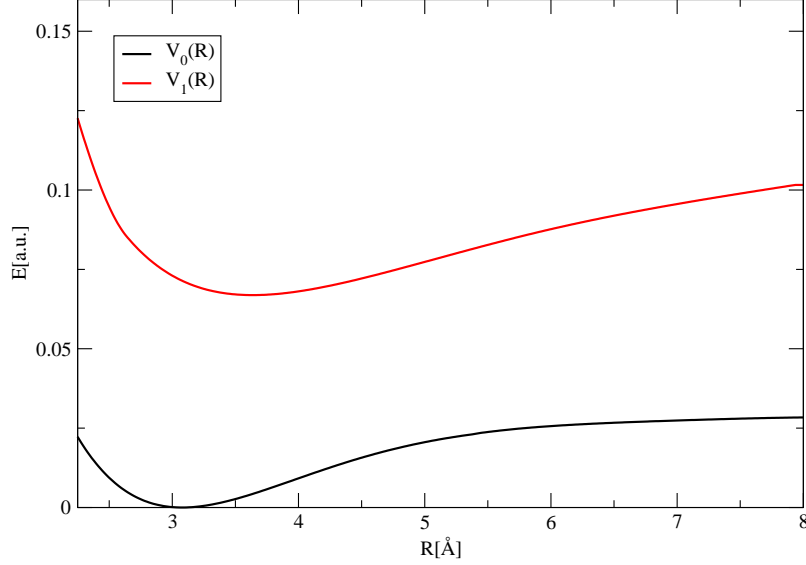


Abbildung 2.8: Auftragung der beiden Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ .

Zustand  $\phi_1$  als  $\chi_{1v'}$  zu bezeichnen und entsprechend die Kernwellenfunktionen  $\chi_{0m}$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  als  $\chi_{0v''}$  zu notieren, diese Notation werden wir in der folgenden Diskussion anwenden. Für die Festlegung der Masse  $M$  des Systems, welche in die in (2.126) angegebene Version der Schrödingergleichung über den Operator für die kinetische Energie  $\hat{T}_K(\hat{P}) = \frac{\hat{P}^2}{2M}$  eingeht, wurde hierbei im Modell zugrunde gelegt, dass ein Na-Atomkern ortsfest am Koordinatenursprung ist, so dass die Masse  $M$  gleich der Masse eines einzelnen Natriumatoms  $m_{\text{Na}}$  ist.<sup>23</sup> Es wird nun der Übergang vom Grundzustand  $\chi_{00}\phi_0$  in die angeregten Zustände  $\chi_{1v'}\phi_1$  mit dem in Kap. 2.2 vorgestellten Modell für die Wechselwirkung eines molekularen Systems mit zwei elektronischen Zuständen analysiert.

Mit Hilfe des Verfahrens der imaginären Zeitpropagation (siehe hierzu [42]) kann die Kernschrödingergleichung (2.114) numerisch gelöst und können die Kernwellenfunktionen  $\chi_{0v''}$  und  $\chi_{1v'}$  sowie die zugehörigen Energien  $\mathcal{E}_{0v''}$  und  $\mathcal{E}_{1v'}$  bestimmt werden. Mit diesen Kernwellenfunktionen können dann per nu-

<sup>23</sup>Wenn man von unserem Modellsystem abweichend ein  $\text{Na}_2$ -Molekül betrachtet, das sich frei im Raum bewegen kann, dann muss man als Masse  $M$  des Systems die reduzierte Masse  $\mu_{\text{Na}} = \frac{m_{\text{Na}} \cdot m_{\text{Na}}}{m_{\text{Na}} + m_{\text{Na}}} = \frac{m_{\text{Na}}}{2}$  ansetzen. Dies führt zu anderen Werten für die Eigenenergien  $\mathcal{E}_{1v'}$  und  $\mathcal{E}_{0v''}$ , anderen Kernwellenfunktionen  $\chi_{1v'}$  und  $\chi_{0v''}$  und demzufolge auch anderen Franck-Condon-Faktoren  $f_{v'v''}$  für ein frei im Raum bewegliches  $\text{Na}_2$ -Molekül.

merischer Integration die Franck-Condon-Faktoren  $f_{0v'}$  bestimmt werden, deren Betragsquadrate in die Ausgangsgleichung (2.228) für die Bestimmung der Populationsübertagung  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für die drei Fälle eingehen. Die so bestimmten Betragsquadrate der Franck-Condon-Faktoren  $|f_{v'0}|^2$  sind in der Tab. 2.3 für  $v' \leq 24$  aufgetragen. Aufgrund der Vollständigkeit der Basis der Kernzustände  $\chi_{1v'}$  und der Normierung des nuklearen Zustandes  $\chi_{00}$  gilt:

$$\begin{aligned}
\sum_{v'} |f_{v'0}|^2 &= \sum_{v'} |\langle \chi_{1v'} | \chi_{00} \rangle|^2 \\
&= \sum_{v'} \langle \chi_{00} | \chi_{1v'} \rangle \langle \chi_{1v'} | \chi_{00} \rangle \\
&= \langle \chi_{00} | \underbrace{\left( \sum_{v'} |\chi_{1v'} \rangle \langle \chi_{1v'} | \right)}_{=1} | \chi_{00} \rangle \\
&= \langle \chi_{00} | \chi_{00} \rangle = 1 \\
\implies \sum_{v'} |f_{v'0}|^2 &= 1 \tag{2.254}
\end{aligned}$$

Im Folgenden sei der resonante Zustand als der Zustand  $\chi_{1v'}$  mit dem größten Wert für  $|f_{v'0}|^2$  gewählt, gemäß den Werten in Tab. 2.3 ist dies der Zustand mit  $v' = 11$ . Aufgrund dieser Wahl des resonanten Zustandes haben diejenigen Zustände  $\chi_{1v'}$ , deren Energieniveaus  $\mathcal{E}_{1v'}$  in der Nähe des resonanten Zustands liegen und für die deshalb  $\Delta\mathcal{E}_{v'}$  besonders klein ist, im Vergleich mit anderen Zuständen sowohl große Franck-Condon-Faktor-Betragsquadrate  $|f_{v'0}|^2$ , als auch große Werte für die  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E}_{v'}t}{2}\right)$ -Funktion. Daher werden die Summanden für diese Zustände  $\chi_{1v'}$  in der Summe der Gleichung (2.228) besonders stark gewichtet. Da die Summe über die Franck-Condon-Faktor-Betragsquadrate  $|f_{v'0}|^2$  über die Werte  $v' \in \{7, 8, \dots, 17\}$  gemäß Tab. 2.3 den Wert 0.82 hat, liefern in der Summe der Gleichung (2.228) die Summanden der Zustände mit  $7 \leq v' \leq 17$  unabhängig vom Wert für  $t$  mindestens 82% des Wertes der gesamten Summe. Die Summe über alle in Tab. 2.3 aufgetragenen Franck-Condon-Faktor-Betragsquadrate beträgt 0.994, so dass man unabhängig vom Wert für  $t$  die Beiträge von Zuständen mit  $v' > 24$  für die Berechnung der Summe in Gleichung (2.228) stets vernachlässigen kann.

$v'$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{ f_{v'0} ^2}{10^{-2}}$	$\leq 0.005$	0.03	0.14	0.43	1.02	2.99	3.35	4.97	6.64
$\frac{ \Delta\mathcal{E}_{v'} }{10^{-3}\text{a.u.}}$	4.05	3.68	3.30	2.92	2.56	2.19	1.81	1.45	1.08

$v'$	9	10	11	12	13	14	15	16	17
$\frac{ f_{v'0} ^2}{10^{-2}}$	8.10	9.13	9.61	9.51	8.92	7.96	6.80	5.58	4.41
$\frac{ \Delta\mathcal{E}_{v'} }{10^{-3}\text{a.u.}}$	0.72	0.36	0	0.36	0.72	1.07	1.43	1.78	2.13

$v'$	18	19	20	21	22	23	24
$\frac{ f_{v'0} ^2}{10^{-2}}$	3.38	2.50	1.80	1.26	0.87	0.58	0.38
$\frac{ \Delta\mathcal{E}_{v'} }{10^{-3}\text{a.u.}}$	2.48	2.83	3.17	3.52	3.86	4.20	4.54

Tabelle 2.3: Betragsquadrate der Franck-Condon-Faktoren  $|f_{v'0}|^2$  und die Energiebetragsdifferenzen  $|\Delta\mathcal{E}_{v'}|$  für das  $\text{Na}_2$ -Molekül für  $v' \leq 24$ .

Die Analyse des Übergangs erfolgt nun so, dass das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  im Grundzustand  $\chi_{00}\phi_0$  befindet und für Zeiten  $t > 0$  eine Wechselwirkung des Systems mit dem Rechteckpuls erfolgt. Das elektrische Feld  $E(t)$  dieses Rechteckpulses kann dementsprechend mit (2.208) beschrieben werden, wobei für die Amplitude  $A_0$  des Rechteckpulses der Wert  $A_0 = 5.34 * 10^{-5}$  a.u. gewählt wurde. Die Kreisfrequenz  $\omega_0$  des Laserpulses wurde so eingestellt, dass der Laserpuls resonant auf den Übergang  $\chi_{00}\phi_0 \rightarrow \chi_{1,11}\phi_1$  eingestellt ist, was zu einer Kreisfrequenz  $\omega_0 = 7.09 * 10^{-2}$  a.u. führt. Des Weiteren wurde der die Stärke des Dipolmomentes in der Condon-Approximation beschreibende Parameter  $\mu$  auf den Wert  $\mu = 1$  a.u. gesetzt. Eine numerische Berechnung des Populationsübertrages  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  in Abhängigkeit von der Dauer des Rechteckpulses  $t$  für dieses Modellsystem zeigt, dass etwa für  $t < 20$  fs der Populationsübertrag  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  quadratisch in  $t$  skaliert, dann zwischen 20 fs und 30 fs aber in ein lineares Skalenverhalten übergeht (siehe dazu auch die Abb. 2.9). Dieses Skalenverhalten kann damit erklärt werden, dass für  $t < 20$  fs der zuvor beschriebene Fall I vorliegt, der die Rahmenbedingungen für den Fall I aber für  $t > 20$  fs nicht mehr vorliegen. Wie bereits zuvor erwähnt, liefern aufgrund ihrer Franck-Condon-Faktoren  $f_{v'0}$  die Zustände  $\chi_{1v'}$  mit  $7 \leq v' \leq 17$  den dominanten Beitrag zum Populationsübertrag  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$ . Wenn für diese Zustände das Zeitintervall  $t$  so groß wird, dass für einige dieser



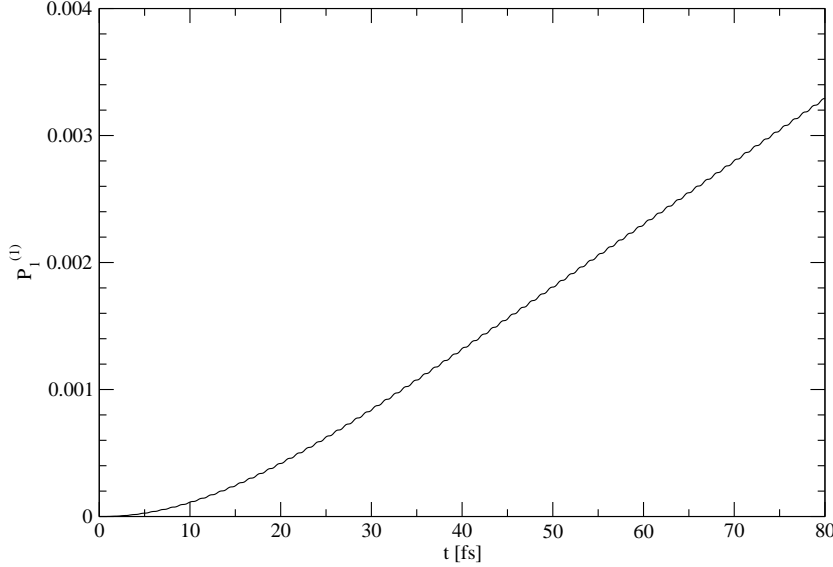


Abbildung 2.9: Auftragung von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem. Man erkennt die Änderung des Skalenverhaltens von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  im Bereich zwischen 20 fs und 30 fs.

Zustände der Wert der  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_{v'}t}{2}\right)$ -Funktion schon merklich von 1 abweicht, dann sind die für den Fall I gemachten Annahmen nicht mehr gültig, so dass wegen der Abhängigkeit der  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_{v'}t}{2}\right)$ -Funktion von der Zeit  $t$  dann nicht mehr  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t) \sim t^2$  gilt. Wir schätzen ab, dass diese Situation vorliegt, wenn für den Zustand  $\chi_{1v'}$  mit  $7 \leq v' \leq 17$  mit dem größten  $\Delta E_{v'}$  und die zugehörige Energiedifferenz beträgt gemäß dem entsprechenden Wert in Tab. 2.1.  $\Delta E_{17} = 2.13 \cdot 10^{-3}$  a.u.), die  $\text{si}^2\left(\frac{\Delta E_{v'}t}{2}\right)$ -Funktion einen Wert von 0.75 hat. Dies liegt vor, wenn  $v' = 17$ , wobei die zugehörige Energiedifferenz gemäß dem entsprechenden Wert in Tab. 2.3  $\Delta E_{17} = 2.13 \cdot 10^{-3}$  a.u. beträgt. Den Wert 0.75 nimmt die in Abb. 2.4 abgebildete  $\text{si}^2 y$ -Funktion für ein Argument  $y = 0.91$  an. Damit kann man für die Dauer des Laserpulses folgenden Wert berechnen:

$$\frac{\Delta E_{v'}t}{2} = y = 0.91 \implies t = \frac{1.82}{\Delta E_{v'}} = 21.6 \text{ fs.} \quad (2.255)$$

Der Wert  $t = 21.6$  fs ist gemäß dem Verlauf von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  in Abb. 2.9 in der Tat eine sinnvolle obere Grenze für Werte von  $t$ , für die der Populationsübertrag  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  gemäß den Betrachtungen für den Fall I proportional zu  $t^2$  ist. In Abbildung 2.10 ist nun der Verlauf für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für das größere Zeitfenster  $0 < t < 1500$  fs aufgetragen. Man erkennt durch Betrachtung von Abb. 2.9 und Abb. 2.10,

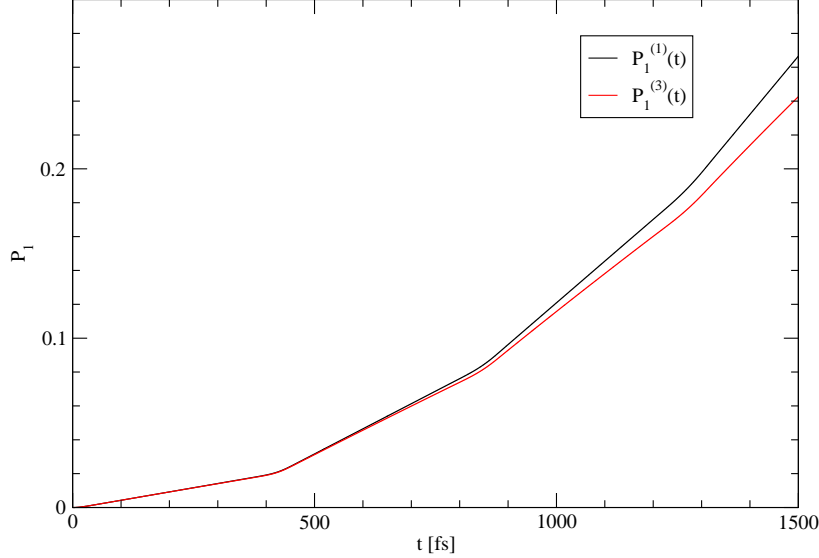


Abbildung 2.10: Auftragung von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  und  $\mathcal{P}_1^{(3)}(t)$  für das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem. Man erkennt die deutliche Änderung der Steigung von  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  bei  $t = 420$  fs, die damit zusammenhängt, dass für  $t > 420$  fs Fermis Goldene Regel (2.249) nicht mehr anwendbar ist.

dass für das Intervall  $30 \text{ fs} < t < 420 \text{ fs}$  der Populationsübertrag linear mit  $t$  skaliert und hier offenbar der Fall III vorliegt. Dies ist insofern plausibel, als dass erstens die Betragsquadrate der Franck-Condon-Faktoren  $|f_{v'0}|^2$  in Tab. 2.3 für Werte von  $v'$  in der Nähe des Wertes  $v' = 11$  für den resonanten Zustand ähnlich groß sind und zweitens die Werte für die Energiedifferenzen  $\Delta\mathcal{E}_{v'}$  in Tab 2.1 für diese Zustände in etwa äquidistant liegen, wobei näherungsweise gilt:

$$\begin{aligned} \Delta\mathcal{E}_{v'+1} - \Delta\mathcal{E}_{v'} &= 3.6 * 10^{-4} \text{ a.u.} \\ \implies \rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0) &= \frac{1}{3.6 * 10^{-4}} \text{ a.u.} = 2.78 * 10^{-3} \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (2.256)$$

Damit sind die Voraussetzungen für den Fall III erfüllt. Wir werden nun durch eine quantitative Rechnung zeigen, dass Fermis Goldene Regel hier in der Tat anwendbar ist:

Ein Einsetzen der in der Simulation verwendeten Parameterwerte für  $\mu$  und  $A_0$ , des Franck-Condon-Faktor-Betragsquadrates  $|f_{11,0}|^2$  und des in (2.256) angegebenen Wertes für  $\rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0)$  in Fermis Goldener Regel (2.249) liefert für die Populationsübergangsrate den Wert  $\Gamma^{(1)} = 4.95 * 10^{-5} (\text{fs})^{-1}$ . Eine Berechnung der Populationsübergangsrate  $\Gamma^{(1)}$  über die Betrachtung des Steigungsdreiecks für die Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für die Werte  $t = 30 \text{ fs}$  und  $t = 400 \text{ fs}$

führt mit den numerisch bestimmten Werten  $\mathcal{P}_1^{(1)}(30 \text{ fs}) = 8.37 * 10^{-4}$  und  $\mathcal{P}_1^{(1)}(400 \text{ fs}) = 1.9200 * 10^{-2}$  zu:

$$\Gamma^{(1)} = \frac{\mathcal{P}_1^{(1)}(400\text{fs}) - \mathcal{P}_1^{(1)}(30\text{fs})}{400\text{fs} - 30\text{fs}} = 4.96 * 10^{-5}(\text{fs})^{-1}. \quad (2.257)$$

Mit Fermis Goldener Regel (2.249) kann man hier also die Populationsübertragsrate  $\Gamma^{(1)}$  in guter Näherung berechnen. Für Zeiten  $t$  von über 420 fs gilt Fermis Goldene Regel jedoch offensichtlich nicht mehr, weil, wie aus Abb. 2.10 ersichtlich wird, die Steigung der Funktion  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  für  $t > 420$  fs deutlich größer ist als im Bereich  $30\text{fs} < t < 420$  fs. Dabei nähert sich die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  von der Zeit  $t$  mit zunehmenden Werten für  $t$  immer mehr an eine quadratische Abhängigkeit an, was die für den Fall II hergeleitete Formel (2.236) bestätigt. An dieser Stelle muss jedoch beachtet werden, dass für Zeiten  $t > 800$  fs eine Berechnung der Population im angeregten Zustand in erster Ordnung Störungsrechnung nicht mehr genau ist, denn ein Vergleich der Population im angeregten Zustand berechnet in erster Ordnung Störungsrechnung  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t)$  mit der entsprechenden Population berechnet in dritter Ordnung Störungsrechnung  $\mathcal{P}_1^{(3)}(t)$  (siehe Abb. 2.10) zeigt, dass für so lange Pulsdauern die Störungsrechnung in erster Ordnung keine präzise Approximation mehr ist. Dass die Gültigkeit von Fermis Goldener Regel etwa bei  $t \approx 420$  fs erlischt, kann auf folgende Weise erklärt werden: Für die beim Fall III gemachten Näherungen ist es wesentlich, dass es außer dem resonanten Zustand noch weitere nicht-resonante Zustände gibt, deren Werte für  $y = \frac{t\Delta E_{v'}}{2}$  innerhalb des Intervalls  $[-\pi, \pi]$  für den zentralen Peak der  $\text{si}^2y$ -Funktion liegen. Wir betrachten nun die beiden nicht-resonanten Zustände  $\chi_{1,10}$  und  $\chi_{1,12}$ , die von allen nicht-resonanten Zuständen den kleinsten Wert für den Betrag der Energiedifferenz  $|\Delta\mathcal{E}_{v'}|$  aufweisen (nämlich gemäß Tab. 2.1  $|\Delta\mathcal{E}_{10}| \approx |\Delta\mathcal{E}_{12}| \approx 3.6 * 10^{-4}$  a.u.). Wenn  $t$  so groß ist, dass der Wert für  $y$  auch für diese beiden nicht-resonanten Zustände  $\chi_{1,10}$  und  $\chi_{1,12}$  außerhalb des Intervalls  $[-\pi, \pi]$  des zentralen Peaks der  $\text{si}^2y$ -Funktion liegt, dann können die für den Fall III gemachten Näherungen nicht mehr gut sein. Wir berechnen nun denjenigen Wert für  $t$ , für den der Betrag des  $y$ -Wertes für die beiden Zustände  $\chi_{1,10}$  und  $\chi_{1,12}$  gerade  $\pi$  beträgt:

$$\frac{t|\Delta\mathcal{E}_{12}|}{2} = \pi \implies t = \frac{2\pi}{|\Delta\mathcal{E}_{12}|} = 422 \text{ fs}. \quad (2.258)$$

Diese Zeitspanne entspricht also in der Tat etwa der Laserpulsdauer, die für eine Anwendbarkeit von Fermis Goldener Regel nicht überschritten werden darf.



## Kapitel 3

# Zweiniveausystem und molekulares System

In diesem Kapitel werden Populationsberechnungen für ein Zweiniveausystem und ein molekulares System mit zwei elektronischen Zuständen durchgeführt. Wir beginnen diese Berechnungen zunächst mit Betrachtungen für das Zweiniveausystem im Kap. 3.1 und führen danach einen Transfer der Ergebnisse für das Zweiniveausystem auf das molekulare System im Kap. 3.2 durch.

### 3.1 Zweiniveausystem

In den folgenden Ausführungen werden wir als ersten Punkt für ein Zweiniveausystem mit den beiden Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  die Populationen in diesen Zuständen mit zeitabhängiger Störungstheorie berechnen. Diese Berechnung soll in zweiter Ordnung in der Wechselwirkung  $\hat{W}(\tau), \tau \in [t_0, t]$  korrekt sein, d. h. die störungstheoretisch normkorrigierten Populationen (SNP)  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(2)}(t), q \in \{0, 1\}$  sollen berechnet werden. Außerdem erfolgt diese Analyse für die Startbedingung, dass bei  $t = t_0$  beide Zustände populiert sind.

Bevor wir mit der Berechnung der Populationen  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(2)}(t), q \in \{0, 1\}$  beginnen, betrachten wir zunächst folgende Größen:

- \* Den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  für das Zweiniveausystem
- \* Das elektrische Feld des Laserpulses  $E(t)$
- \* Den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$ , der das Zweiniveausystem mit dem elektrischen Feld  $E(t)$  koppelt

\* Die Startwellenfunktion  $\Psi(t = t_0)$

Für die Aufstellung des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  des Zweiniveausystems kann eine modifizierte Form des in Kap. 2.2 eingeführten Modells angewendet werden, indem man den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  statt mit (2.125) mit der Gleichung

$$\hat{H}_0 = \begin{pmatrix} \mathcal{E}_1 & 0 \\ 0 & \mathcal{E}_0 \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

beschreibt.

Das elektrische Feld  $E(t)$  des Laserpulses sei ungechirpt und kann über die Formel (2.44) beschrieben werden, die wir hier zur Übersicht noch einmal angeben:

$$E(t) = A(t) \cos [\omega_0 t + \beta].$$

In dieser Gleichung tritt die Phase  $\beta$  auf, die über  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  mit der CEP  $\varphi$ , der Frequenz  $\omega_0$  und dem Zeitpunkt  $t_\varphi$  für das Maximum der Amplitude  $A(t)$  zusammenhängt.

Die Frequenz  $\omega_0$  des Laserpulses ist resonant zum Energiegap  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$  gewählt (d. h.  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$ ). In unseren weiteren Betrachtungen werden wir ein Zweiniveausystem, das mit einem ungechirpten Laserpuls mit  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  wechselwirkt auch kurz als „resonantes Zweiniveausystem“ bezeichnen.

In unseren weiteren Betrachtungen wird auch die Zerlegung des elektrischen Feldes  $E(t)$  in die positiven Spektralanteile  $E^+(t)$  und die negativen Spektralanteile  $E^-(t)$  relevant sein. Mit den Gleichungen (2.54a) und (2.54b) kann man sich überlegen, dass diese gegeben sind über:

$$E^+(t) = \frac{A(t)}{2} e^{i(\omega_0 t + \beta)} \quad (3.2a)$$

$$E^-(t) = \frac{A(t)}{2} e^{-i(\omega_0 t + \beta)}. \quad (3.2b)$$

Als nächster Punkt wird nun der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  für das Zweiniveausystem betrachtet; er ist über die Gleichung (2.138) aus Kap. 2.2 gegeben. Durch eine Betrachtung der Diskussion zu Gleichung (2.211) aus Kap. 2.7 kann man folgern, dass die in (2.216) angegebene RWA sowohl für das in Kap. 2.7 betrachtete molekulare System mit den Eigenzuständen  $\chi_{nm}\phi_m$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ ,  $m \in$

$\{0, 1\}$  zum ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  als auch für das hier betrachtete Zweiniveausystem zulässig ist, d.h. es gilt:

$$\hat{W}(t) \approx \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^-(t) \\ -\mu E^+(t) & 0 \end{pmatrix}.$$

Diese Schlussfolgerung kann man folgendermaßen ziehen: Aus der angesprochenen Diskussion von Gleichung (2.211) in Kap. 2.7 kann man für das dort betrachtete molekulare System schließen, dass für dieses System die RWA dann eine zulässige Approximation ist, wenn erstens für alle für die Beschreibung der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System relevanten Übergänge  $\chi_{0p}\phi_0 \leftrightarrow \chi_{1q}\phi_1$  die Ungleichung

$$|\mathcal{E}_{1q} - \mathcal{E}_{0p} - \omega_0| \ll |\mathcal{E}_{1q} - \mathcal{E}_{0p} + \omega_0| \quad (3.3)$$

gilt und zweitens die zeitliche Dauer  $t_S$  des in Kap. 2.7 verwendeten Rechteckpulses deutlich größer als eine halbe Oszillationsperiode  $\frac{T}{2} = \frac{\pi}{\omega_0}$  ist (siehe zur zweiten Bedingung den Hinweis in Fußnote 20). Für die in dieser Dissertation betrachteten Laserpuls-Molekül Wechselwirkungen werden wir von der Gültigkeit dieser Bedingungen im Regelfall ausgehen; wenn davon abweichend in Einzelfällen Effekte auftreten, die mit den in der RWA vernachlässigten counter rotating wave terms zusammenhängen, wird darauf jeweils eingegangen.

Auf das hier betrachtete Zweiniveausystem lassen sich diese beiden Bedingungen so übertragen, dass die RWA dann eine zulässige Approximation ist, wenn erstens die Ungleichung

$$|\Delta\mathcal{E} - \omega_0| \ll |\Delta\mathcal{E} + \omega_0| \quad (3.4)$$

wahr ist. Dies ist wegen der als resonant angesetzten Frequenz des Lasers (also  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$ ) auch erfüllt.

Zweitens muss die Einhüllende  $A(t)$  des Laserpulses so gewählt sein, dass die zeitliche Breite dieser Einhüllenden deutlich größer als eine halbe Oszillationsperiode  $\frac{T}{2} = \frac{\pi}{\omega_0}$  ist; wir wollen im Folgenden davon ausgehen, dass auch diese Bedingung erfüllt ist.

Als nächsten Punkt betrachten wir die Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$ ; da zum Startzeitpunkt  $t = t_0$  beide Zustände populiert sind, gilt für diese:

$$\Psi(t_0) = \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ \chi_0(t_0) \end{pmatrix}$$

$$= \chi_1(t_0)\phi_1 + \chi_0(t_0)\phi_0. \quad (3.5)$$

Die beiden Anteile  $\chi_m(t)\phi_m$ ,  $m \in \{0, 1\}$  für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  werden wir im Folgenden kurz als  $\Psi_m(t)$ ,  $m \in \{0, 1\}$  bezeichnen.

Nach diesen einführenden Betrachtungen zum resonanten Zweiniveausystem beginnen wir nun die Berechnung der SNPs  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(2)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ , indem wir zunächst die Beiträge  $\psi^{(0)}(t)$ ,  $\psi^{(1)}(t)$  und  $\psi^{(2)}(t)$  in nullter, erster und zweiter Störungsordnung zur Wellenfunktion  $\Psi(t)$  berechnen. Die Berechnung des Beitrags der nullten Störungsordnung  $\psi^{(0)}(t)$  kann mit der Formel (2.179a) leicht durchgeführt werden und führt auf das Resultat:<sup>24</sup>

$$\begin{aligned} \psi^{(0)}(t) &= e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ \chi_0(t_0) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)}\chi_1(t_0) \\ e^{-i\mathcal{E}_0(t-t_0)}\chi_0(t_0) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Für die Berechnung der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(1)}(t)$ ,  $\psi^{(2)}(t)$  müssen umfangreichere Betrachtungen angestellt werden. Dazu wird zunächst nur die den angeregten Anteil der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  beschreibende Funktion  $\Psi_1(t)$  in die erste und zweite Ordnung bezüglich der Wechselwirkung entwickelt, d. h. wir bestimmen  $\psi_1^{(p)}(t) := \langle \phi_1 | \psi^{(p)}(t) \rangle \phi_1$ ,  $p \in \{1, 2\}$ . In einer analogen Rechnung berechnet man danach die entsprechenden Entwicklungsordnungen  $\psi_0^{(p)}(t) := \langle \phi_0 | \psi^{(p)}(t) \rangle \phi_0$ ,  $p \in \{1, 2\}$  für den Grundzustand  $\phi_0$ ; per Addition kann man dann die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t) = \psi_1^{(p)}(t) + \psi_0^{(p)}(t)$  für die gesamte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  bestimmen. Für die analytische Berechnung von  $\psi^{(p)}(t)$ ,  $p \in \{1, 2\}$  ist es zwar eigentlich nicht notwendig, diese so durchzuführen, indem man zunächst die Komponenten  $\psi_1^{(p)}(t)$  und  $\psi_0^{(p)}(t)$  separat bestimmt. Doch diese Vorgehensweise vereinfacht die Notation der folgenden Berechnungen und ist darüber hinaus für das Verständnis der nachfolgenden Analysen hilfreich.

Für die Berechnung der Entwicklungsordnungen  $\psi_q^{(p)}(t)$ ,  $p \in \{1, 2\}$ ,  $q \in \{0, 1\}$  ist es zunächst zweckmäßig, folgenden Zusammenhang zu betrachten:

Gemäß der Diskussion in Kap. 2.5 ist der Ausdruck  $\psi_1^{(p)}(t)$  die Entwicklungsordnung von  $\Psi_1(t)$ , die durch Wechselwirkung des Systems mit insgesamt  $p$

<sup>24</sup>Die Formel (3.6) hängt mit der in Kap. 2.2 hergeleiteten Formel (2.152) eng zusammen. Denn (2.152) gibt die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für das in Kap. 2.2 betrachtete molekulare System ohne äußere Wechselwirkung an, während (3.6) eine Formel für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für das hier betrachtete Zweiniveausystem ohne äußere Wechselwirkung ist.



Photonen entsteht. Da der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  in der Matrixdarstellung (2.216) nur Nebendiagonalelemente enthält, wird – wie ebenfalls bereits im Kap. 2.5 angesprochen – für jede Wechselwirkung des Systems mit einem Photon...

...erstens der Beitrag zur Wellenfunktion  $\Psi(t)$  im Grundzustand  $\phi_0$  auf den angeregten Zustand  $\phi_1$  abgebildet

...und zweitens der Beitrag zur Wellenfunktion  $\Psi(t)$  im angeregten Zustand  $\phi_1$  auf den Grundzustand  $\phi_0$  abgebildet.

Deshalb hat der Anteil  $\Psi_1(t_0)$  der Wellenfunktion vor der Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls nur auf die geraden Entwicklungsordnungen  $\psi_1^{(2p)}(t)$ , aber nicht auf die ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  einen Einfluss. Diesen Aspekt kann man bei der Berechnung von geraden Entwicklungsordnungen  $\psi_1^{(2p)}(t)$  berücksichtigen, indem man für die Berechnung von diesen anstelle der vollständigen Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  nur deren Anteil für den angeregten Zustand  $\Psi_1(t_0)$  berücksichtigt. Entsprechend berücksichtigt man für die Berechnung von ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  nur den Anteil  $\Psi_0(t_0)$  der Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$ .

Diese Überlegungen für die Berechnung der Entwicklungsordnungen  $\psi_1^{(p)}(t)$  können analog auf die entsprechenden Ordnungen  $\psi_0^{(p)}(t)$  für den Grundzustand übertragen werden; für die Berechnung von geraden Entwicklungsordnungen  $\psi_0^{(2p)}(t)$  genügt es anstelle der vollständigen Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  nur deren Komponente für den Grundzustand  $\Psi_0(t_0)$  zu berücksichtigen, und für die Berechnung von ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_0^{(2p+1)}(t)$  genügt die Berücksichtigung der Komponente  $\Psi_1(t_0)$  der Startwellenfunktion. Es sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, dass diese Argumentation für die Auswirkungen der Komponenten der Startwellenfunktion  $\Psi_q(t_0)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  auf die Komponenten der Entwicklungsordnungen  $\psi_q^{(p)}(t)$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$ ,  $q \in \{0, 1\}$  nicht nur für das in diesem Kapitel betrachtete Zweiniveausystem, sondern auch für das in Kap. 2.2 betrachtete System mit den Eigenfunktionen  $\chi_{nm}\phi_m$ ,  $n \in \mathbb{N}_0$ ,  $m \in \{0, 1\}$  zum ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  korrekt ist. Eine Konsequenz dieses Zusammenhangs für den Einfluss der Komponenten  $\Psi_m(t_0)$ ,  $m \in \{0, 1\}$  auf die Entwicklungsordnungen  $\psi_q^{(p)}(t)$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$ ,  $q \in \{0, 1\}$  ist, dass folgende Proportionalitäten gelten:

$$\psi_1^{(2p)}(t) \sim \chi_1(t_0), \quad \psi_0^{(2p)}(t) \sim \chi_0(t_0) \quad (3.7a)$$

$$\psi_1^{(2p+1)}(t) \sim \chi_0(t_0), \quad \psi_0^{(2p+1)}(t) \sim \chi_1(t_0). \quad (3.7b)$$

Für  $\psi_1^{(1)}(t)$  erhält man nun unter Berücksichtigung der obigen Diskussion zur Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  mit (2.179b) zunächst den Ansatz:

$$\begin{aligned} \psi_1^{(1)}(t) &= -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \Psi_0(t_0) \\ &= -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_0)} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_0(t_0) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Unter Berücksichtigung, dass die Anwendung des Operators  $\hat{W}(t_1)$  in obiger Gleichung dazu führt, dass durch die Absorption eines Photons das sich im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  befindende System in den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  übergeht, kann man die Gleichung (3.8) in den folgenden Ausdruck umformen:

$$\psi_1^{(1)}(t) = -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_1)} (-\mu E^-(t_1)) e^{-i\mathcal{E}_0(t_1-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_0(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes (3.2b) für  $E^-(t)$  und Berücksichtigung der Resonanzbedingung  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = \omega_0$  kann man als nächsten Schritt (3.9) in das folgende Ergebnis für  $\psi_1^{(1)}(t)$  umformen:

$$\begin{aligned} \psi_1^{(1)}(t) &= -i \int_{t_0}^t dt_1 e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_1)} \left( -\mu \frac{A(t)}{2} e^{-i(\omega_0 t_1 + \beta)} \right) \times \\ &\quad \times e^{-i\mathcal{E}_0(t_1-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_0(t_0) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i\mu}{2} e^{-i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 A(t_1) \underbrace{e^{i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 - \omega_0)t_1}}_{=1} \begin{pmatrix} \chi_0(t_0) \\ 0 \end{pmatrix} \\ &= \frac{i\mu}{2} e^{-i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 A(t_1) \begin{pmatrix} \chi_0(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

Dieses Ergebnis lässt sich durch Einführung der Amplitudenflächenfunktion (AFF)

$$F(t) := \int_{t_0}^t dt_1 A(t_1) \quad (3.10)$$

noch kompakter notieren:

$$\psi_1^{(1)}(t) = \frac{i\mu}{2} e^{-i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} F(t) \begin{pmatrix} \chi_0(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.11)$$

Die Berechnung von  $\psi_0^{(1)}(t)$  unterscheidet sich von der Berechnung von  $\psi_1^{(1)}(t)$  dadurch, dass man bei der Bestimmung von  $\psi_0^{(1)}(t)$  einen Prozess betrachtet, bei dem ein Proton emittiert wird und das System aus dem angeregten Zustand  $\phi_1$  in den Grundzustand  $\phi_0$  übergeht. Für die Bestimmung von  $\psi_0^{(1)}(t)$  ist daher anstelle der Komponente  $E^-(t)$ , die in die Kalkulation von  $\psi_1^{(1)}(t)$  eingeht, die Komponente  $E^+(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  relevant.

Man erhält in einer abgesehen von diesen Unterschieden analogen Rechnung wie für  $\psi_1^{(1)}(t)$  folgendes Ergebnis für  $\psi_0^{(1)}(t)$ :

$$\psi_0^{(1)}(t) = \frac{i\mu}{2} e^{i\beta} e^{-i(\varepsilon_0 t_0 - \varepsilon_1 t)} F(t) \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_1(t_0) \end{pmatrix}. \quad (3.12)$$

Mit den Ergebnissen (3.11) und (3.12) erhält man somit für  $\psi^{(1)}(t)$ :

$$\psi^{(1)}(t) = \frac{i\mu F(t)}{2} \begin{pmatrix} e^{-i\beta} e^{-i(\varepsilon_1 t - \varepsilon_0 t_0)} \chi_0(t_0) \\ e^{i\beta} e^{i(\varepsilon_1 t_0 - \varepsilon_0 t)} \chi_1(t_0) \end{pmatrix}. \quad (3.13)$$

Man kann nun gut nachvollziehen, dass die in (2.216) angegebene RWA für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  zu folgender Konsequenz für die Abhängigkeit der Terme  $\psi_1^{(1)}(t)$  und  $\psi_0^{(1)}(t)$  von der Phase  $\beta$  führt:

Aus dem Resultat (3.11) erkennt man, dass die Entwicklungsordnung  $\psi_1^{(1)}(t)$  proportional zum Phasenfaktor  $e^{-i\beta}$  ist. Dies hängt damit zusammen, dass in die Berechnung der Entwicklungsordnung  $\psi_1^{(1)}(t)$  bei der dabei zu berücksichtigenden Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung wegen (2.216) nur die Absorptionskomponente  $E^-(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  eingeht. Entsprechend gilt für die Entwicklungsordnung  $\psi_0^{(1)}(t)$ , dass in deren Berechnung für die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung nur die Emissionskomponente  $E^+(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  eingeht und dies führt zu einer Proportionalität von  $\psi_0^{(1)}(t)$  zum Phasenfaktor  $e^{+i\beta}$ . Dieser Zusammenhang ist auch in der Abb. 3.1 skizziert.

Nach diesen Betrachtungen zum Beitrag der ersten Störungsordnung  $\psi^{(1)}(t)$  zur Wellenfunktion  $\Psi(t)$  beginnen wir nun die Bestimmung der zweiten Störungsordnung  $\psi^{(2)}(t)$  mit der Berechnung der Komponente  $\psi_1^{(2)}(t)$  dieser Störungsordnung im angeregten Zustand  $\phi_1$ . Gemäß der vorherigen Betrachtungen zur Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  sowie der Gleichung (2.179c) gilt:

$$\psi_1^{(2)}(t) = - \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i\hat{H}_0(t-t_1)} \hat{W}(t_1) \times$$

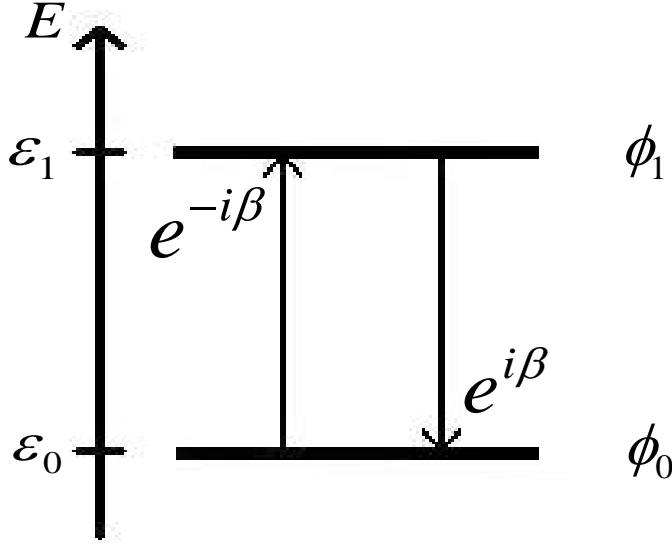


Abbildung 3.1: Die obige Abbildung veranschaulicht, dass die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  beim Übergang vom elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  hin zum elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  durch die Absorption eines Photons einen Phasenfaktor  $e^{-i\beta}$  aufnimmt. Bei einem Übergang der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  vom elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  hin zum elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  durch die Emission eines Photons nimmt diese hingegen einen Phasenfaktor  $e^{i\beta}$  auf.

$$\times e^{-i\hat{H}_0(t_1-t_2)} \hat{W}(t_2) e^{-i\hat{H}_0(t_2-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Da in der obigen Gleichung der Operator  $\hat{W}(t_2)$  mit der Emission eines Photons und einem Übergang vom  $\phi_1$  in den  $\phi_0$ -Zustand korrespondiert und der Operator  $\hat{W}(t_1)$  mit der Absorption eines Photons und einem Übergang vom  $\phi_0$  in den  $\phi_1$ -Zustand korrespondiert, kann man obige Gleichung folgendermaßen umformen:

$$\begin{aligned} \psi_1^{(2)}(t) &= - \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i\epsilon_1(t-t_1)} (-\mu E^-(t_1)) \times \\ &\times e^{-i\epsilon_0(t_1-t_2)} (-\mu E^+(t_2)) e^{-i\epsilon_1(t_2-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Durch Einsetzen von (3.2a) für  $E^+(t)$  und (3.2b) für  $E^-(t)$  sowie durch Berücksichtigen der Resonanzbedingung  $\epsilon_1 - \epsilon_0 = \omega_0$  kann man die obige Gleichung weiter vereinfachen:

$$\psi_1^{(2)}(t) = - \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 e^{-i\epsilon_1(t-t_1)} \left( -\mu \frac{A(t_1)}{2} e^{-i(\omega_0 t_1 + \beta)} \right) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times e^{-i\varepsilon_0(t_1-t_2)} \left( -\mu \frac{A(t_2)}{2} e^{i(\omega_0 t_2 + \beta)} \right) e^{-i\varepsilon_1(t_2-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix} \\
& = -\frac{\mu^2}{4} e^{-i\varepsilon_1(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 A(t_1)A(t_2) \underbrace{e^{i(\varepsilon_1-\varepsilon_0-\omega_0)t_1}}_{=1} \times \\
& \quad \times \underbrace{e^{-i(\varepsilon_1-\varepsilon_0-\omega_0)t_2}}_{=1} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix} \\
& = -\frac{\mu^2}{4} e^{-i\varepsilon_1(t-t_0)} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 A(t_1)A(t_2) \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.16)
\end{aligned}$$

In (3.16) erscheint ein Doppelintegral über das Produkt  $A(t_1)A(t_2)$ . Da die beiden Faktoren  $A(t_1)$  und  $A(t_2)$  kommutieren, gilt  $A(t_1)A(t_2) = \mathcal{T}[A(t_1)A(t_2)]$ . Mit diesem Zusammenhang kann man über ein Ersetzen des Hamiltonoperators  $\hat{H}(t)$  durch die Einhüllende  $A(t)$  in der Gleichung (2.157) für dieses Doppelintegral folgenden Zusammenhang herleiten:

$$\begin{aligned}
\int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 A(t_1)A(t_2) & = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \mathcal{T}[A(t_1)A(t_2)] \\
& = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 A(t_1) \int_{t_0}^t dt_2 A(t_2) \\
& = \frac{F^2(t)}{2}. \quad (3.17)
\end{aligned}$$

Durch Einsetzen der so erhaltenen Gleichung (3.17) in (3.16) erhält man für  $\psi_1^{(2)}(t)$  folgendes Ergebnis:

$$\psi_1^{(2)}(t) = -\frac{\mu^2 F^2(t)}{8} e^{-i\varepsilon_1(t-t_0)} \begin{pmatrix} \chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

In einem analogen Rechengang wie für die Bestimmung von  $\psi_1^{(2)}(t)$  kann man auch die Größe  $\psi_0^{(2)}(t)$  berechnen und erhält folgendes Ergebnis:

$$\psi_0^{(2)}(t) = -\frac{\mu^2 F^2(t)}{8} e^{-i\varepsilon_0(t-t_0)} \begin{pmatrix} 0 \\ \chi_0(t_0) \end{pmatrix}. \quad (3.19)$$

Per Addition der beiden Ergebnisse (3.18) und (3.19) erhält man  $\psi^{(2)}(t)$ :

$$\psi^{(2)}(t) = -\frac{\mu^2 F^2(t)}{8} \begin{pmatrix} e^{-i\varepsilon_1(t-t_0)} \chi_1(t_0) \\ e^{-i\varepsilon_0(t-t_0)} \chi_0(t_0) \end{pmatrix}. \quad (3.20)$$

Das Ergebnis für  $\psi^{(2)}(t)$  ist im Vergleich mit dem Resultat (3.13) für  $\psi^{(1)}(t)$  insofern bemerkenswert, dass  $\psi^{(2)}(t)$  im Gegensatz zu  $\psi^{(1)}(t)$  von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses nicht abhängt. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, dass in die Berechnung beider Komponenten  $\psi_q^{(2)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  sowohl ein Photoabsorptionsprozess als auch ein Photonenemissionsprozess eingeht. Wie in der Abb. 3.1 skizziert wird, führen diese beiden Prozesse für die Komponenten  $\psi_q^{(2)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  zu einander entgegengesetzten Phasenfaktoren  $e^{-i\beta}$  und  $e^{+i\beta}$ , die sich gegenseitig aufheben, so dass die Komponenten  $\psi_q^{(2)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses unabhängig sind.

Nachdem wir jetzt die ersten drei Entwicklungsordnungen  $\psi^{(0)}(t)$ ,  $\psi^{(1)}(t)$  und  $\psi^{(2)}(t)$  bestimmt haben, beginnen wir nun die Berechnung der SNPs  $\tilde{\mathcal{P}}_q^{(2)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  mit der Bestimmung von  $\wp_1^{(0)}(t)$ . Diese ist trivial, denn für  $\wp_1^{(0)}(t)$  gilt gemäß der Diskussion in Kap. 2.6  $\wp_1^{(0)}(t) = \wp_1^{(0)} = \mathcal{P}_1(t_0)$ . Berechnet man  $\wp_1^{(0)}$  stattdessen über die Gleichung (2.183) und berücksichtigt dabei, dass für die Komponente  $\psi_1^{(0)}$  des Beitrags  $\psi^{(0)}(t)$  nullter Ordnung gemäß Gleichung (3.6)

$$\psi_1^{(0)}(t) = \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)}\chi_1(t_0) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (3.21)$$

gilt, dann erhält man:

$$\begin{aligned} \wp_1^{(0)} &= \langle \psi_1^{(0)}(t) | \psi_1^{(0)}(t) \rangle = \\ &= \left| e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)}\chi_1(t_0) \right|^2 = |\chi_1(t_0)|^2. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Per Vergleich erhält man so das Nebenergebnis  $\mathcal{P}_1(t_0) = |\chi_1(t_0)|^2$ . In einer entsprechenden Argumentation erhält man für  $\wp_0^{(0)}(t)$  das Resultat  $\wp_0^{(0)}(t) = \wp_0^{(0)} = \mathcal{P}_0(t_0)$  und das Nebenergebnis  $\mathcal{P}_0(t_0) = |\chi_0(t_0)|^2$ .

Im Folgenden wird  $\wp_1^{(1)}(t)$  berechnet. Als Vorüberlegung für diese Rechnung betrachten wir die im Allgemeinen komplexen Parameter  $\chi_0(t_0)$  und  $\chi_1(t_0)$  in der Polardarstellung

$$\chi_j(t_0) = |\chi_j(t_0)| e^{-i\alpha_j} = \sqrt{\mathcal{P}_j(t_0)} e^{-i\alpha_j}, \quad j \in \{0, 1\}. \quad (3.23)$$

Mit der Phasendifferenz  $\Delta\alpha := \alpha_1 - \alpha_0$  erhält man so für das Produkt

$$\chi_0^*(t_0)\chi_1(t_0) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\Delta\alpha}. \quad (3.24)$$

Mit Hilfe der obigen Gleichung sowie (2.183), (3.11) und (3.21) erhält man folgenden Ausdruck für  $\wp_1^{(1)}(t)$ :

$$\wp_1^{(1)}(t) = \langle \psi_1^{(0)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle + \langle \psi_1^{(1)}(t) | \psi_1^{(0)}(t) \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= 2\Re \left( \langle \psi_1^{(0)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle \right) \\
&= 2\Re \left[ \left( e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} \chi_1(t_0) \right)^* \left( \frac{i\mu}{2} e^{-i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} F(t) \chi_0(t_0) \right) \right] \\
&= \Re \left( i\mu e^{-i\beta} \underbrace{e^{-i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)t_0}}_{=e^{-i\omega_0 t_0}} F(t) \underbrace{\chi_0(t_0) \chi_1^*(t_0)}_{=\sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} e^{i\Delta\alpha}} \right) \\
&= \Re \left( i\mu F(t) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i[\beta - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)]} \right).
\end{aligned}$$

Mit  $\Re(ie^{-ix}) = \sin x$  kann man die obige Gleichung weiter umformen und erhält unter Berücksichtigung von  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  folgendes Endergebnis für  $\wp_1^{(1)}(t)$ :

$$\wp_1^{(1)}(t) = \mu F(t) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)]. \quad (3.25)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.190) folgt aus der obigen Gleichung somit für  $\wp_0^{(1)}(t)$ :

$$\wp_0^{(1)}(t) = -\mu F(t) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)]. \quad (3.26)$$

Wir wenden uns nun der Berechnung von  $\wp_1^{(2)}(t)$  zu. Dazu nutzen wir die Gleichungen (2.183), (3.11), (3.19) und (3.21) und erhalten so:

$$\begin{aligned}
\wp_1^{(2)}(t) &= \langle \psi_1^{(0)}(t) | \psi_1^{(2)}(t) \rangle + \langle \psi_1^{(1)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle + \langle \psi_1^{(2)}(t) | \psi_1^{(0)}(t) \rangle \\
&= 2\Re \left( \langle \psi_1^{(0)}(t) | \psi_1^{(2)}(t) \rangle \right) + \langle \psi_1^{(1)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle \\
&= 2\Re \left[ \left( e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} \chi_1(t_0) \right)^* \left( -\frac{\mu^2 F^2(t)}{8} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} \chi_1(t_0) \right) \right] + \\
&\quad + \left| \frac{i\mu}{2} e^{-i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} F(t) \chi_0(t_0) \right|^2 \\
&= -\frac{\mu^2 F^2(t)}{4} \underbrace{|\chi_1(t_0)|^2}_{=\mathcal{P}_1(t_0)} + \frac{\mu^2 F^2(t)}{4} \underbrace{|\chi_0(t_0)|^2}_{=\mathcal{P}_0(t_0)} \\
&= \frac{\mu^2 F^2(t)}{4} (\mathcal{P}_0(t_0) - \mathcal{P}_1(t_0)). \quad (3.27)
\end{aligned}$$

Über die Gleichung (2.190) erhält man somit für  $\wp_0^{(2)}(t)$ :

$$\wp_0^{(2)}(t) = \frac{\mu^2 F^2(t)}{4} (\mathcal{P}_1(t_0) - \mathcal{P}_0(t_0)). \quad (3.28)$$

Damit haben wir sämtliche Entwicklungsordnungen  $\wp_q^{(p)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \{0, 1, 2\}$  bestimmt, und erhalten somit über Addition der Entwicklungsordnungen  $\wp_1^{(p)}(t)$ ,  $p \in \{0, 1, 2\}$  die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$  bzw. durch Addition der Entwicklungsordnungen  $\wp_0^{(p)}(t)$ ,  $p \in \{0, 1, 2\}$  die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_0^{(2)}(t)$ :

$$\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t) = \mathcal{P}_1(t_0) + \mu F(t) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)] +$$

$$+ \frac{\mu^2 F^2(t)}{4} (\mathcal{P}_0(t_0) - \mathcal{P}_1(t_0)) \quad (3.29a)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}_0^{(2)}(t) &= \mathcal{P}_0(t_0) - \mu F(t) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0) \mathcal{P}_1(t_0)} \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)] + \\ &+ \frac{\mu^2 F^2(t)}{4} (\mathcal{P}_1(t_0) - \mathcal{P}_0(t_0)). \end{aligned} \quad (3.29b)$$

Nachdem wir auf diese Weise mit zeitabhängiger Störungsrechnung Ausdrücke für die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$ ,  $p \in \{0, 1, 2\}$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  hergeleitet und damit die SNP-Populationen zweiter Ordnung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$  und  $\tilde{\mathcal{P}}_0^{(2)}(t)$  berechnet haben, werden wir nun darüber hinaus Folgendes zeigen: Man kann die in der vorangegangenen Rechnung für das Zweiniveausystem gefundenen Abhängigkeiten der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(0)}(t)$ ,  $\psi^{(1)}(t)$  und  $\psi^{(2)}(t)$  von der Phase  $\beta$ , die wegen  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  auch zu Abhängigkeiten von der CEP  $\varphi$  führen, noch weiter verallgemeinern.

Für ungerade Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p+1)}(t)$  gilt Folgendes: Die Komponente  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  im angeregten Zustand  $\phi_1$  korrespondiert mit der Absorption von  $p+1$  Photonen und der Emission von  $p$  Photonen. Wie das Resultat (3.20) für  $\psi^{(2)}(t)$  zeigt, heben sich die durch einen einzelnen Photonenabsorptionsprozess und einen einzelnen Photonenemissionsprozess erzeugten CEP-abhängigen Phasenfaktoren für die Komponente  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  gegenseitig auf. Daher ist die CEP-Abhängigkeit von  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  die gleiche wie für die Situation, dass das System ein Photon absorbiert. Deshalb muss die CEP-Abhängigkeit für  $\psi_1^{(2p+1)}(t)$  analog wie bei  $\psi_1^{(1)}(t)$  sein, also gilt  $\psi_1^{(2p+1)}(t) \sim e^{-i\beta}$ . Entsprechend korrespondiert die Komponente  $\psi_0^{(2p+1)}(t)$  im Grundzustand  $\phi_0$  mit der Absorption von  $p$  Photonen und der Emission von  $p+1$  Photonen, und durch eine entsprechende Argumentation kann man folgern, dass  $\psi_0^{(2p+1)}(t) \sim e^{i\beta}$  gilt.

Für gerade Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p)}(t)$  gilt hingegen für beide Komponenten  $\psi_q^{(2p)}(t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ , dass diese mit der Absorption von  $p$  und der Emission von  $p$  Photonen korrespondieren. Daher heben sich die durch die Absorptionsprozesse und die Emissionsprozesse erzeugten CEP-abhängigen Phasenfaktoren gegenseitig auf, und die geraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p)}(t)$  sind deshalb von der CEP  $\varphi$  unabhängig.

Die so bestimmten CEP-Abhängigkeiten der störungstheoretischen Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  gelten nicht nur für das hier diskutierte Zweiniveausystem, sondern können noch weiter verallgemeinert werden:

Für die Herleitung der CEP-Abhängigkeiten der störungstheoretischen Ent-



wicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  für das Zweiniveausystem ist lediglich relevant gewesen, dass bedingt durch die Struktur des zugehörigen Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  in Gleichung (2.216) nach der Absorption eines Photons nur die Emission eines Photons und umgekehrt auf die Emission eines Photons nur die Absorption eines Photons folgen kann. Da die Gleichung (2.216) für den Wechselwirkungsoperator auch für das in Kap. 2.2 betrachtete Modell für ein molekulares System mit Eigenzuständen  $\chi_{nm}\phi_n, n \in \{0, 1\}, m \in \mathbb{N}_0$  gültig ist, bleibt für dieses molekulare System diese Aussage weiterhin korrekt. Daher sind auch für dieses einfache Modell einer Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung die für das Zweiniveausystem hergeleiteten Aussagen für die CEP-Abhängigkeit der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  weiterhin gültig.

Kombiniert man nun die obige Überlegung für die Phasenabhängigkeit der Entwicklungsordnungen  $\psi_q^{(p)}(t), p \in \mathbb{N}_0, q \in \{0, 1\}$  mit den am Anfang unserer Betrachtungen zum Zweiniveausystem bestimmten Zusammenhängen (3.7a) und (3.7b) zur Abhängigkeit der Entwicklungsordnungen  $\psi_q^{(p)}(t), p \in \mathbb{N}, q \in \{0, 1\}$  von den Funktionen  $\chi_1(t_0) = \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)}e^{-i\alpha_1}$  und  $\chi_0(t_0) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)}e^{-i\alpha_0}$ , dann erhält man folgende Proportionalitäten:

$$\psi_1^{(2p)}(t) \sim \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} \quad (3.30a)$$

$$\psi_0^{(2p)}(t) \sim \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} \quad (3.30b)$$

$$\psi_1^{(2p+1)}(t) \sim \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)}e^{-i\beta} \quad (3.30c)$$

$$\psi_0^{(2p+1)}(t) \sim \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)}e^{+i\beta}. \quad (3.30d)$$

Diese Proportionalitäten gelten sowohl für das Zweiniveausystem als auch für das in Kap. 2.2 eingeführte molekulare System mit zwei elektronischen Zuständen. Wir werden die Formeln (3.30a) - (3.30d) im nachfolgenden Kap. 3.2, das den Transfer der hier für das Zweiniveausystem erhaltenen Ergebnisse auf das molekulare System behandelt, als Ausgangspunkt für eine störungstheoretische Analyse der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  und der Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  beim molekularen System für die Situation machen, dass auch hohe Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  Auswirkungen auf die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  haben und berücksichtigt werden müssen.

Für das hier betrachtete Zweiniveausystem ist hingegen für den Fall, dass hohe Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  nicht vernachlässigt werden dürfen, eine andere Vorgehensweise sinnvoll, denn speziell für dieses Zweiniveausystem ist es möglich, für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  eine analytische Lösung zu bestimmen. An dieser Stelle sei betont, dass für die Gültigkeit dieser

Lösung zwei Bedingungen erfüllt sein müssen, von denen wir in den bisherigen Betrachtungen in diesem Kapitel ausgegangen sind:

\* Die RWA (2.216) ist eine gute Approximation.

\* Die Resonanzbedingung  $\omega_0 = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$  ist erfüllt.

Die nachfolgende Herleitung dieser Lösung ist an eine ähnliche Rechnung für ein Zweiniveausystem in [28] angelehnt, die sich von der Rechnung hier dadurch unterscheidet, dass erstens in [28] für die Einhüllende  $A(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  mit einer zeitunabhängigen Konstanten  $A(t) = A_0 = \text{const.}$  gerechnet wird<sup>25</sup> und zweitens die Phase  $\beta$  dort nicht berücksichtigt wird. Bezüglich dieses ersten Unterschiedes sei angemerkt, dass man in der Literatur für die angesprochenen beiden Bedingungen auch analytische Lösungen für das Zweiniveausystem findet, für die die Einhüllende  $A(t)$  zeitlich nicht konstant ist (siehe [43, 44])<sup>26</sup>. Jedoch wird auch in diesen Lösungen die Auswirkung der Phase  $\beta$  nicht berücksichtigt und dem Autor sind keine Quellen bekannt, für die eine derartige Berücksichtigung erfolgt. Man kann die angesprochenen Betrachtungen zum Zweiniveausystem in [28, 43, 44] aber leicht so erweitern, dass die Auswirkung der Phase  $\beta$  auf die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  miteinberechnet werden.

Als erster Schritt der angekündigten Bestimmung von  $\Psi(t)$  wird für das hier betrachtete Zweiniveausystem der Wechselwirkungsoperator im Dirac-Bild  $\hat{W}_I(t)$  berechnet. Wir verwenden dafür die Gleichung (2.165a) und setzen dort für den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  die Gleichung (3.1) und für den Wechselwirkungsoperator im Schrödingerbild die RWA (2.216) ein. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \hat{W}_I(t) &= e^{i\hat{H}_0 t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_0 t} \\ &= \begin{pmatrix} e^{i\mathcal{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{i\mathcal{E}_0 t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^-(t) \\ -\mu E^+(t) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathcal{E}_0 t} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

<sup>25</sup>In der zitierten Rechnung in [28] tritt die konstante Einhüllende  $A_0$  nicht explizit auf, weil dort bereits im Ansatz für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}_I(t)$  im Diracbild der Term  $\mu A_0$  durch die Rabifrequenz  $\Omega_R$  ausgedrückt wird. Auf die Bedeutung dieser Rabifrequenz wird im weiteren Text noch näher eingegangen.

<sup>26</sup>Hierbei sei zur Lösung in [43] noch angemerkt, dass dort nicht die Wellenfunktion  $\Psi(t)$ , sondern Formeln für die Bestimmung der Erwartungswerte der Pauli-Matrizen

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

angegeben werden. Diese eignen sich anstelle von  $\Psi(t)$  jedoch ebenfalls, um die zeitliche Entwicklung des Zweiniveausystems vollständig zu beschreiben.

$$\begin{aligned}
&= -\mu \begin{pmatrix} e^{i\mathcal{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{i\mathcal{E}_0 t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & E^-(t)e^{-i\mathcal{E}_0 t} \\ E^+(t)e^{-i\mathcal{E}_1 t} & 0 \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} 0 & E^-(t)e^{+i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)t} \\ E^+(t)e^{-i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)t} & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.31}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck für  $\hat{W}_I(t)$  lässt sich nun durch Einsetzen der Gleichungen (3.2a) und (3.2b) sowie durch Berücksichtigen der Resonanzbedingung  $\omega_0 = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$  in folgenden Ausdruck umformen:

$$\hat{W}_I(t) = -\frac{\mu A(t)}{2} \hat{B}. \tag{3.32}$$

Die in der obigen Gleichung erscheinende Matrix  $\hat{B}$  ist definiert über:

$$\hat{B} := \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta} \\ e^{i\beta} & 0 \end{pmatrix}. \tag{3.33}$$

Mit dem Resultat (3.32) erhält man für den Kommutator  $[\hat{W}_I(t_1), \hat{W}_I(t_2)]$  für zwei beliebige Zeitpunkte  $t_1, t_2$ :

$$[\hat{W}_I(t_1), \hat{W}_I(t_2)] = \frac{\mu^2 A(t_1)A(t_2)}{4} \underbrace{[\hat{B}, \hat{B}]}_{=0} = 0. \tag{3.34}$$

Wir erkennen damit, dass wegen der Eigenschaft (3.34) für den Wechselwirkungsoperator im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t)$  für die Berechnung der Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$  wie in Kap. 2.4 beschrieben die Zeitordnung der Operatoren  $\hat{W}_I(t)$  nicht berücksichtigt werden muss, d. h.  $\Psi_I(t)$  kann mit Gleichung (2.170) berechnet werden. Um diese Berechnung durchzuführen, betrachten wir im Folgenden weitere Eigenschaften der Matrix  $\hat{B}$ . Für das Quadrat dieser Matrix  $\hat{B}^2$  gilt:

$$\hat{B}^2 = \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta} \\ e^{i\beta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta} \\ e^{i\beta} & 0 \end{pmatrix} = \mathbf{1}. \tag{3.35}$$

Also gilt für geradzahlige Potenzen von  $\hat{B}$

$$\hat{B}^{2n} = \mathbf{1}, \tag{3.36}$$

und für ungeradzahlige Potenzen von  $\hat{B}$  gilt

$$\hat{B}^{2n+1} = \hat{B}. \tag{3.37}$$

Wegen (3.32) und (3.36) gilt dann wiederum für ein Produkt von insgesamt  $2n$  Wechselwirkungsoperatoren im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t)$  zu jeweils unterschiedlichen Zeiten  $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$ :

$$\hat{W}_I(t_1)\hat{W}_I(t_2)\dots\hat{W}_I(t_{2n}) = \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2n} \prod_{j=1}^{2n} A(t_j) \mathbf{1}. \quad (3.38)$$

Betrachtet man stattdessen Produkt von insgesamt  $2n + 1$  Wechselwirkungsoperatoren im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t)$  zu jeweils unterschiedlichen Zeiten  $t_1, t_2, \dots, t_{2n+1}$ , dann erhält man:

$$\hat{W}_I(t_1)\hat{W}_I(t_2)\dots\hat{W}_I(t_{2n+1}) = \left(-\frac{\mu}{2}\right)^{2n+1} \prod_{j=1}^{2n+1} A(t_j) \hat{B}. \quad (3.39)$$

Wir berechnen nun mit Gleichung (2.170) unter Beachtung der Beziehungen (3.38) und (3.39) die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$ . Hierbei stellen wir  $\Psi_I(t)$  als eine Summe über zwei Reihen dar: Eine Reihe über Produkte mit einer geradzahigen Anzahl von Wechselwirkungsoperatoren im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t)$  zu jeweils unterschiedlichen Zeiten  $t_1, t_2, \dots, t_{2n}$  und eine zweite Reihe über Produkte mit einer ungeradzahigen Anzahl von Wechselwirkungsoperatoren im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t)$  zu jeweils unterschiedlichen Zeiten  $t_1, t_2, \dots, t_{2n+1}$ . Auf diese Weise erhält man:

$$\begin{aligned} \Psi_I(t) &= \exp\left(-i \int_{t_0}^t \hat{W}_I(\tau) d\tau\right) \Psi_I(t_0) \\ &= \Psi_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_n \left[\hat{W}_I(t_1)\hat{W}_I(t_2)\dots\hat{W}_I(t_n)\right] \Psi_I(t_0) \\ &= \Psi_I(t_0) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{2n}}{(2n)!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_{2n} \left[\hat{W}_I(t_1)\hat{W}_I(t_2)\dots\hat{W}_I(t_{2n})\right] \Psi_I(t_0) + \\ &\quad + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^{2n+1}}{(2n+1)!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_{2n+1} \left[\hat{W}_I(t_1)\hat{W}_I(t_2)\dots\hat{W}_I(t_{2n+1})\right] \Psi_I(t_0) \\ &= \Psi_I(t_0) + \underbrace{\sum_{n=1}^{\infty} \frac{i^{2n}}{(2n)!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_{2n} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2n} \prod_{j=1}^{2n} A(t_j)}_{=\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2n}} \Psi_I(t_0) + \\ &\quad + \underbrace{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-i)^{2n+1}}{(2n+1)!} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \dots \int_{t_0}^t dt_{2n+1} \left(-\frac{\mu}{2}\right)^{2n+1} \prod_{j=1}^{2n+1} A(t_j) \hat{B}}_{=-\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2n+1}} \Psi_I(t_0) \end{aligned}$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2n} \Psi_I(t_0) + i \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2n+1} \hat{B} \Psi_I(t_0). \quad (3.40)$$

Nun werden die Reihen für die Funktionen  $\sin x$  und  $\cos x$ , die gegeben sind über [39]

$$\cos x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n)!} x^{2n} \quad (3.41a)$$

$$\sin x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)!} x^{2n+1} \quad (3.41b)$$

genutzt, um das Zwischenergebnis (3.40) für die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$  umzuformen. Man erhält so:

$$\Psi_I(t) = \cos \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \Psi_I(t_0) + i \sin \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \hat{B} \Psi_I(t_0). \quad (3.42)$$

Das so gefundene Ergebnis für die Wellenfunktion im Wechselwirkungsbild  $\Psi_I(t)$  wird nun mit Hilfe von Gleichung (2.164a) umgeformt, indem die Ausdrücke  $\Psi_I(t)$  und  $\Psi_I(t_0)$  in das Schrödinger-Bild transformiert werden. Man erhält so:

$$\begin{aligned} e^{i\hat{H}_0 t} \Psi(t) &= \cos \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) + i \sin \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \hat{B} e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) \\ \implies \Psi(t) &= \cos \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \Psi(t_0) \\ &\quad + i \sin \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) e^{-i\hat{H}_0 t} \hat{B} e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0). \end{aligned} \quad (3.43)$$

In der obigen Gleichung (3.43) treten die Terme  $e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \Psi(t_0)$  und  $e^{-i\hat{H}_0 t} \hat{B} e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0)$  auf. Um ersteren zu berechnen, nutzen wir die Beziehungen (3.1) und (3.23) aus und erhalten so

$$e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)} \Psi(t_0) = \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0} e^{-i\mathcal{E}_0(t-t_0)} \end{pmatrix}. \quad (3.44)$$

Den letzteren Term berechnen wir wieder mit (3.1) und (3.23) sowie der Definition (3.33) für den Operator  $\hat{B}$ :

$$\begin{aligned} e^{-i\hat{H}_0 t} \hat{B} e^{i\hat{H}_0 t_0} \Psi(t_0) &= \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathcal{E}_0 t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i\beta} \\ e^{i\beta} & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1} e^{i\mathcal{E}_1 t_0} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0} e^{i\mathcal{E}_0 t_0} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \begin{pmatrix} e^{-i\mathcal{E}_1 t} & 0 \\ 0 & e^{-i\mathcal{E}_0 t} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0 - i\beta} e^{i\mathcal{E}_0 t_0} \\ \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1 + i\beta} e^{i\mathcal{E}_1 t_0} \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0 - i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1 + i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_0 t - \mathcal{E}_1 t_0)} \end{pmatrix}. \quad (3.45)
\end{aligned}$$

Man setzt nun die Resultate (3.44) und (3.45) für die beiden Terme  $e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0)$  und  $e^{-i\hat{H}_0 t}\hat{B}e^{i\hat{H}_0 t_0}\Psi(t_0)$  in das Zwischenergebnis (3.43) für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  ein und erhält so für diese folgendes Endergebnis:

$$\begin{aligned}
\Psi(t) &= \cos\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0} e^{-i\mathcal{E}_0(t-t_0)} \end{pmatrix} + \\
&+ i \sin\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0 - i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1 + i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_0 t - \mathcal{E}_1 t_0)} \end{pmatrix}. \quad (3.46)
\end{aligned}$$

Im Folgenden wird (3.46) der Ausgangspunkt für Populationsberechnungen sein. Als erste Populationsberechnung wird nun mit (3.46) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  berechnet:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_1(t) &= \langle \Psi(t) | (|\phi_1\rangle\langle\phi_1|) | \Psi(t) \rangle \\
&= \left| \cos\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\alpha_1} e^{-i\mathcal{E}_1(t-t_0)} + \right. \\
&\quad \left. + i \sin\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} e^{-i\alpha_0 - i\beta} e^{-i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} \right|^2 \\
&= \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(t_0) + \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(t_0) + \\
&\quad + 2\Re \left[ (-i) \sin\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) e^{i\beta} e^{i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0 + \alpha_0)} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} \times \right. \\
&\quad \left. \times \cos\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) e^{-i[\mathcal{E}_1(t-t_0) + \alpha_1]} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} \right] \\
&= \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(t_0) + \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(t_0) + \\
&\quad + 2\Re \left[ (-i) e^{i\{\beta - [\alpha_1 - \alpha_0 - (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)t_0]\}} \times \right. \\
&\quad \left. \times \sin\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \cos\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)} \right]. \quad (3.47)
\end{aligned}$$

Das obige Zwischenergebnis kann unter Berücksichtigung von  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_0$  und der zum Energiegap  $\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$  resonant gewählten Frequenz  $\omega_0$  folgendermaßen umgeformt werden:

$$\mathcal{P}_1(t) = \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(t_0) + \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(t_0) +$$

$$+ 2 \sin\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \cos\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \sin[\beta - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)] \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}. \quad (3.48)$$

In die obige Gleichung (3.48) wird nun für  $\beta$  (2.42) eingesetzt und mit der trigonometrischen Beziehung  $\sin x \cos x = \frac{1}{2} \sin(2x)$  [39] vereinfacht. Damit erhalten wir als Endergebnis für  $\mathcal{P}_1(t)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t) &= \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(t_0) + \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(t_0) + \\ &+ \sin[\mu F(t)] \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)] \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}. \end{aligned} \quad (3.49)$$

Aufgrund der Normierung der Wellenfunktion gilt gemäß (2.185) der Zusammenhang  $\mathcal{P}_1(t) + \mathcal{P}_0(t) = 1$ , mit der trigonometrischen Beziehung  $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$  kann man daher über das Ergebnis (3.49) dann direkt auf die Population  $\mathcal{P}_0(t)$  für den Grundzustand schließen:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0(t) &= \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(t_0) + \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(t_0) \\ &- \sin[\mu F(t)] \sin[\varphi - \omega_0 t_\varphi - (\Delta\alpha - \omega_0 t_0)] \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass erwartungsgemäß eine Entwicklung von (3.49) und (3.50) für  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  in zweiter Ordnung in  $F(t)$  zu den Gleichungen (3.29a) und (3.29b) für die beiden SNPs  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(2)}(t)$  und  $\tilde{\mathcal{P}}_0^{(2)}(t)$  führen.

Außerdem kann man erkennen, dass für Zeiten  $t$ , für die die Größe  $\mu F(t)$  ganzzahlige Vielfache von  $2\pi$  einnimmt, die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  gleich der Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t_0)$  ist und die Population  $\mathcal{P}_0(t)$  entsprechend gleich der Startpopulation  $\mathcal{P}_0(t_0)$  ist. Dieser Sachverhalt hängt damit zusammen, dass man für derartige Zeiten mit der Gleichung (3.46) für die Wellenfunktion  $\Psi(t) = e^{-i\hat{H}_0(t-t_0)}\Psi(t_0)$  erhält, also ist diese dann identisch mit einer Wellenfunktion für ein Zweiniveausystem, dass nicht mit einem Laserpuls oder einer anderen äußeren Störung in Wechselwirkung tritt. D. h. für Zeiten  $t$ , für die  $\mu F(t)$  gleich ganzzahligen Vielfachen von  $2\pi$  ist, verhält sich das Zweiniveausystem so, als ob keine Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls stattgefunden hätte.

Dieses Resultat korreliert mit dem folgenden von S. L. McCall und E. L. Hahn in [45] vorgestellten Sachverhalt:

Man kann Laserpulse, die die Bedingung  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mu F(t) = 2\pi n$  mit  $n \in \mathbb{N}$  erfüllen, so konstruieren, dass bei der Propagation durch ein Medium nicht nur die Fläche  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t)$ , sondern auch die Form der Einhüllenden  $A(t)$  erhalten bleibt. Dieses Phänomen wurde in [45] als "Self-Induced Transparency" (STI) bezeichnet, eine gute Illustration der STI findet man in [46].

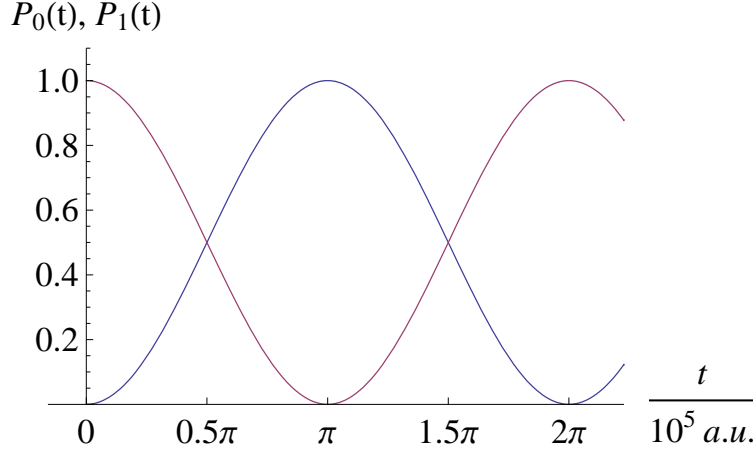


Abbildung 3.2: Diese Abbildung illustriert die mit den Formeln (3.51a) und (3.51b) korrespondierenden Rabi-Oszillationen, die beim Zweiniveausystem für ein resonant gewähltes elektrisches Feld  $E(t) = A_0 \cos(\omega_0 t + \beta)$  bei einer Startpopulation  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  der beiden Zustände auftreten. Für die in die Gleichungen (3.51a) und (3.51b) eingehenden Parameter  $\mu$  und  $A_0$  wurden für diese Abbildung die Werte  $\mu = 1$  a.u. und  $A_0 = 10^{-5}$  a.u. gewählt.

Als nächsten Punkt betrachten wir den Spezialfall einer konstanten Amplitude  $A(t) = A_0 = \text{const.}$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  (was gemäß (3.10) einer AFF  $F(t) = A_0 t$  entspricht) und der Startpopulation  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$ . Für diesen Spezialfall gehen die beiden Formeln (3.49) und (3.50) in die Gleichungen

$$\mathcal{P}_1(t) = \sin^2\left(\frac{\mu A_0 t}{2}\right) = \frac{1}{2}[1 - \cos(\mu A_0 t)] \quad (3.51a)$$

$$\mathcal{P}_0(t) = \cos^2\left(\frac{\mu A_0 t}{2}\right) = \frac{1}{2}[1 + \cos(\mu A_0 t)] \quad (3.51b)$$

über. Hierbei wurden in den obigen Gleichungen die trigonometrischen Beziehungen  $\sin^2 x = \frac{1}{2}(1 - \cos x)$  und  $\cos^2 x = \frac{1}{2}(1 + \cos x)$  [39] genutzt. Man liest aus (3.51a) und (3.51b) ab, dass die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  dann mit der Frequenz

$$\Omega_R := \mu A_0 \quad (3.52)$$

oszillieren. Diese Oszillationen, die in der Abb. 3.2 angegeben sind, sind in der Lehrbuchliteratur als Rabi-Oszillationen bekannt (siehe dazu z. B. [27, 28]) und  $\Omega_R$  wird als die Rabi-Frequenz bezeichnet.

Zu den Lösungen (3.51a) und (3.51b) für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  sei noch angemerkt, dass diese Rabi-Oszillationslösungen für den Spezialfall darstellen, dass die Frequenz  $\omega_0$  des Laserpulses in atomaren Einheiten gleich



dem Energiegap  $\Delta\mathcal{E}$  zwischen den Eigenenergien der beiden Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  ist. Man findet in den Betrachtungen in [27, 28] zu den Rabi-Oszillationen jedoch auch noch eine allgemeinere Lösung für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  für den Fall, dass  $\omega_0 \neq \Delta\mathcal{E}$  ist – jedoch gilt auch für diese allgemeinere Rabi-Oszillationslösung für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  noch die Bedingung, dass die Amplitude des Laserpulses zeitlich konstant sein muss (also  $A(t) = A_0 = \text{const.}$ ).

Somit ist diese Rabi-Oszillationslösung insofern eine allgemeinere Lösung für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  als die hier hergeleiteten Lösungen (3.49) und (3.50), als dass für die Rabi-Oszillationslösung die Resonanzbedingung  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  nicht erfüllt sein muss. Die Rabi-Oszillationslösung ist jedoch insofern eine speziellere Lösung für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  als die hier hergeleiteten Lösungen (3.49) und (3.50), als dass für die Rabi-Oszillationslösung die zeitliche Konstanz der Amplitude eine notwendige Bedingung ist (also  $A(t) = A_0 = \text{const.}$ ).

Für den Spezialfall, dass sowohl  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  als auch  $A(t) = A_0 = \text{const.}$  gilt, kann man die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  dann sowohl mit der Rabi-Oszillationslösung als auch mit den hier hergeleiteten Lösungen (3.49) und (3.50) bestimmen – und dies ist gerade die oben betrachtete Situation, die für die in den Gleichungen (3.51a) und (3.51b) hergeleiteten Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$ ,  $\mathcal{P}_0(t)$  vorliegt. In der Abb. 3.3 sind die verschiedenen Fälle, für die man die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  für ein Zweiniveausystem analytisch bestimmen kann, illustriert.

Nach dieser Diskussion zu der Rabi-Oszillationslösung für ein Zweiniveausystem kehren wir nun wieder zur Analyse der Gleichungen (3.49) und (3.50) für  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  für die Situation  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  zurück. Diese Gleichungen zeigen, dass die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  von der CEP  $\varphi$  abhängen, falls erstens keine der beiden Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  gleich Null ist und zweitens der von der AFF  $F(t)$  abhängige Faktor  $\sin[\mu F(t)]$  nicht Null wird. Die letztere Bedingung ist äquivalent zu

$$F(t) \neq \frac{q\pi}{\mu} \quad \text{für } q \in \mathbb{Z}. \quad (3.53)$$

Gemäß der Formel (3.10) können für einen bestimmten Zeitpunkt  $t = t'$  verschiedene Einhüllende  $A(t)$  zum gleichen Wert für  $F(t')$  führen. Wegen der Formeln (3.49) und (3.50) für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  folgt damit, dass alle Einhüllenden  $A(t)$  für  $t < t'$ , die auf den gleichen Wert für die Amplituden-

## Lösungen für das Zweiniveausystem

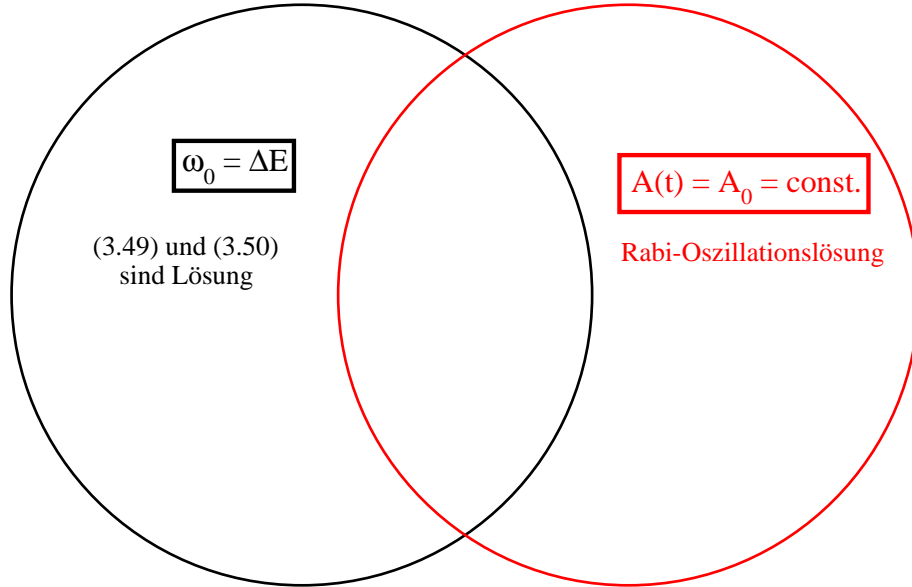


Abbildung 3.3: Diese Abbildung illustriert die verschiedenen Fälle, für die man die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  analytisch bestimmen kann für ein Zweiniveausystem mit Energiegap  $\Delta\mathcal{E}$ , das mit einem elektrischen Feld  $E(t) = A(t) \cos(\omega_0 t + \beta)$  wechselwirkt. Für  $A(t) = A_0 = \text{const.}$  gibt es die in der Lehrbuchliteratur bekannte Rabi-Oszillationslösung; für  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  erhält man für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  die Formeln (3.49) bzw. (3.50) als Lösung. Für den Spezialfall  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  und  $A(t) = A_0 = \text{const.}$  gehen die beiden Lösungen ineinander über.

flächenfunktion AFF  $F(t')$  führen, auch zum gleichen Wert für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$  führen (dieser Zusammenhang wird in [44] als das "pulse area theorem" bezeichnet). Solange für  $\mathcal{P}_1(t_0) \neq 0$  und  $\mathcal{P}_0(t_0) \neq 0$  die AFF  $F(t')$  der Bedingung (3.53) genügt, sind die Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$  abhängig von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses. Wenn eine Abhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$  von der CEP  $\varphi$  gewünscht ist, hat man dafür aufgrund dieses Zusammenhangs große Freiheiten für die Form der Einhüllenden  $A(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  des Laserpulses. Insbesondere hat man deshalb Freiheit bei der Wahl der Dauer des Laserpulses – die z.B. für Gaußpulse mit der FWHM  $\tau_E$  der Einhüllenden  $A(t)$  zusammenhängt – und für die Wahl der bei der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System auftretenden elektrischen Feldstärken  $E(t)$ . Das heißt, sowohl Laserpulse, die nur wenige Oszillationszyklen  $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$  dauern ("few-cycle Laserpulse"), als auch Laserpulse mit vielen Oszillationszyklen können dazu führen, dass die Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$

von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses abhängen. Entsprechend können auch die bei der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System auftretenden Feldstärken  $E(t)$  niedrig oder hoch gewählt werden. Lediglich bei Laserpulsen die so kurz und so schwach sind, dass der Term  $\mu F(t')$  viel kleiner als 1 ist, wird der in (3.49) und (3.50) für  $t = t'$  auftretende Faktor  $\sin[\mu F(t')]$  sehr klein. Deshalb wirkt sich der Wert der CEP  $\varphi$  dann auch nur noch schwach auf die Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$  aus.

Die erstere Bedingung für eine CEP-Abhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_1(t')$  und  $\mathcal{P}_0(t')$ , dass die beiden Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  beide ungleich Null sein müssen, ist jedoch weitaus schwieriger zu realisieren:

Aufgrund von Relaxationsprozessen wie die spontane Emission (siehe dazu z.B. [26]), die in der Näherungsformel (2.216) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  nicht berücksichtigt wurden, befindet sich die Wellenfunktion eines Zweiniveausystems vor einer Wechselwirkung mit einem Laserpuls üblicherweise im Grundzustand  $\phi_0$ , so dass  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  gilt und  $\mathcal{P}_1(t)$  sowie  $\mathcal{P}_0(t)$  deshalb unabhängig von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses sind. An dieser Stelle soll daher diskutiert werden, wie man dieses Problem umgehen und trotz  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  bei einer Populationsmessung eine Abhängigkeit der gemessenen Population von der CEP  $\varphi$  erhalten kann.

Der erste Ansatz, der hierzu betrachtet werden soll, ist anstelle der Verwendung von nur einem Laserpuls zwei Laserpulse zu verwenden. Der erste Laserpuls, den wir im Folgenden als pump-Puls bezeichnen, führt dazu, dass beide Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  des Zweiniveausystems populierte werden. Der danach folgende zweite Puls, den wir im folgenden als dump-Puls bezeichnen wollen, wechselwirkt dann mit dem auf diese Weise präparierten System. Experimente mit einem derartigen “pump-dump”-Zweipulsschema sind bereits vielfach realisiert worden (siehe z.B. [47, 48]). Da man die globale Phase der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  frei wählen kann, können wir die vor der Wechselwirkung des Zweiniveausystems mit dem pump-Laserpuls im Grundzustand lokalisierte Wellenfunktion zum Zeitpunkt  $t_0$  ansetzen als:

$$\Psi(t_0) = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (3.54)$$

Wir betrachten nun die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  zu einem Zeitpunkt  $t = \tau$ , der nach der Wechselwirkung des Systems mit dem pump-Puls, aber vor dessen Wechselwirkung mit dem dump-puls liegt. Mit den aus der Startwellenfunktion  $\Psi(t_0)$  folgenden Parameterwerten  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$ ,  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$ ,  $\alpha_0 = 0$  kann man

diese Wellenfunktion  $\Psi(\tau)$  leicht über die Gleichung (3.46) bestimmen:

$$\begin{aligned}\Psi(\tau) &= \begin{pmatrix} i \sin\left(\frac{\mu F_p(\tau)}{2}\right) e^{-i\beta_p} e^{-i(\mathcal{E}_1\tau - \mathcal{E}_0 t_0)} \\ \cos\left(\frac{\mu F_p(\tau)}{2}\right) e^{-i\mathcal{E}_0(\tau - t_0)} \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \sin\left(\frac{\mu F_p(\tau)}{2}\right) e^{-i\beta_p} e^{-i(\mathcal{E}_1\tau - \mathcal{E}_0 t_0 - \frac{\pi}{2})} \\ \cos\left(\frac{\mu F_p(\tau)}{2}\right) e^{-i\mathcal{E}_0(\tau - t_0)} \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.55)$$

Hierbei bezeichnen  $F_p(\tau)$  und  $\beta_p$  die AFF bzw. die relativ zum Zeitpunkt  $t = 0$  gemessene CEP des pump-Laserpulses. Da  $t = \tau$  hinter dem Zeitraum für die Wechselwirkung des Zweiniveausystems mit dem pump-Laserpuls liegt, ist für  $t \geq \tau$  dann  $F_p(\tau) = F_p(t) = \text{const.}$  und wird im Folgenden kurz als  $F_p$  bezeichnet. Nun wird die Wellenfunktion  $\Psi(\tau)$  als neue Startwellenfunktion für die Berechnung der Wechselwirkung des Systems mit dem dump-Laserpuls betrachtet, um mit den Gleichungen (3.49) und (3.50) die Populationen  $\mathcal{P}_0(t)$  und  $\mathcal{P}_1(t)$  für Zeiten  $t$  während oder auch nach der Wechselwirkung mit dem dump-Puls zu berechnen. Zu diesem Zweck ersetzt man die Startzeit  $t_0$  in (3.49) und (3.50) durch  $\tau$ . In den durch die Substitution von  $t_0$  durch  $\tau$  modifizierten Versionen von (3.49) und (3.50) treten dann die mit der Startwellenfunktion  $\Psi(\tau)$  zusammenhängenden Größen  $\mathcal{P}_1(\tau)$ ,  $\mathcal{P}_0(\tau)$  und  $\Delta\alpha$  auf, die über (3.55) bestimmt werden können. Man erhält so für diese Größen  $\mathcal{P}_1(\tau)$ ,  $\mathcal{P}_0(\tau)$  und  $\Delta\alpha$ :

$$\mathcal{P}_1(\tau) = \sin^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \quad (3.56a)$$

$$\mathcal{P}_0(\tau) = \cos^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \quad (3.56b)$$

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \mathcal{E}_1\tau - \mathcal{E}_0 t_0 + \beta_p - \frac{\pi}{2} \\ \alpha_0 &= \mathcal{E}_0(\tau - t_0) \\ \implies \Delta\alpha &= \beta_p + (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)\tau - \frac{\pi}{2} = \beta_p + \omega_0\tau - \frac{\pi}{2}. \end{aligned} \quad (3.56c)$$

Hierbei wurde in (3.56c) wieder die Resonanz der Frequenz des Laserpulses  $\omega_0 = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$  ausgenutzt. Mit den in den obigen Gleichungen (3.56a), (3.56b) und (3.56c) angegebenen Größen  $\mathcal{P}_1(\tau)$ ,  $\mathcal{P}_0(\tau)$  und  $\Delta\alpha$  erhält man dann für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$ :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_1(t) &= \cos^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(\tau) + \sin^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(\tau) + \\ &\quad + \sin[\mu F_d(t)] \sin[\varphi_d - \omega_0 t_{\varphi_d} - (\Delta\alpha - \omega_0\tau)] \sqrt{\mathcal{P}_1(\tau)\mathcal{P}_0(\tau)} \\ &= \sin^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) + \end{aligned}$$

$$+ \sin\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \cos\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \sin[\mu F_d(t)] \sin\left(\varphi_d - \omega_0 t_{\varphi_d} - \beta_p + \frac{\pi}{2}\right). \quad (3.57)$$

Hierbei bezeichnen  $F_d(t)$  und  $\varphi_d$  die AFF bzw. die CEP des dump-Pulses und  $t_{\varphi_d}$  bezeichnet die Bezugszeit für die CEP des dump-Pulses. Das obige Zwischenergebnis wird noch umgeformt, indem erstens für  $\beta_p$  entsprechend (2.42) der Term  $\varphi_p - \omega_0 t_{\varphi_p}$  mit der CEP  $\varphi_p$  des pump-Pulses und der zugehörigen Bezugszeit  $t_{\varphi_p}$  eingesetzt wird und zweitens die trigonometrischen Gleichungen  $\cos x \sin x = \frac{1}{2} \sin(2x)$  und  $\sin(x + \frac{\pi}{2}) = \cos x$  [39] ausgenutzt werden. Damit erhält man für  $\mathcal{P}_1(t)$  folgendes Endergebnis:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t) &= \sin^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) + \\ &+ \frac{1}{2} \sin(\mu F_p) \sin[\mu F_d(t)] \cos[\varphi_d - \varphi_s - \omega_0(t_{\varphi_d} - t_{\varphi_s})]. \quad (3.58) \end{aligned}$$

In Analogie zu dem Verfahren, bei dem mit Hilfe der Normierung  $\mathcal{P}_1(t) + \mathcal{P}_0(t) = 1$  und der trigonometrischen Beziehung  $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$  von (3.49) auf (3.50) geschlossen wurde, kann man von (3.58) leicht auf die Population im Grundzustand  $\mathcal{P}_0(t)$  während oder nach der Wechselwirkung mit dem dump-Puls schließen:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_0(t) &= \sin^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \sin^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) + \cos^2\left(\frac{\mu F_p}{2}\right) \cos^2\left(\frac{\mu F_d(t)}{2}\right) \\ &- \frac{1}{2} \sin(\mu F_p) \sin[\mu F_d(t)] \cos[\varphi_d - \varphi_s - \omega_0(t_{\varphi_d} - t_{\varphi_s})]. \quad (3.59) \end{aligned}$$

Man erkennt anhand der Resultate für (3.58) und (3.59), dass man durch den Einsatz des pump-Laserpulses eine Abhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  von der Differenz  $\Delta\varphi := \varphi_d - \varphi_s$  der beiden CEPs des dump-Pulses und des pump-Pulses erreichen kann, aber nicht von einer der beiden CEPs  $\varphi_d$  und  $\varphi_s$  separat. Diese Abhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  von der Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  ist daher ein Interferenzeffekt der Phasen der beiden Laserpulse, es handelt sich jedoch nicht um einen CEP-Effekt, denn dieser würde nur von der CEP einer der beiden Pulse hervorgerufen werden.

Die hier vorliegende Abhängigkeit von Populationen von der Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  für ein pump-dump Experiment wurde auf theoretischer Ebene von H.Metiu und V.Engel in [49] demonstriert und dort ein Zusammenhang dieses Phänomens mit der Interferenz von Licht hinter einem Doppelspalt erläutert. Des Weiteren wurde der experimentelle Nachweis für die Abhängigkeit von Populationen von der Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  für ein pump-dump-Pulsschema erstmals in [47, 48] beschrieben. Hierbei ist insbesondere wichtig im Experiment die

Phasendifferenz  $\Delta\varphi$  und die Zeitdifferenz  $t_{\varphi_d} - t_{\varphi_p}$  zwischen Pump-Puls und Dump-Puls kontrollieren zu können, um den Nachweis der Abhängigkeit von Populationen von  $\Delta\varphi$  durchführen zu können. Aus diesem Grund werden diese beiden Pulse in [47, 48] als “phase-locked” pulses beschrieben.

Da die Ergebnisse (3.58) und (3.59) für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  gezeigt haben, dass man bei Anwendung eines “pump-dump”-Pulsschemas nur einen Interferenzeffekt, aber keinen CEP-Effekt erhält, müssen wir nach einer anderen Methode suchen, um einen CEP-Effekt zu messen. Dazu stellen wir folgende Überlegung an: Ob die Startwellenfunktion  $\Psi(t_0) = \phi_0$  in Gleichung (3.54) ein Basiszustand ist, ist eine Frage der gewählten Basis, in die man diese Startwellenfunktion entwickelt. Wir führen nun die neuen Basiszustände  $\phi_+$  und  $\phi_-$  ein:

$$\phi_+ := \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_0 + \phi_1) \quad (3.60a)$$

$$\phi_- := \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_0 - \phi_1). \quad (3.60b)$$

Diese beiden Zustände  $\phi_+$  und  $\phi_-$  bilden ebenso wie die beiden Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  eine vollständige orthonormale Basis für das Zweiniveausystem, denn aus den obigen Gleichungen erkennt man direkt, dass

$$\langle \phi_+ | \phi_+ \rangle = \langle \phi_- | \phi_- \rangle = 1 \quad (3.61a)$$

$$\langle \phi_+ | \phi_- \rangle = 0 \quad (3.61b)$$

gilt. Des Weiteren folgt aus den Definitionen (3.60a) und (3.60b) unmittelbar, dass für die Startwellenfunktion  $\Psi(t_0) = \phi_0$  für die Startpopulationen in der neuen Basis  $\mathcal{P}_+(t_0) = \mathcal{P}_-(t_0) = \frac{1}{2}$  gilt. Wir werden nun analysieren, ob dies zu einer CEP-Abhängigkeit für die Population  $\mathcal{P}_+(t)$  führt. In Analogie zu (2.124) für die Populationsberechnung in den elektronischen Zuständen  $\phi_0(t)$  und  $\phi_1(t)$  für das molekulare System, das in Kapitel 2.2 beschrieben wird, setzt man für  $\mathcal{P}_+(t)$  an:

$$\mathcal{P}_+(t) = \langle \Psi(t) | (|\phi_+\rangle \langle \phi_+|) | \Psi(t) \rangle = |\langle \Psi(t) | \phi_+ \rangle|^2.$$

Durch Einsetzen des Ausdruckes (3.60a) für  $\phi_+$  und von (3.46) für  $\Psi(t)$  unter Beachtung von  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$ ,  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$ , und  $\alpha_0 = 0$  aufgrund der Startwellenfunktion  $\Psi(t_0) = \phi_0$  erhält man dann für  $\mathcal{P}_+(t)$ :

$$\mathcal{P}_+(t) = \frac{1}{2} \left| i \sin \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) e^{-i\beta} e^{-i(\varepsilon_1 t - \varepsilon_0 t_0)} + \cos \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) e^{-i\varepsilon_0(t-t_0)} \right|^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{2} \left[ \sin^2 \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) + \cos^2 \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) + \right. \\
&\left. + 2 \sin \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \cos \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \Re \left( -ie^{i\beta} e^{i(\mathcal{E}_1 t - \mathcal{E}_0 t_0)} e^{-i\mathcal{E}_0(t-t_0)} \right) \right]. \quad (3.62)
\end{aligned}$$

Durch erneutes Ausnutzen der trigonometrischen Beziehungen  $\sin^2 x + \cos^2 x = 1$  und  $\sin x \cos x = \frac{1}{2} \sin(2x)$  kann man (3.62) folgendermaßen umformen:

$$\mathcal{P}_+(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin[\mu F(t)] \Re \left( -ie^{i[\beta + (\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)t]} \right).$$

Durch Einsetzen der Beziehungen  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = \omega_0$ ,  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  sowie  $\Re(-ie^{ix}) = \sin x$  erhält man aus der obigen Gleichung schließlich folgendes Endergebnis für  $\mathcal{P}_+(t)$ :

$$\mathcal{P}_+(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin[\mu F(t)] \sin[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi)]. \quad (3.63)$$

Da die Summe der Populationen  $\mathcal{P}_+(t)$  und  $\mathcal{P}_-(t)$  wegen der Normierung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  eins ergeben muss, kann man aus dem Resultat (3.63) direkt auf das Resultat für  $\mathcal{P}_-(t)$  schließen. Man erhält so:

$$\mathcal{P}_-(t) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin[\mu F(t)] \sin[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi)]. \quad (3.64)$$

Die beiden Ergebnisse (3.63) und (3.64) zeigen, dass die Populationen  $\mathcal{P}_+(t)$  und  $\mathcal{P}_-(t)$  von der CEP  $\varphi$  abhängen, und hier erhält man einen CEP-Effekt, da nur die CEP eines Laserpulses relevant ist – im Gegensatz zu den Resultaten (3.58) und (3.59) für die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  bei Verwendung des pump-dump-Pulsschemas. Jedoch gibt es bei der Detektion dieses CEP-Effektes zwei Probleme, die in einem realen Experiment gelöst werden müssen:

Erstens benötigt man in einem Experiment observable Größen, die mit den Populationen  $\mathcal{P}_+(t)$  und  $\mathcal{P}_-(t)$  so zusammenhängen, dass man  $\mathcal{P}_\pm(t)$  über diese Observablen messen kann. Zweitens oszillieren die Populationen  $\mathcal{P}_+(t)$  und  $\mathcal{P}_-(t)$  wegen der Zeitabhängigkeit des in (3.63) und (3.64) auftretenden Sinus-Terms  $\sin[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi)]$  mit der Oszillationsperiode  $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$ , die für die Verwendung von Laserpulsen mit Frequenzen  $\omega_0$  im sichtbaren Bereich in der Größenordnung von nur einigen Femtosekunden liegt. Falls man nicht wesentlich langwelligeres Licht und ein Zweiniveausystem mit einem entsprechend kleinen Energiegap  $\Delta\mathcal{E}$  verwendet, ist die experimentelle Messung dieser schnellen Populationsoszillationen daher schwierig.

Wir werden in Kap. 5.3.3 ein komplexeres Vier-Niveau-System betrachten, bei dem wir die hier analysierte Idee der für das Zwei-Niveau-System betrachteten  $\mathcal{P}_+(t)$  und  $\mathcal{P}_-(t)$  Populationen neu aufgreifen und durch die Verwendung

von vier anstelle von nur zwei Basiszuständen diese beiden Probleme für die Messung der  $\mathcal{P}_{\pm}(t)$  Populationen lösen.

### 3.2 Transfer Zweiniveausystem $\rightarrow$ Molekulares System

Die im vorangegangenen Kap. 3.1 durchgeführten Berechnungen für das Zweiniveausystem lassen sich auf das in Kap. 2.2 betrachtete molekulare System mit den Eigenzuständen  $\chi_{nm}\phi_m$ ,  $m \in \{0,1\}$  und  $n \in \mathbb{N}_0$  übertragen. Dazu berücksichtigen wir, dass, wie in Kap. 3.1 bereits erläutert, die dort gemachten Aussagen betreffend der Abhängigkeiten der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und von der CEP  $\varphi$  nicht nur für das Zweiniveausystem, sondern auch für das in diesem Kapitel betrachtete molekulare System gelten. Für das molekulare System werden wir im Gegensatz zum Zweiniveausystem keine vollständige Lösung für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  bestimmen können, weil die Quantendynamik hier im Vergleich zum Zweiniveausystem durch die zusätzlich auftretenden Kerneigenfunktionen  $\chi_{nm}$  komplizierter ist. Eine qualitative Diskussion, unter welchen Voraussetzungen für das molekulare System CEP-Effekte auftreten, ist jedoch dennoch möglich und soll im Folgenden durchgeführt werden. Für diese Diskussion ist es zweckmäßig in den nachfolgenden Berechnungen wieder für alle Größen, die von der CEP  $\varphi$  und der nuklearen Koordinate  $R$  abhängen, diese Abhängigkeiten anzugeben. Insbesondere tritt in diesen Kalkulationen auch wieder die Phase  $\beta$  auf, deren Abhängigkeit von der CEP  $\varphi$  durch die Notation  $\beta(\varphi)$  Rechnung getragen wird. Aus den Betrachtungen in Kap. 3.1 für die Abhängigkeiten der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und von der CEP  $\varphi$  folgt, dass wir für die geraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion folgenden Ansatz machen können:

$$\psi^{(2p)}(R, t, \varphi) = \psi^{(2p)}(R, t) = i^{2p} \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} f_1^{(2p)}(R, t) \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} f_0^{(2p)}(R, t) \end{pmatrix}. \quad (3.65)$$

Der entsprechende Ansatz für die ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$  lautet:

$$\psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi) = i^{2p+1} \begin{pmatrix} e^{-i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} f_1^{(2p+1)}(R, t) \\ e^{i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} f_0^{(2p+1)}(R, t) \end{pmatrix}. \quad (3.66)$$



Die in den obigen Gleichungen erscheinenden Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$  sind unabhängig von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und von der CEP  $\varphi$ , sie hängen jedoch von den Startwellenfunktion  $\Psi(R, t_0)$  ab, weil die Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$  die vollständige Information über die Abhängigkeit der Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  von der Kernkoordinate  $R$  enthalten müssen und diese Information davon beeinflusst wird, welche  $R$ -Abhängigkeit die Startwellenfunktion  $\Psi(R, t_0)$  hat.<sup>27</sup> Ähnlich wie man die Entwicklungsordnungen der Wellenfunktion  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$ ,  $p \in \mathbb{N}$  über die Iterationsgleichung (2.181) mit Hilfe des Ausdrucks (2.179a) für  $\psi^{(0)}(R, t)$  berechnen kann, ist eine Berechnung der Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \mathbb{N}$  über eine Iterationsgleichung ebenfalls möglich. Für die Nutzung dieser Iterationsgleichung benötigen wir zunächst eine Formel für die Funktionen  $f_q^{(0)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ , die zunächst hergeleitet wird, danach werden wir die angesprochene Iterationsgleichung selbst bestimmen.

In den folgenden Betrachtungen bezeichnen wir die Matrixelemente  $\langle \phi_q | \hat{H}_0 | \phi_q \rangle$  des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  als  $\hat{H}_{0,q}(R, \hat{P})$ . Mit den Gleichungen (2.179a) und (2.123) kann man die nullte Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(0)}(R, t)$  schreiben als:

$$\psi^{(0)}(R, t) = \begin{pmatrix} e^{-i\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-t_0)} \chi_1(R, t_0) \\ e^{-i\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-t_0)} \chi_0(R, t_0) \end{pmatrix}. \quad (3.67)$$

Durch Vergleich des Ansatzes (3.65) für  $p = 0$  mit der obigen Gleichung (3.67) erhält man für die Funktionen  $f_q^{(0)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  den Term:

$$f_q^{(0)}(R, t) = e^{-i\hat{H}_{0,q}(R, \hat{P})(t-t_0)} \frac{\chi_q(R, t_0)}{\sqrt{\mathcal{P}_q(t_0)}}. \quad (3.68)$$

---

<sup>27</sup>Eine Einschränkung muss an dieser Stelle an die Unabhängigkeit der Funktionen  $f_q^{(2p)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$  von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  gemacht werden: Die Funktionen  $f_q^{(2p)}(R, t)$  sind nur für  $\mathcal{P}_q(t_0) \neq 0$  eindeutig definiert, weil für  $\mathcal{P}_q(t_0) = 0$  die Entwicklungsordnung  $\psi_q^{(2p)}(R, t, \varphi)$  unabhängig vom Wert der Funktion  $f_q^{(2p)}(R, t)$  gleich Null ist. Die im Folgenden angegebenen Formeln sind für die Berechnung der Funktionen  $f_q^{(2p)}(R, t)$  daher nur bei  $\mathcal{P}_q(t_0) \neq 0$  sinnvoll.

Entsprechend gilt für die Funktionen  $f_0^{(2p+1)}(R, t)$  dass diese nur für  $\mathcal{P}_1(t_0) \neq 0$  eindeutig definiert sind, weil für  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  die Entwicklungsordnung  $\psi_0^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$  unabhängig vom Wert der Funktion  $f_0^{(2p+1)}(R, t)$  gleich Null ist. Analog gilt für die Funktionen  $f_1^{(2p+1)}(R, t)$ , dass diese nur für  $\mathcal{P}_0(t_0) \neq 0$  eindeutig definiert sind, weil für  $\mathcal{P}_0(t_0) = 0$  die Entwicklungsordnung  $\psi_1^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$  unabhängig vom Wert der Funktion  $f_1^{(2p+1)}(R, t)$  gleich Null ist.

Aus der obigen Gleichung für  $f_q^{(0)}(R, t)$  liest man direkt folgende beiden Beziehungen ab

$$f_q^{(0)}(R, t_0) = \frac{\chi_q^{(0)}(R, t_0)}{\sqrt{\mathcal{P}_q(t_0)}} \quad (3.69a)$$

$$\left\langle f_q^{(0)}(R, t) | f_q^{(0)}(R, t) \right\rangle_R = 1 \quad (3.69b)$$

und erkennt, dass die Funktionen  $f_q^{(0)}(R, t)$  normiert sind. Wie man der Gleichung (3.68) entnehmen kann, ist eine Funktion  $f_q^{(0)}(R, t_0)$  deshalb die auf eins normierte Kernwellenfunktion für den elektronischen Zustand  $\phi_q$  für die Situation, dass keine äußere Wechselwirkung vorhanden ist (also  $\hat{W}(t) = 0$ ) und die Wellenfunktion deshalb gleich  $\psi^{(0)}(R, t)$  ist. Für die Bestimmung der Iterationsgleichung für die Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$  berechnen wir mit Hilfe von Gleichung (2.181) – ausgehend von einer geraden Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2p)}(R, t)$  – die ungerade Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$ . Durch Ausnutzen der Gleichungen (3.65) für  $\psi^{(2p)}(R, t)$  und (2.216) für  $\hat{W}(t, \varphi)$  erhält man dann folgendes Resultat:

$$\begin{aligned} \psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi) &= -i \int_{t_0}^t d\tau e^{-i\hat{H}_0(t-\tau)} \hat{W}(\tau, \varphi) \psi^{(2p)}(R, t, \varphi) \\ &= i \int_{t_0}^t d\tau e^{-i\hat{H}_0(t-\tau)} \frac{\mu A(\tau)}{2} \begin{pmatrix} 0 & e^{-i(\omega_0\tau + \beta(\varphi))} \\ e^{i(\omega_0\tau + \beta(\varphi))} & 0 \end{pmatrix} \times \\ &\quad \times i^{2p} \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} f_1^{(2p)}(R, t) \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} f_0^{(2p)}(R, t) \end{pmatrix} \\ &= i^{2p+1} \begin{pmatrix} e^{-i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i(\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau) + \omega_0\tau)} f_0^{(2p)}(R, \tau) \\ e^{i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i(\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(t-\tau) - \omega_0\tau)} f_1^{(2p)}(R, \tau) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

In analoger Weise kann man auch von einer ungeraden Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2p-1)}(R, t)$ ,  $p \in \mathbb{N}$  ausgehend die gerade Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2p)}(R, t, \varphi)$  berechnen und erhält so:

$$\begin{aligned} \psi^{(2p)}(R, t, \varphi) &= i^{2p} \times \\ &\quad \times \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i(\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau) + \omega_0\tau)} f_0^{(2p-1)}(R, \tau) \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i(\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(t-\tau) - \omega_0\tau)} f_1^{(2p-1)}(R, \tau) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (3.71)$$

Vergleicht man (3.70) mit (3.66) sowie (3.71) mit (3.65), dann erhält man die gesuchten Iterationsgleichungen für die Bestimmung der Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$ ,

$q \in \{0, 1\}$ :

$$f_1^{(p+1)}(R, \tau) = \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} e^{-i\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau)} f_0^{(p)}(R, \tau) \quad (3.72a)$$

$$f_0^{(p+1)}(R, \tau) = \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{i\omega_0\tau} e^{-i\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(t-\tau)} f_1^{(p)}(R, \tau). \quad (3.72b)$$

Nach diesen Betrachtungen zu den Eigenschaften der Funktionen  $f_q^{(p)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$ ,  $p \in \mathbb{N}_0$  betrachten wir nun die Berechnung von Populationen. Da wir im Gegensatz zum Zweiniveausystem keine vollständige Lösung für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  zur Verfügung haben, berechnen wir im Folgenden Populationen direkt mit den in den Formeln (3.65) und (3.66) angegebenen Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$ . Dabei gehen wir so vor, dass wir zunächst die Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(p)}(t, \varphi)$  für die Population im elektronischen Zustand  $\phi_q$  durch Einsetzen von der Formel (3.65) für gerade Entwicklungsordnungen  $\psi^{(2p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  und durch Einsetzen von (3.66) für ungerade Entwicklungsordnungen der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  in die in Kap. 2.6 angegebene Formel (2.183) für die Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(p)}(t, \varphi)$  berechnen. Anschließend bestimmen wir durch Aufsummieren über die Entwicklungsordnungen  $\varphi_q^{(p)}(t, \varphi)$  die Populationen  $\mathcal{P}_q(t, \varphi)$ . Wir beginnen die Populationsberechnungen mit der Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$ . Dazu berechnen wir zunächst deren gerade Entwicklungsordnungen  $\varphi_1^{(2p)}(t, \varphi)$  mit (2.183):

$$\begin{aligned} \varphi_1^{(2p)}(t, \varphi) &= \sum_{j=0}^{2p} \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \quad (3.73) \\ &= \sum_{j=0}^p 2^{-\delta_{jp}} \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle + \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right]. \quad (3.74) \end{aligned}$$

Hierbei berücksichtigt der Faktor  $2^{-\delta_{jp}}$  in der obigen Formel (3.74), dass der Term  $\langle \psi^{(p)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(p)}(R, t, \varphi) \rangle$  in der Summe über  $j$  in (3.73) nur einmal erscheint, nämlich für  $j = p$ , und deshalb verhindert werden muss, dass er in (3.74) um den Faktor 2 zu stark gewichtet wird. Aus (3.74) folgt dann:

$$\varphi_1^{(2p)}(t, \varphi) = \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \Re \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right]. \quad (3.75)$$

Durch Einsetzen des Ausdrucks (3.65) für gerade Wellenfunktionentwicklungsordnungen  $\psi^{(2p)}(R, t, \varphi)$  und durch Einsetzen von (3.66) für ungerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen  $\psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$  in die obige Formel erhält

man:

$$\begin{aligned} \wp_1^{(2p)}(t, \varphi) &= \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \Re \left[ (-i)^j i^{2p-j} \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \times \right. \\ &\quad \left. \times (\delta_{j \bmod 2, 1} \mathcal{P}_0(t_0) + \delta_{j \bmod 2, 0} \mathcal{P}_1(t_0)) \right] = \wp_1^{(2p)}(t). \end{aligned} \quad (3.76)$$

Durch die in der obigen Gleichung auftretenden Kroneckerdeltas  $\delta_{j \bmod 2, 1}$  und  $\delta_{j \bmod 2, 0}$  mit der Modulofunktion im Index wird berücksichtigt, dass für die geraden Wellenfunktionsordnungen  $\psi^{(2p)}(R, t, \varphi)$  ein anderer Ausdruck als für die ungeraden Wellenfunktionsordnungen  $\psi^{(2p+1)}(R, t, \varphi)$  eingesetzt wird. Bei Betrachtung von (3.76) erkennt man, dass die gerade Populationsentwicklungsordnung  $\wp_1^{(2p)}(t, \varphi)$  unabhängig von der CEP  $\varphi$  ist. Dies liegt daran, dass wegen der Berechnung einer *geraden* Entwicklungsordnung  $\wp_1^{(2p)}(t, \varphi)$  in der Summe über Skalarprodukte, die in (3.75) auftritt, nur zwei bestimmte Typen von Summanden auftreten: Für gerade  $j = 2\eta$  treten dort Skalarprodukte auf, für die sowohl im bra- als auch im ket-Zustand gerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen auftreten. Und zwar bildet man den bra-Zustand mit der Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2\eta)}(R, t, \varphi)$  und den ket-Zustand mit  $\psi^{(2(p-\eta))}(R, t, \varphi)$ . Für ungerade  $j = 2\eta + 1$  treten in (3.75) Skalarprodukte auf, für die sowohl im bra- als auch im ket-Zustand ungerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen auftreten; man bildet dann den bra-Zustand nämlich mit der Wellenfunktionsentwicklungsordnung  $\psi^{(2\eta+1)}(R, t, \varphi)$  und den ket-Zustand mit  $\psi^{(2(p-\eta)-1)}(R, t, \varphi)$ . Man kann sich anhand der Ausdrücke (3.65) und (3.66) für gerade bzw. ungerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  überlegen, dass Skalarprodukte nur dann, wenn die Entwicklungsordnungen im bra-Zustand und im ket-Zustand von ungleicher Parität sind, eine Abhängigkeit von der CEP  $\varphi$  aufweisen. Denn erstens sind bei Skalarprodukten mit geraden Entwicklungsordnungen im bra-Zustand und ket-Zustand gemäß (3.65) bereits jeweils der bra-Zustand und der ket-Zustand von der CEP  $\varphi$  unabhängig, und zweitens heben sich für Skalarprodukte mit Entwicklungsordnungen ungerader Parität im bra-Zustand und ket-Zustand gemäß (3.65) und (3.66) deren CEP-Abhängigkeiten gegeneinander auf. Wir formen nun den Ausdruck (3.76) noch weiter um und erhalten:

$$\begin{aligned} \wp_1^{(2p)}(t) &= \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} (-1)^{p-j} \Re \left[ \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \times \\ &\quad \times [\delta_{j \bmod 2, 1} \mathcal{P}_0(t_0) + \delta_{j \bmod 2, 0} \mathcal{P}_1(t_0)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^p \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \delta_{j \bmod 2, 0} \Re \left[ \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \mathcal{P}_1(t_0) \\
&- (-1)^p \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \delta_{j \bmod 2, 1} \Re \left[ \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \mathcal{P}_0(t_0). \quad (3.77)
\end{aligned}$$

Wir identifizieren in der obigen Gleichung die von der CEP  $\varphi$  und den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  unabhängigen Koeffizienten

$$c_{g,1}^{(2p)}(t) := (-1)^p \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \delta_{j \bmod 2, 0} \Re \left[ \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \quad (3.78a)$$

$$c_{u,1}^{(2p)}(t) := (-1)^p \sum_{j=0}^p 2^{1-\delta_{jp}} \delta_{j \bmod 2, 1} \Re \left[ \left\langle f_1^{(j)}(R, t) | f_1^{(2p-j)}(R, t) \right\rangle_R \right]. \quad (3.78b)$$

Hierbei bezieht sich der tiefgestellte Index  $g, 1$  des Koeffizienten  $c_{g,1}^{(2p)}(t)$  darauf, dass in die Berechnung dieses Koeffizienten nur gerade Funktionen  $f_1^{(2\eta)}(R, t)$  mit dem Index 1 einfließen. Entsprechend bezieht sich der tiefgestellte Index des Koeffizienten  $c_{u,1}^{(2p)}(t)$  darauf, dass in die Berechnung dieses Koeffizienten nur ungerade Funktionen  $f_1^{(2\eta+1)}(R, t)$  mit dem Index 1 einfließen. Des Weiteren bezieht sich der hochgestellte Index  $(2p)$  für beide Koeffizienten  $c_{g,1}^{(2p)}(t)$ ,  $c_{u,1}^{(2p)}(t)$  darauf, dass diese für die Berechnung der  $2p$ -ten Populationentwicklungsordnung  $\varphi_1^{(2p)}(t)$  relevant sind. Mit diesen Koeffizienten kann man nun die Populationsentwicklungsordnung  $\varphi_1^{(2p)}(t, \varphi)$  in kompakter Form notieren:

$$\varphi_1^{(2p)}(t) = c_{g,1}^{(2p)}(t) \mathcal{P}_1(t_0) - c_{u,1}^{(2p)}(t) \mathcal{P}_0(t_0). \quad (3.79)$$

Für den Spezialfall  $p = 0$  muss die entsprechende Entwicklungsordnung  $\varphi_1^{(0)}(t)$  gemäß der Betrachtung in Kap. 2.6 gleich der Startpopulation im angeregten Zustand  $\mathcal{P}_1(t_0)$  sein. Dementsprechend kann man aus der Gleichung (3.79) direkt ablesen, dass deshalb  $c_{g,1}^{(0)}(t) = 1$  und  $c_{u,1}^{(0)}(t) = 0$  gelten muss. Ein Einsetzen von  $p = 0$  in die Formeln (3.78a) und (3.78b) für die Koeffizienten  $c_{g,1}^{(2p)}(t)$  und  $c_{u,1}^{(2p)}(t)$  bestätigt dieses Ergebnis. Nachdem wir nun mit (3.79) eine Formel für die geraden Populationsentwicklungsordnungen  $\varphi_1^{(2p)}(t)$  berechnet haben, betrachten wir nun die ungeraden Ordnungen  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$ . Man berechnet für diese Ordnungen  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  mit Hilfe von (2.183) in einer analogen Vorgehensweise wie für die geraden Ordnungen  $\varphi_1^{(2p)}(t)$ :

$$\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi) = \sum_{j=0}^{2p+1} \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) | (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) | \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=0}^p \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle + \right. \\
&\quad \left. + \left\langle \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] \\
&= \sum_{j=0}^p 2\Re \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] \\
&= 2 \sum_{j=0}^p \left\{ \delta_{j \bmod 2, 0} \Re \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] + \right. \\
&\quad \left. + \delta_{j \bmod 2, 1} \Re \left[ \left\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) \mid \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] \right\}. \quad (3.80)
\end{aligned}$$

Hierbei wurde in der letzten Umformung hin zu Gleichung (3.80) der Zusammenhang  $\delta_{j \bmod 2, 1} + \delta_{j \bmod 2, 0} = 1$  für ganzzahlige  $j$  genutzt, um im nun folgenden Rechenschritt in die in (3.80) erscheinenden bra-Zustände  $\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) \mid$  und ket-Zustände  $\mid \psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi) \rangle$  entsprechend der Parität von  $j$  bzw.  $2p+1-j$  entweder die Formel (3.65) für gerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen  $\psi^{(2\eta)}(t)$  oder die Formel (3.66) für ungerade Wellenfunktionsentwicklungsordnungen  $\psi^{(2\eta+1)}(t)$  einsetzen zu können. Man erhält auf diese Weise:

$$\begin{aligned}
\wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi) &= 2 \sum_{j=0}^p \left\{ \delta_{j \bmod 2, 0} \Re \left[ (-i)^j i^{2p+1-j} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0) \mathcal{P}_1(t_0)} e^{-i\beta(\varphi)} \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \left\langle f_1^{(j)}(R, t) \mid f_1^{(2p+1-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] + \right. \\
&\quad \left. \delta_{j \bmod 2, 1} \Re \left[ (-i)^j i^{2p+1-j} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0) \mathcal{P}_1(t_0)} e^{i\beta(\varphi)} \left\langle f_1^{(j)}(R, t) \mid f_1^{(2p+1-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \right\} \\
&= 2(-1)^p \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0) \mathcal{P}_1(t_0)} \times \\
&\quad \left\{ \sum_{j=0}^p (-1)^j \Re \left[ i e^{-i(-1)^j \beta(\varphi)} \left\langle f_1^{(j)}(R, t) \mid f_1^{(2p+1-j)}(R, t) \right\rangle_R \right] \right\}. \quad (3.81)
\end{aligned}$$

Für die weitere Umformung von (3.81) definiert man für Skalarprodukte der Form  $\left\langle f_{q_1}^{(p_1)}(R, t) \mid f_{q_2}^{(p_2)}(R, t) \right\rangle_R$ ,  $p_1, p_2 \in \mathbb{N}_0$ ,  $q_1, q_2 \in \{0, 1\}$ :

$$\left\langle f_{q_1}^{(p_1)}(R, t) \mid f_{q_2}^{(p_2)}(R, t) \right\rangle_R := I_{q_1, q_2}^{(p_1, p_2)}(t) = \left| I_{q_1, q_2}^{(p_1, p_2)}(t) \right| e^{-i\alpha_{q_1, q_2}^{(p_1, p_2)}(t)}. \quad (3.82)$$

Durch Einsetzen der Formel (3.82) in die Gleichung (3.81) erhält man für  $\wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  unter Berücksichtigung von  $\Re \left( i e^{-i(-1)^j x} \right) = (-1)^j \sin x$ :

$$\begin{aligned}
\wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi) &= 2(-1)^p \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0) \mathcal{P}_1(t_0)} \times \\
&\quad \left\{ \sum_{j=0}^p \left| I_{1,1}^{(j, 2p+1-j)}(t) \right| (-1)^j \Re \left[ i e^{-i(-1)^j [\beta(\varphi) + (-1)^j \alpha_{1,1}^{(j, 2p+1-j)}(t)]} \right] \right\}
\end{aligned}$$

$$= 2(-1)^p \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \times \left\{ \sum_{j=0}^p \left| I_{1,1}^{(j,2p+1-j)}(t) \right| \sin \left[ \beta(\varphi) + (-1)^j \alpha_{1,1}^{(j,2p+1-j)}(t) \right] \right\}. \quad (3.83)$$

Mit dem Resultat (3.83) kann man eine Formel für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in der störungstheoretisch normkorrigierten Näherung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  angeben: Für den Spezialfall  $\wp_1^{(1)}(t, \varphi)$  nimmt die obige Gleichung (3.83) die einfache Form

$$\wp_1^{(1)}(t, \varphi) = 2\sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right| \sin \left[ \beta(\varphi) + \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) \right] \quad (3.84)$$

an. Mit diesem Ergebnis für  $\wp_1^{(1)}(t, \varphi)$  können wir die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  bestimmen:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi) &= \wp_1^{(0)}(t, \varphi) + \wp_1^{(1)}(t, \varphi) \\ &= \mathcal{P}_1(t_0) + 2\sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right| \sin \left[ \beta(\varphi) + \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) \right]. \end{aligned} \quad (3.85)$$

In die obige Gleichung für  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  geht das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  ein. Dieses Überlappintegral soll im Folgenden analysiert werden: Die Größe  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  gibt den Überlapp der Funktionen  $f_1^{(0)}(R, t)$  und  $f_1^{(1)}(R, t)$  an. Die Funktion  $f_1^{(0)}(R, t)$  ist bereits über Formel (3.68) bestimmt, die Funktion  $f_1^{(1)}(R, t)$  berechnen wir mit der Iterationsgleichung (3.72a):

$$\begin{aligned} f_1^{(1)}(R, t) &= \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i(\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau) + \omega_0\tau)} f_0^{(0)}(R, \tau) \\ &= \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i[\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau) + \omega_0\tau]} e^{-i\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(\tau-t_0)} f_0^{(0)}(R, t_0). \end{aligned} \quad (3.86)$$

Nun wird das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  berechnet:

$$\begin{aligned} I_{1,1}^{(0,1)}(t) &= \left\langle f_1^{(0)}(R, t) \middle| f_1^{(1)}(R, t) \right\rangle_R \\ &= \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) \left\langle f_1^{(0)}(R, t_0) \middle| e^{i\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-t_0)} \times \right. \\ &\quad \left. \times e^{-i[\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(t-\tau) + \omega_0\tau]} e^{-i\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(\tau-t_0)} \middle| f_0^{(0)}(R, t_0) \right\rangle_R \\ &= \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} \times \\ &\quad \times \underbrace{\left\langle f_1^{(0)}(R, t_0) \middle| e^{i\hat{H}_{0,1}(R, \hat{P})(\tau-t_0)} \right\rangle_R}_{= \left\langle f_1^{(0)}(R, \tau) \right\rangle} \underbrace{\left\langle e^{-i\hat{H}_{0,0}(R, \hat{P})(\tau-t_0)} \middle| f_0^{(0)}(R, t_0) \right\rangle_R}_{= \left| f_0^{(0)}(R, \tau) \right\rangle} \\ &= \frac{\mu}{2} \int_{t_0}^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} \left\langle f_1^{(0)}(R, \tau) \middle| f_0^{(0)}(R, \tau) \right\rangle_R. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Das obige Resultat für das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  kann so interpretiert werden, dass dieses dann besonders groß wird, falls in dem Zeitraum, in dem die

Einhüllende  $A(t)$  des elektrischen Feldes besonders groß ist, auch die Funktionen  $f_1^{(0)}(R, t)$  und  $f_1^{(0)}(R, t)$  einen großen Überlapp aufweisen. Da der Betrag des Überlappintegrals  $|I_{1,1}^{(0,1)}(t)|$  wiederum als Faktor in den CEP-abhängigen Anteil der SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  eingeht, ist dieser Anteil proportional zu dieser Größe. Des Weiteren erkennt man aus dem Resultat (3.85) für  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$ , dass – ähnlich wie bei den Betrachtungen für das Zweiniveausystem – der CEP-abhängige Anteil der SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  eine Sinusfunktion der Form  $\sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}C(t) \sin[\beta(\varphi) + \gamma(t)]$  ergibt; der einzige Unterschied ist, dass die in (3.85) auftretende Phase  $\gamma(t) = \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t)$  zeitabhängig ist, während die dazu für das Zweiniveausystem entsprechende Phase  $-(\Delta\alpha - \omega_0 t_0)$  zeitunabhängig ist. Insbesondere folgt aus der Proportionalität des CEP-abhängigen Anteils der SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  zu der Größe  $\sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}$  in Analogie zu den Betrachtungen für das Zweiniveausystem, dass dieser Anteil verschwindet, wenn eine der beiden Populationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  oder  $\mathcal{P}_1(t_0)$  Null wird.

Wir werden nun im Folgenden mit den Zwischenergebnissen (3.79) und (3.83) eine Formel für die exakte Population  $\mathcal{P}_1(t)$  bestimmen, aus der hervorgehen wird, dass auch für die exakte Population  $\mathcal{P}_1(t)$  deren CEP-abhängiger Anteil proportional zum Faktor  $\sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)\mathcal{P}_0(t_0)}$  ist.

Dafür beachten wir zunächst, dass gemäß Bronstein [39] eine Summe von zwei Sinusfunktionen mit jeweils unterschiedlichen Amplituden  $C_1, C_2$  und Phasen  $\gamma_1, \gamma_2$  wieder eine neue Sinusfunktion mit neuer Amplitude  $C_{12}$  und Phase  $\gamma_{12}$  ergibt:

$$C_1 \sin[\beta(\varphi) + \gamma_1] + C_2 \sin[\beta(\varphi) + \gamma_2] = C_{12} \sin[\beta(\varphi) + \gamma_{12}], \quad (3.88)$$

wobei gilt:

$$C_{12} = \sqrt{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1C_2 \cos(\gamma_2 - \gamma_1)} \quad (3.89a)$$

$$\tan \gamma_{12} = \frac{C_1 \sin \gamma_1 + C_2 \sin \gamma_2}{C_1 \cos \gamma_1 + C_2 \cos \gamma_2}. \quad (3.89b)$$

Also kann man durch iterative Anwendung von (3.88) eine Summe über Sinusfunktionen mit unterschiedlichen Amplituden  $C_j$  und Phasen  $\varphi_j$  in einer einzigen Sinusfunktion mit Amplitude  $C$  und Phase  $\gamma$  zusammenfassen und erhält [39]:

$$\sum_j C_j \sin[\beta(\varphi) + \gamma_j] = C \sin[\beta(\varphi) + \gamma]. \quad (3.90)$$



Dementsprechend folgt aus dem Resultat (3.83), dass man die ungeraden Populationsentwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  in folgender Form notieren kann:

$$\wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)}C^{(2p+1)}(t) \sin \left[ \beta(\varphi) + \gamma^{(2p+1)}(t) \right]. \quad (3.91)$$

Nun addiert man alle Populationentwicklungsordnungen  $\wp_1^{(p)}(t, \varphi)$  auf und erhält zunächst für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$ :<sup>28</sup>

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t, \varphi) &= \sum_{p=0}^{\infty} \wp_1^{(p)}(t, \varphi) \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \left[ \wp_1^{(2p)}(t, \varphi) + \wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi) \right] \\ &= \sum_{p=0}^{\infty} \left\{ \mathcal{P}_1(t_0)c_{g,1}^{(2p)}(t) - \mathcal{P}_0(t_0)c_{u,1}^{(2p)}(t) + \right. \\ &\quad \left. + \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)}C^{(2p+1)}(t) \sin \left[ \beta(\varphi) + \gamma^{(2p+1)}(t) \right] \right\} \\ &= \mathcal{P}_1(t_0) \sum_{p=0}^{\infty} c_{g,1}^{(2p)}(t) - \mathcal{P}_0(t_0) \sum_{p=0}^{\infty} c_{u,1}^{(2p)}(t) + \\ &\quad + \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \sum_{p=0}^{\infty} C^{(2p+1)}(t) \sin \left[ \beta(\varphi) + \gamma^{(2p+1)}(t) \right]. \end{aligned} \quad (3.92)$$

Die in (3.93) auftretenden unendlichen Reihen fassen wir nun unter Berücksichtigung von (3.90) folgendermaßen zusammen:

$$c_{g,1}(t) := \sum_{p=0}^{\infty} c_{g,1}^{(2p)}(t) \quad (3.94a)$$

$$c_{u,1}(t) := \sum_{p=0}^{\infty} c_{u,1}^{(2p)}(t) \quad (3.94b)$$

<sup>28</sup>Bei den Umformungen von (3.92) in (3.93) wird die unendliche Reihe auf der rechten Gleichungsseite von (3.92) in eine Summe über drei unendliche Reihen auf der rechten Gleichungsseite von (3.93) zerlegt. Diese Umformung ist aus folgendem Grund mathematisch zulässig: Da die Summe  $\sum_{p=0}^{\infty} \wp_1^{(p)}(t, \varphi)$  gleich der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  ist, ist die unendliche Reihe auf der rechten Gleichungsseite von (3.92) konvergent. Für den Fall  $\mathcal{P}_0(t_0) = 0$  bzw.  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  ist die unendliche Reihe  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{g,1}^{(2p)}(t)$  bzw.  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{u,1}^{(2p)}(t)$  direkt proportional zur Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$ , also sind die beiden unendlichen Reihen  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{g,1}^{(2p)}(t)$  und  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{u,1}^{(2p)}(t)$  jeweils für sich auch konvergent. Mit Hilfe des Satzes zur gliedweisen Addition oder Subtraktion konvergenter Reihen [39] kann man dann aus der Konvergenz der drei Reihen  $\sum_{p=0}^{\infty} \left[ \wp_1^{(2p)}(t, \varphi) + \wp_1^{(2p+1)}(t, \varphi) \right]$ ,  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{g,1}^{(2p)}(t)$  und  $\sum_{p=0}^{\infty} c_{u,1}^{(2p)}(t)$  folgern, dass auch die unendliche Reihe  $\sum_{p=0}^{\infty} C^{(2p+1)}(t) \sin \left[ \varphi + \gamma^{(2p+1)}(t) \right]$  konvergent ist und die Summe der drei unendlichen Reihen in (3.93) dann die rechte Gleichungsseite von (3.92) ergibt.

$$C(t) \sin(\beta(\varphi) + \gamma(t)) := \sum_{p=0}^{\infty} C^{(2p+1)}(t) \sin[\beta(\varphi) + \gamma^{(2p+1)}(t)]. \quad (3.94c)$$

Mit den obigen Definitionen können wir für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  eine kompakte Formel schreiben, die deren Abhängigkeit von den Populationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$ ,  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und der CEP  $\varphi$  beschreibt:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t, \varphi) &= \mathcal{P}_1(t_0)c_{g,1}(t) - \mathcal{P}_0(t_0)c_{u,1}(t) + \\ &\quad \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)}C(t) \sin(\beta(\varphi) + \gamma(t)). \end{aligned} \quad (3.95)$$

Insbesondere erkennt man aus dem obigen Resultat (3.95) für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  eines molekularen Systems mit zwei elektronischen Zuständen, dass – wie zuvor bereits angedeutet – in Analogie zum Zweiniveausystem auch für das hier betrachtete molekulare System eine CEP-Abhängigkeit für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  nur dann vorliegt, wenn beide Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  gleich Null sind. Außerdem nimmt der CEP-abhängige Beitrag für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  nicht nur für die SNP-Näherungslösung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  in (3.85), sondern auch für die exakte Lösung  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  die Form einer Sinusfunktion  $C(t) \sin[\beta(\varphi) + \gamma(t)]$  an. Die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  und mit der Normierungsbedingung  $\mathcal{P}_0(t, \varphi) + \mathcal{P}_1(t, \varphi) = 1$  auch die Population im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  können mit Hilfe des Resultates (3.95) bestimmt werden, wenn man alle in dieser Formel auftretenden zeitabhängigen Hilfsgrößen berechnen kann. Diese Hilfsgrößen sind  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$ ,  $C(t)$  und  $\gamma(t)$ , die – wie aus der vorangegangenen Herleitung von (3.95) hervorgeht – mit Hilfe der Funktionen  $f_1^{(p)}(R, t)$  bestimmt werden können. Diese Funktionen können wiederum mit Hilfe der Gleichungen (3.68), (3.72a), und (3.72b) in einem iterativen Verfahren berechnet werden und hängen deshalb von den Startfunktionen  $f_1^{(0)}(R, t_0)$  und  $f_0^{(0)}(R, t_0)$  ab. Die separate Bestimmung der einzelnen Hilfsgrößen mit den Funktionen  $f_1^{(p)}(R, t)$  ist jedoch aufwendig; insbesondere die Bestimmung von  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  ist schwierig, weil hierfür in (3.94c) eine unendliche Reihe über Sinusterme der Form  $C^{(2p+1)}(t) \sin[\beta(\varphi) + \gamma^{(2p+1)}(t)]$  ausgewertet werden muss. Deshalb bestimmt man die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  üblicherweise nicht durch eine separate Bestimmung der Hilfsgrößen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$ ,  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  und Einsetzen dieser Größen in (3.95). Stattdessen geht man so vor, dass man numerisch entweder eine exakte<sup>29</sup> Lösung der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  oder eine störungstheoretische

<sup>29</sup>Exakt bedeutet in diesem Kontext alle Störungsordnungen enthaltend.

Lösung  $\Psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  mit so groß gewählter Störungsordnung  $p$  berechnet, dass der Fehler für damit berechnete Größen hinreichend klein wird, und damit dann die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  bestimmt. Wir werden uns im Kapitel 4 damit befassen, wie man derartige numerische Lösungen für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  erhalten kann.

Ist man daran interessiert, mit Hilfe von auf diese Weise numerisch bestimmten Resultaten für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  zu verstehen, wie die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  sich für bestimmte vorgegebene Startfunktionen  $f_q^{(0)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  für beliebige Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und CEPs  $\varphi$  verhält, was der Bestimmung der Hilfsgrößen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$ ,  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  für diese vorgegebenen Startfunktionen  $f_q^{(0)}(R, t)$ ,  $q \in \{0, 1\}$  entspricht, dann kann man dieses Problem folgendermaßen lösen: Durch eine Variation der Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  sowie der Phase  $\varphi$  für verschiedene numerisch berechnete Populationen  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  kann man auf die Größen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$  und  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  schließen.

Es gibt jedoch zwei Ausnahmefälle, wo man für die Hilfsgrößen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$  und  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  auch auf analytischem Weg Ausdrücke herleiten kann, die für eine Diskussion dieser Größen noch hinreichend übersichtlich sind. Der erste Ausnahmefall liegt vor, falls für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  bereits eine gute Approximation darstellt. In diesem Fall erkennt man durch Vergleich von Gleichung (3.85) mit (3.95), dass für die Hilfsgrößen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$  und  $C(t)$  und  $\gamma(t)$  gilt:

$$c_{g,1}(t) \approx 1, \quad c_{u,1}(t) \approx 0 \quad (3.96a)$$

$$C(t) \approx 2 \left| I_{1,1}^{(0,1)} \right|, \quad \gamma(t) \approx \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t). \quad (3.96b)$$

Das in den obigen Gleichungen erscheinende Überlappintegral  $I_{1,1}^{0,1}$  ist bereits in Gleichung (3.87) berechnet worden.

Der zweite Ausnahmefall ist das in Kap. 3.1 betrachtete Zweiniveausystem. Da dieses einen Spezialfall für das molekulare System mit  $\hat{H}_{0,0} = \mathcal{E}_0$  und  $\hat{H}_{0,1} = \mathcal{E}_1$  darstellt, geht die Formel (3.95) für

$$c_{g,1}(t) = \cos^2 \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \quad (3.97a)$$

$$c_{u,1}(t) = \sin^2 \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right) \quad (3.97b)$$

$$C(t) = \sin [\mu F(t)] \quad (3.97c)$$

$$\gamma(t) = -(\Delta\alpha - \omega_0 t_0). \quad (3.97d)$$

in das in Kap. 3.1 angegebene Resultat (3.49) für die Population des mit einem resonanten Laserpuls wechselwirkenden Zweiniveausystem über.

Als Zusammenfassung der Diskussion für die Gleichung (3.95) für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  in einem molekularen System mit zwei elektronischen Zuständen können wir festhalten, dass daran vorrangig von Interesse ist, auf welche Weise dort die Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und die CEP  $\varphi$  eingehen. Die dort auftretenden Hilfsgrößen  $c_{g,1}(t)$ ,  $c_{u,1}(t)$ ,  $C_1(t)$  und  $\gamma(t)$  sind von den Startfunktionen  $f_0^{(0)}(R, t_0)$  und  $f_1^{(0)}(R, t_0)$  abhängig und müssen im Regelfall numerisch ermittelt werden – Ausnahmen hiervon sind Fälle, wo bereits die SNP  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t, \varphi)$  eine gute Approximation an die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  ist oder das mit einem resonanten Laserpuls wechselwirkende Zweiniveausystem. Solange man sich aber nur für die Form der Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(t_0)$  und  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und der CEP  $\varphi$  interessiert und nicht direkt an einer Formel für die vollständige analytische Berechnung von  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$ , ist noch ein weiteres Verfahren, das auf V. Roudnev und B. D. Esry [13] zurückgeht, für die Berechnung dieser Abhängigkeiten von Interesse, das in den folgenden Betrachtungen vorgestellt werden soll. Dieses Verfahren wird uns zwar für die hier betrachtete Situation auf das gleiche Ergebnis (3.95) für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  führen, es ist im Hinblick auf weitere nachfolgende Berechnungen jedoch grundlegend hier näher zu erläutern, wie die Berechnung mit diesem Verfahren abläuft.

Die wesentliche Idee, die in [13] vorgestellt wird, ist Folgende: Ein elektrisches Feld, das durch (2.41) mit  $\omega(t) = \omega_0$  gut approximiert wird, soll mit einem beliebigen System unter der Annahme wechselwirken, dass die Wechselwirkung  $\hat{W}(t)$  des Laserpulses mit dem System wie bisher über eine Dipolwechselwirkung beschrieben werden kann. Dann kann man die Wellenfunktion des Systems  $\Psi(t, \varphi)$  folgendermaßen entwickeln:

$$\Psi(t, \varphi) = \sum_{p=-\infty}^{p=\infty} e^{ip\beta(\varphi)} \psi^{[p]}(t). \quad (3.98)$$

Die in der obigen Formel auftretenden Entwicklungsordnungen  $\psi^{[p]}(t)$  sind von der CEP  $\varphi$  unabhängig und korrespondieren mit dem Anteil der Wellenfunktion  $\Psi(t, \varphi)$ , der sich dadurch ergibt, dass das System **“netto”**  $p$  Photonen emittiert. Dies bedeutet, dass in die Entwicklungsordnung  $\psi^{[p]}(t)$  alle Prozesse eingehen, bei denen die **Differenz** zwischen der Anzahl  $n_e$  der emittierten Photonen

und der Anzahl  $n_a$  der absorbierten Photonen  $p$  ergibt; falls mehr Photonen absorbiert als emittiert werden, ist  $p < 0$ . Wir werden im Folgenden die Entwicklungsordnungen  $\psi^{[p]}(t)$  deshalb als Netto-Photon-Entwicklungsordnungen (NPE) bezeichnen.<sup>30</sup>

Insbesondere dürfen die NPE  $\psi^{[p]}(t)$  nicht mit den störungstheoretischen Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(t)$ , die in Kap. 2.5 in (2.172) definiert wurden, verwechselt werden - denn in die störungstheoretische Entwicklungsordnung  $\psi^{(p)}(t)$  gehen alle Prozesse ein, bei denen die **Summe**  $n_e + n_a$  (und nicht die Differenz wie für die NPE  $\psi^{[p]}(t)$ ) der Anzahl der emittierten und absorbierten Photonen des Systems  $p$  ergibt.

Der aus (3.98) hervorgehende Sachverhalt, dass die NPE  $\psi^{[p]}(t)$  zu Summanden für die Wellenfunktion  $\Psi(t, \varphi)$  führen, die proportional zu einem Faktor  $e^{ip\beta(\varphi)}$  sind, ist aufgrund der im Kap. 3.1 betrachteten Zusammenhänge für das Zweiniveausystem leicht verständlich; man betrachte zur Illustration dazu die Abb. 3.1 zum Zweiniveausystem, die zeigt, dass die Emission bzw. Absorption eines Photons zu einem Faktor  $e^{i\beta(\varphi)}$  bzw.  $e^{-i\beta(\varphi)}$  für die Wellenfunktion führt.

Einer Betrachtung in [13] folgend, werden wir nun mit der Entwicklung (3.98) für die Wellenfunktion für jede beliebige Observable mit zugehörigen Operator  $\hat{O}$  eine Formel für den Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  berechnen:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle(t, \varphi) &= \langle \Psi(t, \varphi) | \hat{O} | \Psi(t, \varphi) \rangle \\ &= \sum_{j=-\infty}^{\infty} \sum_{h=-\infty}^{\infty} e^{i(h-j)\beta(\varphi)} \langle \psi^{[j]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.99)$$

Der obige Ausdruck für den Erwartungswert wird nun umgeformt, indem wir in der obigen Doppelsumme die Summationsvariable  $j$  durch  $k := h - j \Rightarrow j = h - k$  ersetzen. Damit folgt:

$$\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{h=-\infty}^{\infty} e^{ik\beta(\varphi)} \langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle. \quad (3.100)$$

Der Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  muss eine reelle Zahl ergeben. Der Summand für  $k = 0$  in (3.100) für die dort erscheinende Summe über die Summations-

<sup>30</sup>In [13] wird die Formel (3.98) so kommentiert, dass für  $p > 0$  die Größe  $\psi^{[p]}(t)$  eine  $p$ -Photonen Emissionsamplitude und für  $p < 0$  eine  $p$ -Photonen Absorptionsamplitude sei. Die in dieser Arbeit gewählte Formulierung, dass  $p$  die Anzahl der **netto** auftretenden Photonenemissionen ist, ist jedoch präziser. Denn diese Formulierung verdeutlicht, dass bei der Bestimmung einer NPE  $\psi^{[p]}(t)$  auch Beiträge zu dieser berücksichtigt werden müssen, die damit korrespondieren, dass sowohl Absorptions- als auch Emissionsprozesse auftreten.

variable  $k$  ergibt einen reellen Wert. Des Weiteren kann man sich überlegen, dass für  $k \neq 0$  in der obigen Formel zwei Summanden in der Summe über  $k$  mit gleichem Betrag und entgegengesetztem Vorzeichen für die Summationsvariable  $k$  zueinander komplex konjugiert sind. Denn der entsprechende Summand für ein  $k = \kappa \neq 0$  ist

$$\sum_{h=-\infty}^{\infty} e^{i\kappa\beta(\varphi)} \langle \psi^{[h-\kappa]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle,$$

und der zugehörige Summand für  $k = -\kappa$  kann durch eine Verschiebung der Summe über  $h$  umgeformt werden in:

$$\begin{aligned} & \sum_{h=-\infty}^{\infty} e^{-i\kappa\beta(\varphi)} \langle \psi^{[h+\kappa]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle = \\ &= \sum_{h=-\infty}^{\infty} e^{-i\kappa\beta(\varphi)} \langle \psi^{[h]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h-\kappa]}(t) \rangle \\ &= \sum_{h=-\infty}^{\infty} \left( e^{i\kappa\beta(\varphi)} \langle \psi^{[h-\kappa]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle \right)^*. \end{aligned}$$

Also ergibt die Summe über die beiden Summanden für  $k = \kappa$  und  $k = -\kappa$  eine reelle Zahl. Wir können deshalb zwei Summanden für  $k = \kappa$  und  $k = -\kappa$  jeweils zusammenfassen als einen reellen Summanden und daher den reellen Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  mit Hilfe der folgenden Rechnung als eine Summe über reelle Zahlen schreiben:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle(t, \varphi) &= \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \left[ e^{ik\beta(\varphi)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle + \right. \\ &\left. + \left( e^{ik\beta(\varphi)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle \right)^* \right] \\ &= \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle + \\ &+ 2 \sum_{k=1}^{\infty} \Re \left[ e^{ik\beta(\varphi)} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle \right]. \quad (3.101) \end{aligned}$$

Nun definiert man den Koeffizienten  $\Theta_k(t)$  als

$$\Theta_k(t) = 2 \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle \quad (3.102)$$

und kann damit den Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  wie in der in [13] angegebenen Form notieren:

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle(t, \varphi) &= \frac{\Theta_0(t)}{2} + \\ &+ \sum_{k=1}^{\infty} \{ \cos[k\beta(\varphi)] \Re[\Theta_k(t)] - \sin[k\beta(\varphi)] \Im[\Theta_k(t)] \}. \end{aligned} \quad (3.103)$$

Man erkennt aus diesem Resultat, dass der  $k$ -te Summand in der obigen Formel für den Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  eine  $\frac{2\pi}{k}$ -periodische CEP-Abhängigkeit aufweist. Des Weiteren erkennt man aus (3.103), dass der Erwartungswert  $\langle \hat{O} \rangle(t, \varphi)$  nur dann von der Phase  $\beta(\varphi)$  und somit von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses abhängen kann, wenn Koeffizienten  $\Theta_k(t)$  mit  $k \geq 1$  existieren, die nicht gleich Null sind. Dies ist aufgrund von Gleichung (3.102) jedoch nur dann möglich, wenn es Werte für  $k$  und  $h$  mit  $k \geq 1$  und  $h \in \mathbb{Z}$  gibt, für die das Überlappintegral  $\langle \psi^{[h-k]}(t) | \hat{O} | \psi^{[h]}(t) \rangle$  nicht gleich Null wird.

Nun gehen wir von der in [13] durchgeführten Betrachtung für ein beliebiges System wieder zurück zu dem zuvor betrachteten molekularen System mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  und übertragen den in [13] vorgestellten Ansatz auf die Situation für die Populationsberechnung  $\mathcal{P}_1(t)$  für dieses System. Dazu berücksichtigen wir zunächst, dass unter Voraussetzung der Zulässigkeit der Approximation (2.216) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\varphi, t)$  aus den in 3.1 diskutierten Inhalten folgt, dass das molekulare System maximal ein Photon netto absorbieren oder emittieren kann. Also sind alle NPEs  $\psi^{[p]}(R, t)$  mit  $|p| > 1$  gleich Null. Wir wollen nun die Abhängigkeiten der verbleibenden drei NPEs  $\psi^{[-1]}(R, t)$ ,  $\psi^{[0]}(R, t)$  und  $\psi^{[1]}(R, t)$  von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  untersuchen. Bei Wechselwirkungen des Systems mit dem Laserpuls, bei denen ein Photon absorbiert wurde, muss wegen des Ansatzes (2.216) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  das System vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  gewesen sein und nach der Wechselwirkung im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$ ; also können wir mit einer von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  unabhängigen Hilfsfunktion  $\mathcal{F}^{[-1]}(R, t)$  die NPE  $\psi^{[-1]}(R, t)$  schreiben als:

$$\psi^{[-1]}(R, t) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \phi_1. \quad (3.104)$$

Mit einer analogen Überlegung erhält man für die NPE  $\psi^{[1]}(R, t)$  folgendes Resultat:

$$\psi^{[1]}(R, t) = \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} \mathcal{F}^{[1]}(R, t) \phi_0. \quad (3.105)$$

Bei der NPE  $\psi^{[0]}(R, t)$  ist die Situation etwas komplizierter: Hier kann das System sowohl im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  als im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  vor der Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls gewesen sein, und nach der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System muss sich das System für einen “Null-Netto-Photonenprozess” wieder im gleichen elektronischen Zustand befinden wie vor der Wechselwirkung mit dem Laserpuls. Mit Hilfe von zwei von den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0)$  und  $\mathcal{P}_0(t_0)$  unabhängigen Hilfsfunktionen  $\mathcal{F}_0^{[0]}(R, t)$  und  $\mathcal{F}_1^{[0]}(R, t)$  erhält man deshalb für die NPE  $\psi^{[0]}(R, t)$  folgendes Resultat:

$$\psi^{[0]}(R, t) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)}\mathcal{F}_0^{[0]}(R, t)\phi_0 + \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)}\mathcal{F}_1^{[0]}(R, t)\phi_1. \quad (3.106)$$

Man kann nun mit den NPEs  $\psi^{[-1]}(R, t)$ ,  $\psi^{[0]}(R, t)$  und  $\psi^{[1]}(R, t)$  die für die Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  relevanten Funktionen  $\Theta_k(t)$  bestimmen und durch Einsetzen von diesen in die Formel (3.103) dann die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  erhalten. In dem hier vorliegenden Fall kann man die Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  aber noch schneller durchführen, indem man durch Einsetzen der Ausdrücke (3.104), (3.105) und (3.106) für die drei NPEs  $\psi^{[-1]}(R, t)$ ,  $\psi^{[0]}(R, t)$  und  $\psi^{[1]}(R, t)$  in die Formel (3.98) die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  aufstellt:

$$\Psi(R, t, \varphi) = \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)}\mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) + \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)}\mathcal{F}^{[-1]}(R, t)e^{-i\beta(\varphi)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)}\mathcal{F}_0^{[0]}(R, t) + \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)}\mathcal{F}^{[1]}(R, t)e^{i\beta(\varphi)} \end{pmatrix}. \quad (3.107)$$

Mit (3.107) kann man nun  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  leicht berechnen. Man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t, \varphi) &= \mathcal{P}_1(t_0) \left\langle \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) \right\rangle_R + \\ &+ \mathcal{P}_0(t_0) \left\langle \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R + \\ &+ 2\sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} \Re \left[ e^{-i\beta(\varphi)} \left\langle \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R \right] \end{aligned} \quad (3.108)$$

und erkennt, dass mit der Zuordnung

$$\left\langle \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) \right\rangle_R = c_{g,1}(t) \quad (3.109a)$$

$$\left\langle \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R = -c_{u,1}(t) \quad (3.109b)$$

$$\left\langle \mathcal{F}_1^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R = \frac{C(t)}{2} e^{-i(\gamma(t) - \frac{\pi}{2})} \quad (3.109c)$$

die Formel (3.108) für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  wie zu erwarten wieder in das bereits auf andere Weise erhaltene Ergebnis (3.95) übergeht. An dieser Stelle sei noch betont, dass alle CEP-abhängigen Terme im Ergebnis (3.95) für  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$



nur eine  $2\pi$ -Periodizität aufweisen, was bedeutet, dass für den hier betrachteten speziellen Fall der CEP-Abhängigkeit einer Observablen alle Terme mit  $k > 1$  in der Formel (3.103) verschwinden. Dies hängt damit zusammen, dass das hier betrachtete System nur zwei elektronische Zustände  $\phi_1$  und  $\phi_0$  hat und wir für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  die approximative Formel (2.216) angesetzt haben.

In Analogie zu der Betrachtung für das Zweiniveausystem ist für das hier betrachtete molekulare System üblicherweise vor der Wechselwirkung des Systems mit einem Laserpuls nur der elektronische Grundzustand  $\phi_0$  populiert, und für die Wechselwirkung des Systems mit einem Laserpuls liegt dann wieder keine Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  von der CEP  $\varphi$  vor. Deshalb wollen wir nun betrachten, wie für das bereits in Kap. 3.1 vorgestellte pump-dump-Pulsschema die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  von den Phasen  $\varphi_p$  und  $\varphi_d$  der beiden Laserpulse für eine Startpopulation  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  abhängt. Da wir nicht an einer vollständigen Lösung für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  sondern nur an besagter Phasenabhängigkeit interessiert sind, kann die Analyse dieser Abhängigkeit nun mit der in [13] vorgestellten Theorie für CEP-Effekte leicht durchgeführt werden. Da wir hier eine Situation mit zwei Laserpulsen betrachten, machen wir entsprechend der Formel (3.98) folgenden Ansatz für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi_s, \varphi_d)$ :

$$\Psi(R, t, \varphi_s, \varphi_d) = \sum_{n_p=-\infty}^{\infty} \sum_{n_d=-\infty}^{\infty} e^{i[n_p\beta_p(\varphi_p)+n_d\beta_d(\varphi_d)]} \psi^{[n_p, n_d]}(R, t). \quad (3.110)$$

Hierbei korrespondiert  $\psi^{[n_p, n_d]}(R, t)$  mit allen Prozessen, bei denen “netto”  $n_p$  Photonen des pump-Pulses und  $n_d$  Photonen des dump-Pulses absorbiert werden. Die Größen  $\beta_x(\varphi_x)$ ,  $x \in \{p, d\}$  bezeichnen entsprechend Gleichung (2.42) die CEPs des pump- bzw. dump-Pulses bezogen relativ auf den Zeitpunkt  $t = 0$ . Aufgrund des Vorliegens von nur zwei elektronischen Zuständen, der Näherung (2.216) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$ , der zeitlichen Trennung von pump- und dump-Laserpuls sowie der Startpopulation  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  kann man nun die Menge der für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi_s, \varphi_d)$  relevanten Entwicklungsfunktionen  $\psi^{[n_p, n_d]}(R, t)$  stark einschränken:

Bei der Wechselwirkung des Systems mit dem pump-Laserpuls kann dieses

... entweder ein Photon netto absorbieren ( $n_p = -1$ ) und ist dann in dem Zeitraum zwischen der Wechselwirkung mit dem pump-Puls und dem dump-Puls im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  lokalisiert, ...

... oder es absorbiert und emittiert die gleiche Anzahl von Photonen ( $n_p = 0$ ) und ist dann im Zeitraum zwischen der Wechselwirkung mit dem pump-Puls und dem dump-Puls im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  lokalisiert.

Für die Analyse der Wechselwirkung des Systems mit dem dump-Laserpuls machen wir nun eine Fallunterscheidung. Dazu betrachten wir zunächst den Fall  $n_p = -1$ :

Entweder kann das System hier ein Photon netto emittieren ( $n_d = 1$ ) und ist nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen dann im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$ ...

... oder es absorbiert und emittiert die gleiche Anzahl von Photonen ( $n_d = 0$ ) und ist nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen dann im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$ .

In einer analogen Betrachtung für den Fall  $n_p = 0$  kann man sich überlegen, dass das System hier

... entweder ein Photon netto absorbiert ( $n_d = -1$ ) und dann nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  lokalisiert ist, ...

... oder es absorbiert und emittiert die gleiche Anzahl von Photonen ( $n_d = 0$ ) und ist dann nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  lokalisiert.

Als Fazit dieser Betrachtung erhält man, dass für die Berechnung von  $\Psi(R, t, \varphi_s, \varphi_d)$  nur die NPEs  $\psi^{[0,0]}(R, t), \psi^{[0,-1]}(R, t), \psi^{[-1,0]}(R, t), \psi^{[-1,-1]}(R, t)$  relevant sind. Diese sind jeweils eindeutig den elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  zuordbar, so dass man mit Hilfe von Hilfsfunktionen  $\mathcal{F}^{[n_p, n_d]}(R, t)$  diese NPEs schreiben kann als:

$$\psi^{[0,0]}(R, t) = \mathcal{F}^{[0,0]}(R, t)\phi_0 \quad (3.111a)$$

$$\psi^{[0,-1]}(R, t) = \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t)\phi_1 \quad (3.111b)$$

$$\psi^{[-1,0]}(R, t) = \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t)\phi_1 \quad (3.111c)$$

$$\psi^{[-1,-1]}(R, t) = \mathcal{F}^{[-1,+1]}(R, t)\phi_0. \quad (3.111d)$$

Damit kann man die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi_p, \varphi_d)$  in folgender Form schreiben:

$$\Psi(R, t, \varphi_p, \varphi_d) = \begin{pmatrix} e^{-i\beta_p(\varphi_p)} \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) + e^{-i\beta_d(\varphi_d)} \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \\ \mathcal{F}^{[0,0]}(R, t) + e^{-i[\beta_p(\varphi_p) - \beta_d(\varphi_d)]} \mathcal{F}^{[-1,1]}(R, t) \end{pmatrix}. \quad (3.112)$$

Mit dem Ausdruck (3.112) für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi_p, \varphi_d)$  ist die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  nun leicht zu berechnen:

$$\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d) = \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) \right\rangle_R + \left\langle \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R + 2\Re \left[ e^{-i[\beta_p(\varphi_p) - \beta_d(\varphi_d)]} \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R \right]. \quad (3.113)$$

Man definiert nun über

$$\left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R = \left| \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R \right| e^{-i\gamma_{pd}(t)} \quad (3.114)$$

eine aus der Quantendynamik des pump-dump-Schemas für das hier betrachtete molekulare System resultierende Phase  $\gamma_{pd}(t)$ . Mit der Definition dieser Phase (3.114) kann man nun für die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  folgendes Resultat angeben:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d) &= \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) \right\rangle_R + \left\langle \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R + \\ &+ 2 \left| \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R \right| \cos [\beta_d(\varphi_d) - \beta_p(\varphi_p) + \gamma_{pd}(t)] \\ &= \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) \right\rangle_R + \left\langle \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R + \\ &+ 2 \left| \left\langle \mathcal{F}^{[-1,0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0,-1]}(R, t) \right\rangle_R \right| \cos [\varphi_d - \varphi_p - \omega_0(t_{\varphi_d} - t_{\varphi_p}) + \gamma_{pd}(t)]. \end{aligned} \quad (3.115)$$

Anhand des obigen Resultates erkennt man, dass die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  wie bei der Anwendung des pump-dump-Schemas für das Zweiniveausystem nicht von den beiden Phasen  $\varphi_p$  und  $\varphi_d$  separat, sondern nur von deren Differenz  $\Delta\varphi = \varphi_p - \varphi_d$  abhängt. Es liegt also auch für das molekulare System bei Anwendung des pump-dump-Schemas nur eine Phaseninterferenz von Pump- und Dumpuls und kein reiner CEP-Effekt vor. Da das Zweiniveausystem einen Spezialfall für das hier betrachtete molekulare System darstellt, ist das für das Zweiniveausystem hergeleitete Resultat (3.58) auch wieder ein Spezialfall des entsprechenden Ergebnisses (3.115) für das molekulare System. Allerdings ist mit dem Resultat (3.58) wegen der speziell für das Zweiniveausystem vorliegenden analytischen Bestimmbarkeit der Wellenfunktion  $\Psi(t, \varphi_s, \varphi_d)$  die Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  vollständig bestimmt, während man mit dem Resultat (3.115)

nur die Information über die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi_p, \varphi_d)$  von den Phasen  $\varphi_p$  und  $\varphi_d$  erhält. Insbesondere folgt durch Vergleich der Formeln (3.58) und (3.115), dass die Phase  $\gamma_{pd}(t)$  für das Zweiniveausystem Null wird.

Da aus dem Ergebnis (3.115) für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  folgt, dass man bei Anwendung eines pump-dump-Pulsschemas für ein molekulares System nur einen Interferenzeffekt, aber keinen CEP-Effekt erhält, muss man wie zuvor bei unseren Betrachtungen zum Zweiniveausystem in Kap. 3.1 nach anderen Methoden suchen, um einen CEP-Effekt zu messen. In der Literatur zur Wechselwirkung von Laserpulsen mit atomaren und molekularen Systemen wurden bereits mehrere Verfahren vorgestellt, um einen CEP-Effekt für eine Observable zu erreichen. Diese Verfahren sind jedoch alle mit Einschränkungen an die Eigenschaften des Laserpulses verbunden, worauf jetzt näher eingegangen wird:

In vielen dieser Verfahren (siehe z. B. [4–8]) werden die im Kap. 3.1 bereits erwähnten “few-cycle” Laserpulse, die nur wenige Oszillationszyklen  $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$  lang sind, verwendet. Verfahren mit derartigen Laserpulsen, die zu CEP-Effekten von Observablen führen, basieren darauf, dass ein durch den Laserpuls hervorgerufener Übergang  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  von einem Startzustand  $|i\rangle$  zu einem Endzustand  $|f\rangle$  über Zwischenzustände mit Multiphotonenprozessen erfolgt, wobei eine Energiedifferenz  $\Delta\mathcal{E}_{if} = \mathcal{E}_f - \mathcal{E}_i$  überwunden wird. Hierbei ist zu beachten, dass die Intensität der Laserpulse so hoch gewählt sein muss, dass diese Multiphotonenprozesse wahrscheinlich werden. Derartige Multiphotonenprozesse unterscheiden sich von den bisher in dieser Arbeit betrachteten Übergängen zwischen den beiden elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  dadurch, dass die bisher betrachteten Übergänge  $\phi_0 \leftrightarrow \phi_1$  direkt ohne Zwischenzustände erfolgt sind.

Die Dauer der few-cycle Laserpulse wird nun deshalb so kurz gewählt, damit der Laserpuls spektral sehr breit wird. Dass eine kurze Dauer eines Laserpulses zu einer hohen spektralen Breite dieses Pulses führt, kann man exemplarisch für einen ungechirpten Laserpuls mit Gaußscher Einhüllender  $A(t)$  anhand von Gleichung (2.77) nachvollziehen. Diese spektrale Breite des Laserpulses ermöglicht nun, dass für den Übergang  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  verschiedene Multiphotonenprozesse relevant werden, die über verschiedene Pfade von Zwischenzuständen erfolgen und die sich bezüglich der Anzahl der dabei netto emittierten Photonen  $p$  unterscheiden. Man erhält somit, dass die Komponente  $\Psi_f(t, \varphi) = \langle \Psi(t, \varphi) | f \rangle$  der Wellenfunktion  $\Psi(t, \varphi)$  im Zustand  $|f\rangle$  durch Beiträge verschiedener NPE  $\Psi^{[p]}(t)$  beeinflusst wird. Dieser Umstand kann dazu genutzt werden, um CEP-

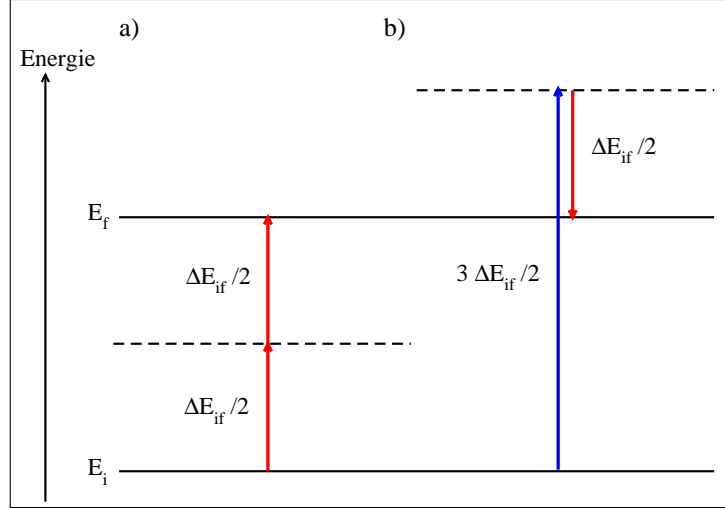


Abbildung 3.4: In dieser Abbildung sind die beiden im Text erwähnten Zweiphotonenprozesse skizziert. In a) ist hierbei der Prozess skizziert, bei dem 2 Photonen absorbiert und somit netto -2 Photonen emittiert werden. In b) ist hingegen derjenige Prozess skizziert, bei dem ein Photon absorbiert und ein Photon emittiert und somit netto null Photonen emittiert werden.

Effekte für eine Observable zu erhalten. Hierzu wollen wir ein aus den Betrachtungen in [4] hervorgehendes Beispiel betrachten:

Das gleichzeitige Auftreten von einem Zweiphotonenprozess, bei dem ein Photon mit der Energie  $\frac{3}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  absorbiert und ein Photon mit der Energie  $\frac{1}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  emittiert wird (also  $p = 0$  für diesen Prozess, weil **netto** null Photonen emittiert werden) und eines weiteren Zweiphotonenprozesses, bei dem zwei Photonen mit jeweils der Energie  $\frac{1}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  absorbiert werden (also  $p = -2$ ), erzeugt eine Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_f(t, \varphi)$  im Zielzustand von der CEP  $\varphi$ . Man kann das Auftreten dieses CEP-Effektes deshalb mit dem Auftreten dieser beiden Zweiphotonenprozesse erklären, weil wegen der unterschiedlichen Anzahl an netto emittierten Photonen für diese beiden Zweiphotonenprozesse das Skalarprodukt  $\langle \psi^{[-2]}(t) | (|f\rangle\langle f|) | \psi^{[0]}(t) \rangle$  nicht verschwindet. Daraus folgt, dass der Koeffizient  $\Theta_k(t)$

$$\Theta_k(t) = 2 \sum_{h=-\infty}^{\infty} \langle \psi^{[h-k]}(t) | (|f\rangle\langle f|) | \psi^{[h]}(t) \rangle \quad (3.116)$$

für die Population  $\mathcal{P}_f(t, \varphi)$  im Zustand  $|f\rangle$ , zu der der Operator  $\hat{O} = |f\rangle\langle f|$  gehört, für  $k = 2$  ungleich Null ist und das ruft wiederum gemäß den Erläute-

rungen zu (3.103) einen CEP-Effekt für die Population  $\mathcal{P}_f(t, \varphi)$  hervor. Damit diese beiden in der Abb. 3.4 illustrierten Zweiphotonenprozesse gleichzeitig auftreten können, muss der Laserpuls spektral so breit sein, dass sowohl bei der Energie  $\frac{3}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  als auch bei der Energie  $\frac{1}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  noch spektrale Anteile für diesen Laserpuls vorhanden sind, so dass er zeitlich dementsprechend kurz sein muss. Mit diesem Konzept wird in [4] ein CEP-Effekt in numerischen Simulationsergebnissen für die Wechselwirkung eines few-cycle Laserpulses mit atomarem Caesium erklärt. Die nach Wissen des Autors erste experimentelle Arbeit, in dem ein CEP-Effekt für few-cycle Pulse nachgewiesen wurde, ist das in [5] beschriebene Photoionisationsexperiment. Weitere Beispiele für die Erzeugung von CEP-Effekten mit few-cycle Laserpulsen in experimentellen Arbeiten sind die bereits erwähnten Publikationen [6] (Photoemission von einer Goldoberfläche), [7] (Ionisation von Xenonatomen), [8] (Ionisation von Luft). Aufgrund der in diesen Experimenten auftretenden Multiphotonenprozesse müssen hierbei starke Laserfelder mit Intensitäten im Größenordnungsbereich  $10^{12}$ – $10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  verwendet werden.

Es ist in einigen experimentellen und theoretischen Arbeiten für Laserpulse mit so starken Intensitäten auch für Pulsdauern außerhalb des few-cycle Bereiches mit bis zu etwa 30 Oszillationszyklen gelungen, noch CEP-Effekte zu erhalten [14–17]. Hierbei wird in [14] der CEP-Effekt eines derartigen Pulses, dessen Länge man mit den Angaben in [14] in etwa 11 Oszillationszyklen umrechnen kann, damit erklärt, dass Übergänge gleichzeitig für die Absorption von  $n$  und  $n + 1$  Photonen auftreten, wobei als Beispiele  $n = 10$  und  $n = 20$  genannt werden. Man kann sich durch eine Variation der Betrachtungen in der Abb. 3.4 überlegen, dass der Fall  $n = 20$  durch die Absorption von 20 Photonen mit der Energie  $\frac{\Delta\mathcal{E}_{if}}{20}$  und 21 Photonen mit der Energie  $\frac{\Delta\mathcal{E}_{if}}{21}$  realisiert werden kann. Für das gleichzeitige Auftreten dieser Prozesse, an denen wesentlich mehr Photonen beteiligt sind als in den in der Abb. 3.4 illustrierten Prozessen, ist somit eine kleinere spektrale Breite bzw. eine größere zeitliche Länge des Laserpulses zulässig, was einen CEP-Effekt für einen längeren Puls als einen few-cycle Puls ermöglicht.<sup>31</sup>

Als Alternative zu in ihrer zeitlichen Länge limitierten Laserpulsen kann man außerdem auch bichromatische Laserpulse, deren elektrisches Feld die Summe

---

<sup>31</sup>Das die Anzahl der an den Übergangsprozessen beteiligten Photonen eine Rückwirkung auf die zulässige spektrale bzw. zeitliche Breite eines Laserpulses für den Nachweis eines CEP-Effektes hat, wird auch in [4] angesprochen.

von zwei Laserpulsfeldern mit unterschiedlichen Frequenzen  $\omega_0$  bzw.  $\omega'_0$  ist und daher spektrale Anteile in der Nähe dieser beiden Frequenzen aufweist, verwenden.<sup>32</sup> Derartige Laserpulse können, wie in [18] beschrieben wird, für eine beliebige zeitliche Länge CEP-Effekte hervorrufen. Die spektralen Anteile für derartige bichromatische Laserpulse müssen dann so ausgewählt sein, dass für den Übergang  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  Multiphotonenprozesse mit verschiedener Anzahl  $p$  an netto emittierten Photonen beitragen. Für das oben im Text diskutierte Beispiel aus [4] mit einem Netto-Null-Photonenprozess und einem Netto-(-2)-Photonenprozess müsste daher ein bichromatischer Laserpuls bei den Energien  $\frac{1}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  und  $\frac{3}{2}\Delta\mathcal{E}_{if}$  spektrale Anteile haben. Da das Schema aus [18] auch auf Multiphotonenprozessen beruht, müssen für diese Methode ebenso wie für die zeitlich limitierten Laserpulse so starke Laserpulse genutzt werden, dass diese wahrscheinlich werden.

In dieser Arbeit sollen nun Möglichkeiten dafür gefunden werden, CEP-Effekte zu messen, für die der Laserpuls im Gegensatz zu den bisherigen Verfahren zeitlich beliebig lang sein kann und dabei so schwach sein darf, dass er keine Multiphotonenprozesse hervorruft. Wir kehren dazu wieder zu den bisherigen Analysen zurück, für die nur direkte Übergänge zwischen den beiden elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  eines molekularen Systems berücksichtigt wurden, so dass Multiphotonenprozesse für das Auftreten dieser Übergänge nicht notwendig sind und dieser Aspekt daher zu keinen Beschränkungen für die Länge und Intensität des Laserpulses führt. Als Einstieg in diese Betrachtungen werden nun in Analogie zu den Berechnungen in Kap. 3.1 für das hier betrachtete molekulare System mit den beiden elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  wieder die beiden Zustände  $\phi_+ := (\sqrt{2})^{-1}(\phi_0 + \phi_1)$  und  $\phi_- := (\sqrt{2})^{-1}(\phi_0 - \phi_1)$  eingeführt. Es soll nun die Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  im Zustand  $\phi_+$  für die Situation bestimmt werden, dass die Startpopulation im elektronischen Grundzustand  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  ist und ein einzelner Laserpuls mit dem System wechselwirkt. Die Gleichung (3.107) für die Wellenfunktion des Systems geht für diesen Spezialfall

---

<sup>32</sup>Die Bezeichnung „bichromatisch“ für derartige Laserpulse wird in [18] genutzt und ist insofern für diese Laserpulse nicht ganz korrekt, als dass diese nicht ausschließlich exakt bei  $\omega_0$  und  $\omega'_0$  sondern auch in der Nähe dieser Frequenzen spektrale Anteile aufweisen. Wir werden die Bezeichnung „bichromatisch“ für derartige Pulse dennoch in dieser Arbeit verwenden.

über in:

$$\Psi(R, t, \varphi) = \begin{pmatrix} \mathcal{F}^{[-1]}(R, t)e^{-i\beta(\varphi)} \\ \mathcal{F}^{[0]}(R, t) \end{pmatrix}. \quad (3.117)$$

In der obigen Gleichung wurde die in (3.107) erscheinende Entwicklungsfunktion  $\mathcal{F}_0^{[0]}(R, t)$  als  $\mathcal{F}^{[0]}(R, t)$  geschrieben, weil für den Spezialfall  $\mathcal{P}_0(t_0) = 1$  nur die zum Grundzustand der Wellenfunktion gehörende Komponente  $\chi_0(R, t)$  Anteile enthält, die aus “netto” Null-Photonen-Prozessen hervorgehen. Damit folgt für die Komponente  $\langle \phi_+ | \Psi(R, t, \varphi) \rangle$  der Wellenfunktion:

$$\langle \phi_+ | \Psi(R, t, \varphi) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[ \mathcal{F}^{[-1]}(R, t)e^{-i\beta(\varphi)} + \mathcal{F}^{[0]}(R, t) \right]. \quad (3.118)$$

Somit erhält man für die Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_+(t, \varphi) &= \frac{1}{2} \left( \left\langle \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R + \left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0]}(R, t) \right\rangle_R \right) + \\ &+ \Re \left[ e^{-i\beta(\varphi)} \left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R \right]. \end{aligned} \quad (3.119)$$

Aus (3.117) geht der Zusammenhang hervor, dass aufgrund der Normierung  $\langle \Psi(R, t, \varphi) | \Psi(R, t, \varphi) \rangle = 1$

$$\left\langle \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R + \left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[0]}(R, t) \right\rangle_R = 1 \quad (3.120)$$

gilt. Des Weiteren definieren wir mit der Gleichung

$$\left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R = \left| \left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R \right| e^{-i\gamma_+(t)} \quad (3.121)$$

die aus der Quantendynamik des hier betrachteten molekularen Systems resultierende Phase  $\gamma_+(t)$ . Mit dieser Phase  $\gamma_+(t)$  und (3.120) formt man die Gleichung (3.119) in folgendes Endergebnis für  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  um:

$$\mathcal{P}_+(t, \varphi) = \frac{1}{2} + \left| \left\langle \mathcal{F}^{[0]}(R, t) | \mathcal{F}^{[-1]}(R, t) \right\rangle_R \right| \cos[\beta(\varphi) + \gamma_+(t)]. \quad (3.122)$$

Betreffend der Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  von der CEP  $\varphi$  gilt, dass diese für das hier betrachtete System die gleiche Form  $\frac{1}{2} + b(t) \cos[\beta(\varphi) + \gamma_+(t)]$  annimmt wie für das Zweiniveausystem. Aufgrund der vollständigen Kenntnis der Wellenfunktion  $\Psi(t, \varphi)$  für das Zweiniveausystem kann man für dieses die Größen  $b(t)$  und  $\gamma_+(t)$  durch Vergleich mit dem in Kap. 3.1 angegebenen Resultat (3.63) für  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  explizit angeben. Man erhält  $b(t) = \frac{1}{2} \sin[\mu F(t)]$ ,  $\gamma_+(t) = \omega_0 t - \frac{\pi}{2}$ . In Kap. 3.1 wurde diskutiert, dass man für das Zweiniveausystem aufgrund der zeitlichen Oszillation der Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  mit der



Oszillationsperiode  $\frac{2\pi}{\omega_0}$  für deren Messung einen Messprozess benötigt, der diese Oszillationen auflösen kann, obwohl deren Periode im sichtbaren Spektralbereich nur wenige Femtosekunden lang ist. Diese Problematik liegt für das hier betrachtete molekulare System auch vor, denn die Phase  $\gamma_+(t)$  resultiert gemäß (3.117) und (3.121) aus dem Überlapp der Funktionen  $\mathcal{F}^{[0]}(R, t) = \chi_0(R, t)$  und  $\mathcal{F}^{[-1]}(R, t) = e^{i\beta(\varphi)}\chi_1(R, t, \varphi)$  mit den nuklearen Wellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t, \varphi)$  im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  bzw. im angeregten Zustand  $\phi_1$ . Die Differenz der Phasen der beiden Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t, \varphi)$  wird eine zeitliche Oszillation aufweisen wegen der Zugehörigkeit der beiden Wellenpakete zu verschiedenen elektronischen Zuständen. Wegen (3.121) erhält man diese zeitliche Oszillation dann auch für die Phase  $\gamma_+(t)$ . Die Periode dieser Oszillation liegt in der Größenordnung der Oszillationsperiode  $\frac{2\pi}{\omega_0}$  eines Laserpulses, der für die durch (3.117) gegebene Wellenfunktion zu einem effektiven Populationstransfer zwischen den beiden elektronischen Zuständen  $\phi_1$  und  $\phi_0$  führt. Für die in dieser Arbeit betrachteten molekularen Systeme liegen diese Oszillationsperioden  $\frac{2\pi}{\omega_0}$  im Größenordnungsbereich von wenigen Femtosekunden, so dass  $\gamma_+(t)$  entsprechend ultrakurze Oszillationsperioden aufweist. Aufgrund dieser Zusammenhänge ist es schwierig, in einem Experiment die Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  zu bestimmen – daher ist die Messung der CEP-Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  keine gute Alternative zu den zuvor angesprochenen Experimenten, in denen starke und entweder zeitlich limitierte oder bichromatische Laserpulse für die Messung eines CEP-Effektes verwendet werden. Wie bereits am Ende von Kap. 3.1 erwähnt wurde wird im Kap. 5.3.3 aber eine Methode vorgestellt, für die die angesprochenen Probleme bei der Messung der Population  $\mathcal{P}_+(t, \varphi)$  nicht mehr auftreten und die daher eine Alternative zu den Experimenten mit derartigen Laserpulsen bietet.

Abschließend für die Analyse von Populationen für ein molekulares System mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_0, \phi_1$  sei an dieser Stelle noch auf Folgendes hingewiesen: Anhand des geringen analytischen Aufwandes, den wir für die Herleitung der Gleichungen (3.108), (3.115) und (3.122) benötigt haben, erkennt man die Nützlichkeit der von Roudnev und Esry in [13] vorgestellten Theorie für die Bestimmung von CEP-Abhängigkeiten von Populationen. Eine vollständige analytische Lösung für die zeitliche Entwicklung dieser Populationen ist allerdings mit dieser Theorie nicht möglich.



## Kapitel 4

# Numerische Methoden

In diesem Kapitel werden wir uns mit drei verschiedenen numerischen Verfahren befassen, mit denen die in Kap. 2.2 vorgestellte Schrödingergleichung (2.144) für ein molekulares System mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  gelöst werden kann. Eines dieser drei Verfahren beruht auf einer numerischen Approximation der Lösung (2.159). Bei diesem Verfahren werden sämtliche Entwicklungsordnungen  $\psi^{(j)}(t)$  der Wellenfunktion bezüglich der Wechselwirkung berücksichtigt, weshalb wir im Folgenden diesen Algorithmus als den “complete algorithm” bezeichnen. Die beiden weiteren Verfahren beruhen auf zwei unterschiedlichen Ansätzen für die Approximation der auf der Störungstheorie basierenden Integralgleichung (2.176); wir werden diese beiden Verfahren als den “simple algorithm” und den “improved algorithm” bezeichnen. Da der simple algorithm und der improved algorithm auf der Störungstheorie beruhen, werden entsprechend der Diskussion in Kap. 2.5 nur alle Entwicklungsordnungen  $\psi^{(j)}(t)$  der Wellenfunktion für  $j \leq k$  mit  $k \in \mathbb{N}_0$  bei der Anwendung dieser Algorithmen berücksichtigt; d. h.  $\psi^{(k)}(t)$  ist die höchste Entwicklungsordnung, die für die numerische Approximation noch berücksichtigt wird.

Für alle drei Algorithmen gilt, dass für deren Anwendung die Zeit diskretisiert wird, um die Propagation der Wellenfunktion über ein großes Zeitintervall in Propagationen über viele kleine jeweils gleich lange Zeitschritte der Dauer  $\Delta t$  zu zerlegen. Bei der Anwendung der drei vorgestellten Algorithmen für die Berechnung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  treten numerische Fehler auf, die von der Dauer  $\Delta t$  eines Zeitschrittes abhängen. In Kap. 4.1 werden wir zunächst einige grundsätzliche Betrachtungen zu dieser Zeitdiskretisierung und dem dadurch auftretenden numerischen Fehler machen. Im nachfolgenden Kap. 4.2 werden approximative Verfahren für die Propagation der Wellenfunktion über einen

einzelnen Zeitschritt vorgestellt, die wir für die Einführung der drei genannten Algorithmen benötigen werden. Sodann werden im folgenden Kapitel 4.3 die drei genannten Algorithmen aufgestellt und auf ihre numerischen Eigenschaften untersucht. Dabei wird für die Analyse des simple algorithm und des improved algorithm eine Methode angewendet, die bereits in [2, 50, 51] vorgestellt wurde.

## 4.1 Zeitdiskretisierung

### 4.1.1 Kurzzeitpropagator

Aus der Definition des Propagators  $\hat{U}(t, t_0)$  in (2.145) folgt, dass man diesen als Produkt über mehrere Propagatoren darstellen kann. Wir definieren nun zunächst, dass für die Ordnung von Operatoren bei Nutzung des Produktsymbols  $\prod$  folgende Konvention gilt:

$$\prod_{n=p}^q \hat{O}_n := \hat{O}_p \hat{O}_{p+1} \dots \hat{O}_q; \quad p, q \in \mathbb{Z}, \quad q > p. \quad (4.1)$$

Damit kann man für die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  folgende Formel aufstellen:

$$\begin{aligned} \Psi(t) &= \hat{U}(t, t_0)\Psi(t_0) = \hat{U}(t_N, t_{N-1})\hat{U}(t_{N-1}, t_{N-2}) \dots \hat{U}(t_1, t_0)\Psi(t_0) \\ &= \left[ \prod_{n=0}^{N-1} \hat{U}(t_{N-n}, t_{N-n-1}) \right] \Psi(t_0). \end{aligned} \quad (4.2)$$

In der obigen Formel wurde angenommen, dass  $t_N = t$  und  $N \in \mathbb{N}$  gilt; des Weiteren können die Zeitpunkte  $t_1, t_2, \dots, t_{N-1}$  beliebig gewählt werden. Wir definieren nun die Propagationsdauer  $T$ ,  $T = t - t_0$ , die angibt, über welche Zeitspanne zum Zeitpunkt  $t$  mit der Simulation die Wellenfunktion des Systems bereits propagiert worden ist, und den Zeitschritt  $\Delta t$  folgendermaßen:

$$T = t - t_0 \quad (4.3a)$$

$$\Delta t = \frac{T}{N}. \quad (4.3b)$$

und wählen für die Zeitpunkte  $t_n, n \in \{1, 2, \dots, N-1\}$ :

$$t_n = n\Delta t + t_0. \quad (4.4)$$

Mit diesen Konventionen wird das Zeitintervall  $[t, t_0]$  in  $N$  äquidistante Zeitschritte der Dauer  $\Delta t$  zerlegt. In der Gleichung (4.2) erscheinen Propagatoren über einen Zeitschritt in der Form  $\hat{U}(t_{n+1}, t_n)$ . Derartige Propagatoren, die

man über eine Zerlegung der Propagationsdauer  $T$  in viele kleine Zeitintervalle erhält, wurden in [2, 29] “Short-time Propagatoren” genannt. In dieser Arbeit werden diese Propagatoren als Kurzzeitpropagatoren bezeichnet. Für die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung sind Verfahren, die auf derartigen Kurzzeitpropagatoren beruhen, weit verbreitet (Beispiele für derartige Verfahren sind in [52] beschrieben). Aus der Gleichung (2.159) liest man direkt ab, dass für den Kurzzeitpropagator

$$\hat{U}(t_{n+1}, t_n) = \hat{U}(t_n + \Delta t, t_n) = \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right] \quad (4.5)$$

die exakte Lösung ist. Für die numerische Anwendung von (4.5) müssen nun Approximationen gemacht werden, weil es schwierig ist, den Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  numerisch auszuführen. Im Folgenden werden wir analysieren, welche Konsequenzen es hat, wenn man den Kurzzeitpropagator  $\hat{U}(t_{n+1}, t_n)$  im Rahmen der Anwendung eines numerischen Algorithmus approximiert.

#### 4.1.2 Lokaler Diskretisierungsfehler

Wir bezeichnen den bei der Anwendung eines Algorithmus  $A$  genutzten approximativen Kurzzeitpropagator als  $\hat{U}_A(t + \Delta t, t)$ . Man definiert nun den sogenannten lokalen Diskretisierungsfehler  $F_l(t, \Delta t)$  als den numerischen Fehler, der durch die Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  über das Zeitintervall  $[t + \Delta t, t]$  mit dem approximativen Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_A(t + \Delta t, t)$  anstelle des exakten Kurzzeitpropagators  $\hat{U}(t + \Delta t, t)$  entsteht:

$$F_l^{(A)}(t, \Delta t) := \left[ \hat{U}_A(t + \Delta t, t) - \hat{U}(t + \Delta t, t) \right] \Psi(t) \quad (4.6)$$

Man spricht von einem lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung  $p_l^{(A)}$ , wenn für  $F_l^{(A)}(\Delta t, t)$  gilt<sup>33</sup>:

$$F_l^{(A)}(t, \Delta t) = \mathcal{O}(\Delta t^{p_l^{(A)}}) \quad (4.7)$$

$$\implies F_l^{(A)}(t, \Delta t) = f_l^{(A)}(t) \Delta t^{p_l^{(A)}} + \mathcal{O}(\Delta t^{p_l^{(A)}+1}) \quad (4.8)$$

---

<sup>33</sup> Die Definition des lokalen Diskretisierungsfehlers erfolgt in dieser Arbeit abweichend zur Definition dieses Begriffs in [53]. Hätte man hier den lokalen Diskretisierungsfehler  $F_l^{(A)}(t, \Delta t)$  definiert wie in [53], dann würde (4.6) die Form

$$F_l^{(A)}(t, \Delta t) := \frac{\left[ \hat{U}_A(t + \Delta t, t) - \hat{U}(t + \Delta t, t) \right]}{\Delta t} \Psi(t)$$

annehmen. Daher hat gemäß der Definition in dieser Arbeit der lokale Diskretisierungsfehler stets eine um eins größere Ordnung als in [53].

Die in der obigen Gleichung eingeführte Größe  $f_l^{(A)}(t)$  ist eine Funktion, die den führenden Ordnungsterm der Taylorentwicklung von  $F_l^{(A)}(t, \Delta t)$  um  $\Delta t = 0$  beschreibt.

### 4.1.3 Globaler Diskretisierungsfehler

Wir betrachten die Situation, dass mit einem Algorithmus  $A$ , der auf der Approximation  $\hat{U}_A(t + \Delta t, t)$  des exakten Kurzzeitpropagators  $\hat{U}(t + \Delta t, t)$  beruht, die Wellenfunktion in  $N = \frac{T}{\Delta t}$  Zeitschritten vom Startzeitpunkt  $t_0$  ausgehend hin zum Zeitpunkt  $t = T + t_0$  propagiert wird. Die auf diese Weise berechnete Wellenfunktion  $\Psi_A(t, \Delta t)$  ist dann gegeben durch:

$$\Psi_A(t, \Delta t) = \left[ \prod_{n=0}^{N-1} \hat{U}_A(t_{N-n}, t_{N-n-1}) \right] \Psi(t_0). \quad (4.9)$$

Man definiert nun den globalen Diskretisierungsfehler  $F_g^{(A)}(T, \Delta t)$  als [53]

$$F_g^{(A)}(T, \Delta t) := \Psi_A(T + t_0, \Delta t) - \Psi(T + t_0) \quad (4.10)$$

und spricht in Analogie zu (4.8) vom globalen Diskretisierungsfehler  $F_g^{(A)}(T, \Delta t)$  der Ordnung  $p_g^{(A)}$ , falls gilt:

$$F_g^{(A)}(T, \Delta t) = f_g^{(A)}(T) \Delta t^{p_g^{(A)}} + \mathcal{O}(\Delta t^{p_g^{(A)}+1}). \quad (4.11)$$

Überträgt man die Erläuterungen in [53] bezüglich des Zusammenhangs von  $p_g^{(A)}$  und  $p_l^{(A)}$  auf die in dieser Arbeit angestellten Betrachtungen, dann folgt<sup>34, 35</sup>:

$$p_g^{(A)} = p_l^{(A)} - 1. \quad (4.12)$$

<sup>34</sup>Aufgrund des in Fußnote 33 erläuterten Zusammenhangs nimmt die Gleichung (4.12) für die in [53] benutzten Definitionen für den lokalen und den globalen Diskretisierungsfehler die Form  $p_g^{(A)} = p_l^{(A)}$  an.

<sup>35</sup>Die Betrachtungen in [53] für den globalen und lokalen Diskretisierungsfehler gelten für Systeme von reellen Differentialgleichungen der Form:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} y_1(t) &= f_1(t, y_1(t), y_2(t), \dots, y_n(t)) \\ &\vdots \\ \frac{d}{dt} y_n(t) &= f_n(t, y_1(t), y_2(t), \dots, y_n(t)). \end{aligned}$$

Da man die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.144) in eine DGL für ihren Imaginärteil und eine DGL für ihren Realteil zerlegen kann, kann man die Betrachtungen in [53] auf unsere Analyse der zeitabhängigen Schrödingergleichung übertragen.

Eine Herleitung für (4.12), die Vergleich zu der in [53] angegebenen Herleitung zu (4.12) mathematisch weniger streng, aber dafür anschaulicher ist, kann folgendermaßen angegeben werden:

Man definiert den Operator

$$\Delta\hat{U}_A(t, \Delta t) := \hat{U}_A(t + \Delta t, t) - \hat{U}(t + \Delta t, t), \quad (4.13)$$

der gemäß (4.6) und (4.7) in führender Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^{p_l^{(A)}})$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängt; d. h. es gilt:

$$\Delta\hat{U}_A(t, \Delta t) = \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta\hat{U}_A(t, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \Delta t^{p_l^{(A)}} + \mathcal{O}(\Delta t^{p_l^{(A)}+1}). \quad (4.14)$$

Aus (4.13) folgt  $\hat{U}_A(t + \Delta t, t) = \hat{U}(t + \Delta t, t) + \Delta\hat{U}_A(t, \Delta t)$ , so dass man durch Einsetzen in (4.9) für die mit dem Algorithmus  $A$  berechnete Wellenfunktion  $\Psi_A(t_0 + T, \Delta t)$  folgenden Ausdruck herleiten kann:

$$\Psi_A(t_0 + T, \Delta t) = \left\{ \prod_{n=0}^{N-1} \left[ \hat{U}(t_{N-n}, t_{N-n-1}) + \Delta\hat{U}_A(t_{N-n-1}, \Delta t) \right] \right\} \Psi(t_0). \quad (4.15)$$

Die Gleichung (4.15) entwickelt man nun in Ordnungen des Operators  $\Delta\hat{U}_A(t_{N-n-1}, \Delta t)$ . Dabei schreiben wir im Folgenden die ersten drei Entwicklungsordnungen explizit aus und berücksichtigen den Zusammenhang

$$\prod_{n=n_1}^{n_2} \hat{U}(t_{N-n}, t_{N-n-1}) = \hat{U}(t_{N-n_1}, t_{N-n_2-1}). \quad (4.16)$$

Damit erhält man für  $\Psi_A(t_0 + T, \Delta t)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_A(t_0 + T, \Delta t) &= \hat{U}(t_0 + T, t_0)\Psi(t_0) + \\ &+ \sum_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \Delta\hat{U}_A(t_j, \Delta t) \hat{U}(t_j, t_0)\Psi(t_0) + \\ &+ \sum_{j_1=0}^{N-2} \sum_{j_2=j_1+1}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j_2+1}) \Delta\hat{U}_A(t_{j_2}, \Delta t) \hat{U}(t_{j_2}, t_{j_1+1}) \times \\ &\times \Delta\hat{U}_A(t_{j_1}, \Delta t) \hat{U}(t_{j_1}, t_0)\Psi(t_0) + \dots \end{aligned} \quad (4.17)$$

Man erkennt, dass der Term  $\hat{U}(t_0 + T, t_0)\Psi(t_0)$  auf der rechten Gleichungsseite in der obigen Gleichung gemäß (2.145) gleich  $\Psi(t_0 + T)$  ist. Als nächster Schritt wird nun der Term in (4.17), in den der Operator  $\Delta\hat{U}_A$  linear eingeht, näher

betrachtet. Durch Einsetzen von (4.14) kann man diesen Term für hinreichend kleine Werte von  $\Delta t$  folgendermaßen approximieren:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \Delta \hat{U}_A(t_j, \Delta t) \hat{U}(t_j, t_0) \Psi(t_0) \approx \\ & \approx \sum_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(t_j, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \hat{U}(t_j, t_0) \Psi(t_0) \Delta t^{p_l^{(A)}}. \end{aligned} \quad (4.18)$$

Nun zieht man Folgendes ins Kalkül:

Die einzelnen Summanden in der Summe über  $j$  auf der rechten Seite von (4.18) skalieren mit  $\Delta t^{p_l^{(A)}}$ , die Anzahl der Summanden  $N = \frac{T}{\Delta t}$  skaliert aber mit  $\Delta t^{-1}$ . Vergrößert man daher  $\Delta t$  um einen Faktor  $\lambda$ , dann wird zwar jeder einzelne Summand um den Faktor  $\lambda^{p_l^{(A)}}$  größer, doch die Anzahl der Summanden sinkt auf den Bruchteil  $\frac{1}{\lambda}$  der ursprünglichen Anzahl. Also skaliert der Term in (4.17), in den der Operator  $\Delta \hat{U}_A$  linear eingeht, in führender Ordnung mit  $\Delta t^{p_l^{(A)}-1}$ . Dieses Resultat kann man auch erhalten, indem man die Summe auf der rechten Seite von (4.18) durch ein Integral nähert:

$$\begin{aligned} & \sum_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(t_j, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \hat{U}(t_j, t_0) \Psi(t_0) \Delta t^{p_l^{(A)}} = \\ & = \left( \sum_{j=0}^{N-1} \Delta t \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(t_j, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \times \right. \\ & \quad \left. \times \hat{U}(t_j, t_0) \Psi(t_0) \right) \Delta t^{p_l^{(A)}-1} \approx \\ & \approx \int_{t_0}^{t_{N-1}} d\tau \hat{U}(t_0 + T, \tau + \Delta t) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(\tau, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \times \\ & \quad \times \hat{U}(\tau, t_0) \Psi(t_0) \Delta t^{p_l^{(A)}-1}. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Man nähert nun im obigen Integralausdruck (4.19) die obere Integrationsgrenze  $t_{N-1} = t_0 + T - \Delta t$  als  $t_0 + T$  sowie den Operator  $\hat{U}(t_0 + T, \tau + \Delta t)$  als  $\hat{U}(t_0 + T, \tau)$ , was die führende Entwicklungsordnung dieses Integralausdrucks für eine Entwicklung von diesem im Zeitschritt  $\Delta t$  invariant lässt. So erhält man als Resultat dieser Rechnung für den Term in (4.17), in den der Operator  $\Delta \hat{U}_A$  linear eingeht, einen genäherten Ausdruck, der mit  $\Delta t$  in  $(p_l^{(A)} - 1)$ -ter Potenz skaliert:

$$\sum_{j=0}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j+1}) \Delta \hat{U}_A(t_j, \Delta t) \hat{U}(t_j, t_0) \Psi(t_0) \approx$$



$$\int_{t_0}^{t_0+T} d\tau \hat{U}(t_0 + T, \tau) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(\tau, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \hat{U}(\tau, t_0) \Psi(t_0) \Delta t^{p_l^{(A)}-1}. \quad (4.20)$$

In einer analogen Argumentation kann man für den Term in (4.17), der quadratisch mit  $\Delta \hat{U}_A$  skaliert, einen genäherten Ausdruck bestimmen, der mit  $\Delta t$  in  $2(p_l^{(A)} - 1)$ -ter Potenz skaliert:

$$\begin{aligned} & \sum_{j_1=0}^{N-2} \sum_{j_2=j_1+1}^{N-1} \hat{U}(t_0 + T, t_{j_2+1}) \Delta \hat{U}_A(t_{j_2}, \Delta t) \hat{U}(t_{j_2}, t_{j_1+1}) \times \\ & \quad \times \Delta \hat{U}_A(t_{j_1}, \Delta t) \hat{U}(t_{j_1}, t_0) \Psi(t_0) \approx \\ & \int_{t_0}^{t_0+T} d\tau_1 \int_{\tau_1}^{t_0+T} d\tau_2 \hat{U}(t_0 + T, \tau_2) \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(\tau_2, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \hat{U}(\tau_2, \tau_1) \times \\ & \quad \times \frac{1}{p_l^{(A)}!} \left. \frac{d[\Delta \hat{U}_A(\tau_1, \Delta t)]}{d(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} \hat{U}(\tau_1, t_0) \Psi(t_0) \Delta t^{2(p_l^{(A)}-1)}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Diese Argumentation kann man noch weiter verallgemeinern und auf entsprechende Weise bestimmen, dass man für den mit dem Operator  $\Delta \hat{U}_A$  in  $q$ -ter Ordnung skalierenden Term in Gleichung (4.17) einen genäherten Ausdruck herleiten kann, der mit  $\Delta t$  in  $[q(p_l^{(A)} - 1)]$ -ter Potenz skaliert. Daraus kann man folgende Schlussfolgerung ziehen: Für  $p_l^{(A)} = 1$  sind alle Terme für die Entwicklung von  $\Psi_A(t_0 + T, \Delta t)$  im Operator  $\Delta \hat{U}_A$  in führender Ordnung von  $\Delta t$  unabhängig. Für  $p_l^{(A)} = 1$  skaliert der Term in (4.17), in den der Operator  $\Delta \hat{U}_A$  linear eingeht, in führender Ordnung mit  $p_l^{(A)} - 1$  mit dem Zeitschritt  $\Delta t$ ; alle weiteren Terme, in die der Operator  $\Delta \hat{U}_A$  in höherer Potenz eingeht, skalieren für eine Entwicklung um  $\Delta t = 0$  in führender Ordnung mit höheren Potenzen in  $\Delta t$  als dieser Term. Mit dieser Überlegung folgt dann aus (4.17):

$$\Psi_A(t_0 + T, \Delta t) - \Psi(t_0 + T) = \mathcal{O}(\Delta t^{p_l^{(A)}-1}), \quad (4.22)$$

woraus man mit Hilfe der Definition (4.10) für den globalen Diskretisierungsfehler den zu zeigenden Zusammenhang (4.12) direkt ablesen kann.

## 4.2 Lokale Approximationsmethoden

### 4.2.1 Lokal zeitunabhängiger Hamiltonoperator

Ein Verfahren, das bei der Approximierung des exakten Short-Time-Propagators  $\hat{U}(t_{n+1}, t_n)$  oft verwendet wird, ist den Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  für die Anwendung dieses Propagators als  $\hat{H}(t_n)$  zu nähern [52, 54]. Der Hamiltonoperator

ist also in dieser Näherung innerhalb eines einzelnen Propagationszeitschritts  $t_n \rightarrow t_{n+1}$  zeitunabhängig, für verschiedene Zeitschritte werden jedoch Hamiltonoperatoren mit unterschiedlichen Zeitargumenten angewendet, was wir als lokale Zeitunabhängigkeit bezeichnen. Die Gleichung (4.5) wird damit vereinfacht, weil der Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  wegfällt [52]:

$$\begin{aligned}\hat{U}(t_{n+1}, t_n) &= \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_{t_n}^{t_n+\Delta t} \hat{H}(\tau) d\tau \right) \right] \\ &\approx \exp \left( -i \hat{H}(t_n) \Delta t \right) := \hat{U}_L(t_{n+1}, t_n).\end{aligned}\quad (4.23)$$

Der auf diese Weise eingeführte genäherte Propagator trägt den Index  $L$ . Falls der Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  zeitunabhängig ist, dann ist  $\hat{U}_L(t_{n+1}, t_n)$  trivialerweise gleich dem exakten Short-time-Propagator. Ist dies nicht der Fall, dann wird die Anwendung des Short-time-Propagators  $\hat{U}_L(t_{n+1}, t_n)$  auf die Wellenfunktion  $\Psi(t_n)$  einen lokalen Diskretisierungsfehler verursachen. Wir wollen im Folgenden zeigen, dass für  $\frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \neq 0$  der lokale Diskretisierungsfehler, der durch diese Näherung verursacht wird, die Ordnung 2 hat. Dazu werden wir sowohl den exakten Kurzzeitpropagator  $\hat{U}(t + \Delta t, t)$  als auch den genäherten Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_L(t + \Delta t, t)$  jeweils bis zur zweiten Ordnung in  $\Delta t$  entwickeln. Diese Näherung ist für  $\hat{U}_L(t + \Delta t, t)$  mit der Taylorentwicklung der e-Funktion [39] leicht durchführbar:

$$\hat{U}_L(t + \Delta t, t) = \mathbf{1} - i\hat{H}(t)\Delta t - \frac{1}{2}\hat{H}(t)^2\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3).\quad (4.24)$$

Die Berechnung der entsprechenden Taylorentwicklung für  $\hat{U}(t + \Delta t, t)$  ist aufwändiger; wir bestimmen dafür zunächst mit Hilfe der Abkürzung  $t' = t + \Delta t$  sowie der Gleichung (2.148) die Terme  $\left. \frac{\partial \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0}$  und  $\left. \frac{\partial^2 \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial(\Delta t)^2} \right|_{\Delta t=0}$ :

$$\begin{aligned}\frac{\partial \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial(\Delta t)} &= \frac{\partial(t + \Delta t)}{\partial(\Delta t)} \frac{\partial \hat{U}(t', t)}{\partial t'} = -i\hat{H}(t')\hat{U}(t', t) \\ &= -i\hat{H}(t + \Delta t)\hat{U}(t + \Delta t, t) \\ \implies \left. \frac{\partial \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial(\Delta t)} \right|_{\Delta t=0} &= -i\hat{H}(t)\hat{U}(t, t) = -i\hat{H}(t) \\ \frac{\partial^2 \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial(\Delta t)^2} &= \frac{\partial}{\partial(\Delta t)} \left[ -i\hat{H}(t + \Delta t)\hat{U}(t + \Delta t, t) \right] = \\ &= -i \frac{\partial t'}{\partial(\Delta t)} \frac{\partial \hat{H}(t')}{\partial t'} \hat{U}(t', t) \\ &\quad - i \frac{\partial t'}{\partial(\Delta t)} \hat{H}(t') \frac{\partial \hat{U}(t', t)}{\partial t'}\end{aligned}\quad (4.25)$$

$$\begin{aligned}
&= -i \frac{\partial \hat{H}(t')}{\partial t'} \hat{U}(t', t) - \hat{H}^2(t') \hat{U}(t', t) \\
&= -i \frac{\partial \hat{H}(t + \Delta t)}{\partial (t + \Delta t)} \hat{U}(t + \Delta t, t) \\
&\quad - \hat{H}^2(t + \Delta t) \hat{U}(t + \Delta t, t) \\
\Rightarrow \frac{\partial^2 \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial (\Delta t)^2} \Big|_{\Delta t=0} &= -i \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \hat{U}(t, t) - \hat{H}^2(t) \hat{U}(t, t) \\
&= -i \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} - \hat{H}^2(t). \tag{4.26}
\end{aligned}$$

Die Zwischenergebnisse (4.25) und (4.26) werden nun in die Taylorentwicklung des exakten Kurzzeitpropagators  $\hat{U}(t + \Delta t, t)$  um  $\Delta t = 0$  eingesetzt, so dass man erhält:

$$\begin{aligned}
\hat{U}(t + \Delta t, t) &= \hat{U}(t, t) + \frac{\partial \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial (\Delta t)} \Big|_{\Delta t=0} + \\
&\quad + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \hat{U}(t + \Delta t, t)}{\partial (\Delta t)^2} \Big|_{\Delta t=0} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\
&= \mathbf{1} - i \hat{H}(t) \Delta t \\
&\quad - \frac{1}{2} \left( \hat{H}(t)^2 + i \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \right) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \tag{4.27}
\end{aligned}$$

Mit den Taylorentwicklungen (4.24) und (4.27) kann man nun durch Einsetzen dieser Entwicklungen in die Definition (4.6) für den lokalen Diskretisierungsfehler  $F_l^{(L)}(t, \Delta t)$  folgenden Ausdruck herleiten:

$$F_l^{(L)}(t, \Delta t) = \frac{i}{2} \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \Psi(t) \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \tag{4.28}$$

Damit ist gezeigt, dass mit Ausnahme des Spezialfalls  $\frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} = 0$  der durch die Anwendung des Short-time-Propagators  $\hat{U}_L(t + \Delta t, t)$  verursachte Diskretisierungsfehler  $F_l^{(L)}(t, \Delta t)$  die Ordnung  $p_l^{(L)} = 2$  hat, der globale Diskretisierungsfehler  $F_g^{(L)}(T, \Delta t)$  hat dann gemäß (4.12) die Ordnung  $p_g^{(L)} = 1$ . In [54] wird auf dieses Resultat  $p_g^{(L)} = 1$  ebenfalls hingewiesen. In [54, 55] findet man darüber hinaus eine Diskussion von genaueren lokalen Approximationsmethoden für die Gleichung (4.5) als die hier verwendete Approximation (4.23). Als Beispiel für diese Approximationsmethoden sei die erste Magnusapproximation genannt, deren Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_{M_1}(t_{n+1}, t_n)$  die Form

$$\hat{U}_{M_1}(t_{n+1}, t_n) = \exp \left( \int_{t_n}^{t_{n+1}} \hat{H}(\tau) d\tau \right) \tag{4.29}$$

annimmt.

### 4.2.2 Die Split-Operator-Technik

Bei der Erstellung von numerischen Algorithmen für die Lösung der Schrödingergleichung (2.144) tritt häufig folgende Problemstellung auf:

Man muss einen Operator der Form  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t}$  auf eine Wellenfunktion anwenden. Die numerische Anwendung dieses Operators ist aber schwieriger als die Anwendung der Operatoren  $e^{-i\hat{A}\Delta t}$  und  $e^{-i\hat{B}\Delta t}$ , weshalb es zweckmäßig ist, die Anwendung des Operators  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t}$  auf die Anwendung der Operatoren  $e^{-i\hat{A}\Delta t}$  und  $e^{-i\hat{B}\Delta t}$  zurückzuführen.

Diese Zurückführung ist jedoch nicht trivial, denn aus der Baker-Campbell-Hausdorff-Formel (siehe dazu [56]) folgt, dass  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t} \neq e^{-i\hat{A}\Delta t} \times e^{-i\hat{B}\Delta t}$  gilt für  $[\hat{A}, \hat{B}] \neq 0$ . Benutzt man die Faktorisierung  $e^{-i\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t}$  als Näherung für den Operator  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t}$ , dann führt dies zu einem Fehler, der in führender Ordnung mit  $\Delta t^2$  skaliert, wie man durch eine Taylorentwicklung von  $e^{-i\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t}$  leicht berechnen kann. Man erhält damit (für Details der Rechnung siehe [2]):

$$e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t} - e^{-i\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t} = \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}]\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.30)$$

Man kann mit der Split-Operator-Technik [57–59] die Näherung (4.30) um eine Ordnung im Zeitschritt  $\Delta t$  verbessern. Diese Methode beruht auf folgender Faktorisierung von  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t}$ :

$$e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t} = e^{-\frac{i}{2}\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t}e^{-\frac{i}{2}\hat{A}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.31)$$

Den mathematischen Beweis dafür, dass der durch die Anwendung der Split-Operator-Technik hervorgerufene Fehler in dritter Ordnung im Zeitschritt skaliert, kann man durch Berechnen der Taylorentwicklungen der Terme  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t}$  und  $e^{-\frac{i}{2}\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t}e^{-\frac{i}{2}\hat{A}\Delta t}$  leicht führen (für diesen Beweis siehe den Appendix A in [57]).

## 4.3 Algorithmen

### 4.3.1 Complete algorithm

Im Folgenden werden wir den in der Einleitung zu Kap. 4 angesprochenen complete algorithm aufstellen, der im Arbeitskreis Prof. Engel, Universität Würzburg, ein Standardverfahren für die numerische Berechnung von Wellenfunktionen ist (siehe z. B. [2, 29]). Zur Terminologie sei an dieser Stelle hervorgehoben, dass die Bezeichnung “complete algorithm” sich nur darauf bezieht,

dass beim complete algorithm alle Entwicklungsordnungen der Wellenfunktion  $\Psi^{(j)}$ ,  $j \in \mathbb{N}_0$  für die Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  in Ordnungen der Wechselwirkung  $\hat{W}(t)$  berücksichtigt werden. Man macht bei der Anwendung des complete algorithm jedoch Approximationen, die zu Diskretisierungsfehlern führen. Für die Betrachtungen über den complete algorithm in diesem Kap. 4.3.1 ist es zweckmäßig, Abhängigkeiten von der Koordinate  $R$ , dem Impuls  $P$  und den zugehörigen Operatoren  $\hat{R}$  und  $\hat{P}$  wieder auszuschreiben.

Zunächst wird unter Inkaufnahme eines lokalen Diskretisierungsfehlers der Ordnung 2 anstelle des exakten Kurzzeitpropagators  $\hat{U}(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  der lokal zeitunabhängige Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  verwendet. Für den in Kap. 2.2 betrachteten Hamiltonoperator  $\hat{H}(\hat{R}, \hat{P}, t) = \hat{T}_K(\hat{P}) + \hat{V}(\hat{R}) + \hat{W}(t)$  (siehe (2.143))<sup>36</sup> nimmt  $\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  dann die Form

$$\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) = e^{-i[\hat{T}_K(\hat{P}) + \hat{V}(\hat{R}) + \hat{W}(t)]\Delta t} \quad (4.32)$$

an. Bei der Anwendung von  $\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  ergeben sich zwei Probleme:

Das erste Problem ist, dass Ableitungen nach dem Ort  $R$  oder nach dem Impuls  $P$  numerisch schwierig auszuführen sind. In Ortsdarstellung gilt für den Ortsoperator  $\hat{R} = R$ , und der vom Ortsoperator abhängige Potenzialoperator  $\hat{V}(\hat{R})$  ist hier leicht anwendbar. Gemäß (2.83b) gilt in Ortsdarstellung aber für den Impulsoperator  $\hat{P} = -i\frac{\partial}{\partial R}$ , so dass sich in Ortsdarstellung für den Operator für die kinetische Energie  $\hat{T}_K(\hat{P}) = \frac{\hat{P}^2}{2M} = -\frac{1}{2M}\frac{\partial^2}{\partial R^2}$  ergibt und die numerische Anwendung dieses Operators wegen der Ableitungen nach dem Ort  $R$  schwierig ist. In der Impulsdarstellung ist die numerische Anwendung des Operators für die kinetische Energie  $\hat{T}_K(\hat{P})$  zwar einfacher, denn hier gilt [22]

$$\hat{P} = P \quad (4.33a)$$

$$\hat{R} = i\frac{\partial}{\partial P}, \quad (4.33b)$$

und damit  $\hat{T}_K(\hat{P}) = \hat{T}_K(P) = \frac{P^2}{2M}$ . Gemäß (4.33b) ist jedoch im Impulsraum  $\hat{R} = i\frac{\partial}{\partial P}$ , deshalb ist im Impulsraum der Ortsoperator  $\hat{R}$  und damit auch der vom Ortsoperator abhängige Potenzialoperator  $\hat{V}(\hat{R})$  numerisch wegen der Ableitungen nach dem Impuls  $P$  schwer anwendbar.

<sup>36</sup>In Kap. 2.2 wird  $\hat{H}(\hat{R}, \hat{P}, t)$  in Gleichung (2.143) in der Ortsdarstellung notiert, bei der für den Ortsoperator  $\hat{R} = R$  gilt. Die Betrachtungen in diesem Kap. 4.3.1 finden nicht ausschließlich für die Ortsdarstellung statt, weshalb hier der Ortsoperator  $\hat{R}$  zunächst nicht durch die Koordinate  $R$  ersetzt wird.

Also sollte der Operator für die kinetische Energie  $\hat{T}_K(\hat{P})$  im Impulsraum und der Operator für die kinetische Energie im Ortsraum  $\hat{V}(\hat{R})$  ausgewertet werden; damit dies möglich ist, dürfen diese beiden Operatoren aber nicht wie bei  $\hat{U}_L(t + \Delta t, t, \hat{R}, \hat{P})$  im Argument der gleichen Exponentialfunktion erscheinen. Das zweite Problem ist Folgendes: Der Operator  $\hat{H}(t, \hat{R}, \hat{P})$  hat in der Matrix-Darstellung in Gleichung (2.143) sowohl Nebendiagonal-Einträge als auch Diagonal-Einträge. Die Anwendung von  $e^{\hat{O}}$  ist jedoch für einen Operator  $\hat{O}$ , der in Matrixdarstellung sowohl Nebendiagonal-Einträge als auch Diagonal-Einträge hat, numerisch schwieriger zu realisieren als die Anwendung von  $e^{\hat{O}}$  für einen Operator  $\hat{O}$ , der ausschließlich Nebendiagonal-Einträge oder Diagonal-Einträge hat.

Das folgende Verfahren zur Aufstellung des complete algorithm, dass diese beiden Probleme löst, wurde den Quellen [2] und [29] entnommen:

Man wendet auf (4.32) zweimal die Split-Operator-Technik an. Für die erste Anwendung dieser Technik wählt man für die Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$  [2]:

$$\hat{A} = \hat{V}(\hat{R}) \quad (4.34a)$$

$$\hat{B} = \hat{W}(t) + \hat{T}(\hat{P}) \quad (4.34b)$$

und erhält damit zunächst

$$\begin{aligned} \hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) &= e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} e^{-i[\hat{W}(t) + \hat{T}_K(\hat{P})]\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} + \\ &+ \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.35)$$

Dann wird für den in der obigen Gleichung auftretenden Operator  $e^{-i[\hat{W}(t) + \hat{T}_K(\hat{P})]\Delta t}$  die Split-Operator-Methode erneut durchgeführt, wobei man nun für die beiden Operatoren  $\hat{A}$  und  $\hat{B}$

$$\hat{A} = \hat{W}(t) \quad (4.36a)$$

$$\hat{B} = \hat{T}(\hat{P}) \quad (4.36b)$$

einsetzt. Auf diese Weise findet man folgende Näherung für den mit der Methode des lokal zeitunabhängigen Hamiltonoperators  $\hat{H}(t)$  bestimmten Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$ :

$$\begin{aligned} \hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) &= e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} + \\ &+ \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.37)$$

Wir definieren nun

$$\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) := e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} \quad (4.38)$$

als den Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  für den complete algorithm und die Ortsdarstellung der mit diesem Kurzzeitpropagator über (4.9) definierten Wellenfunktion als  $\Psi_C(R, t, \Delta t)$ . Für die in der obigen Gleichung (4.38) erscheinenden Terme  $e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t}$ ,  $e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t}$  und  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t}$  sind die beiden zuvor beschriebenen Probleme gelöst. Denn erstens tritt für diese Terme im Argument der Exponentialfunktion nicht mehr sowohl der Ortsoperator  $\hat{R}$  als auch der Impulsoperator  $\hat{P}$  auf, und zweitens hat der Operator im Argument der Exponentialfunktion für  $e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t}$  ausschließlich Nebendiagonal-Einträge bzw. für  $e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t}$  und  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t}$  ausschließlich Diagonal-Einträge. Die numerische Anwendung dieser drei Terme erfolgt dann so: Gemäß (4.38) wird als erster Operator  $e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t}$  auf die Wellenfunktion  $\Psi_C(R, t, \Delta t)$  angewendet. Er nimmt im Ortsraum die numerisch leicht anwendbare Matrixdarstellung

$$e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(R)\Delta t} = \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{2}V_1(R)\Delta t} & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{2}V_0(R)\Delta t} \end{pmatrix} \quad (4.39)$$

an. Als zweiter Operator wird gemäß (4.38)  $e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t}$  angewendet. Für diesen Operator gilt, dass man für  $e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t}$  aufgrund der speziellen Eigenschaft (2.139) für geradzahlige Potenzen  $\hat{W}(t)^{2n}$  und der Eigenschaft (2.140) für ungeradzahlige Potenzen  $\hat{W}(t)^{2n+1}$  folgende Matrixdarstellung bestimmen kann, die ebenfalls numerisch leicht anwendbar ist:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} &= \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2^\nu} \frac{(-i\Delta t)^\nu}{\nu!} \hat{W}^\nu(t) \\ &= \underbrace{\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{(2\nu)!} \left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right)^{2\nu}}_{=\cos\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right)} \mathbf{1} + \\ &\quad + i \underbrace{\sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{(2\nu+1)!} \left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right)^{2\nu+1}}_{=\sin\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right)} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \cos\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right) & i \sin\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right) \\ i \sin\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right) & \cos\left(\frac{\mu E(t)\Delta t}{2}\right) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (4.40)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Herleitung von (4.40) in der obigen Rechnung auf eine sehr ähnliche Weise wie die Herleitung von (3.42) für  $\Psi_I(t)$  in Kap. 3.1 erfolgt ist. Als dritter Operator wird nun gemäß (4.38)  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t}$  angewendet. Dafür definieren wir zunächst als Hilfsgröße die Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t)$  vor der Anwendung des Operators  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t}$  als:

$$\tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t) := e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} \Psi_C(R, t, \Delta t). \quad (4.41)$$

Diese Wellenfunktion  $\tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t)$  wird zunächst per Fouriertransformation aus dem Ortsraum in den Impulsraum transformiert:

$$\tilde{\Psi}_{C,p}(P, t, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dR \tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t) e^{-iPR}. \quad (4.42)$$

Im Impulsraum kann dann – wie zuvor erläutert – die Anwendung des Operators  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t}$  leicht ausgeführt werden:

$$e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} \tilde{\Psi}_{C,p}(P, t, \Delta t) = e^{-i\frac{P^2}{2M}\Delta t} \tilde{\Psi}_{C,p}(P, t, \Delta t). \quad (4.43)$$

Das so erhaltene Resultat  $e^{-i\frac{P^2}{2M}\Delta t} \tilde{\Psi}_{C,p}(P, t, \Delta t)$  wird dann wieder in den Ortsraum zurücktransformiert, so dass man für die Berechnung von  $e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} \times \tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t)$  folgendes Resultat erhält:

$$e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} \tilde{\Psi}_C(R, t, \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\frac{P^2}{2M}\Delta t} \tilde{\Psi}_{C,p}(P, t, \Delta t) e^{iPR}. \quad (4.44)$$

Auf das Ergebnis (4.44) wendet man anschließend gemäß der Gleichung (4.38) für den Kurzzeitpropagator für den complete algorithm  $\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  erst den Operator  $e^{-\frac{i}{2}\hat{W}(t)\Delta t}$  in der Matrixdarstellung (4.40) und dann den Operator  $e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t}$  in der Matrixdarstellung (4.39) an. Damit hat man die fünf in Gleichung (4.38) auftretenden Operatoren abgearbeitet und den Kurzzeitpropagator  $\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  auf die Wellenfunktion  $\Psi_C(R, t, \Delta t)$  angewendet.

Somit haben wir die Betrachtungen aus [2, 29] zur Konstruktion des complete algorithm nachvollzogen, und wollen nun die Fragestellung betrachten, welche Ordnung der lokale Diskretisierungsfehler  $F_l^{(C)}(R, t, \Delta t)$  hat. Dafür muss man berücksichtigen, dass der in Gleichung (4.37) auftretende Propagator  $\hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  bereits lediglich eine Näherung an den exakten Propagator  $\hat{U}(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t)$  ist, der gemäß (4.28) zu einem lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 2 führt. Aus (4.28) und (4.37) folgt damit, dass der complete algorithm dann auch ein Algorithmus mit einem lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 2



ist, genauer gesagt gilt:

$$\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) - \hat{U}(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) = \frac{i}{2} \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.45)$$

Aus diesem Resultat folgt mit (4.12), dass der globale Diskretisierungsfehler für den complete algorithm die Ordnung 1 hat.

An dieser Stelle wollen wir noch diskutieren, welchen Vorteil es hat, dass man für die Aufstellung des complete algorithm die Split-Operator Methode (4.31) anstelle der einfacheren Näherung  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t} = e^{-i\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$  verwendet: Hätte man die angesprochene einfachere Näherung für die Aufstellung des complete algorithm verwendet, dann würde sich dabei zwar die Ordnung des lokalen Diskretisierungsfehlers nicht verändern, aber man würde in Gleichung (4.45) zusätzlich zu dem Term  $\frac{i}{2} \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \Delta t^2$  noch weitere Terme proportional zu  $\Delta t^2$  erhalten, die den lokalen Diskretisierungsfehler erhöhen würden.

Ein interessanter Sonderfall liegt vor, wenn der Hamiltonoperator  $\hat{H}(t)$  zeitunabhängig ist, also  $\hat{H}(\hat{R}, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(\hat{R}, \hat{P}) = \hat{V}(\hat{R}) + \hat{T}(\hat{P})$  und  $\hat{W}(t) = 0$  gilt. In diesem Falle ist, wie in Kap. 4.2.1 erwähnt:

$$\hat{U}(\hat{R}, \hat{P}, t + \Delta t, t) = \hat{U}_L(\hat{R}, \hat{P}, \Delta t) = e^{-i[\hat{V}(\hat{R})+\hat{T}(\hat{P})]\Delta t}. \quad (4.46)$$

Der Short-time-Propagator  $\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, \Delta t)$  für den complete algorithm nimmt für diesen Fall dann die Form

$$\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, \Delta t) = e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} e^{-i\hat{T}(\hat{P})\Delta t} e^{-\frac{i}{2}\hat{V}(\hat{R})\Delta t} \quad (4.47)$$

an.<sup>37</sup> Die Anwendung dieses Propagators liefert dann nur noch einen lokalen Diskretisierungsfaktor der Ordnung 3, weil der Term  $\frac{i}{2} \frac{\partial \hat{H}(t)}{\partial t} \Delta t^2$  in Gleichung (4.45) wegfällt. Betrachtet man die obige Diskussion zur Auswirkung der Verwendung der Split-Operator-Methode anstelle der einfacheren Näherung  $e^{-i(\hat{A}+\hat{B})\Delta t} = e^{-i\hat{A}\Delta t}e^{-i\hat{B}\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$  auf den lokalen Diskretisierungsfehler für den complete algorithm erneut, dann erkennt man, dass für den Spezialfall  $\hat{H}(\hat{R}, \hat{P}, t) = \hat{H}_0$  die Verwendung der Split-Operator-Methode dazu führt, die Ordnung des lokalen Diskretisierungsfehlers für den complete algorithm von 2 auf 3 zu erhöhen.

### 4.3.2 Simple algorithm

Im Rahmen dieses Kapitels soll der sogenannte simple algorithm betrachtet werden, der bereits in [2] analysiert wurde und der auch in den Publikationen

<sup>37</sup>In [58, 59] findet man einen ähnlichen Ansatz für  $\hat{U}_C(\hat{R}, \hat{P}, \Delta t)$ , bei dem die Operatoren  $\hat{V}(\hat{R})$  und  $\hat{T}(\hat{P})$  im Vergleich zur Gleichung (4.47) miteinander vertauscht sind.

[3, 50, 51] sowie der Bachelorarbeit von S. C. Gallegullios Kempf [60] betrachtet worden ist. Aus zwei Gründen wird der simple algorithm an dieser Stelle erneut ausführlicher betrachtet:

Erstens ist es durch eine Vertiefung der Analyse gelungen, zusätzlich zu den in [2] präsentierten Resultaten neue Zusammenhänge zu verstehen.

Zweitens wurde eine neue Notation entwickelt, um die Wellenfunktion und mit dieser Wellenfunktion hergeleitete Größen zu berechnen. Diese ermöglicht eine einheitliche und kompakte Analyse sowohl für den simple algorithm als auch für den improved algorithm.

#### 4.3.2.1 Aufstellung des simple algorithm

Wir gehen für die Aufstellung des simple algorithm für störungstheoretische Ordnungen  $k \geq 1$  von der Gleichung (2.176) für  $t = t_n + \Delta t$  und für den Spezialfall  $k = 0$  von der Gleichung (2.175) für  $t = t_n + \Delta t$  aus. Wir betrachten zunächst den allgemeineren Fall  $k \geq 1$ : Analog zur Vorgehensweise in [3, 50, 51, 60] kann man das in (2.176) für  $t = t_n + \Delta t$  auftretende Integral in den Grenzen von  $t_0$  bis  $t_n + \Delta t$  in zwei Integrale – eines in den Grenzen von  $t_0$  bis  $t_n$  und ein weiteres Integral in den Grenzen von  $t_n$  bis  $t_n + \Delta t$  – aufspalten und kann dann folgende Umformungen durchführen (für die Betrachtungen in diesem Kapitel sowie für alle weiteren Berechnungen in dieser Arbeit wird der Startzeitpunkt  $t_0$  gleich Null gesetzt):

$$\begin{aligned} \Psi^{(k)}(t_n + \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0(t_n + \Delta t)} \Psi(0) \\ &\quad - i \int_0^{t_n + \Delta t} d\tau e^{-i\hat{H}_0(t_n + \Delta t - \tau)} \hat{W}(\tau) \Psi^{(k-1)}(\tau) \\ &= e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \underbrace{\left[ e^{-i\hat{H}_0 t_n} \Psi(0) - i \int_0^{t_n} d\tau e^{-i\hat{H}_0(t_n - \tau)} \hat{W}(\tau) \Psi^{(k-1)}(\tau) \right]}_{=\Psi^{(k)}(t_n)} \\ &\quad - i \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} d\tau e^{-i\hat{H}_0(t_n + \Delta t - \tau)} \hat{W}(\tau) \Psi^{(k-1)}(\tau). \end{aligned}$$

Aus dem obigen Zwischenergebnis folgt dann die Ausgangsgleichung für die Aufstellung von störungstheoretischen Algorithmen für  $k \geq 1$ :

$$\begin{aligned} \Psi^{(k)}(t_n + \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi^{(k)}(t_n) \\ &\quad - i \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} d\tau e^{-i\hat{H}_0(t_n + \Delta t - \tau)} \hat{W}(\tau) \Psi^{(k-1)}(\tau). \end{aligned} \quad (4.48)$$

Für  $k = 0$  kann man auf entsprechende Weise aus (2.175) die Gleichung

$$\Psi^{(0)}(t_n + \Delta t) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi^{(0)}(t_n) \quad (4.49)$$

ableiten.

Der simple algorithm wird nun folgendermaßen konstruiert [2, 3, 50, 51, 60]: Das Integral in (4.48) wird durch einen einzigen Summanden für  $\tau = t_n + \Delta t$  genähert, was für  $k \in \mathbb{N}$  zu der mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t)$  führt, die von  $t_n$ , dem Zeitschritt  $\Delta t$  und der Störungsordnung  $k$  abhängt:

$$\begin{aligned} \Psi_S^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t) \\ &\quad - i\Delta t\hat{W}(t_n + \Delta t)\Psi_S^{(k-1)}(t_n + \Delta t, \Delta t). \end{aligned} \quad (4.50)$$

Diese Näherung ist eine Anwendung der rechtsseitigen Rechteckformel [39] für die Approximation von Integralen:

$$\int_t^{t+\Delta t} d\tau f(\tau) \approx f(t + \Delta t)\Delta t. \quad (4.51)$$

Für den Spezialfall  $k = 0$  folgt aus der Gleichung (4.49) dann, dass für  $\Psi_S^{(0)}(t_n + \Delta t, \Delta t)$  folgende Iterationsgleichung gilt:

$$\Psi_S^{(0)}(t_n + \Delta t, \Delta t) = e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S^{(0)}(t_n, \Delta t). \quad (4.52)$$

Des Weiteren nehmen wir an, dass für  $t \leq 0$  noch keine Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls erfolgt ist, woraus für alle Störungsordnungen  $k \in \mathbb{N}_0$  die Randbedingung

$$\Psi_S^{(k)}(0, \Delta t) = \Psi(0) \quad (4.53)$$

folgt, und zwar mit der Startwellenfunktion  $\Psi(0)$ , die man für die Anwendung des Algorithmus vorgeben muss.

Die Anwendung des Operators  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} = e^{-i(\hat{V}+\hat{T})\Delta t}$  in den Gleichungen (4.50) und (4.52) erfolgt hierbei durch Approximation von  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  mittels des in Gleichung (4.47) angegebenen Short-time-Propagators  $\hat{U}_C(\Delta t)$  des complete algorithm für den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$ . Dieser Short-time-Propagator  $\hat{U}_C(\Delta t)$  ist, wie in Kap. 4.3.1 angegeben, eine Approximation mit einem lokalen

Diskretisierungsfehler der Ordnung 3 für  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$ .<sup>38</sup> Die Anwendung des Operators  $\hat{W}(t_n + \Delta t)$  in der Gleichung (4.50) ist mit der Matrixdarstellung in (4.39) ebenfalls numerisch leicht durchführbar.

#### 4.3.2.2 Diskretisierungsfehler

Der durch die Diskretisierung der Zeit hervorgerufene lokale Diskretisierungsfehler  $F_l^{(S)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm hat für alle störungstheoretische Ordnungen  $k \in \mathbb{N}$  die Ordnung  $p_l^{(S)} = 2$ . In [2] wurde bereits ein Beweis dafür angegeben, dass der lokale Diskretisierungsfehler die Ordnung  $p_l^{(S)} = 2$  hat. Der im Folgenden angegebene alternative Beweis für  $p_l^{(S)} = 2$  ist jedoch eleganter, weil hier der in der Literatur bekannte Zusammenhang verwendet wird, dass für die rechtsseitige Rechteckformel (4.51) für eine reelle Funktion  $f(t)$  folgende Fehlerabschätzung gilt [39]:

$$\left| f(t + \Delta t)\Delta t - \int_t^{t+\Delta t} d\tau f(\tau) \right| \leq \frac{\Delta t^2}{2} \max_{\tau \in [t, t+\Delta t]} \left| \frac{df(\tau)}{d\tau} \right|. \quad (4.54)$$

Wir betrachten nun die Situation, dass man die störungstheoretischen Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$ ,  $k \in \mathbb{N}$  mit dem simple algorithm um einen Zeitschritt von  $t \rightarrow t + \Delta t$  propagiert und so die Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$  erhält. Durch eine Analyse von  $\Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$ ,  $k \in \mathbb{N}$  kann man dann den lokalen Diskretisierungsfehler, den der simple algorithm bei der Propagation  $t \rightarrow t + \Delta t$  über einen Zeitschritt  $\Delta t$  verursacht, analysieren. Diese Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$

<sup>38</sup> Aus diesem Grund erhält man modifizierte Versionen der Gleichungen (4.50) und (4.52) für den simple algorithm, die die numerisch durchgeführten Berechnungen bei der Anwendung des simple algorithm präziser angeben, indem man in diesen Gleichungen den Operator  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  ersetzt. Diese modifizierte Version von (4.50) ist:

$$\Psi_S^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t) = \hat{U}_C(\Delta t)\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t) - i\Delta t\hat{W}(t_n + \Delta t)\Psi_S^{(k-1)}(t_n + \Delta t, \Delta t),$$

und die modifizierte Version für (4.52) ist:

$$\Psi_S^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t) = \hat{U}_C(\Delta t)\Psi_S^{(0)}(t_n, \Delta t).$$

Der für die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  auftretende lokale Diskretisierungsfehler der Ordnung 3 für den simple algorithm wirkt sich aber nicht wesentlich auf die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten analytischen Berechnungen und Beweise aus. Wir werden deshalb dennoch in unseren analytischen Rechnungen mit den einfacheren Gleichungen (4.50) und (4.52) für den simple algorithm arbeiten. Bei einigen dieser Rechnungen wird auch im Detail aufgezeigt, warum die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  die Resultate dieser Rechnungen nicht wesentlich ändert.

kann mit den Komponenten  $\chi_{n,S}(t + \Delta t, \Delta t) := \langle \phi_n | \Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t) \rangle$  in der Form

$$\begin{aligned} \Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t) &= \begin{pmatrix} \chi_{1,S}(t + \Delta t, \Delta t) \\ \chi_{0,S}(t + \Delta t, \Delta t) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \Re[\chi_{1,S}(t + \Delta t, \Delta t)] + i\Im[\chi_{1,S}(t + \Delta t, \Delta t)] \\ \Re[\chi_{0,S}(t + \Delta t, \Delta t)] + i\Im[\chi_{0,S}(t + \Delta t, \Delta t)] \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.55)$$

geschrieben werden. Die Approximation des Integrals in (4.48) mit der rechtsseitigen Rechteckformel (4.51) muss für die reellen Größen  $\Re[\chi_{n,S}(t + \Delta t, \Delta t)]$  und  $\Im[\chi_{n,S}(t + \Delta t, \Delta t)]$ ,  $n \in \{0, 1\}$  wegen (4.54) dann zu einem lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 2 führen. Da die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  nur zu Fehlern der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$  führt (siehe dazu die entsprechende Diskussion in Kap. 4.3.1) bestimmt hier die Verwendung der rechtsseitigen Rechteckformel (4.51) die Ordnung des lokalen Diskretisierungsfehlers  $F_l^{(S)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm, diese ist also  $p_l^{(S)} = 2$ :

$$F_l^{(S)}(t, \Delta t) = \Psi_S^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t) - \Psi^{(k)}(t + \Delta t) = \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (4.56)$$

Die nachfolgende Analyse in diesem Kap. 4.3.2.2 wurde in [50, 51] publiziert.

Mit den Formeln (4.10) und (4.12) zum globalen Diskretisierungsfehler  $F_g^{(S)}(t, \Delta t)$  folgt aus  $p_l^{(S)} = 2$ , dass für eine Propagation der Wellenfunktion von  $t_0 = 0 \rightarrow t$  in  $N$  Zeitschritten mit dem simple algorithm folgender Ausdruck gilt:

$$\begin{aligned} F_g^{(S)}(t, \Delta t) &= \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) - \Psi^{(k)}(t) \\ &= \Delta t \chi(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^2). \end{aligned} \quad (4.57)$$

Hierbei ist die Funktion  $\chi(t, k)$  unabhängig vom Zeitschritt  $\Delta t$ , und es gilt die Randbedingung  $\chi(t = 0, k) = 0$ . Man erhält für den simple algorithm also einen globalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 1. Für eine Analyse der Genauigkeit des simple algorithm muss man jedoch noch ins Kalkül ziehen, dass  $\Psi^{(k)}(t)$  als störungstheoretische Wellenfunktion  $k$ -ter Ordnung bereits selbst nur eine Approximation an die exakte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  ist, was man in der Form

$$\Psi(t) - \Psi^{(k)}(t) = \phi(t, k) \quad (4.58)$$

ausdrücken kann, wobei die Funktion  $\phi(t, k)$  für  $t = 0$  und im Limes  $k \rightarrow \infty$  Null wird. Mit den beiden Gleichungen (4.57) und (4.58) kann man dann darauf schließen, dass der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  zwischen der mit

dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  und der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  gegeben ist durch:

$$\Delta\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) := \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) - \Psi(t) \quad (4.59)$$

$$\implies \Delta\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) = \phi(t, k) + \Delta t \chi(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (4.60)$$

Aus (4.60) wird ersichtlich, dass der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  sowohl Anteile enthält, die nur im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  verschwinden, als auch Anteile, die nur im Limes  $k \rightarrow \infty$  verschwinden;  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  konvergiert nur dann gegen  $\Psi(t)$ , wenn man beide Limites bildet.

### 4.3.2.3 Ausdruck für die Wellenfunktion

Für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t)$  wurde in [2] ein geschlossener Ausdruck hergeleitet. In dieser Arbeit werden wir diesen Ausdruck in einer neuen Notation angeben. Diese Notation [50, 51, 60] wird im Folgenden erläutert:

In den nachfolgenden Betrachtungen für den simple algorithm werden wir die mit diesem Algorithmus bestimmten Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t)$  für die Zeitpunkte  $t_n$  häufig in einer verkürzenden Notation als  $\Psi_S^{(k)}(n)$  und entsprechend die Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(t_n)$  als  $\hat{W}(n)$  bezeichnen. Für die Bestimmung eines geschlossenen Ausdrucks der mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  sind kombinatorische Betrachtungen notwendig. Insbesondere müssen kombinatorische Probleme dort gelöst werden, wo Summen über alle möglichen Kombinationen mit Wiederholung berechnet werden [2]. Der Begriff “Kombinationen mit Wiederholung” stammt aus der Stochastik und ist folgendermaßen definiert [39, 61]:

Man erhält Kombinationen mit Wiederholung, indem man  $m$  Elemente aus einer Menge, die insgesamt  $n$  Elemente enthält, auswählt. Die Reihenfolge, in der die Elemente gezogen werden, hat keine Relevanz, und ein einzelnes Element kann bei den  $m$  Ziehungen auch mehrfach ausgewählt werden.

Wir beschreiben eine spezielle Kombination mit Wiederholung durch einen Vektor  $\vec{\nu}^{(n,m)}$ , der insgesamt  $n$  Komponenten hat, die natürliche Zahlen oder Null sind. Die  $j$ -te Komponente  $\nu_j^{(n,m)}$  eines derartigen Vektors entspricht der Anzahl von Fällen, in denen das  $j$ -te Element in dieser speziellen Kombination gewählt wird. Diese Definition von  $\nu_j^{(n,m)}$  impliziert

$$\sum_{j=1}^n \nu_j^{(n,m)} = m. \quad (4.61)$$

Des Weiteren führen wir das kombinatorische Summensymbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}}$  ein

$$\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}} f\left(\nu_1^{(n,m)}, \nu_2^{(n,m)}, \dots, \nu_n^{(n,m)}\right), \quad (4.62)$$

wobei im obigen Ausdruck  $f$  eine Funktion ist, die von den Komponenten des Vektors  $\vec{\nu}^{(n,m)}$  abhängt, und die Summe aller möglichen Kombinationen mit Wiederholung für die Situation enthält, dass  $m$  Elemente aus einer Menge von  $n$  Elementen ausgewählt werden. Betrachtet man den obigen Ausdruck z. B. für den Fall  $n = 2, m = 3$ , dann gilt die Gleichung

$$\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,3)}}} f\left(\nu_1^{(2,3)}, \nu_2^{(2,3)}\right) = f(3, 0) + f(2, 1) + f(1, 2) + f(0, 3),$$

denn in der Summe über  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,3)}}}$  nimmt der Vektor  $\vec{\nu}^{(2,3)}$  die Werte  $(3, 0)^T$ ,  $(2, 1)^T$ ,  $(1, 2)^T$  und  $(0, 3)^T$  an. Mit Hilfe des kombinatorischen Summensymbols  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}}$  kann man nun einen geschlossenen Ausdruck für die Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  in folgender Form angeben<sup>39</sup> [50, 51, 60]:

$$\Psi_S^{(k)}(n) = \left[ \sum_{m=0}^k (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}} \prod_{j=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-j)^{\nu_{n-j}^{(n,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0). \quad (4.63)$$

Die obige Formel ist äquivalent zu dem angesprochenen geschlossenen Ausdruck aus [2] für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$ , jedoch ist die hier angegebene Formel (4.63) für  $\Psi_S^{(k)}(n)$  für die nachfolgenden Analysen zum simple algorithm nützlicher.

Den vollständigen Beweis aus [50, 60] für die Formel (4.63) findet man im Anhang A. Dieser Beweis im Anhang A erfolgt – von der hier eingeführten neuen Notation abgesehen – in gleicher Weise wie der Beweis aus [2] für den geschlossenen Ausdruck für die Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$ . Die Motivation dafür, diesen Beweis dennoch im Anhang A dieser Arbeit in der hier verwendeten Notation noch einmal aufzuführen, ist folgende: Bei Kenntnis des Beweises von (4.63) in

<sup>39</sup> Man kann leicht nachprüfen, dass der in Anhang A und [50, 60] durchgeführte Beweis in analoger Weise durchgeführt werden kann, wenn man in diesem Beweis alle Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  substituiert. Diese Substitution führt zur Gleichung

$$\Psi_S^{(k)}(n) = \left[ \sum_{m=0}^k (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}} \prod_{j=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-j)^{\nu_{n-j}^{(n,m)}} \hat{U}_C(\Delta t) \right) \right] \Psi(0).$$

Aufgrund der in Fußnote 38 diskutierten Sachverhalte ist die obige Gleichung eine genauere Version von (4.63).

der im Anhang A verwendeten Notation ist der im Anhangsteil D vorgestellte analoge Beweis für den im Kap. 4.3.3 vorgestellten improved algorithm wesentlich leichter verständlich.

Als Ergänzung zum vollständigen Beweis für Formel (4.63) im Anhang A sei an dieser Stelle exemplarisch demonstriert, dass die Formel (4.63) auf die Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(n)$  führt. Dazu wählen wir  $n = 2$ ,  $k = 1$  und erhalten mit (4.63) für  $\Psi_S^{(1)}(2)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_S^{(1)}(2) = & \left[ \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(2,0)}} \prod_{j=0}^1 \left( \hat{W}(2-j)^{\nu_{2-j}^{(2,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right. \\ & \left. - i\Delta t \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(2,1)}} \prod_{j=0}^1 \left( \hat{W}(2-j)^{\nu_{2-j}^{(2,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right] \Psi(0). \quad (4.64) \end{aligned}$$

Für die Ausführung der Summe  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(2,0)}}$  muss der Vektor  $(0,0)^T$  berücksichtigt werden, für die Ausführung der Summe  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(2,1)}}$  müssen die Vektoren  $(1,0)^T$  und  $(0,1)^T$  berücksichtigt werden. Führt man diese beiden Summen in der obigen Gleichung aus, dann erhält man:

$$\Psi_S^{(1)}(2) = \left[ e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \left( \hat{W}(2)e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right] \Psi(0). \quad (4.65)$$

Berechnet man statt dessen  $\Psi_S^{(1)}(2)$  direkt über die den simple algorithm definierenden Gleichungen (4.50) und (4.52), dann erhält man mit

$$\begin{aligned} \Psi_S^{(1)}(2) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S^{(1)}(1) - i\Delta t\hat{W}(2)\Psi_S^{(0)}(2) \\ &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi(0) - i\Delta t\hat{W}(1)\Psi_S^{(0)}(1) \right] - i\Delta t\hat{W}(2)e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_S^{(0)}(1) \\ &= \left[ e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \left( \hat{W}(2)e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right] \Psi(0) \end{aligned}$$

erneut das Resultat wie in (4.65).

#### 4.3.2.4 Analyse der Fehler für die Norm

Im Rahmen dieses Kapitels 4.3.2.4 sollen die Normabweichungen, die bei der Anwendung des simple algorithm auftreten, analysiert werden. Dazu werden wir zunächst die bereits in [2] gemachten Betrachtungen für die Normanalyse in die in dieser Arbeit genutzte Notation überführen und diese Normanalyse dann weiter vertiefen und verallgemeinern. Ein wesentlicher Punkt der Betrachtungen in [2] ist das Konzept der so genannten stationären und oszillierenden



Ordnungen, das hier als Einführung in die Analyse der Normabweichungen in der in [50, 51, 60] präsentierten Notation kurz wiedergegeben wird:

In Analogie zu der in Kap. 2.6 in Gleichung (2.191) definierten Größe  $\mathcal{P}_q^{(k)}(t)$  kann man eine entsprechende Größe  $\mathcal{P}_{q,S}^{(k)}(n)$  definieren, die man über die Anwendung des simple algorithm erhält:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{q,S}^{(k)}(n) &= \left\langle \Psi_S^{(k)}(n) \left| \left( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| \right) \right| \Psi_S^{(k)}(n) \right\rangle \\ &= \sum_{j=0}^k \sum_{h=0}^k \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \left| \left( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| \right) \right| \psi_S^{(h)}(n) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.66)$$

Hierbei sind die Größen  $\psi_S^{(j)}(n) := \psi_S^{(j)}(t_n)$  für alle  $k \geq j$  die Entwicklungsordnungen in  $j$ -ter Ordnung in der Wechselwirkung der mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$ , also gilt mit (4.63):

$$\psi_S^{(j)}(n) = (-i \Delta t)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,j)}} \prod_{q=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-q) \nu_{n-q}^{(n,j)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \Psi(0). \quad (4.67)$$

Man kann dann aus der Gleichung (2.198) direkt auf folgende Gleichung für  $\mathcal{P}_{q,S}^{(k)}(n)$  schließen:

$$\mathcal{P}_{q,S}^{(k)}(n) = \sum_{p=0}^{2k} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \left| \left( |\phi_q\rangle \langle \phi_q| \right) \right| \psi_S^{(p-j)}(n) \right\rangle. \quad (4.68)$$

Definiert man anstelle der mit dem simple algorithm berechneten Population  $\mathcal{P}_{q,S}^{(k)}(n)$  die entsprechende Norm, definiert durch

$$N_S^{(k)}(n) = \left\langle \Psi_S^{(k)}(n) \left| \Psi_S^{(k)}(n) \right\rangle, \quad (4.69)$$

so erkennt man, dass man durch Weglassen des Projektors  $|\phi_q\rangle \langle \phi_q|$  in (4.68) folgenden Ausdruck für  $N_S^{(k)}(n)$  erhält:

$$N_S^{(k)}(n) = \sum_{p=0}^{2k} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \left| \psi_S^{(p-j)}(n) \right\rangle. \quad (4.70)$$

Mit Hilfe von  $\psi_S^{(0)}(n) = \Psi_S^{(0)}(n) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t} \Psi(0)$ , siehe dazu auch (A.2), und der Bedingung, dass die Startwellenfunktion  $\Psi(0)$  auf 1 normiert ist, folgt

$$\left\langle \psi_S^{(0)}(n) \left| \psi_S^{(0)}(n) \right\rangle = \left\langle \Psi(0) \left| \Psi(0) \right\rangle = 1. \quad (4.71)$$

Deshalb ist  $N_S^{(0)}(n) = 1$ ; für  $k \geq 1$  können wir mit (4.70) und (4.71) dann  $N_S^{(k)}(n)$  in der Form

$$N_S^{(k)}(n) = 1 + \sum_{p=1}^{2k} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \left| \psi_S^{(p-j)}(n) \right\rangle \quad (4.72)$$

notieren. Man kann der obigen Gleichung direkt entnehmen, dass die Größe (2.191)

$$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n) := \begin{cases} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \langle \psi_S^{(j)}(n) | \psi_S^{(p-j)}(n) \rangle & \text{für } p \leq 2k \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.73)$$

in Analogie zu der Analyse von (2.198) in Kap. 2.6 die  $p$ -te Entwicklungsordnung der mit der Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  berechneten Norm  $N_S^{(k)}(n)$  ist. Des Weiteren kann man (4.72) entnehmen, dass die Summe aller Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$  von  $p = 1$  bis  $p = 2k$  dann die durch den simple algorithm verursachte Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  von der 1 angibt:

$$\Delta N_S^{(k)}(n) := N_S^{(k)}(n) - 1 = \sum_{p=1}^{2k} \mathcal{N}_S^{(k,p)}(n). \quad (4.74)$$

Analog zur betrachteten Situation in [2] und in den Publikationen [3, 50, 51] nehmen wir im Folgenden zunächst an, dass zu Beginn der Simulation nur einer der beiden elektronischen Zustände populiert ist, also gilt entweder  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  oder  $\mathcal{P}_0(0) = 0$ . Gemäß einem Beweis in [2] folgt nun, dass  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n) = 0$  für ungerade  $p$  gilt<sup>40</sup>. Wegen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n) = 0$  für ungerade  $p$  substituieren wir nun in (4.74)  $p = 2m$  und erhalten:

$$\Delta N_S^{(k)}(n) = \sum_{m=1}^k \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n). \quad (4.75)$$

Wir unterscheiden nun zwei Typen von Termen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ :

Für  $2k \geq 2m > k$  nennen wir diese Ordnungen *oszillierende Ordnungen* [2, 3, 50, 51], die in der Darstellung nach [50, 51]<sup>41</sup> folgende Form annehmen:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = \sum_{j=2m-k}^k \langle \psi_S^{(j)}(n) | \psi_S^{(2m-j)}(n) \rangle. \quad (4.76)$$

<sup>40</sup>Eine alternative, auf die in dieser Dissertation definierten Größen zugeschnittene Version dieses Beweises aus [2] ist: Für ein ganzzahliges, ungerades  $p$  und ein ganzzahliges  $j$  sind  $p-j$  und  $j$  stets von unterschiedlicher Parität. Mit den Gleichungen (3.65) und (3.66) sowie der in Kap. 3.1 formulierten Erläuterung zu diesen Gleichungen kann man sich überlegen, dass  $\psi_S^{(j)}$  und  $\psi_S^{(p-j)}$  für ein ungerades  $p$  und für die Situation  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  oder  $\mathcal{P}_0(t_0) = 0$  in unterschiedlichen elektronischen Zuständen lokalisiert sind, so dass  $\langle \psi_S^{(j)}(n) | \psi_S^{(p-j)}(n) \rangle = 0$  gilt. Aus (4.72) folgt damit  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n) = 0$  für ungerade  $p$ .

<sup>41</sup>In [60] wurden für den Fall, dass weder  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  noch  $\mathcal{P}_0(0) = 0$  gilt, Ausdrücke für ungerade Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  betrachtet, die dort ebenfalls als oszillierende bzw. stationäre Ordnungen bezeichnet werden und sich aus (4.76) bzw. (4.77) durch Substitution von  $2m$  durch  $2m-1$  ergeben.

Für  $k \geq 2m > 0$  nennen wir die Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  *stationäre Ordnungen* [2, 3, 50, 51]<sup>42</sup>, die in der Darstellung nach [50, 51]<sup>41</sup> folgende Form annehmen:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = \sum_{j=0}^{2m} \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \middle| \psi_S^{(2m-j)}(n) \right\rangle. \quad (4.77)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass gemäß dem obigen Ausdruck die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nicht explizit vom Ordnungsparameter  $k$  abhängen;  $k$  grenzt lediglich die Werte ein, die  $m$  für eine stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  annehmen darf.

Wir bezeichnen den gesamten Beitrag der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  als  $N_{S,\text{osz},g}^{(k)}(n)$ , d. h. es gilt:

$$N_{S,\text{osz},g}^{(k)}(n) = \sum_{2k \geq 2m > m} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n). \quad (4.78)$$

Der Index  $g$  für  $N_{S,\text{osz},g}^{(k)}(n)$  weist hierbei darauf hin, dass die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  gerade Ordnungen sind; es ist für spätere Betrachtungen zweckmäßig diesen Index zu verwenden.

Analog wird der gesamte Beitrag der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  als  $N_{S,\text{stat},g}^{(k)}(n)$  bezeichnet, somit gilt:

$$N_{S,\text{stat},g}^{(k)}(n) = \sum_{k \geq 2m > 0} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n). \quad (4.79)$$

In [2] wurden die stationären und oszillierenden Ordnungen analysiert; das wesentliche Resultat dieser Analyse ist:

Der Beitrag  $N_{S,\text{stat},g}^{(k)}(n)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  ist ein rein numerischer Beitrag, weil er im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  für den Zeitschritt verschwindet. Außerdem bleibt dieser Beitrag  $N_{S,\text{stat},g}^{(k)}(n)$  im Limes  $k \rightarrow \infty$  für die Störungsordnung erhalten. Die Bezeichnung stationäre Ordnungen wurde mit der Begründung eingeführt, dass diese ihr Vorzeichen bei einer Änderung der Störungsordnung  $k$  nicht verändern. Darüber hinausgehend ist die wesentliche Motivation dafür, warum diese Ordnungen stationäre

<sup>42</sup>In [2] ist auch  $\mathcal{N}_S^{(k,0)}(n) = 1$  eine stationäre Ordnung. Hier wurde davon abweichend die Definition der stationären Ordnungen so gewählt, dass  $\mathcal{N}_S^{(k,0)}(n)$  nicht zu diesen gehört, damit die hier beschriebenen stationären Ordnungen nur Terme berücksichtigen, die Beiträge zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  liefern.

Ordnungen genannt werden, dass der Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  ein negativer und zeitlich monoton abnehmender Beitrag ist (d. h. der Betrag dieses Beitrags  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  nimmt monoton zu).

Die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  treten hingegen auf, weil in der Störungstheorie die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(j)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für  $j > k$  nicht berücksichtigt werden. Ihr Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n)$  konvergiert deshalb im Limes  $k \rightarrow \infty$  gegen Null; er verschwindet im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  für den Zeitschritt jedoch nicht. Diese Ordnungen resultieren daher im Gegensatz zu den stationären Ordnungen nicht aus der numerischen Implementierung der Störungstheorie sondern bereits aus dieser selbst. Die Bezeichnung oszillierende Ordnungen wurde mit der Begründung eingeführt, dass diese proportional zu einem Faktor  $(-1)^k$  sind und daher ihr Vorzeichen bei einer Änderung der Störungsordnung  $k$  verändern. Darüber hinausgehend ist die wesentliche Motivation dafür, warum diese Ordnungen oszillierende Ordnungen genannt werden, dass der Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n)$  der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  zeitlich oszilliert.

Die analytischen Betrachtungen aus [2] zu den stationären und oszillierenden Ordnungen werden wir nun weiter vertiefen, beginnend mit den stationären Ordnungen.

#### 4.3.2.4.1 Stationäre Ordnungen

In [2] wurde ohne Beweis für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k \geq 2m > 0$  ein geschlossener Ausdruck angegeben (“stationäre Ordnungshypothese”). Dieser geschlossene Ausdruck lautet in der in dieser Arbeit verwendeten Notation [50, 51]:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,m)}} \prod_{j=1}^n W(j)^2 \nu_j^{(n,m)}. \quad (4.80)$$

Es ist zu beachten, dass im obigen Ausdruck (4.80) der Term  $W(j)^2 \nu_j^{(n,m)}$  gemäß der Diskussion zu (2.139) kein Operator, sondern gleich  $[\mu E(t_j)]^2 \nu_j^{(n,m)}$  ist. Betrachtet man als Anwendungsbeispiel für (4.80) den Fall  $k \geq 4$ ,  $m = 2$ ,  $n = 2$ , so muss man in der Summe  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,m)}}$  die Vektoren  $(2, 0)^T$ ,  $(1, 1)^T$  und  $(0, 2)^T$  berücksichtigen und erhält dann:

$$\mathcal{N}_S^{(k,4)}(2) = \Delta t^4 [W(1)^4 + W(1)^2 W(2)^2 + W(4)^4]. \quad (4.81)$$

Die in [2] aufgestellte stationäre Ordnungshypothese kann mit der neuen Notation in dieser Dissertation nun bewiesen und deshalb in den “stationären

Ordnungssatz” umgewandelt werden. Der entsprechende Beweis wurde in [50] publiziert und findet sich im Anhang B.

In [2] wurde eine qualitative Formel entwickelt, mit der die Auswirkung der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  auf die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  analysiert werden kann; eine quantitative Analyse der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  wurde in [2] nicht durchgeführt. Es ist jedoch auch die Herleitung einer quantitativen Formel möglich, mit der die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  näherungsweise berechnet werden können. Diese Herleitung einer quantitativen Formel für die stationären Ordnungen wird nun durchgeführt<sup>43</sup>:

Dazu betrachten wir die Situation, dass  $n = N$  mit  $t_N = t$  ist. Die in (4.80) für  $n = N$  auftretende Summe  $\sum_{\vec{p}^{(N,m)}}$  über alle Kombinationen mit Wiederholung kann folgendermaßen dargestellt werden: Jede durch einen Vektor  $\vec{v}^{(N,m)}$  beschriebene Kombination ist ein Resultat einer Ziehung von  $m$  Kugeln aus einer Urne mit  $N$  Kugeln, die mit den Zahlen 1 bis  $N$  bezeichnet werden. Die Ziehung erfolgt mit Zurücklegen und ohne Beachtung der Reihenfolge, in der die Kugeln aus der Urne gezogen werden. Man kann nun eine derartige Kombination nicht nur mit dem in Kap. 4.3.2.3 eingeführten Vektor  $\vec{v}^{(N,m)}$  beschreiben, der  $N$  Komponenten hat, sondern alternativ auch auf folgende Weise:

Man wählt dazu einen Vektor  $\vec{q}$  mit insgesamt  $m$  Komponenten  $N \geq q_m \geq q_{m-1} \geq \dots \geq q_1 \geq 1$ . Hierbei bezeichnet  $q_1$  die Kugelnummer, die man bei derjenigen Ziehung erhält, bei der die niedrigste Kugelnummer gezogen wurde;  $q_2$  bezeichnet dann die Kugelnummer, die man bei der Ziehung erhält, bei der die nächsthöhere Kugelnummer gezogen wurde<sup>44</sup> usw. Es folgt dann aus (4.80):

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(N) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \left( \sum_{q_1=1}^N W(q_1)^2 \right) \times \\ &\quad \times \left( \sum_{q_2=q_1}^N W(q_2)^2 \right) \dots \left( \sum_{q_m=q_{m-1}}^N W(q_m)^2 \right) \\ &= (-1)^m \Delta t^m \left( \sum_{q_1=1}^N \Delta t W(q_1)^2 \right) \times \end{aligned}$$

<sup>43</sup>In [50, 51] findet man eine Herleitung für eine quantitative Formel für den Spezialfall der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$ . Die hier vorgestellte Herleitung gilt für den allgemeineren Fall einer beliebigen stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ .

<sup>44</sup>Da wir Ziehungen mit Zurücklegen betrachten, ist die Kugelnummer  $q_2 = q_1$ , falls die niedrigste gezogene Kugelnummer bei mehreren Ziehungen aufgetreten ist, ansonsten ist  $q_2 > q_1$ .

$$\times \left( \sum_{q_2=q_1}^N \Delta t W(q_2)^2 \right) \dots \left( \sum_{q_m=q_{m-1}}^N \Delta t W(q_m)^2 \right). \quad (4.82)$$

Da wir in der Simulation große Werte für  $N$  betrachten, ist es eine zulässige Näherung, die untere Summationsgrenze in der Summe über den Summationsindex  $q_1$  als 0 zu nähern. Damit können wir die obige Gleichung umschreiben in

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(N) &\approx (-1)^m \Delta t^m \left( \sum_{q_1=0}^N \Delta t W(q_1)^2 \right) \times \\ &\times \left( \sum_{q_2=q_1}^N \Delta t W(q_2)^2 \right) \dots \left( \sum_{q_m=q_{m-1}}^N \Delta t W(q_m)^2 \right). \end{aligned} \quad (4.83)$$

In Analogie zu der Umformung, die bei der Herleitung von Gleichung (4.19) gemacht wurde, nähert man nun die in der Gleichung (4.83) auftretenden Summen durch Integrale und erhält so

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) &\approx (-1)^m \Delta t^m \left( \int_0^t dt_1 W(t_1)^2 \right) \times \\ &\times \left( \int_{t_1}^t dt_2 W(t_2)^2 \right) \dots \left( \int_{t_{m-1}}^t dt_m W(t_m)^2 \right), \end{aligned} \quad (4.84)$$

wobei in der obigen Gleichung im Argument der Wechselwirkungsterme und der stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  wieder kontinuierliche Zeiten anstelle der den einzelnen Diskretisierungszeitschritten zugeordneten Zahlen stehen. Das Zwischenergebnis (4.84) kann nun mit Hilfe von (2.158) und  $\mathcal{T}[W(t_1)^2 W(t_2)^2 \dots W(t_m)^2] = W(t_1)^2 W(t_2)^2 \dots W(t_m)^2$  weiter vereinfacht werden, was zur Konsequenz hat, dass alle unteren Integrationsgrenzen gleich 0 werden und man einen zusätzlichen Vorfaktor  $\frac{1}{m!}$  erhält. Damit erhält man folgende Formel für die Berechnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) &\approx \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} \left( \int_0^t dt_1 W(t_1)^2 \right) \times \\ &\times \left( \int_0^t dt_2 W(t_2)^2 \right) \dots \left( \int_0^t dt_m W(t_m)^2 \right) \end{aligned} \quad (4.85)$$

$$\Rightarrow \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) \approx \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} \left[ \int_0^t W(\tau)^2 d\tau \right]^m. \quad (4.86)$$

Das Resultat (4.86) ist eine Formel für die führende Entwicklungsordnung für eine Entwicklung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in Ordnungen von  $\Delta t$ , weil durch die Näherungen bei der Herleitung von (4.84) aus der exakten Formel (4.82) diejenigen

Beiträge für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , die mit dem Zeitschritt in höherer Ordnung als  $\Delta t^m$  skalieren, vernachlässigt wurden. Dies kann man leicht nachvollziehen, indem man betrachtet, dass die Approximation der Summen in der exakten Formel (4.82) durch Integrale in Gleichung (4.84) eine Näherung ist, die im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  in eine exakte Umformung übergeht. Also gilt:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} \left[ \int_0^t W(\tau)^2 d\tau \right]^m + \mathcal{O}(\Delta t^{m+1}). \quad (4.87)$$

Man erkennt, dass diese führende Entwicklungsordnung für eine Entwicklung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in Ordnungen von  $\Delta t$  in  $m$ -ter Potenz mit  $\Delta t$  skaliert. Daher kann man aus diesem Ergebnis ablesen, dass wie oben erwähnt die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zu rein numerischen Fehlern führen, denn sie konvergieren im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  gegen Null.

Die Formel (4.87) wird nun mit dem folgenden Ausdruck für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  aus [2]<sup>45</sup> verglichen:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} t^m \overline{W}^{2m} + \mathcal{O}(\Delta t^{m+1}). \quad (4.88)$$

Aus den Betrachtungen in [2] folgt, dass der in (4.88) auftretende Term  $\overline{W}^{2m}$  der Mittelwert für die in der Gleichung (4.80) für  $n = N$  in der Summe über das Symbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\overline{\nu}(N,m)}}$  auftretenden Summanden  $\prod_{j=1}^N W(j)^2 \nu_j^{(N,m)}$  ist. D. h. wenn in dieser Summe über das Symbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\overline{\nu}(N,m)}}$  insgesamt eine Anzahl  $\#(n, m)$  an Summanden auftritt, dann gilt für den Mittelwert  $\overline{W}^{2m}$ :

$$\overline{W}^{2m} := \frac{\sum_{\mathcal{P}_{\overline{\nu}(N,m)}} \left[ \prod_{j=1}^N W(j)^2 \nu_j^{(N,m)} \right]}{\#(n, m)}. \quad (4.89)$$

In [2] wurde kein Verfahren angegeben, um den Mittelwert  $\overline{W}^{2m}$  analytisch zu berechnen. Die Formel (4.88) ist somit ein **qualitatives** Resultat für die führende  $m$ -te Entwicklungsordnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in Ordnungen des Zeitschritts  $\Delta t$ , während das Ergebnis (4.87) dafür ein **quantitatives** Resultat ist. An dieser Stelle wollen wir zwei Bemerkungen zu der in der Gleichung (4.88) auftretenden Größe  $\overline{W}^{2m}$  machen:

Erstens sei darauf hingewiesen, dass der Mittelwert  $\overline{W}^{2m}$  vom Zeitschritt  $\Delta t$

<sup>45</sup>In der entsprechenden Formel zu (4.88) in [2] (dies ist (3.82) in [2]) wird die Zeit  $t$  mit  $T$  und der Zeitschritt  $\Delta t$  mit  $dt$  bezeichnet.

nicht unabhängig ist, sondern eine Abhängigkeit von  $\Delta t$  aufweist. Es gilt also  $\overline{W}^{2m} = \overline{W}^{2m}(\Delta t)$ . Diese Abhängigkeit sollte schwach sein, wenn der Zeitschritt so klein gewählt wird, dass man mit den diskreten Werten  $W(n)^2 = \mu E(t_n)^2, n \in \{0, \dots, N\}$  den zeitlichen Verlauf von  $W(t)^2 = [\mu E(t)]^2$  bereits gut beschreiben kann – und da es für eine numerische Simulation zweckmäßig ist, den Zeitschritt  $\Delta t$  so klein zu wählen, liegt dieser Fall bei praktischen Anwendungen des simple algorithm auch vor. Diese schwache Abhängigkeit von  $\overline{W}^{2m}(\Delta t)$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  ist nun insofern problematisch, weil wegen dieser Abhängigkeit der Term  $\frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} t^m \overline{W}^{2m}(\Delta t)$  nicht genau gleich der führenden  $m$ -ten Entwicklungsordnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Zeitschritt  $\Delta t$  ist – man kann deshalb aus der Gleichung (4.88) diese führende Ordnung nicht direkt ablesen. Es gibt aber eine einfache Möglichkeit, dieses Problem zu lösen: Man ersetzt den Mittelwert  $\overline{W}^{2m}(\Delta t)$  in Gleichung (4.88) durch die Taylorentwicklung dieses Mittelwertes um  $\Delta t = 0$ . Mit diesen Korrekturen geht die Gleichung (4.88) zunächst über in

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} t^m \overline{W}^{2m}(0) + \mathcal{O}(\Delta t^{m+1}), \quad (4.90)$$

wobei  $\overline{W}^{2m}(0)$  der Grenzwert ist, gegen den der Mittelwert  $\overline{W}^{2m}(\Delta t)$  für den Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergiert, und der Term  $\frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} t^m \overline{W}^{2m}(0)$  ist nun gleich der führenden  $m$ -ten Entwicklungsordnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Zeitschritt  $\Delta t$ .

Zweitens erkennt man durch Vergleich der beiden Gleichungen (4.90) und (4.87), dass man für die Größe  $\overline{W}^{2m}(0)$  eine analytische Formel angeben kann, diese lautet:

$$\overline{W}^{2m}(0) = \left[ \frac{1}{t} \int_0^t W(\tau)^2 d\tau \right]^m. \quad (4.91)$$

Aus dieser Formel folgt, dass eine präzisere Bezeichnung für die Größe  $\overline{W}^{2m}(0)$  die  $m$ -te Potenz des Mittelwertes von  $W(t)^2 = \mu^2 E^2(t)$  für eine Mittelung über das Zeitintervall  $[0, t]$  ist, d. h. es gilt:

$$\overline{W}^{2m}(0) = (\langle W(\tau)^2 \rangle_t)^m. \quad (4.92)$$

Die obige Formel hängt damit zusammen, dass die in der Gleichung (4.80) für  $N = n$  auftretenden Summanden  $\prod_{j=1}^N W(j)^2 \nu_j^{(N,m)}$  in Faktoren der Form  $W(j)^2, j \in \{1, \dots, N\}$  zerlegt werden können. Mit der obigen Gleichung (4.92) geht (4.90) über in

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} t^m (\langle W(\tau)^2 \rangle_t)^m + \mathcal{O}(\Delta t^{m+1}). \quad (4.93)$$



Nach diesem Vergleich der qualitativen Formel (4.88) mit der hier hergeleiteten quantitativen Formel (4.87) für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  werden wir als nächsten Punkt Eigenschaften der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  analysieren. Zunächst sei dazu an dieser Stelle erwähnt, dass man mit dem quantitativen Ausdruck (4.87) diejenigen in [2] formulierten Thesen zu den stationären Ordnungen, die dort noch mit dem qualitativen Ausdruck (4.88) bewiesen wurden, ebenfalls leicht beweisen kann. Wir wollen nun drei Sachverhalte näher betrachten, die in [2] bereits behandelt worden sind, die man aber mit den Erkenntnissen aus dieser Arbeit genauer analysieren und verstehen kann. Für diese drei Sachverhalte ziehen wir ins Kalkül, dass wegen des kleinen Werts für den Zeitschritt  $\Delta t$  in einer numerischen Anwendung des simple algorithm die führende  $m$ -te Ordnung der Entwicklung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Zeitschritt  $\Delta t$  für diese den dominanten Beitrag liefert, d. h. (4.86) ist eine gute Approximation an  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ .

Der erste Sachverhalt ist nun folgender:

In [2] wurde der Zusammenhang diskutiert, dass die Werte, die die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  am zeitlichen Ende der Simulation annehmen, nur von der Energie  $\mathcal{E}$  aber nicht vom zeitlichen Verlauf der Einhüllenden  $A(t)$  des Laserpulses abhängen. Die Wahrheit dieser Aussage wurde in [2] lediglich **für den Sonderfall, dass die Einhüllende  $A(t)$  verschiedene Rechteckformen annimmt, analytisch bewiesen** und numerisch für ein Beispiel, bei dem  $A(t)$  verschiedene Gaussformen annimmt, überprüft. Mit den neuen Erkenntnissen in dieser Arbeit kann man dies **für beliebige Pulsformen** leicht beweisen, denn man kann leicht unter Berücksichtigung von (2.61) aus (4.86) für beliebige Einhüllende  $A(t)$  folgende Schlussfolgerung für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  am zeitlichen Ende der Simulation ziehen:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) \propto \frac{(-1)^m \Delta t^m}{n!} \mathcal{E}^m. \quad (4.94)$$

Daraus folgt diese Aussage direkt für beliebige Einhüllende  $A(t)$  des Laserpulses, denn der obige Ausdruck hängt nur von  $\mathcal{E}^m$ , aber nicht von  $A(t)$  ab.

Der zweite Sachverhalt sei nun erläutert:

In [2] wurde auf folgenden Zusammenhang hingewiesen: Die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  sind (in der guten Näherung (4.86)) proportional zu  $\Delta t^m$ . Wegen des kleinen Wertes, der in der Simulation für den Zeitschritt  $\Delta t$  übli-

cherweise gewählt wird, wird der Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$ , den die stationären Ordnungen zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  beisteuern, durch den Wert der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  dominiert, weil diese von allen stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in der niedrigsten Potenz, nämlich nur in erster Ordnung, mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  skaliert. Deshalb skaliert der durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachte Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  in führender Ordnung linear mit dem Zeitschritt  $\Delta t$ .

Zu diesem zweiten Sachverhalt wollen wir nun folgende über die Betrachtungen in [2] hinaus gehende Zusammenhänge erklären:

Man kann mit der Näherung (4.86) für die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  direkt den Anteil des Beitrags  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , der linear mit  $\Delta t$  skaliert, quantitativ berechnen. Man erhält so:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \approx -\Delta t \int_0^t W(\tau)^2 d\tau. \quad (4.95)$$

Für einen genügend kleinen Zeitschritt  $\Delta t$  dominiert dieser Anteil den Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$ . Die obige Formel (4.95) wurde in [50, 51] daher genutzt, um in guter Näherung für numerische Simulationen den durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachten Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  zu berechnen.

Außerdem kann das bereits aus [2] bekannte Ergebnis des linearen Skalenverhaltens mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  der durch die stationären Ordnungen verursachten Normabweichung nun in dieser Arbeit mit Hilfe der in Kap. 4.3.2.2 hergeleiteten Gleichung (4.60) für den Wellenfunktionsfehler  $\Delta \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  in einen neuen Zusammenhang gestellt werden:

Gemäß der Diskussion in Kap. 4.3.2.2 führt der simple algorithm zu einem globalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 1 für die Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$ . Man kann sich nun mit der folgenden Rechnung leicht überlegen, dass dies auch zu einem globalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 1 für die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  führt:

Aus (4.60) folgt mit der Definition (4.59) des Wellenfunktionsfehlers  $\Delta \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , dass man die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  folgendermaßen ausdrücken kann:

$$\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) = \Psi(t) + \phi(t, k) + \Delta t \chi(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (4.96)$$

Damit folgt für die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  der mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$ :

$$\begin{aligned}
N_S^{(k)}(t, \Delta t) &= \left\langle \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) \middle| \Psi_S^{(k)}(t, \Delta t) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi(t) + \phi(t, k) + \Delta t \chi(t, k) \middle| \Psi(t) + \phi(t, k) + \Delta t \chi(t, k) \right\rangle \\
&\quad + \mathcal{O}(\Delta t^2) \\
&= 1 + \left\langle \phi(t, k) \middle| \phi(t, k) \right\rangle + 2\Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \phi(t, k) \right\rangle \right] + \\
&\quad + 2 \Delta t \Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \chi(t, k) \right\rangle + \left\langle \phi(t, k) \middle| \chi(t, k) \right\rangle \right] \\
&\quad + \mathcal{O}(\Delta t^2). \tag{4.97}
\end{aligned}$$

Aus der obigen Gleichung kann man direkt erkennen, dass der Beitrag  $\Delta t \chi(t, k)$  für die Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  zu einem Beitrag zur Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  führt, der linear mit  $\Delta t$  skaliert. Die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  liefert gemäß (4.95) einen Beitrag zum Normfehler, der linear mit  $\Delta t$  skaliert; das Skalierungsverhalten der stationären Ordnungen mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  passt also zu dem aus (4.97) hergeleiteten entsprechenden Skalierungsverhalten der Normabweichung.

Der abschließende dritte Sachverhalt zu den Betrachtungen zu den stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  ist folgender:

Man kann den in [2] in numerischen Simulationsergebnissen auftretenden namensgebenden Zusammenhang für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , dass der Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  dieser Ordnungen zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  negativ ist und mit zunehmender Zeit monoton abnimmt, mit Hilfe der hier hergeleiteten Sachverhalte analytisch nachweisen. Dazu ziehen wir zwei Gründe ins Kalkül:

Erstens wird der Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  – wie bereits angesprochen – für die in der Simulation üblicherweise verwendeten kleinen Zeitschritte  $\Delta t$  von der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  dominiert.

Zweitens folgt für diese niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm aus der Gleichung (4.95), dass diese negativ ist und mit zunehmender Simulationsdauer  $t$  monoton abnimmt, weil der Vorfaktor  $-\Delta t$  vor dem Integral in (4.95) negativ ist und der Integrand  $W(\tau) = \mu^2 E(\tau)^2$  in dieser

Formel für alle Zeiten  $\tau \in [0, t]$  positiv ist.

(Wenn man anstelle der genäherten Formel (4.95) die aus (4.82) folgende exakte Formel

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(N) = -\Delta t \sum_{q=0}^N W(q)^2 \quad (4.98)$$

für die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(N)$  betrachtet, dann erkennt man, dass aus dieser exakten Formel (4.98) auch  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(N) < 0$  und das zeitlich monotone Abfallen der Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(N)$  folgt, weil sich die Summanden in (4.98) alle konstruktiv addieren.)

Aus diesen beiden Gründen folgt somit, dass der Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  negativ ist und monoton kleiner wird, Oszillationen treten nicht auf.

#### 4.3.2.4.2 Oszillierende Ordnungen

Im Rahmen dieses Kapitels werden wir die in [2] betrachteten Zusammenhänge für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  aufgreifen und weiter vertiefen. Zu diesem Zweck schreiben wir mit Hilfe der geschlossenen Form (4.63) für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  in folgender expliziter Form aus:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) &= \sum_{j=2m-k}^k \left\langle \psi_S^{(j)}(n) | \psi_S^{(2m-j)}(n) \right\rangle \\ &= \sum_{j=2m-k}^k \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,2m-j)}} \Delta t^{2m} (-1)^{m-j} \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n,j)} \right) \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p) \rho_{n-p}^{(n,2m-j)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.99)$$

Die obige Formel kann in folgender Weise analysiert werden [2, 50, 51]: Jeder Summand der Summen in (4.99) über  $j$ ,  $\mathcal{P}_{\vec{p}(n,j)}$  und  $\mathcal{P}_{\vec{p}(n,2m-j)}$  ist ein Produkt aus einem Faktor  $\Delta t^{2m}$ , einem Vorzeichenfaktor  $(-1)^{m-j}$  und einem "Bracket-Term"  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$ . Der gleiche Bracket-Term  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  tritt mehrfach auf, weil er in verschiedenen Summanden dieser Summen erscheint, aber der Wert des Summationsindex  $j$  für diese verschiedenen Summanden unterscheidet sich, so dass für diese Summanden verschiedene Vorzeichenfaktoren  $(-1)^{m-j}$  auftreten. Wegen dieser verschiedenen Vorzeichenfaktoren heben sich

diese Summanden mindestens teilweise gegeneinander auf. Also werden alle nach diesem Aufheben noch verbleibenden Summanden *für eine bestimmte Sorte* von Bracket-Termen  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$  dann *den gleichen Vorzeichenfaktor* haben. Dies impliziert jedoch die Fragestellung, ob die verbleibenden Summanden *für verschiedene Sorten* von Bracket-Termen  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$  *unterschiedliche Vorzeichenfaktoren* haben, oder ob die verbleibenden Summanden *alle denselben Vorzeichenfaktor* haben. In [2] wurde dazu die Hypothese aufgestellt, dass sämtliche verbliebenen Summanden den gleichen Vorzeichenfaktor aufweisen (Destruktionsvermutung). Im Rahmen der Forschungsarbeit an dieser Dissertation konnte diese Destruktionsvermutung bewiesen und in die ab jetzt als **Destruktionssatz** bezeichnete Aussage, dass sämtliche verbleibenden Bracket-Terme den Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  aufweisen, überführt werden. Der Beweis für den Destruktionssatz wurde in [50] publiziert und kann im Anhang C nachgelesen werden.

Man kann sich überlegen, dass man die Anzahl  $\#_S^{(k,2m)}(n)$  dieser verbleibenden Summanden wegen des Destruktionssatzes bestimmen kann, indem man die Differenz zwischen der Anzahl der Summanden, für die der Vorzeichenfaktor  $(-1)^{m-j}$  in Gleichung (4.99) positiv ist, und der Anzahl der Summanden, für die dieser Vorzeichenfaktor  $(-1)^{m-j}$  negativ ist, berechnet und dann von dieser Differenz den Betrag bildet. Damit erhält man:

$$\#_S^{(k,2m)}(n) = \left| \sum_{j=2m-k}^k (-1)^j \binom{\sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,j)}} 1}{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,j)}} \binom{\sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,2m-j)}} 1}{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,2m-j)}} \right|. \quad (4.100)$$

Um eine Gleichung herzuleiten, die für eine Diskussion des qualitativen Verhaltens der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nützlich ist, wird in den Betrachtungen in [2] nun folgender Ansatz für die Berechnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  gewählt:<sup>46</sup>

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = (-1)^{k-m} \Delta t^{2m} \#_S^{(k,2m)}(n) \overline{W}^{2m}. \quad (4.101)$$

Hierbei ist  $\overline{W}^{2m}$  zu verstehen als der Mittelwert über alle  $\#_S^{(k,2m)}(n)$  verbleibenden Bracketterme  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$ , die gemäß den obigen Betrachtungen zu

<sup>46</sup>In der Gleichung (3.99) aus [2], die der Formel (4.101) aus dieser Arbeit entspricht, wird der Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  in die Funktion, die die Anzahl der Summanden zählt, noch mit hineingezogen, so dass der Ansatz (4.101) dort folgende Form annimmt:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = \Delta t^{2m} \#_S^{(k,2m)}(n) \overline{W}^{2m}.$$

(4.99) jeweils multipliziert mit einem Vorfaktor  $(-1)^{k-m} \Delta t^{2m}$  einen Beitrag zur oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  liefern. Mit dem obigen Ansatz kann man für eine Zeit  $t$  einen qualitativen Ausdruck für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  herleiten (für Details dieser Rechnung siehe [2, 50, 51]):

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \overline{W}^{2m} + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (4.102)$$

Als nächsten Punkt sei kurz zusammengefasst, wie man mit Hilfe der Gleichung (4.102) einige Eigenschaften der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  die bereits in meiner Diplomarbeit [2] und den Quellen [3, 50, 51] diskutiert worden sind, verstehen kann.

Aus der Formel (4.102) wurde in [2] gefolgert, dass eine oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  nicht gegen Null konvergiert, weil bei einer Entwicklung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in Ordnungen vom Zeitschritt  $\Delta t$  der führende Term unabhängig vom Zeitschritt  $\Delta t$  ist. Die vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge zu den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  sind deshalb allein auf die Störungstheorie und nicht deren numerische Implementierung durch den simple algorithm zurückzuführen.

Diese auf die Störungstheorie zurückzuführende Begründung für das Auftreten der vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteile der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  ist wie bereits in den einführenden Bemerkungen des Kap. 4.3.2.4 erwähnt, dass die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  deshalb auftreten, weil in der Störungstheorie die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(j)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  für  $j > k$  nicht berücksichtigt werden.

Diesem Sachverhalt steht gegenüber, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beiträge zu den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  aus der numerischen Implementierung der Störungstheorie resultieren. Diese Beiträge skalieren in führender Ordnung linear mit  $\Delta t$ . Für die in der Simulation üblicherweise genutzten kleinen Zeitschritte  $\Delta t$  sind diese vom Zeitschritt abhängigen Beiträge aber nur kleine numerische Terme im Vergleich zu den vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträgen der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , so dass man die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beiträge zu den oszillierenden Ordnungen vernachlässigen kann. In [2] wurde nicht versucht diese vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beiträge der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  anhand von Daten aus numerischen Simulationen nachzuweisen und zu zeigen, dass diese im Vergleich zu den vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträgen der oszillieren-

den Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  vernachlässigbar klein sind; wir werden in dieser Arbeit dies in Kap. 5.1.1.2 nachholen.

An dieser Stelle sei noch auf eine Zuordnung hingewiesen, die in [2] noch nicht durchgeführt wurde:

Man kann indentifizieren, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  den vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Termen

$$\left\langle \phi(t, k) \middle| \phi(t, k) \right\rangle + 2\Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \phi(t, k) \right\rangle \right] \quad (4.103)$$

auf der rechten Gleichungsseite von (4.97) zuzuordnen sind. Außerdem können die linear mit dem Zeitschritt skalierenden Beträge der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  und der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  dem ebenfalls linear mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  skalierenden Term

$$2\Delta t \Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \chi(t, k) \right\rangle + \left\langle \phi(t, k) \middle| \chi(t, k) \right\rangle \right] \quad (4.104)$$

auf der rechten Gleichungsseite von (4.97) zugeordnet werden.

In den einführenden Bemerkungen zu Kap. 4.3.2.4 wurde bereits angesprochen, dass die Motivation für die Bezeichnung der Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  als oszillierende Ordnungen ist, dass deren Beitrag  $N_{S, \text{osz}, g}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  zeitliche Oszillationen durchführt. Mit der Gleichung (4.102) wurde in [2, 3] erklärt, warum diese Oszillationen auftreten. Diese Erklärung bedeutet, dass man die als  $N_{S, \text{osz}, g}^{(k)}(t, \Delta t)$  definierte Summe über alle oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  als ein Polynom der Form

$$\sum_{k < 2m \leq 2k} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) \approx \sum_{k < 2m \leq 2k} \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{[x(t)]^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \quad (4.105)$$

mit

$$x(t) = \overline{W}t \quad (4.106)$$

auffasst und sich folgenden Zusammenhang überlegt:

Für frühe Zeiten  $t$  und somit kleine  $x(t)$  liefert die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  mit dem kleinsten Wert für  $m$  (d. h.  $m = \frac{k+2}{2}$  für ein gerades  $k$  und  $m = \frac{k+1}{2}$  für ein ungerades  $k$ ) von allen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  den Beitrag mit dem größten Betrag zur Normabweichung

$\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , weil alle anderen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durch den Faktor  $\frac{1}{m k!(2m-1-k)!}$  in Gleichung (4.102) unterdrückt werden. Hierbei hängt es von der Störungsordnung  $k$  ab, ob dieser Beitrag positiv oder negativ ist.<sup>47</sup> Mit zunehmender Zeit  $t$  nimmt  $x(t) = \overline{W}t$  zu und dann werden auch die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für höhere Werte von  $m$  Einfluss auf die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  nehmen. Da der Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  in (4.102) dazu führt, dass das Vorzeichen der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  als Funktion von  $m$  alterniert, werden mit zunehmender Zeit  $t$  Vorzeichenwechsel für den Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  auftreten, deshalb führt dieser Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  zu Oszillationen der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ .

Als nächsten Punkt werden wir zu dieser Erklärung zu den zeitlichen Oszillationen der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , die durch die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  hervorgerufen werden, eine vertiefende Analyse durchführen, die über die Betrachtungen aus [2, 3] hinausgeht:

Die Korrektheit der obigen Erklärung setzt voraus, dass man mit der qualitativen Approximation, die bei der Herleitung von (4.102) durch die Einführung der Größe  $\overline{W}^{2m}$  gemacht worden ist, auch zumindest qualitativ korrekte Aussagen für das relative Verhältnis verschiedener oszillierender Ordnungen erhalten kann. Es wird nun eine Überlegung angestellt, welche Gründe man dagegen einwenden kann, dass dies der Fall ist. Dabei werden drei Punkte betrachtet, die dagegen sprechen, dass man den Mittelwert der  $\#_S^{(k,2m)}(n)$  nach Destruktionssatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  für eine oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durch eine Größe  $\overline{W}^{2m}$  beschreiben darf:

Erstens wird der Mittelwert der Bracket-Terme eine Abhängigkeit vom Zeitschritt  $\Delta t$  haben, die allerdings für die in der Simulation gewählte große Anzahl  $N = t/\Delta t$  an Zeitintervallen, in die die Propagationsdauer  $T$  diskretisiert wird, nur schwach sein wird.

Zweitens können die Bracket-Terme nicht in  $m$  unabhängige Faktoren, in die die Wechselwirkung jeweils linear eingeht, faktorisiert werden.

---

<sup>47</sup>Der Beitrag der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  ist negativ, wenn  $k$  oder  $k-1$  durch 4 ganzzahlig teilbar ist, ansonsten ist dieser Beitrag positiv.



Drittens hat die Störungsordnung  $k$  auch einen Einfluss darauf, welche Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$  zu einem Beitrag zu einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , führen, so dass der Mittelwert der Bracket-Terme eine Abhängigkeit von der Störungsordnung  $k$  haben muss.

Will man diese drei Punkte nicht mehr vernachlässigen und analytisch exakte Ausdrücke für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  aufstellen, dann muss man den Mittelwert der Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$  als  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  notieren. Mit dieser Notation geht die Gleichung (4.102) über in:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \overline{W^{2m}}(k, \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t). \quad (4.107)$$

In Analogie zu der entsprechenden Diskussion in Kap. 4.3.2.4.1 zur Gleichung (4.88) kann man aus der obigen Gleichung (4.107) auf die führende Entwicklungsordnung für eine Entwicklung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in Ordnungen des Zeitschritts  $\Delta t$  schließen, indem man in dieser Gleichung den Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  noch einmal um  $\Delta t = 0$  entwickelt. Als Resultat erhält man dann eine Gleichung, in der im Vergleich mit (4.107) anstelle vom Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  dann der Wert  $\overline{W^{2m}}(k, 0)$  auftritt, gegen den  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergiert. Da man auf diese Weise die schwache Abhängigkeit von  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  in der Gleichung (4.107) eliminieren kann, werden wir in allen nachfolgenden Betrachtungen die Abhängigkeit des Mittelwertes  $\overline{W^{2m}}(k, \Delta t)$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  nicht näher betrachten und diesen kurz als  $\overline{W^{2m}}(k)$  notieren, wodurch Gleichung (4.107) in den Ausdruck

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \overline{W^{2m}}(k) + \mathcal{O}(\Delta t) \quad (4.108)$$

übergeht. Damit ist geklärt, dass der erste der drei angesprochenen Punkte kein Problem dafür darstellt, mit der Näherung (4.102) qualitativ korrekte Aussagen für das relative Verhältnis verschiedener oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zu machen. Um zu klären, ob dies auch auch für die beiden anderen Punkte zutrifft, führen wir einen Vergleich von Gleichung (4.108) mit der entsprechenden Gleichung (4.102) aus [2] durch. Dabei erkennt man Folgendes: Damit die in [2] auf der Formel (4.102) basierenden **qualitativen** analytischen Betrachtungen für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  korrekt sein können, muss **zumindest größenordnungsmäßig** die Approximation

$${}^{2m}\sqrt{\overline{W^{2m}}(k)} \approx \overline{W} \quad (4.109)$$

mit einer von  $m$  und  $k$  unabhängigen Größe  $\overline{W}$  korrekt sein. In dieser Arbeit konnte dies in der Tat für numerische Beispiele bestätigt werden (siehe dazu die Analyse in Kap. 5.1.1.2). Außerdem wird in diesem Kapitel 4.3.2.4.2 eine vertiefende Diskussion zur Formel (4.109) geführt. In dieser Diskussion werden wir betrachten, wie man über analytische Betrachtungen Argumente dafür finden kann, warum diese Approximation (4.109) für die in [2] und im Kap. 5.1.1.2 betrachteten Simulationsergebnisse größenordnungsmäßig korrekt ist und daher über die Gleichung (4.102) in [2] in Simulationen beobachtete Eigenschaften der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  erklärt werden konnten. Diese Argumentation wird in zwei Schritten ablaufen:

Die Notation  $\overline{W}^{2m}$  für den Mittelwert der gemäß Destruktionsatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  in [2] implizierte, dass dieser stets positiv ist und somit das Vorzeichen des vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beitrags zu einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  immer eindeutig durch den Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  in Gleichung (4.102) festgelegt ist. Dies bedeutet, dass man von einer konstruktiven Addition dieser Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  mit einem positiven Vorzeichen von deren Mittelwert ausgeht. Wir werden deshalb als ersten Argumentationsschritt analysieren, welche Effekte bei der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung dazu führen, dass es sinnvoll ist, für den Mittelwert der Bracket-Terme von  $\overline{W}^{2m}(k) > 0$  auszugehen.

Als zweiten Argumentationsschritt werden wir zeigen, dass man außerdem für den Mittelwert  $\overline{W}^{2m}(k)$  dieser Bracket-Terme eine obere Schranke berechnen kann.

Durch das Nachvollziehen dieser beiden Schritte wird dann schließlich verständlich werden, aufgrund welcher Argumente es plausibel ist, als qualitative Näherung  $\sqrt[2m]{\overline{W}^{2m}(k)} \approx \overline{W}$  für die in [2] und in Kap. 5.1.1.2 betrachteten Simulationsergebnisse anzusetzen und damit die Eigenschaften der oszillierenden Ordnungen zu erklären.

Wir beginnen nun mit dem ersten Argumentationsschritt und erklären, welche Effekte bei der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung dazu führen, dass es sinnvoll ist, von einem positiven Mittelwert  $\overline{W}^{2m}(k)$  der gemäß Destruktionsatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  auszugehen:

Die Annahme  $\overline{W}^{2m}(k) > 0$  ist zunächst insofern nicht trivial, weil diese Bracket-Terme in (4.99) Exponentialoperatoren der Form  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  enthalten und die ne-

bendiagonalen Matrixeinträge des Wechselwirkungsoperators  $W_{10}(n) = W_{01}(n) = -\mu E(n)$  für Laserpulse im UV/VIS-Bereich Oszillationen um Null mit ultrakurzer Periode ausführen und deshalb in ultrakurzen Zeitspannen das Vorzeichen wechseln. Also ist es zunächst fraglich, warum man eine konstruktive Addition mit positivem Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k) > 0$  der gemäß Destruktionsatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \cdots | \Psi(0) \rangle$  annehmen darf und deshalb aus dem Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  der Summanden in (4.99), die zu diesen Bracket-Termen gehören, auf das Vorzeichen des Beitrags einer einzelnen oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{k,2m}(t, \Delta t)$  zu den Normabweichungen  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  schließen kann. Um diese Frage zu klären, stellen wir die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in einer neuen Weise dar:

In Analogie zu der Umformung von (4.80) hin zu (4.82) ersetzen wir in der Gleichung (4.99) die kombinatorischen Summen  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,j)}}$  und  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(n,2m-j)}}$  durch Summen über die Vektorkomponenten  $v_1, \dots, v_j$  mit  $n \geq v_j \geq v_{j-1} \geq \dots \geq v_1 \geq 1$  bzw.  $r_1, \dots, r_{2m-j}$  mit  $n \geq r_{2m-j} \geq r_{2m-j-1} \geq \dots \geq r_1 \geq 1$ , deren Interpretation aus den Erläuterungen in Kap. 4.3.2.4.1 hervorgeht. Damit kann man (4.99) in folgender Weise umformen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) &= \sum_{j=2m-k}^k (-1)^{m-j} \sum_{q_1=1}^n \Delta t \sum_{q_2=q_1}^n \Delta t \cdots \sum_{q_j=q_{j-1}}^n \Delta t \times \\ &\times \sum_{r_1=1}^n \Delta t \sum_{r_2=r_1}^n \Delta t \cdots \sum_{r_{2m-j}=r_{2m-j-1}}^n \Delta t \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| e^{i\hat{H}_0(t_{q_1}-t_0)} \hat{W}(q_1) e^{i\hat{H}_0(t_{q_2}-t_{q_1})} \hat{W}(q_2) \cdots e^{i\hat{H}_0(t_{q_j}-t_{q_{j-1}})} \hat{W}(q_j) e^{i\hat{H}_0(t_n-t_{q_j})} \right. \right. \\ &\times e^{-i\hat{H}_0(t_n-t_{r_{2m-j}})} \hat{W}(r_{2m-j}) e^{-i\hat{H}_0(t_{r_{2m-j}}-t_{r_{2m-j-1}})} \times \\ &\left. \left. \times \hat{W}(r_{2m-j-1}) \cdots \hat{W}(r_1) e^{-i\hat{H}_0(t_{r_1}-t_0)} \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.110)$$

Zusammen mit der Definition (2.164a) des Wechselwirkungsoperators im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t_n)$ <sup>48</sup> und mit der Definition (2.165a) der Wellenfunktion  $\Psi_I(t_n)$  im Wechselwirkungsbild<sup>49</sup> kann man die obige Gleichung in folgende kompaktere Notation überführen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) &= \sum_{j=2m-k}^k (-1)^{m-j} \sum_{q_1=1}^n \Delta t \sum_{q_2=q_1}^n \Delta t \cdots \sum_{q_j=q_{j-1}}^n \Delta t \times \\ &\times \sum_{r_1=1}^n \Delta t \sum_{r_2=r_1}^n \Delta t \cdots \sum_{r_{2m-j}=r_{2m-j-1}}^n \Delta t \times \end{aligned} \quad (4.111)$$

<sup>48</sup>Hierbei verwenden wir im Folgenden die Notation  $\hat{W}_I(t_n) := \hat{W}_I(n)$ .

<sup>49</sup>Hierbei verwenden wir im Folgenden die Notation  $\Psi_I(t_n) := \Psi_I(n)$ .

$$\times \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(r_{2m-j}) \hat{W}_I(r_{2m-j-1}) \cdots \hat{W}_I(r_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle.$$

Nun kann man sich folgenden Zusammenhang überlegen:

Die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  ist die  $2m$ -te Entwicklungsordnung der Norm  $N_S^{(k)}(n) = \left\langle \Psi_S^{(k)}(n) \left| \Psi_S^{(k)}(n) \right\rangle$ . Da  $N_S^{(k)}(n)$  eine reelle Größe ist, muss jede Entwicklungsordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  von  $N_S^{(k)}(n)$  auch wieder eine reelle Größe sein, damit  $N_S^{(k)}(n)$  für ein beliebig gewähltes elektrisches Feld  $E(t)$  real ist. Wir untersuchen nun, wie man für die Darstellung (4.111) für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nachweisen kann, dass  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) \in \mathbb{R}$  ist:

Wir bezeichnen die Summanden für die Summen in (4.111) mit  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$ , d. h. es gilt:

$$S(j, \vec{q}, \vec{r}) := (-1)^{m-j} \Delta t^{2m} \times \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(r_{2m-j}) \hat{W}_I(r_{2m-j-1}) \cdots \hat{W}_I(r_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle. \quad (4.112)$$

Falls  $j = m$  und  $\vec{q} = \vec{r}$ , dann nimmt der zugehörige Summand  $S(m, \vec{q}, \vec{q})$  für die Summen in (4.111) die Form

$$S(m, \vec{q}, \vec{q}) = \Delta t^{2m} \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_m) \times \hat{W}_I(q_m) \hat{W}_I(q_{m-1}) \cdots \hat{W}_I(q_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle \quad (4.113)$$

an und ist reell. Mit Ausnahme dieses Sonderfalls kann man für jeden anderen Summanden in (4.111) jeweils einen zweiten Summanden finden, so dass die Summe dieses Summandenpaares eine reelle Zahl ergibt. Dies zeigt man auf folgende Weise: Ein Summand  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  mit  $j = j_1$  und bestimmten Vektoren  $\vec{q} = \vec{q}^{(1)}$  und  $\vec{r} = \vec{r}^{(1)}$ , der nicht dem obigen Sonderfall zuzuordnen ist, ist gleich

$$S(j_1, \vec{q}^{(1)}, \vec{r}^{(1)}) = (-1)^{m-j_1} \Delta t^{2m} \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1^{(1)}) \hat{W}_I(q_2^{(1)}) \cdots \hat{W}_I(q_j^{(1)}) \times \hat{W}_I(r_{2m-j}^{(1)}) \hat{W}_I(r_{2m-j-1}^{(1)}) \cdots \hat{W}_I(r_1^{(1)}) \right| \Psi_I(0) \right\rangle. \quad (4.114)$$

Die Summationsindices für den zu diesem Summanden gehörenden zweiten Summanden können nun mit  $j = 2m - j_1$  und  $\vec{q} = \vec{r}^{(1)}$  und  $\vec{r} = \vec{q}^{(1)}$  angegeben werden, denn dieser zweite Summand ist dann gleich

$$S(2m - j_1, \vec{r}^{(1)}, \vec{q}^{(1)}) = (-1)^{m-j_1} \Delta t^{2m} \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(r_1^{(1)}) \hat{W}_I(r_2^{(1)}) \cdots \hat{W}_I(r_{2m-j}^{(1)}) \times \hat{W}_I(q_j^{(1)}) \hat{W}_I(q_{j-1}^{(1)}) \cdots \hat{W}_I(q_1^{(1)}) \right| \Psi_I(0) \right\rangle. \quad (4.115)$$

Berücksichtigt man, dass aus der Definition (2.164a) des Wechselwirkungsoperators im Wechselwirkungsbild  $\hat{W}_I(t_n)$  wegen  $\hat{W}^\dagger(t_n) = \hat{W}(t_n)$  auch  $\hat{W}_I^\dagger(t_n) =$

$\hat{W}_I(t_n)$  folgt, dann erkennt man, dass der Summand (4.115) der komplex konjugierte Summand von (4.114) ist, und deshalb gilt:<sup>50</sup>

$$S(j_1, \vec{q}^{(1)}, \vec{r}^{(1)}) + S(2m - j_1, \vec{r}^{(1)}, \vec{q}^{(1)}) = 2\Re[S(j_1, \vec{q}^{(1)}, \vec{r}^{(1)})]. \quad (4.116)$$

Der Grund, wieso wir analysiert haben, auf welche Weise man erklären kann, warum die im allgemeinen komplexen Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  gemäß (4.111) aufsummiert die reelle Größe  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n)$  ergeben, ist, dass wir damit unter Berücksichtigung des Destruktionssatzes nun einen neuen Zusammenhang beweisen können. Dieser Zusammenhang wiederum wird hilfreich sein um zu verstehen, warum man für die nach dem Destruktionssatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  auf eine konstruktive Addition dieser Bracket-Terme und einen positiven Wert für deren Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k)$  schließen kann. Der angesprochene Zusammenhang ist nun folgender: Wir wollen bestimmen, für welche Systeme mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  und verschiedene elektrische Felder, die gemäß (2.41) beschrieben werden können und jeweils die gleiche Einhüllende  $A(t)$  aufweisen, der maximale Wert für den Betrag der Normentwicklungsordnung  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n)$  erreicht wird. Bei dieser Bestimmung werden wir von der RWA-Approximation für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  gemäß Gleichung (2.216) ausgehen. Man kann sich nun überlegen, dass dieser Maximalwert gerade dann erreicht wird, wenn die in Kap. 3.1 analysierte Situation vorliegt, dass man ein Zweiniveausystem und ein zum Energiegap zwischen den beiden Zuständen resonantes elektrisches Feld betrachtet. Der Beweis für diese Aussage erfolgt auf diese Weise:

Man kann mit (3.38) zunächst folgendes Resultat für einen Summanden  $S_z(j, \vec{q}, \vec{r})$  herleiten (der Index  $z$  steht für Zweiniveausystem):

$$\begin{aligned} S_z(j, \vec{q}, \vec{r}) &= (-1)^{m-j} \Delta t^{2m} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-j} A(t_{r_b}) \langle \Psi_I(0) | \Psi_I(0) \rangle \\ &= (-1)^{m-j} \Delta t^{2m} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-j} A(t_{r_b}). \end{aligned} \quad (4.117)$$

<sup>50</sup>An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es auch unter den Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$ , die nicht dem Sonderfall  $S(m, \vec{q}, \vec{q})$  zugeordnet werden können, einige spezielle Summanden gibt, die reell sind. Beispielsweise erhält man derartige Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  für einen geraden Wert von  $j$  und Vektoren  $\vec{q}$  und  $\vec{r}$ , deren Komponenten die Bedingung  $q_1 = q_2, q_3 = q_4, \dots, q_{j-1} = q_j$  sowie  $r_1 = r_2, r_3 = r_4, \dots, r_{2m-j-1} = r_{2m-j}$  erfüllen, weil dann in die Berechnung von  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  nur geradzahligte Potenzen der Operatoren  $\hat{W}_I(n)$  eingehen. Man kann sich mit Hilfe der Gleichung (2.139) überlegen, dass dies zu einem reellen Wert für  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  führt. Die in dieser Fußnote angesprochenen Spezialfälle beeinträchtigen die Argumentation im Text aber nicht.

Man erkennt, dass für das Zweiniveausystem *jeder* Summand  $S_z(j, \vec{q}, \vec{r})$  einen reellen Zahlenwert ergibt. Nun gehen wir zu einem allgemeineren Fall über: Betrachtet man bei Beibehaltung der Einhüllenden  $A(t)$  ein anderes elektrisches Feld  $E^\pm(t) = \frac{A(t)}{2} e^{\pm i[\omega(t)(t-t_\varphi)+\varphi]}$  (“+” steht hierbei dann für die Emissionskomponente, “−” steht für die Absorptionskomponente des elektrischen Feldes) und ein molekulares System wie in Kap. 3.2 mit zwei elektronischen Zuständen, dann ist das Resultat (4.117) lediglich noch für die in Gleichung (4.113) angegebenen Summanden der Form  $S(m, \vec{q}, \vec{q})$  mit  $j = m$  und  $\vec{r} = \vec{q}$  und für die in Fußnote 50 angesprochenen Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  gültig, weil sich wegen der speziellen Anordnung der Operatoren  $\hat{W}_I(q_x)$  mit  $x = 1, \dots, j$  und  $\hat{W}_I(r_y)$  mit  $y = 1, \dots, 2m - j$  für derartige Summanden die komplexen Phasenfaktoren  $e^{\pm i[\omega(t)(t-t_\varphi)+\varphi]}$  des elektrischen Feldes und die komplexen Exponentialoperatoren der Form  $e^{\pm i\hat{H}_0(t_a-t_b)}$ ,  $a, b \in 0, 1, \dots, n$  alle gegenseitig wegheben.<sup>51</sup> Alle anderen Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  sind nicht mehr reell, weil sich die genannten Phasenfaktoren und Exponentialoperatoren nicht mehr gegenseitig wegheben, wenn man kein resonantes Zweiniveausystem betrachtet. Da die Terme der Form  $e^{\pm i\hat{H}_0(t_a-t_b)}$  und  $e^{\pm i[\omega(t)(t-t_\varphi)+\varphi]}$  aber nur den Phasenfaktor eines Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$ , aber nicht dessen Betrag verändern, gilt deshalb:

$$S(j, \vec{q}, \vec{r}) = S_z(j, \vec{q}, \vec{r}) e^{i\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})}, \quad (4.118)$$

mit einem Phasenfaktor  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})$ , der davon abhängig ist, welchen speziellen Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  man betrachtet. Man kann diesen Phasenfaktor so interpretieren, dass er ein Maß dafür ist, wie stark im Bild der komplexen Zahlenebene nicht resonante Effekte den Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  von der reellen Achse “wegdrehen”. Mit (4.118) kann man die Gleichung (4.116), in der gezeigt wurde, wie jeweils Paare von zwei Summanden zusammen einen reellen Wert ergeben, in folgende Form bringen (wir schreiben nun für  $j_1$  stattdessen  $j$ , für  $\vec{q}^{(1)}$  stattdessen  $\vec{q}$  und für  $\vec{r}^{(1)}$  stattdessen  $\vec{r}$ ):

$$\begin{aligned} S(j, \vec{q}, \vec{r}) + S(2m - j, \vec{r}, \vec{q}) &= 2S_z(j, \vec{q}, \vec{r}) \cos[\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})] \\ &= 2(-1)^{m-j} \Delta t^{2m} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-j} A(t_{r_b}) \cos[\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})]. \end{aligned} \quad (4.119)$$

<sup>51</sup>In Gleichung (4.110) sind diese Operatoren  $e^{\pm i\hat{H}_0(t_a-t_b)}$ , die wegen der Propagation mit dem ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0$  zwischen den Wechselwirkungen des Systems mit dem elektrischen Feld auftreten, noch explizit ausgeschrieben; in (4.111) sind diese Operatoren implizit im Term  $\hat{W}_I(q_1)\hat{W}_I(q_2)\cdots\hat{W}_I(q_j)\hat{W}_I(r_{2m-j})\hat{W}_I(r_{2m-j-1})\cdots\hat{W}_I(r_1)$  enthalten.

Aufgrund des Destruktionssatzes wissen wir außerdem, dass nach Auswertung der Summen in (4.111) nur solche Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  nicht durch andere Summanden weggehoben werden, die das Vorzeichen  $(-1)^{k-m}$  haben. Also können wir für alle Summandenpaare, die nach Auswertung der Summen in (4.111) überleben, aus (4.119) und dem Destruktionssatz folgern:

$$\begin{aligned} & S(j, \vec{q}, \vec{r}) + S(2m - j, \vec{r}, \vec{q}) = \\ & = 2(-1)^{k-m} \Delta t^{2m} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-j} A(t_{r_b}) \cos[\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})]. \end{aligned} \quad (4.120)$$

Variiert man nun, wie oben beschrieben, das betrachtete molekulare System und das elektrische Feld  $E(t)$  unter Beibehaltung der Einhüllenden  $A(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$ , dann entspricht dies einer Variation der in der obigen Gleichung erscheinenden Phasen  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})$ . Der Betrag der oszillierenden Ordnung wird für diese Variation genau dann den Maximalwert annehmen, wenn alle Phasen  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})$  für alle Summanden entweder gleich Null oder gleich  $\pi$  sind, so dass sich sämtliche verbleibenden Terme konstruktiv addieren. Die Forderung  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r}) = \pi$  ist für alle Winkel aller verbleibenden Terme gleichzeitig sehr schwierig zu realisieren, die Forderung  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r}) = 0$  wird für den Spezialfall eines resonanten Zweiniveausystems hingegen erfüllt. Folglich nimmt der Betrag der oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  für diesen Spezialfall den Maximalwert an.

Mit Hilfe dieser Betrachtung für den Maximalwert des Betrags einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  können wir nun klären, warum es sinnvoll ist, von einem positiven Mittelwert  $\overline{W}^{2m}(k)$  für die nach Destruktionssatz verbleibenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  auszugehen: Diejenigen Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$ , die mit (zumindest näherungsweise) resonanten Photonenabsorptionen und stimulierten Photonenemissionen korrespondieren, haben Phasen  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})$ , die in der Nähe von Null liegen, und diese Summanden werden sich alle konstruktiv addieren. Diese Summanden führen dann gemäß (4.120) zu einem Beitrag für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ , der das Vorzeichen  $(-1)^{k-m}$  hat. Diejenigen Summanden, die mit nicht resonanten Photonenabsorptionen und stimulierten Emissionen korrespondieren, werden hingegen über das ganze Intervall  $[0, 2\pi]$  verteilte Phasen  $\alpha(j, \vec{q}, \vec{r})$  aufweisen; man kann annehmen, dass sich die meisten dieser Summanden herausmitteln und diese nicht resonanten Summanden deshalb im Vergleich zu den resonanten Summanden nur einen kleinen Beitrag zur oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  liefern. Diese Annahme wird solange plausibel sein, solange

zumindest ein Teil der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung resonant ist, so dass genügend resonante Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  vorhanden sind und diese dann den dominanten Beitrag zur oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  liefern. Unter dieser Annahme führt die Summe über alle Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  stets zu einem Beitrag mit dem Vorzeichen  $(-1)^{k-m}$ , und der in (4.108) erscheinende Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k)$  für die Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  der in (4.99) nach Destruktionssatz verbleibenden Summanden ist stets eine positive Größe.

Falls diese Annahme, dass zumindest ein Teil der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung resonant ist, nicht erfüllt ist, kann man die obige Argumentation nicht nutzen, um das Vorzeichen von  $\overline{W^{2m}}(k)$  zu bestimmen. Lediglich für den Spezialfall der höchsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2k)}(n)$  kann man dann noch auf anderem Wege das Vorzeichen von  $\overline{W^{2m}}(k)$  bestimmen, weil gemäß (4.76) für diese höchste oszillierende Ordnung der Zusammenhang

$$\mathcal{N}_S^{(k,2k)}(n) = \left\langle \psi_S^{(k)}(n) \left| \psi_S^{(k)}(n) \right. \right\rangle > 0 \quad (4.121)$$

und daher  $\overline{W^{2k}}(k) > 0$  gilt.

In [2] und in dieser Arbeit werden nur Simulationen für Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen betrachtet, die zumindest teilweise resonant ablaufen, so dass man mit der obigen Argumentation Aussagen über das Vorzeichen von  $\overline{W^{2m}}(k)$  treffen kann.

Damit ist der für die Diskussion der Näherung (4.109) angekündigte erste Argumentationsschritt nachvollzogen.

Als nächster Punkt wird nun – wie oben als zweiter Argumentationsschritt zur Diskussion der Näherung (4.109) angekündigt – eine obere Schranke für  $\overline{W^{2m}}(k)$  berechnet. Dafür betrachten wir zunächst wieder ein Zweiniveausystem und einen dazu resonanten Laserpuls. Durch Einsetzen von (4.117) für die in (4.111) für dieses System auftretenden Summanden  $S_z(j, \vec{q}, \vec{r})$  erhält man die zum resonanten Zweiniveausystem gehörenden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(n)$  für den zum Zeitpunkt  $t = t_N$  gehörenden Zeitschritt  $n = N$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(N) &= \sum_{j=2m-k}^k (-1)^{m-j} \sum_{q_1=1}^N \Delta t \sum_{q_2=q_1}^N \Delta t \cdots \sum_{q_j=q_{j-1}}^N \Delta t \times \\ &\times \sum_{r_1=1}^N \Delta t \sum_{r_2=r_1}^N \Delta t \cdots \sum_{r_{2m-j}=r_{2m-j-1}}^N \Delta t \times \end{aligned}$$



$$\times \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-j} A(t_{r_b}). \quad (4.122)$$

Nun führen wir eine ähnliche Rechnung wie bei der von (4.82) ausgehenden Herleitung der Gleichung (4.86) durch. Zunächst nähern wir die untere Summationsgrenze in der Summe über  $q_1$  und in der Summe über  $r_1$  durch Null und ersetzen dann die Summen über  $q_1, \dots, q_j$  sowie  $r_1, \dots, r_{2m-j}$  durch Integrale. Mit diesen Maßnahmen erhalten wir den Grenzwert für  $\mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(N)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$ . In der resultierenden Gleichung ersetzen wir wieder alle auf diskrete Zeitschritte bezogene Notationen durch die Notation mit kontinuierlichen Variablen und erhalten so:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t) &= \sum_{j=2m-k}^k (-1)^{m-j} \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \cdots \int_{t_{j-1}}^t dt_j \times \\ &\times \int_0^t d\tau_1 \int_{t_1}^t d\tau_2 \cdots \int_{t_{2m-j-1}}^t d\tau_{2m-j} \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_a) \prod_{b=1}^{2m-j} A(\tau_b). \end{aligned} \quad (4.123)$$

In der obigen Gleichung erscheinen zeitgeordnete Integrale. In Analogie zu der Umformung von (4.84) hin zu (4.85) ersetzt man alle unteren Integrationsgrenzen in den Integralen in (4.123) durch Null und kompensiert dies durch das Einfügen der beiden Faktoren  $\frac{1}{j!}$  und  $\frac{1}{(2m-j)!}$  in der Summe über  $j$ . Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t) &= \sum_{j=2m-k}^k (-1)^{m-j} \frac{1}{j!(2m-j)!} \times \\ &\int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \cdots \int_0^t dt_j \int_0^t d\tau_1 \int_0^t d\tau_2 \cdots \int_0^t d\tau_{2m-j} \times \\ &\times \left(\frac{\mu}{2}\right)^{2m} \prod_{a=1}^j A(t_a) \prod_{b=1}^{2m-j} A(\tau_b). \end{aligned} \quad (4.124)$$

Diesen Ausdruck können wir nun mit der Definition (3.10) für die Amplitudenflächenfunktion  $F(t)$  weiter vereinfachen und erhalten:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \sum_{j=2m-k}^k \frac{(-1)^{m-j}}{j!(2m-j)!} \left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2m}. \quad (4.125)$$

In dieser Gleichung erscheint die Summe  $\sum_{j=2m-k}^k \frac{(-1)^{m-j}}{j!(2m-j)!}$ , die durch Verschieben der Summationsvariablen  $j$  um  $m$  in die Summe  $\sum_{j=-(k-m)}^{k-m} \frac{(-1)^j}{(m+j)!(m-j)!}$  übergeht. Diese Summe wurde bereits in [2] berechnet, es gilt:

$$\sum_{j=-(k-m)}^{k-m} \frac{(-1)^j}{(m+j)!(m-j)!} = \frac{(-1)^{k-m}}{m k!(2m-1-k)!}. \quad (4.126)$$

Mit diesem Resultat erhalten wir für  $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m k!(2m-1-k)!} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2m}. \quad (4.127)$$

Per Vergleich von (4.127) und (4.108) folgt dann, dass der Zusammenhang

$$\overline{W_z^{2m}}(k) = \frac{1}{t^{2m}} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2m} \quad (4.128)$$

gilt, wobei  $\overline{W_z^{2m}}(k)$  der Mittelwert über alle nach Destruktionssatz verbleibenden Summanden für das resonante Zweiniveausystem im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  ist.

Es wurde bereits erläutert, dass man für eine Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  und der Einhüllenden  $A(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  eine obere Schranke für den Betrag  $|\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)|$  einer oszillierenden Ordnung angeben kann. Diese obere Schranke ist der Betrag der entsprechenden oszillierenden Ordnung  $|\mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t)|$  für ein resonantes Zweiniveausystem, wenn man die Einhüllende  $A(t)$  für die Laserpuls-Zweiniveausystem-Wechselwirkung mit der Einhüllenden  $A(t)$  für die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung identisch wählt. Dies bedeutet:

$$|\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)| \leq |\mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m)}(t, \Delta t)|. \quad (4.129)$$

Aus der Ungleichung (4.129) folgt per Vergleich von (4.127) und (4.108):

$$\overline{W^{2m}}(k) \leq \frac{1}{t^{2m}} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2m}, \quad (4.130)$$

womit wir die erwähnte Ungleichung für  $\overline{W^{2m}}(k)$  gefunden haben. Da für ein resonantes Zweiniveausystem in der obigen Ungleichung (4.130) das  $\leq$ -Symbol wieder durch das Gleichheitszeichen ersetzt werden kann und dann in die Gleichung (4.128) übergeht, kann  $\overline{W^{2m}}(k)$  deshalb nicht größer als  $\overline{W_z^{2m}}(k)$  sein. Dieses Ergebnis ist plausibel, weil die für das molekulare System auftretende Nicht-Resonanz einiger Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  deren Beitrag zum Betrag von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  nach unten drückt, während für das resonante Zweiniveausystem alle Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  resonant sind.

Aus der Gleichung (4.128) folgt nun:

$${}^{2m}\sqrt{\overline{W_z^{2m}}(k)} = \frac{1}{t} \frac{\mu F(t)}{2}. \quad (4.131)$$

Dies bedeutet, dass für das resonante Zweiniveausystem die ohne Beweis formulierte Näherung (4.109) exakt gilt, weil die rechte Gleichungsseite weder von  $k$

noch von  $m$  abhängt. D. h. es ist zu erwarten, dass diese Näherung (4.109) um so besser ist, um so ähnlicher die untersuchte System-Laserpuls-Wechselwirkung zu der Wechselwirkung eines Zweiniveausystems mit einem dazu resonanten Laserpuls ist.

An dieser Stelle wird nun folgende Vermutung aufgestellt:

Wegen der exakten Erfüllung der Näherung (4.109) **für ein resonantes Zweiniveausystem** ist anzunehmen, dass die Näherung (4.109) für molekulare Systeme mit zwei elektronischen Zuständen zumindest größenordnungsmäßig erfüllt ist, solange **resonant ablaufende** Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen, die zu sich konstruktiv aufaddierenden Beiträgen zum Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k)$  führen, den dominanten Beitrag zu den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  liefern. Insofern kommen wir wie auch in [2] nicht völlig ohne eine Vermutung aus, um die Näherung (4.109) zu begründen. Die hier erläuterte Vermutung für diese Näherung erklärt aber genauer als in [2] – wo einfach alle gemäß Destruktionsatz verbleibenden Summanden als  $\overline{W^{2m}}$  genähert wurden –, warum es plausibel ist, von (4.109) für den Mittelwert  $\overline{W^{2m}}(k)$  auszugehen.

Außerdem ist es im Kap. 5.1.1 in einer über [2] hinausgehenden Analyse gelungen, die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  so zu zerlegen, dass man die Beiträge einzelner oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  erhält. Diese Zerlegung hat die bisherigen Annahmen aus [2], wie das Zusammenspiel verschiedener oszillierender Ordnungen die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  beeinflusst, bestätigt. Des Weiteren konnte durch die numerische Bestimmung einzelner oszillierender Ordnungen die Näherung (4.109) direkt nachgeprüft und deren größenordnungsmäßige Korrektheit bestätigt werden. Diese Betrachtungen erklären, warum es zulässig ist mit dieser Näherung für eine qualitative Diskussion der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zu arbeiten.

Als nächster Punkt für die Diskussion der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  sei an dieser Stelle folgender Sachverhalt betrachtet:

Wir haben bei den obigen Betrachtungen zu den in Gleichung (4.112) definierten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  zwischen Summanden unterschieden, die sich konstruktiv addieren und zwischen nicht resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$ , die kein konstruktives Additionsverhalten aufweisen. Über diese Betrachtungen hinausgehend wird nun untersucht, inwieweit sich die Einflüsse der resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  und der nicht resonanten Summanden auf den zeitlichen Verlauf einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  unterscheiden:

Die resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  liefern einen Beitrag zu  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , dessen Betrag mit der Zeit  $t$  und damit der Anzahl der zurückgelegten Zeitschritte  $n$  monoton anwächst, weil die Anzahl der sich konstruktiv aufsummierenden resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  mit wachsendem  $n$  auch immer weiter anwachsen muss. Für die nicht resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  gilt das nicht. Wir wollen an einem einfachen Beispiel aufzeigen, dass stattdessen diese nicht resonanten Summanden dazu führen können, dass eine einzelne oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zeitliche Oszillationen ausführt.

Für dieses Beispiel betrachten wir ein Zweiniveausystem, das für eine Zeitspanne von  $t_0 = 0$  bis  $t_S$  mit einem elektrischen Feld  $E(t) = A_0 \cos[\omega_0(t - t_\varphi) + \varphi]$  wechselwirkt, dessen Frequenz  $\omega_0$  um eine Frequenzverschiebung  $\Delta\omega = \omega_0 - \Delta\mathcal{E}$  vom Energiegap  $\Delta\mathcal{E}$  zwischen den beiden Zuständen abweicht. Für  $t_0 = 0$  sei nur der Grundzustand  $\phi_0$  dieses Systems populiert. Wir wollen im Folgenden annehmen, dass der Zeitschritt  $\Delta t$  so klein ist, dass die vom  $\Delta t$  abhängigen Anteile der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  vernachlässigt werden können; die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  wird also durch die entsprechende, mit  $\psi^{(k)}(t)$  anstelle von  $\psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  berechnete Größe  $\mathcal{N}^{(k,2m)}(t)$  gut approximiert. Wir betrachten nun  $\mathcal{N}^{(k,2m)}(t = t_S)$  für  $k = 1, m = 1$ . Die Größe  $\mathcal{N}^{(1,2)}(t_S) = \langle \psi^{(1)}(t_S) | \psi^{(1)}(t_S) \rangle$  ist wiederum wegen der Startpopulationen  $\mathcal{P}_0(0) = 1$  und  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  gleich der Population  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t_S)$ . Aus diesem Grund kann man aus dem in Kap. 2.7 hergeleiteten Resultat (2.221) für  $\mathcal{P}_1^{(1)}(t = t_S)$  folgern:

$$\mathcal{N}^{(1,2)}(t_S) = \frac{\mu^2 A_0^2 t_S^2}{4} \text{si}^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E} t_S}{2}\right) \quad (4.132)$$

$$\begin{aligned} &= \mu^2 A_0^2 \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta\mathcal{E} t_S}{2}\right)}{\Delta\mathcal{E}^2} \\ &= \frac{\mu^2 A_0^2}{2} \frac{[1 - \cos(\Delta\mathcal{E} t_S)]}{\Delta\mathcal{E}^2}. \end{aligned} \quad (4.133)$$

Hierbei wurde in (4.132) im Vergleich zu (2.221) berücksichtigt, dass für das hier betrachtete Zweiniveausystem anstelle des molekularen Systems die in (2.221) auftretende Summe über die vibronischen Zustände und die Franck-Condon-Faktoren  $f_{m0}$  wegfallen. Man erkennt, dass  $\mathcal{N}^{(1,2)}(t_S) \approx \mathcal{N}_S^{(1,2)}(t_S, \Delta t)$  für die hier betrachtete Situation zeitliche Oszillationen mit der Periode  $\frac{2\pi}{\Delta\mathcal{E}}$  ausführt.<sup>52</sup>

<sup>52</sup>Hierzu sei noch als Nebenbemerkung erwähnt, dass diese Oszillationen wegen des in der Diskussion zu Gleichung (4.121) erläuterten Sachverhaltes so erfolgen, dass für alle Zeiten  $t_S$  der Zusammenhang  $\mathcal{N}_S^{(1,2k)}(t_S, \Delta t) > 0$  gilt.

In diesem speziellen Beispiel sind nur die nicht resonanten Prozesse für die Berechnung von  $\mathcal{N}_S^{(1,2)}(t_S, \Delta t)$  relevant gewesen, die zu zeitlichen Oszillationen für  $\mathcal{N}_S^{(1,2)}(t_S, \Delta t)$  führen.

Da aber bei den in dieser Arbeit betrachteten Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen auch resonante Prozesse beitragen, werden diese wie oben beschrieben den dominanten Beitrag zu einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  liefern. Deshalb werden die durch nicht resonante Prozesse hervorgerufenen Oszillationen einer einzelnen oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  klein sein, d.h. die Amplitude dieser Oszillationen wird viel kleiner sein als der Betrag einer einzelnen oszillierenden Ordnung  $|\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)|$  selbst. Aus diesem Grund werden die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zu zwei verschiedenen Arten von Oszillationen für die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  führen: Eine der beiden Ursachen ist der in der Diskussion zu Gleichung (4.105) erwähnte Zusammenhang aus [2, 3], dass Oszillationen der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  daraus resultieren, dass mit ansteigendem  $m$  das Vorzeichen der Beiträge der verschiedenen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t_S, \Delta t)$  alterniert und dass für unterschiedliche Simulationszeiten  $t$  sich diejenigen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  unterscheiden, die den dominanten Anteil zum Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}$  aller oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  liefern. Eine weitere, in diesen Quellen noch nicht erwähnte Ursache ist nun, dass auch eine einzelne oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durch nicht resonante Beiträge zeitlich oszillieren kann und sich diese Oszillationen dann auf die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  übertragen. Die Amplitude dieser Oszillationen wird aber wegen des kleinen Beitrags der nicht resonanten Prozesse zu den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  klein sein im Vergleich zu den bereits in [2] beschriebenen Oszillationen.

Als abschließenden Punkt für die Analyse der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  wird nun gezeigt, dass man diese zeitliche Oszillation einer einzelnen oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auch mit dem in Gleichung (4.105) angegebenen Polynom beschreiben kann. Dazu betrachten wir einen Zusammenhang, dessen Auswirkungen erst aufgrund der obigen Analysen zu den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  gut nachvollziehbar sind:

Der in Gleichung (4.107) angegebene Mittelwert besitzt auch eine Abhängigkeit von der Zeit  $t$ , worauf im Folgenden durch die Notation  $\overline{W}^{2m}(k, t)$  für diesen Mittelwert hingewiesen wird.

Für das Beispiel des resonanten Zweiniveausystems kann man diese Zeitabhängigkeit in der Gleichung (4.128) direkt erkennen. Man kann sich außerdem leicht überlegen, dass diese Zeitabhängigkeit auch für molekulare Systeme mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_0, \phi_1$  vorhanden sein muss: Wenn der Laserpuls z. B. erst ab einem bestimmten Zeitpunkt  $t_A$  eingeschaltet wird, muss für  $t < t_A$  dann  $\overline{W}^{2m}(k, t) = 0$  sein und erst für  $t > t_A$  kann  $\overline{W}^{2m}(k, t) \neq 0$  gelten. Diese zeitliche Abhängigkeit von  $\overline{W}^{2m}(k, t)$  darf man dann auch bei Anwendung der qualitativen Näherung (4.109) nicht vernachlässigen, d. h. es gilt:

$${}^{2m}\sqrt{\overline{W}^{2m}(k, t)} \approx \overline{W}(t). \quad (4.134)$$

Für das Beispiel des resonanten Zweiniveausystems liest man z. B. von der Gleichung (4.131) direkt ab, dass  $\overline{W}_z(t) = \frac{1}{t} \frac{\mu F(t)}{2}$  gilt. Dies hat nun zur Konsequenz, dass die im Polynom in Gleichung (4.105) auftretende Variable  $x(t)$  wegen

$$x(t) = \overline{W}(t) t \quad (4.135)$$

sowohl über den Faktor  $t$  explizit als auch über die Zeitabhängigkeit von  $\overline{W}(t)$  implizit von  $t$  abhängt.

Wenn man nur resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen berücksichtigt, dann nimmt gemäß den obigen Erklärungen der Betrag einer einzelnen oszillierenden Ordnung  $|\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(t, \Delta t)|$  zeitlich monoton zu. Daraus folgt dann, dass die zeitliche Abhängigkeit von  $\overline{W}(t)$  so beschaffen sein muss, dass  $x(t)$  auch zeitlich monoton zunimmt und die Diskussion der zeitlichen Entwicklung des Polynoms in Gleichung (4.105) erfolgt dann entsprechend der erwähnten Erklärung aus [2, 3].

Wenn man zusätzlich noch die oben im Text erläuterten kleinen Auswirkungen der nicht resonanten Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen berücksichtigt, können diese Auswirkungen die zeitliche Entwicklung von  $\overline{W}(t)$  derart beeinflussen, dass  $x(t)$  kleine zeitliche Oszillationen ausführt, die dann kleine zeitliche Oszillationen einzelner oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(t, \Delta t)$  zur Konsequenz haben.

Zu diesem Sachverhalt ist noch anzumerken, dass man bei Anwendung der Näherung (4.134) für die Berechnung einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(t, \Delta t)$  eigentlich eine so grobe Approximation macht, dass man den kleinen Einfluss der nicht resonanten Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen dann auch vernachlässigen kann. Wir haben hier aber dennoch auf diesen Einfluss hingewiesen, um im

Rahmen einer qualitativen Diskussion zu erklären, wie man im Polynom in Gleichung (4.105) durch die nicht resonanten Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen verursachte Abweichungen vom zeitlich monotonen Anstieg von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  berücksichtigen kann.

Im Rahmen dieses Kapitels ist es somit gelungen zu verstehen, warum man in [2] mit Gleichung (4.102) in einer qualitativen Analyse Eigenschaften der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  erklären konnte. Außerdem konnte dieses Verständnis durch eine Unterscheidung zwischen Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen, die resonant ablaufen, und entsprechenden Wechselwirkungen, die nicht resonant ablaufen, noch weiter vertieft werden.

#### 4.3.2.4.3 Ungerade Ordnungen

In den bisherigen Ausführungen zu den Normentwicklungsordnungen haben wir ausschließlich gerade Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  betrachtet, weil wir – wie in den einführenden Bemerkungen zum Kap. 4.3.2.4 erläutert – bisher davon ausgegangen sind, dass zu Beginn der Simulation bei  $t = 0$  nur einer der beiden elektronischen Zustände populiert war und dann alle ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  gleich Null sind.

In den Kapiteln 3.1 bzw. 3.2 wurden Beispiele diskutiert, bei denen vor Beginn der Wechselwirkung des Systems mit einem Laserpuls beide Zustände (Zweineveausystem) bzw. beide elektronischen Zustände (molekulares System) besetzt sind. Dies führt wiederum dazu, dass der durch den Laserpuls hervorgerufene Populationstransfer zwischen den beiden (elektronischen) Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses abhängt. Daher ist es von Interesse, derartige Laserpuls-System-Wechselwirkungen zu simulieren.

Die in den Kap. 4.3.2.4.1 und 4.3.2.4.2 durchgeführten Analysen für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k \geq 2m > 0$  und die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  bleiben für die Situation, dass beide elektronischen Zustände  $\phi_0$ ,  $\phi_1$  populiert sind, gültig. Der in den einführenden Bemerkungen zum Kap. 4.3.2.4 in Fußnote 40 angegebene Beweis, dass die ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  alle gleich Null sind, ist für diese Situation aber nicht mehr korrekt.

Diese Sachverhalte sind nun die Motivation dafür, dass wir die obigen Analysen für die geraden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nun auf die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k \geq 2m - 1 > 0$  und die ungeraden oszillierenden

Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k < 2m - 1 \leq 2k$  ausweiten.

Eine entsprechende Analyse für die ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  wurde in der Bachelorarbeit [60] von S. C. Galleguillos Kempf vorgenommen. Die analytischen Rechnungen in [60] führten zu folgenden Resultaten:

Für die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  gilt, dass diese exakt verschwinden:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n) = 0. \quad (4.136)$$

Diese Formel ist der stationäre Ordnungssatz für die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  und ergänzt die Formel (4.80), die für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  gilt. Der Beweis für diese Formel (4.136) wird in [60] in ähnlicher Weise wie der Beweis für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  im Anhang B in dieser Arbeit geführt. Für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  wird in [60] anhand eines Beispiels demonstriert, dass diese im Allgemeinen nicht verschwinden, und zwar wird dort für  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(3)$  folgendes Resultat berechnet<sup>53</sup>:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(2,3)}(3) &= i \Delta t^3 \times \\ &\times \left[ \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(3) \hat{W}_I(2) \hat{W}_I(1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle - \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(1) \hat{W}_I(2) \hat{W}_I(3) \right| \Psi_I(0) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.137)$$

In [60], S. 58 wird das Resultat (4.137) folgendermaßen kommentiert:

“Da wie aus (183)<sup>54</sup> ersichtlich im Gegensatz zu den geraden oszillierenden Ordnungen bei den ungeraden oszillierenden Ordnungen Summanden mit unterschiedlichen Vorzeichen übrig blieben, ist zu vermuten, dass diese Summanden sich partiell auslöschen, was den Einfluss der ungeraden oszillierenden Ordnungen auf die Normabweichungen absenken dürfte. Speziell dieser Sachverhalt muss in der Zukunft aber noch genauer analysiert werden.”

Diese weitergehende Analyse der ungeraden oszillierenden Ordnungen

$\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  soll an dieser Stelle durchgeführt werden. Dafür schreiben wir mit Hilfe von Gleichung (4.63) für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  in folgender expliziter Form aus:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n) = \sum_{j=2m-1-k}^k \left\langle \psi_S^{(j)}(n) \left| \psi_S^{(2m-1-j)}(n) \right\rangle\right.$$

<sup>53</sup>Das Ergebnis für  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(3)$  wird in [60] in anderer Notation als hier angegeben.

<sup>54</sup>Die Gleichung (183) in [60] ist die Gleichung (4.137) in dieser Arbeit.



$$\begin{aligned}
&= \Delta t^{2m-1} \sum_{j=2m-1-k}^k \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{r}(n,2m-1-j)}} (-i)(-1)^{m-j} \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n,j)}} \right) \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p)^{\rho_{n-p}^{(n,2m-1-j)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.138}$$

Formt man nun diese Gleichung für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  in die entsprechende Gleichung zu (4.111) für die geraden oszillierenden Ordnungen um, dann erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n) &= \sum_{j=2m-1-k}^k (-i)(-1)^{m-j} \sum_{q_1=1}^n \Delta t \sum_{q_2=q_1}^n \Delta t \cdots \sum_{q_j=q_{j-1}}^n \Delta t \times \\
&\times \sum_{r_1=1}^n \Delta t \sum_{r_2=r_1}^n \Delta t \cdots \sum_{r_{2m-j-1}=r_{2m-j-2}}^n \Delta t \times \\
&\times \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(r_{2m-1-j}) \hat{W}_I(r_{2m-2-j}) \cdots \hat{W}_I(r_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle.
\end{aligned} \tag{4.139}$$

In Analogie zu der Umformung von (4.122) hin zu (4.123) gehen die in (4.139) auftretenden Summen über  $q_1, q_2, \dots, q_j$  und  $r_1, r_2, \dots, r_{2m-1-j}$  für die Bildung des Grenzwertes  $\Delta t \rightarrow 0$  in Integrale über. Ersetzt man in der obigen Gleichung (4.139) den Zeitschritt  $n$  durch den Zeitschritt  $N$ , der zum Zeitpunkt  $t_N = t$  gehört, geht im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  diese Gleichung in die Form

$$\begin{aligned}
\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t) &= \sum_{j=2m-1-k}^k (-i)(-1)^{m-j} \int_0^t dt_1 \int_{t_1}^t dt_2 \cdots \int_{t_{j-1}}^t dt_j \times \\
&\times \int_0^t d\tau_1 \int_{\tau_1}^t d\tau_2 \cdots \int_{\tau_{2m-2-j}}^t d\tau_{2m-1-j} \times \\
&\times \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \cdots \hat{W}_I(t_j) \hat{W}_I(\tau_{2m-1-j}) \hat{W}_I(\tau_{2m-2-j}) \cdots \hat{W}_I(\tau_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle
\end{aligned} \tag{4.140}$$

über. Anhand der obigen Gleichung erkennt man, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  ebenso wie die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  nicht gegen Null konvergieren und deshalb ebenso wie die geraden oszillierenden Ordnungen keine numerischen Fehler sind.

In den folgenden Betrachtungen bezeichnen wir in Analogie zu der Betrachtung in Kap. 4.3.2.4.2 die in (4.139) auftretenden Summanden als  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$ , wobei der Vektor  $\vec{r}$  im Gegensatz zu der Betrachtung für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nun  $2m-1-j$  anstelle von  $2m-j$  Komponenten hat. Die Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  sind damit gleich:

$$S_u(j, \vec{q}, \vec{r}) = (-i)(-1)^{m-j} \Delta t^{2m-1} \times \tag{4.141}$$

$$\left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(r_{2m-1-j}) \hat{W}_I(r_{2m-2-j}) \cdots \hat{W}_I(r_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle.$$

Als ersten Unterschied zu den Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n)$  gibt es unter den Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  keine, die den Summanden  $S(j = m, \vec{q}, \vec{r} = \vec{q})$  in (4.113) ähnlich sind und eine entsprechende symmetrische Struktur aufweisen, weil für die Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  kein Wert für  $j$  existiert, für den die Vektoren  $\vec{q}$  und  $\vec{r}$  eine gleiche Anzahl an Komponenten haben.

Man kann alle Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  nun so in Zweierpaaren zusammenfassen, dass die Summe von zwei zusammengehörenden Summanden eine reelle Zahl ergibt, indem man einem Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  den Summanden  $S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q})$  zuordnet. Denn ein Summand  $S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q})$  nimmt die Form

$$S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q}) = i(-1)^{m-j} \Delta t^{2m-1} \times \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(r_1) \hat{W}_I(r_2) \cdots \hat{W}_I(r_{2m-1-j}) \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(q_{j-1}) \cdots \hat{W}_I(q_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle \quad (4.142)$$

an, so dass die Summe von  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q})$  dann gleich

$$\begin{aligned} S_u(j, \vec{q}, \vec{r}) + S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q}) &= (-i)(-1)^{m-j} \Delta t^{2m-1} \times \quad (4.143) \\ &\left[ \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(q_1) \hat{W}_I(q_2) \cdots \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(r_{2m-1-j}) \hat{W}_I(r_{2m-2-j}) \cdots \hat{W}_I(r_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle \right. \\ &\left. - \left\langle \Psi_I(0) \left| \hat{W}_I(r_1) \hat{W}_I(r_2) \cdots \hat{W}_I(r_{2m-1-j}) \hat{W}_I(q_j) \hat{W}_I(q_{j-1}) \cdots \hat{W}_I(q_1) \right| \Psi_I(0) \right\rangle \right] \\ &= 2\Re[S_u(j, \vec{q}, \vec{r})] \quad (4.144) \end{aligned}$$

ist und somit eine reelle Zahl ergibt.

An dieser Stelle fällt nun folgender Gegensatz auf: Die beiden Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q})$  (siehe (4.141) und (4.142)) haben im Gegensatz zu den entsprechenden Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S(2m - j, \vec{r}, \vec{q})$  (siehe (4.114) und (4.115)) für eine gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n)$  eine imaginäre Einheit  $i$  im Vorfaktor vor dem Bracket-Term  $\langle \Psi_I(0) | \dots | \Psi_I(0) \rangle$ . Deshalb unterscheidet sich dieser Vorfaktor bei den beiden Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_u(2m - 1 - j, \vec{r}, \vec{q})$  um ein Vorzeichen, so dass die Summe dieser beiden Summanden eine reelle Zahl ergibt. Bei den Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S(2m - j, \vec{r}, \vec{q})$  ist der Vorfaktor hingegen identisch, und wir wissen aus dem Destruktionssatz, dass für alle verbleibenden Summanden der in diesem Vorfaktor enthaltene Vorzeichenfaktor gleich  $(-1)^{k-m}$  ist. Wir können deshalb folgenden Gegensatz feststellen: Während die nach dem Destruktionssatz verbleibenden Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  im Vorfaktor **alle das gleiche Vorzeichen**  $(-1)^{k-m}$  aufweisen, hat **die eine Hälfte der Summanden**  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  **ein positives Vorzeichen**

und *die andere Hälfte ein negatives Vorzeichen*.

Im Folgenden wird nun analysiert, zu welchen Unterschieden im Verhalten der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  verglichen mit den geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  dieser Gegensatz führt. Dazu berechnen wir die Summe der beiden Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_u(2m-1-j, \vec{r}, \vec{q})$  für den Spezialfall eines resonanten Zweiniveausystems. Für diesen Spezialfall erhält man aus (4.143) mit Hilfe der Formel (3.39) folgendes Resultat für diese Summe (wir kennzeichnen wieder mit dem Index  $z$ , dass es sich um Summanden für das resonante Zweiniveausystem handelt):

$$\begin{aligned}
S_{u,z}(j, \vec{q}, \vec{r}) + S_{u,z}(2m-1-j, \vec{r}, \vec{q}) &= (-i)(-1)^{m-j} \Delta t^{2m-1} \left(-\frac{\mu}{2}\right)^{2m-1} \times \\
&\times \prod_{a=1}^j A(t_{q_a}) \prod_{b=1}^{2m-1-j} A(t_{r_b}) \underbrace{\left[ \langle \Psi_I(0) | \hat{B} | \Psi_I(0) \rangle - \langle \Psi_I(0) | \hat{B} | \Psi_I(0) \rangle \right]}_{=0} \\
&= 0
\end{aligned} \tag{4.145}$$

Man erkennt, dass die Summe der beiden Summanden  $S_{u,z}(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_{u,z}(2m-1-j, \vec{r}, \vec{q})$  verschwindet, weil für das resonante Zweiniveausystem diese beiden Summanden den gleichen Betrag haben und sich die Phasen in der komplexen Zahlenebene dieser beiden Summanden um  $\pi \hat{=} 180^\circ$  unterscheiden. Da man leicht zeigen kann, dass  $\langle \Psi_I(0) | \hat{B} | \Psi_I(0) \rangle \in \mathbb{R}$  gilt, weil aus der Definition (3.33) für die Matrix  $\hat{B}$  folgt, dass  $\hat{B}^\dagger = \hat{B}$  ist, liegen hierbei die beiden Summanden  $S_{u,z}(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_{u,z}(2m-1-j, \vec{r}, \vec{q})$  in der vektoriellen Darstellung in der komplexen Zahlenebene auf der imaginären Achse und zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Deshalb ergibt die Summe aller Summandenpaare (4.139) dann für das resonante Zweiniveausystem Null, also sind für das resonante Zweiniveausystem alle ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_{S,z}^{(k,2m-1)}(n)$  Null.

Wenn man nun anstelle eines resonanten Zweiniveausystems ein beliebiges anderes System mit zwei elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  betrachtet und der Laserpuls die gleiche Einhüllende  $A(t)$  wie für das resonante Zweiniveausystem hat, dann werden, ähnlich wie bei der Diskussion für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nicht resonante Effekte relevant werden. Daraus ergibt sich, dass sich in der komplexen Zahlenebene die Phasen der beiden Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  und  $S_u(2m-1-j, \vec{r}, \vec{q})$  verändern und die beiden Summanden in (4.143) sich dann nicht mehr gegenseitig aufheben. Dies hat dann wiederum zur Folge, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  dann auch

nicht mehr Null sind. Der oben beschriebene Gegensatz bezüglich des Vorzeichens im Vorfaktor vor dem Bracket-Term  $\langle \Psi_I(0) | \dots | \Psi_I(0) \rangle$  für die Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  bzw.  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$ , die zu den geraden bzw. ungeraden oszillierenden Ordnungen beitragen, hat also folgende Konsequenz:

Betrachtet man die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  für verschiedene System-Laserpuls-Wechselwirkungen mit der gleichen Einhüllenden  $A(t)$  für den Laserpuls, dann nehmen diese für das resonante Zweiniveausystem den minimalen Betrag – nämlich Null – an. Im Gegensatz dazu gilt für eine entsprechende Betrachtung der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ , dass deren Betrag für das resonante Zweiniveausystem den maximalen Wert annimmt, im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergiert gemäß Gleichung (4.127) dieser maximale Wert gegen  $\frac{1}{k!(2m-1-k)!} \left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2m}$ .

Da aufgrund der obigen Erläuterungen nur nicht resonante Prozesse einen Beitrag zu den ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  leisten können, werden die zu den ungeraden oszillierenden Ordnungen beitragenden Summanden  $S_u(j, \vec{q}, \vec{r})$  sich nicht konstruktiv aufsummieren wie die resonanten Summanden  $S(j, \vec{q}, \vec{r})$  für die geraden oszillierenden Ordnungen. Sofern man Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen betrachtet, zu denen resonante Prozesse beitragen, wird der Beitrag der geraden und ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$ ,  $k < p \leq 2k$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  deshalb vom Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(n)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  dominiert werden.

#### 4.3.2.4.4 Modifikationsmethoden

In Kap. 4.3.2.4.3 wurde die Theorie aufgestellt, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  nur dann vorhanden sind, wenn nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen auftreten. Beabsichtigt man mit Daten aus Simulationen diese Theorie durch die Bestimmung des Gesamtbeitrags aller ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  zur Norm  $N_S^{(k)}(n)$ , den wir im Folgenden als  $N_{S,osz,u}^{(k)}(n)$  bezeichnen, zu beweisen, dann muss man folgendes Problem lösen:

Zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  tragen neben den ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  auch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  und die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  bei. Dies aber wiederum bedeutet, dass man für die Bestimmung des Beitrags  $N_{S,osz,u}^{(k)}(n)$  den Beitrag

$N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  und den Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  bestimmen und dann von  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  abziehen muss. D. h. es gilt:

$$N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(n) = \Delta N_S^{(k)}(n) - N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n) - N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n). \quad (4.146)$$

Das Abziehen des Beitrags  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  ist einfach, denn diese kann man mit Hilfe von Formel (4.86) quantitativ berechnen (wir werden in Kap. 5.1.1.1 anhand von Simulationen auch die Genauigkeit von derartigen quantitativen Berechnungen demonstrieren). Wie bereits in [60] angesprochen wird, ist die Abtrennung des Beitrags  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  hingegen schwieriger. Dies hängt damit zusammen, dass in Kap. 4.3.2.4.2 für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  mit (4.108) nur eine qualitative Formel hergeleitet wird. Wir wollen an dieser Stelle zwei Verfahren für diese Abtrennung vorstellen, die wir als die **Intensitätsmodifikationsmethode** und die **Phasenmodifikationsmethode** bezeichnen.

Die Intensitätsmodifikationsmethode wird folgendermaßen durchgeführt: Wir betrachten eine Simulation für die Störungsordnung  $k$  bei der insgesamt  $k$  verschiedene oszillierende Störungsordnungen, nämlich  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$ ,  $p \in \{k+1, k+2, \dots, 2k\}$ , einen Beitrag zur Norm liefern. Wir betrachten nun, wie sich diese Ordnungen verändern, wenn wir die Intensität  $I(t)$  um einen Skalierungsfaktor  $\kappa$  verändern, d.h. für die modifizierte Intensität  $\tilde{I}(t, \kappa)$  gilt:

$$\tilde{I}(t, \kappa) = \kappa I(t). \quad (4.147)$$

Die  $p$ -te Entwicklungsordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$  der Norm skaliert in  $p$ -ter Ordnung mit dem elektrischen Feld  $E(t)$ . Wenn man nun eine für die Intensität  $I(t)$  durchgeführte Simulation mit dem simple algorithm noch einmal bei ansonsten identischen Simulationsparametern mit der modifizierten Intensität  $\tilde{I}(t, \kappa)$  wiederholt, dann gilt wegen  $I(t) \sim E(t)^2$  für die  $p$ -te Entwicklungsordnung  $\tilde{\mathcal{N}}_S^{(k,p)}(n, \kappa)$  der bei der Simulation mit der modifizierten Intensität  $\tilde{I}(t, \kappa)$  bestimmten Norm  $\tilde{N}_S^{(k)}(n, \kappa)$ :

$$\tilde{\mathcal{N}}_S^{(k,p)}(n, \kappa) = (\sqrt{\kappa})^p \mathcal{N}_S^{(k,p)}(n). \quad (4.148)$$

Da man den Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  quantitativ berechnen kann, kann man zunächst



Man erkennt durch das Nachvollziehen dieser Herleitung, dass die Intensitätsmodifikationsmethode den Vorteil bietet, dass man so nicht nur den Gesamtbeitrag  $N_{S,\text{osz},u}^{(k)}(n)$  aller ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$ , sondern so auch den Beitrag jeder einzelnen oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$  bestimmen kann. Dafür zahlt man allerdings auch den Preis, das man bei einer Simulation die bei der Störungsordnung  $k$  stattfindet, insgesamt  $k$  Simulationen durchführen muss.

Eine Alternative zur Intensitätsmodifikationsmethode ist die oben angesprochene Phasenmodifikationsmethode, bei der man – wie man im Folgenden sehen wird – nur zwei Simulationen benötigt, um  $N_{S,\text{osz},u}^{(k)}(n)$  zu bestimmen, dafür aber diesen Gesamtbeitrag  $N_{S,\text{osz},u}^{(k)}(n)$  aller ungerader oszillierender Ordnungen nicht in die Teilbeträge einzelner ungerader oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  zerlegen kann.

Bei der Phasenmodifikationsmethode wird ausgenutzt, dass die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  und die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  sich bezüglich einer Eigenschaft unterscheiden: Man kann zeigen, dass solange die RWA-Approximation (2.216) gültig ist, für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  gilt, dass diese von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses abhängen, während dies für die geraden oszillierenden Ordnungen nicht gilt. Im Folgenden soll erklärt werden, warum dies so ist.

In Kap. 3.2 wurde erläutert, dass man die geraden bzw. ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  mit den Formeln (3.65) und (3.66) beschreiben kann. Für diese Herleitung war die Form (2.216), die der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  für das System mit zwei elektronischen Zuständen in der RWA-Approximation annimmt, die Voraussetzung. Insbesondere war hierbei wichtig, dass wegen der Beschränkung des Systems auf nur zwei elektronische Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  durch den Laserpuls induzierte Emissionen und Absorptionen von Photonen in alternierender Abfolge erfolgen müssen. Die bei der Anwendung des simple algorithm gemachten Näherungen, d.h.

\* die Approximation des Integrales in (4.48) durch die Rechteckregel (4.51)

\* die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$

haben auf diese Voraussetzungen keinen Einfluss, so dass man die geraden und ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_S^{(2p)}(n)$ ,  $\psi_S^{(2p-1)}(n)$  der mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(n)$  in Analogie zu den Formeln (3.65) und (3.66) in folgender Weise darstellen kann:

$$\psi_S^{(2p)}(R, t, \Delta t) = i^{2p} \left( \begin{array}{c} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} f_{1,S}^{(2p)}(R, t, \Delta t) \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} f_{0,S}^{(2p)}(R, t, \Delta t) \end{array} \right). \quad (4.152)$$

Der entsprechende Ansatz für die ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_S^{(2p-1)}(R, t, \Delta t, \varphi)$  lautet

$$\psi_S^{(2p-1)}(R, t, \Delta t, \varphi) = i^{2p-1} \left( \begin{array}{c} e^{-i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)} f_{1,S}^{(2p-1)}(R, t, \Delta t) \\ e^{i\beta(\varphi)} \sqrt{\mathcal{P}_1(t_0)} f_{0,S}^{(2p-1)}(R, t, \Delta t) \end{array} \right) \quad (4.153)$$

mit  $\beta(\varphi) = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  gemäß Gleichung (2.42). Hierbei haben wir für die Funktionsargumente der geraden Entwicklungsordnungen  $\psi_S^{(2p)}$  in der Gleichung (4.152) angelehnt an die Notation in Kap. 3.2 in der obigen Gleichung die Zeit  $t$ , den Zeitschritt  $\Delta t$  sowie die Abhängigkeit vom Ort  $R$  angegeben. Bei den ungeraden Entwicklungsordnungen  $\psi_S^{(2p-1)}$  kommt in der Gleichung (4.153) als zusätzliches Funktionsargument noch die Phase  $\varphi$  hinzu.

Man erkennt, dass die Approximationen  $\psi^{(2p)}(R, t, \Delta t) \approx \psi_S^{(2p)}(R, t, \Delta t)$  und  $\psi^{(2p-1)}(R, t, \Delta t, \varphi) \approx \psi_S^{(2p-1)}(R, t, \Delta t, \varphi)$  nur dazu führen, dass die in den Gleichungen (3.65) und (3.66) erscheinenden Funktionen  $f_j^{(p)}(R, t)$ ,  $j \in \{0, 1\}$  modifiziert werden; die von der Phase  $\beta(\varphi)$  und damit von der CEP  $\varphi$  verursachten Phasenfaktoren werden hingegen nicht verändert. An dieser Stelle weisen wir noch auf folgendes Detail hin: In den Betrachtungen in Kap. 3.1 und Kap. 3.2 wurde stets von einem ungechirpten Puls ausgegangen, für den die Phasenfunktion  $\vartheta(t)$  des elektrischen Feldes die einfache Form  $\vartheta(t) = \varphi + \omega_0(t - t_\varphi)$  annimmt. Wenn man stattdessen einen gechirpten Puls verwendet mit einer Phasenfunktion  $\vartheta(t) = \varphi + \omega_0(t - t_\varphi) + \frac{a_2}{2}(t - t_\varphi)^2$  des elektrischen Feldes, dann wirkt sich dies nicht negativ auf die Gültigkeit der Ansätze (4.152) und (4.153) aus, denn das in der Abb. 3.1 skizzierte Bild für die Auswirkung der Phase  $\beta(\varphi) = \omega_0 t_\varphi + \varphi$  bei Absorptions- und bei Emissionsprozessen von Photonen auf die Wellenfunktion des Systems  $\Psi(R, t, \varphi)$  bleibt hier richtig. Allerdings ist wegen

$$\vartheta(t=0) = \varphi - \omega_0 t_\varphi + \frac{a_2}{2} t_\varphi^2 = \beta(\varphi) + \frac{a_2}{2} t_\varphi^2 \quad (4.154)$$

für den gechirpten Laserpuls mit  $a_2 \neq 0$  die in Gleichung (2.42) definierte Größe  $\beta(\varphi) = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  nicht mehr die Phase des Laserpulses bei  $t = 0$ .



Wir werden nun zunächst zeigen, dass die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nicht von der CEP  $\varphi$  abhängen: In Kap. 3.2 wurde aus den Ansätzen (3.65) und (3.66) für die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  die Gleichung (3.76) für die geraden Entwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p)}(t)$  der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  hergeleitet. Aus dieser Gleichung wiederum kann man erkennen, dass die geraden Entwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p)}(t)$  von der CEP  $\varphi$  des Laserpulses unabhängig sind. Dafür ist – wie in Kap. 3.2 diskutiert – wesentlich, dass in der Gleichung (3.75) für die geraden Entwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p)}(t)$  nur Skalarprodukte der Form  $\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) | (|\phi_1\rangle \langle \phi_1|) | \psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi) \rangle$  auftreten, bei denen die Ordnung  $j$  des Bra-Zustandes  $\langle \psi^{(j)}(R, t, \varphi) |$  und die Ordnung  $2p - j$  des Ket-Zustandes  $|\psi^{(2p-j)}(R, t, \varphi)\rangle$  immer die gleiche Parität besitzen.

Man betrachtet nun statt der geraden Populationsentwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p)}(t)$  die geraden oszillierenden Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n = N) = \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm, die gemäß ihrer Definition über die Gleichung (4.76) die Form

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \sum_{j=2m-k}^k \left\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \middle| \psi_S^{(2m-j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \right\rangle$$

haben. Man erkennt, dass in der obigen Gleichung nur Skalarprodukte der Form  $\left\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \middle| \psi_S^{(2m-j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \right\rangle$  auftreten. Bei diesen Skalarprodukten hat dann wieder die Ordnung  $j$  des Bra-Zustandes  $\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \Delta t, \varphi) |$  und die Ordnung  $2m - j$  des Ket-Zustandes  $|\psi_S^{(2m-j)}(R, t, \Delta t, \varphi)\rangle$  die gleiche Parität. Mit der gleichen Argumentation wie für die geraden Populationsentwicklungsordnungen  $\wp_1^{(2p)}(t)$  in Kap. 3.2 erhält man dann, dass die geraden oszillierenden Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  von der CEP  $\varphi$  unabhängig sind. Als nächsten Schritt weisen wir nun die Abhängigkeit der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(N)$ , die wir in der folgenden Rechnung als  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  bezeichnen<sup>55</sup>, nach. Diese Ordnungen können über den Ausdruck

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi) = \sum_{j=2m-1-k}^k \left\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \middle| \psi_S^{(2m-1-j)}(R, t, \Delta t, \varphi) \right\rangle$$

berechnet werden. In einem analogen Verfahren wie bei der Herleitung des Ausdrucks (3.80) in Kap. 3.2 für die ungerade Populationsentwicklungsordnung

<sup>55</sup>In späteren Betrachtungen zu den ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  außerhalb dieses Kapitels 4.3.2.4.4 werden wir auf deren CEP-Abhängigkeit nicht immer durch Notation von  $\varphi$  im Funktionsargument dieser Ordnungen hinweisen.

$\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  der Population  $\mathcal{P}_1(t, \varphi)$  im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$ , kann man von der obigen Gleichung ausgehend für  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  folgenden Ausdruck bestimmen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi) &= \\ &= 2 \sum_{j=2m-1-k}^{m-1} \left\{ \delta_{j \bmod 2, 0} \Re \left[ \left\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \varphi) \middle| \psi_S^{(2m-1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] + \right. \\ &\quad \left. + \delta_{j \bmod 2, 1} \Re \left[ \left\langle \psi_S^{(j)}(R, t, \varphi) \middle| \psi_S^{(2m-1-j)}(R, t, \varphi) \right\rangle \right] \right\}. \end{aligned} \quad (4.155)$$

In Kap. 3.2 wurde von der Formel (3.80) ausgehend wiederum das Ergebnis (3.91) für die Größe  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  hergeleitet, indem in die Gleichung (3.80) die Ansätze (3.65) und (3.66) für die Entwicklungsordnungen  $\psi^{(p)}(R, t, \varphi)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t, \varphi)$  eingesetzt wurden und dann weitere Umformungen vorgenommen wurden. Mit einer kleinen Umschreibung – man setzt dazu in (3.91) den Term  $\beta(\varphi) = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  und eine neue Hilfsgröße  $\tilde{\gamma}^{(2p+1)} := \gamma^{(2p+1)} - \omega_0 t_\varphi$  ein – nimmt dieses Ergebnis (3.91) die Form

$$\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi) = \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0)\mathcal{P}_1(t_0)} C^{(2p+1)}(t) \sin \left[ \varphi + \tilde{\gamma}^{(2p+1)}(t) \right] \quad (4.156)$$

an. Deshalb kann die Abhängigkeit der Populationsentwicklungsordnung  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  von der CEP  $\varphi$  in einfacher Weise als eine Sinus-Funktion mit Phasenverschiebung  $\tilde{\gamma}^{(2p+1)}(t)$  beschrieben werden. Mit derselben Methode kann man nun über Einsetzen der Ansätze (4.152) und (4.153) in die Gleichung (4.155) herleiten, dass die CEP-Abhängigkeit der ungeraden oszillierenden Normentwicklungsordnung  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  auch als Sinus-Funktion mit Phasenverschiebung geschrieben werden kann und die Form

$$\mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi) = D^{(k, 2m-1)}(t) \sin \left[ \varphi + \tilde{\delta}^{(k, 2m-1)}(t) \right] \quad (4.157)$$

mit einer Amplitude  $D^{(k, 2m-1)}(t)$  und einer Phasenverschiebung  $\tilde{\delta}^{(k, 2m-1)}(t)$  annimmt. Dafür, dass aus der Herleitung von (3.91) für  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  per Transfer auf die Herleitung von (4.157) für  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$ ,  $k < 2m - 1 \leq 2k$  geschlossen werden kann, ist wesentlich, dass sowohl in der Gleichung (3.80) für  $\varphi_1^{(2p+1)}(t, \varphi)$  als auch in der Gleichung (4.155) für  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  in den auftretenden Skalarprodukten die Entwicklungsordnung  $j$  des Bra-Zustandes  $\psi^{(j)}(R, t, \varphi)$  bzw.  $\psi_S^{(j)}(R, t, \Delta t, \varphi)$  und die Entwicklungsordnung  $2p + 1 - j$  bzw.  $2m - 1 - j$  des Ket-Zustandes  $\psi^{(2p+1-j)}(R, t, \varphi)$  bzw.  $\psi_S^{(2m-1-j)}(R, t, \Delta t, \varphi)$  unterschiedliche Paritäten haben. Die Berechnung der Größen  $D^{(k, 2m-1)}(t)$  und

der Phasenverschiebung  $\tilde{\delta}^{(k,2m-1)}(t)$  in der obigen Gleichung (4.157) ist ebenso wie die Berechnung der Größen  $C^{(2p+1)}(t)$  und  $\tilde{\gamma}^{(2p+1)}(t)$  in Gleichung (4.156) kompliziert (siehe dazu die Betrachtungen in Kap. 3.2) und soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden, denn für die nun folgende Einführung der Phasenmodifikationsmethode ist der Wert der Größen  $D^{(k,2m-1)}(t)$  und  $\tilde{\delta}^{(k,2m-1)}(t)$  nicht relevant. Relevant ist hingegen folgende Eigenschaft:

Wenn man die CEP  $\varphi$  um  $\pi \hat{=} 180^\circ$  verschiebt, ändert dies den Wert der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , die von der CEP  $\varphi$  unabhängig sind, nicht. Für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi + \pi)$  führt eine derartige Verschiebung gemäß Gleichung (4.157) zu

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi + \pi) &= D^{(k,2m-1)}(t) \sin \left[ \varphi + \pi + \tilde{\delta}^{(k,2m-1)}(t) \right] \\ &= -D^{(k,2m-1)}(t) \sin \left[ \varphi + \tilde{\delta}^{(k,2m-1)}(t) \right] \\ &= -\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi), \end{aligned} \quad (4.158)$$

sie werden also invertiert.

Die bei der Intensitätsmodifikationsmethode eingeführte Größe  $N_{S,\text{osz}}^{(k)}(n)$ , die sich aus der Summe über alle oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(n)$ ,  $k < p \leq 2k$ , ergibt, ist offensichtlich gleich der Summe aus dem Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(n)$  aller geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  und dem Beitrag  $N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  aller ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$ . Notiert man diese Größen wieder für  $n = N$  mit den Variablen  $t = t_N$ ,  $\Delta t$  und ggf. der CEP  $\varphi$  als Funktionsargumenten, dann ergibt sich folgende Gleichung:

$$N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi) = N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t) + N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi). \quad (4.159)$$

Man beachte bei obiger Gleichung die CEP-Abhängigkeit von  $N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  im Gegensatz zu der CEP-Unabhängigkeit von  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$ . Aus den obigen Betrachtungen folgt, dass die Gleichung (4.159) für eine Verschiebung der CEP  $\varphi \rightarrow \varphi + \pi$  übergeht in

$$\begin{aligned} N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi + \pi) &= N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t) + N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi + \pi) \\ &= N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t) - N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi). \end{aligned} \quad (4.160)$$

Man kann nun durch eine Kombination der beiden Gleichungen (4.159) und (4.160) den Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  und den Beitrag  $N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  der ungeraden oszillierenden

Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  auf folgende Weise berechnen:

$$N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t) = \frac{N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi) + N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi + \pi)}{2} \quad (4.161a)$$

$$N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi) = \frac{N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi) - N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi + \pi)}{2}. \quad (4.161b)$$

Die Phasenmodifikationsmethode für die Bestimmung des Beitrags

$N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  funktioniert also so:

Man führt die Simulation einmal für die CEP  $\varphi$  und ein zweites mal für die CEP  $\varphi + \pi$  durch, bestimmt aus den Simulationsdaten die Größen  $N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  und  $N_{S,\text{osz}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi + \pi)$  und kann dann mit der Gleichung (4.161b) auf den Beitrag  $N_{S,\text{osz,u}}^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t, \varphi)$  schließen.

Die Phasenmodifikationsmethode ist ein Beispiel dafür, wie man sich die CEP-Abhängigkeit von Größen zu Nutze machen kann, um Informationen aus Simulationsdaten zu gewinnen.

### 4.3.3 Improved algorithm

In diesem Abschnitt wird der so genannte “improved algorithm” betrachtet werden, der ebenso wie der simple algorithm auf der zeitabhängigen Störungstheorie basiert und auf der bereits im Kapitel 5.2 von [2] vorgeschlagenen Verbesserung des simple algorithm beruht. Der hier als improved algorithm bezeichnete Algorithmus wurde außerdem in [60], S. 35 unter einem anderen Namen als “zero-start algorithm” erwähnt.

Analog zur Vorgehensweise für den simple algorithm beginnen wir nun zunächst mit der Aufstellung des improved algorithm.

#### 4.3.3.1 Aufstellung des improved algorithm

Der improved algorithm wird wie der simple algorithm für die Störungsordnungen  $k \geq 1$  von der Gleichung (4.48) abgeleitet. Dazu wird das Integral in (4.48) durch zwei Summanden bei  $\tau_1 = t_n$  und  $\tau_2 = t_n + \Delta t$  approximiert, so dass für diese beiden Summanden das in (4.48) erscheinende Integrationsdifferential  $d\tau$  dann in  $\frac{\Delta t}{2}$  übergeht. Diese Näherung führt zu der mit dem improved algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t)$ , die vom Zeitpunkt  $t_n$ , dem Zeitschritt

$\Delta t$  und der Störungsordnung  $k$  mit  $k \geq 1$  abhängt. Der improved algorithm ist somit definiert über:<sup>56 57</sup>

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t) \\ &- \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(t_n + \Delta t)\Psi_V^{(k-1)}(t_n + \Delta t, \Delta t) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(t_n)\Psi_V^{(k-1)}(t_n, \Delta t) \right]. \end{aligned} \quad (4.162)$$

In [60] wurde dieser Algorithmus bereits unter einem anderen Namen als zero-start algorithm erwähnt. Der improved algorithm ist eine Anwendung der Trapezformel für die Approximation von Integralen [39]:

$$\int_t^{t+\Delta t} d\tau f(\tau) \approx \frac{\Delta t}{2} [f(t + \Delta t) + f(t)]. \quad (4.163)$$

Für den Spezialfall  $k = 0$  folgt aus der Gleichung (2.175), dass für  $\Psi_V^{(0)}(t_n + \Delta t, \Delta t)$  folgende Iterationsgleichung gilt:

$$\Psi_V^{(0)}(t_n + \Delta t, \Delta t) = e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_V^{(0)}(t_n, \Delta t). \quad (4.164)$$

Der improved algorithm soll der gleichen Anfangsbedingung bei der Startzeit  $t_0 = 0$  wie der simple algorithm genügen, also gilt:

$$\Psi_V^{(k)}(0, \Delta t) = \Psi(0). \quad (4.165)$$

Die numerische Anwendung der in den Gleichungen (4.162) und (4.164) erscheinenden Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  und  $\hat{W}(t_n)$  erfolgt hierbei in analoger Weise wie in den beiden Gleichungen (4.50) und (4.52) für den simple algorithm. In Analogie zu den Betrachtungen in Fußnote 38 zum simple algorithm erhält man deshalb eine modifizierte Version der Gleichungen (4.162) und (4.164), die die numerisch durchgeführte Berechnung von  $\Psi_V^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t)$ ,  $k \in \{0, 1, \dots\}$  in präziserer Form angibt, indem man in diesen Gleichungen den Operator  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch den

<sup>56</sup>Der Index  $V$  für die mit dem improved algorithm berechneten Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t)$  ist vom Wort "verbessern" abgeleitet. Anstelle von  $V$  für den **improved** algorithm den Index  $I$  zu verwenden wäre zwar intuitiver, der Index  $I$  ist in dieser Arbeit jedoch für Größen reserviert, die im Wechselwirkungsbild berechnet werden.

<sup>57</sup>In [3] wurde eine modifizierte Version des improved algorithm vorgestellt, in der die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t)$  für  $k \geq 1$  in folgender Weise definiert wurden:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(t_n + \Delta t, \Delta t) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t) \\ &- \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(t_n + \Delta t)\Psi_V^{(k-1)}(t_n + \Delta t, \Delta t) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(t_n)\Psi_V^{(k-1)}(t_n, \Delta t) \right]. \end{aligned}$$

Dieser Algorithmus wird in dieser Arbeit jedoch nicht weiter betrachtet, weil numerische Tests gezeigt haben, dass er dem in dieser Arbeit mit Gleichung (4.162) eingeführten Algorithmus bezüglich der Genauigkeit für die Berechnung von Populationen unterlegen ist.

in Gleichung (4.47) angegebenen und mit dem complete algorithm berechneten Propagator  $\hat{U}_C(\Delta t)$  für den zeitunabhängigen Hamiltonoperator  $\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}$  ersetzt. Der für die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  auftretende lokale Diskretisierungsfehler der Ordnung 3 für den improved algorithm wirkt sich aber nicht wesentlich auf die Resultate der in dieser Arbeit durchgeführten analytischen Berechnungen und Beweise aus. Wir werden deshalb in unseren analytischen Berechnungen für den improved algorithm mit den Gleichungen (4.162) und (4.164) arbeiten, in denen anstelle von  $\hat{U}_C(\Delta t)$  der Operator  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  auftritt. Bei einigen dieser Berechnungen wird auch im Detail aufgezeigt, warum die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  die Resultate dieser Berechnungen nicht wesentlich ändert.

Man erkennt aufgrund der Analogie zwischen (4.164) und (4.52), dass  $\Psi_V^{(0)}(t_n, \Delta t)$  gleich der Wellenfunktion  $\Psi_S^{(0)}(t_n, \Delta t) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t}$  ist. Aus dem Resultat (A.2) im Anhang A folgt damit direkt, dass  $\Psi_V^{(0)}(t_n, \Delta t)$  gleich der Wellenfunktion in 0. Ordnung Störungsrechnung  $\Psi^{(0)}(t_n)$  ist, sofern man durch die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  auftretende numerische Fehler vernachlässigt.

#### 4.3.3.2 Diskretisierungsfehler

Der durch die Diskretisierung der Zeit hervorgerufene lokale Diskretisierungsfehler  $F_l^{(V)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm hat für alle störungstheoretischen Ordnungen  $k \in \mathbb{N}$  die Ordnung  $p_l^{(V)} = 3$ . Diesen Zusammenhang kann man sich damit überlegen, dass für die Trapezformel (4.163) für eine reelle Funktion  $f(t)$  folgende Fehlerabschätzung gilt [39]:

$$\left| \frac{\Delta t}{2} [f(t + \Delta t) + f(t)] - \int_t^{t+\Delta t} d\tau f(\tau) \right| \leq \frac{\Delta t^3}{12} \max_{\tau \in [t, t+\Delta t]} \left| \frac{d^2 f(\tau)}{d\tau^2} \right|. \quad (4.166)$$

Nun wird angesetzt, dass man die störungstheoretischen Wellenfunktionen  $\Psi^{(k)}(t)$  mit dem improved algorithm um einen Zeitschritt von  $t \rightarrow t + \Delta t$  propagiert und damit die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$  erhält. Durch eine Analyse von  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$  kann man dann den lokalen Diskretisierungsfehler, den der improved algorithm bei der Propagation  $t \rightarrow t + \Delta t$  über einen Zeitschritt  $\Delta t$  verursacht, analysieren. In einer analogen Betrachtung wie in Kap. 4.3.2.2 für den lokalen Diskretisierungsfehler für den simple algorithm kann man aus (4.166) auf Folgendes schließen: Der durch die Anwendung der Trapezformel (4.163) hervorgerufene lokale Diskretisierungsfehler für die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$  hat die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ . Die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$

führt ebenfalls zu Fehlern der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ . Man kann leicht bestimmen, dass die lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ , die einerseits durch die Anwendung der Trapezformel (4.163) und andererseits durch die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  resultieren, sich nicht gegenseitig wegheben, so dass die Anwendung des improved algorithm zu einem lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung  $p_l^{(V)} = 3$  führt. Dazu zieht man folgende Betrachtung ins Kalkül:

Einerseits kann man für den durch die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  hervorgerufenen lokalen Diskretisierungsfehler für die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$  den Sachverhalt feststellen, dass dieser keine Terme enthalten kann, in die die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld einght. Der Grund dafür ist folgender: Die Anwendung des improved algorithm auf die hier betrachtete Situation der Propagation über nur einen Zeitschritt führt dazu, dass der Anteil der Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$ , der mit der Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld  $E(\tau)$  für Zeiten  $\tau$  im Zeitintervall  $\tau \in [t, t + \Delta t]$  zusammenhängt, in folgender Form geschrieben werden kann:

$$-\frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(t + \Delta t) \Psi_V^{(k-1)}(t + \Delta t, \Delta t) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(t) \Psi^{(k-1)}(t) \right]. \quad (4.167)$$

Der obige Ausdruck (4.167) wurde bestimmt, indem wir den Term

$$-\frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(t_n + \Delta t) \Psi_V^{(k-1)}(t_n + \Delta t, \Delta t) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(t_n) \Psi_V^{(k-1)}(t_n, \Delta t) \right] \quad (4.168)$$

aus Gleichung (4.162), bei dem die Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(t_n + \Delta t)$  und  $\hat{W}(t_n)$  explizit auftreten, leicht modifiziert haben: Dabei wurde in (4.168) die dort auftretende Zeit  $t_n$  durch  $t$  und die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k-1)}(t_n, \Delta t)$  durch  $\Psi^{(k-1)}(t)$  ersetzt, weil wir für die Analyse des lokalen Diskretisierungsfehlers eine Propagation mit dem improved algorithm über nur einen Zeitschritt von  $t \rightarrow t + \Delta t$  betrachten. Dies führt zum Ausdruck (4.167).

Betrachtet man nun diesen Ausdruck (4.167), dann erkennt man, dass er einen Vorfaktor  $\Delta t$  enthält. Wegen dieses Vorfaktors und wegen  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} = \hat{U}_C(\Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$  kann die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  bei der Anwendung des improved algorithm für die Propagation  $t \rightarrow t + \Delta t$  für den in (4.167) notierten Term nur zu lokalen Diskretisierungsfehlern höherer Ordnung als 3 führen. Die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  kann deshalb nur bei der Berechnung des Anteils  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \Psi^{(k)}(t)$  der Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$ , der nicht von der Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld  $E(\tau)$  für Zeiten  $\tau$  im Zeitintervall  $\tau \in [t, t + \Delta t]$  beeinträchtigt wird, einen lokalen Diskretisierungsfehler der Ordnung 3 erzeugen.

Andererseits kann derjenige Anteil des lokalen Diskretisierungsfehlers von  $\Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t)$ , der wegen der Approximation des Integrals in (4.48) mit der Trapezformel (4.163) auftritt, nur von Termen abhängen, in die die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld  $E(t)$  eingeht, denn in das Integral in (4.48) geht der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(\tau)$ ,  $\tau \in [t, t + \Delta t]$  ein.

Deshalb kann man die durch die Anwendung der Trapezformel (4.163) und die durch die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  hervorgerufenen lokalen Diskretisierungsfehler, die in dritter Ordnung mit dem Zeitschritt skalieren, voneinander unterscheiden, indem man betrachtet, ob sie durch die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld beeinflusst werden oder nicht – also können sich diese beiden lokalen Diskretisierungsfehler auch nicht gegenseitig kompensieren. Wir halten somit fest, dass der lokale Diskretisierungsfehler  $F_l^{(V)}$  für den improved algorithm die Ordnung  $p_l^{(V)} = 3$  hat:

$$F_l^{(V)} = \Psi_V^{(k)}(t + \Delta t, \Delta t) - \Psi^{(k)}(t + \Delta t) = \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.169)$$

Wir führen nun eine analoge Betrachtung wie für den simple algorithm durch: Aus den Formeln (4.10) und (4.12) sowie  $p_l^{(V)} = 3$  folgt, dass man den globalen Diskretisierungsfehler  $F_g^{(V)}(t, \Delta t)$  für eine Propagation der Wellenfunktion von  $t_0 = 0 \rightarrow t_N = t$  in  $N = \frac{t}{\Delta t}$  Zeitschritten mit dem improved algorithm in folgender Weise ausdrücken kann:

$$\begin{aligned} F_g^{(V)}(t, \Delta t) &= \Psi_V^{(k)}(t, \Delta t) - \Psi^{(k)}(t) \\ &= \Delta t^2 \tilde{\chi}(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.170)$$

Die Funktion  $\tilde{\chi}(t, k)$  ist – analog zur Funktion  $\chi(t, k)$  für den simple algorithm in Kap. 4.3.2.2 – unabhängig vom Zeitschritt  $\Delta t$ , und es gilt die Randbedingung  $\tilde{\chi}(t = 0, k) = 0$ . Man erhält für den improved algorithm also einen globalen Diskretisierungsfaktor der Ordnung 2. Wie auch beim simple algorithm, muss man für eine Analyse der Genauigkeit des improved algorithm betrachten, dass  $\Psi^{(k)}(t)$  als störungstheoretische Wellenfunktion  $k$ -ter Ordnung bereits selbst nur eine Approximation an die exakte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  ist. Mit Hilfe von (4.58) kann man den Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_V^{(k)}(t)$  zwischen der mit dem improved algorithm berechneten Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t)$  und der exakten Wellenfunktion  $\Psi(t)$  berechnen und erhält so:

$$\Delta\Psi_V^{(k)}(t) := \Psi_V^{(k)}(t) - \Psi(t) \quad (4.171)$$

$$\implies \Delta\Psi_V^{(k)}(t) = \phi(t, k) + \Delta t^2 \tilde{\chi}(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.172)$$



Ebenso wie der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_S^{(k)}(t)$  für den simple algorithm enthält also auch der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_V^{(k)}(t)$  sowohl Anteile, die nur im Limes  $\Delta t$  verschwinden, als auch Anteile, die nur im Limes  $k \rightarrow \infty$  verschwinden. Hierbei skaliert der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_V^{(k)}(t)$  für den improved algorithm in führender Ordnung mit  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$ , während im Gegensatz dazu der Wellenfunktionsfehler  $\Delta\Psi_S^{(k)}(t)$  für den simple algorithm in führender Ordnung nur mit  $\mathcal{O}(\Delta t)$  skaliert.

### 4.3.3.3 Ausdruck für die Wellenfunktion

Für die mit dem improved algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t)$  kann ebenso wie für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S^{(k)}(t_n, \Delta t)$  ein geschlossener Ausdruck angegeben werden. Dieser geschlossene Ausdruck wird analog zu den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.3 in der in [50, 51, 60] genutzten Notation für kombinatorische Ausdrücke ausgeschrieben. Dieser geschlossene Ausdruck für die mit dem improved algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t_n, \Delta t) := \Psi_V^{(k)}(n)$  lautet für  $n \geq 2$

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(n) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n+1,m)}}} \frac{\hat{W}(n)^{\nu_{n+1}^{(n+1,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-j)^{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\binom{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)}}{1} \binom{1-\delta_{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)},0}}{1}}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (4.173)$$

und für den Spezialfall  $n = 1$

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(1) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,m)}}} \frac{\hat{W}(1)^{\nu_2^{(2,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_2^{(2,m)}}} \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(2,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \end{aligned} \quad (4.174)$$

Für  $\Psi_V^{(k)}(n)$  wurde deshalb für den Spezialfall  $n = 1$  mit (4.174) eine separate Formel angegeben, weil in (4.174) das Produktsymbol  $\prod_{j=1}^{n-1}$ , welches in der für die Fälle  $n \geq 2$  geltenden Formel (4.173) auftritt, nicht vorhanden ist (man beachte, dass für  $n = 1$  die untere Grenze des Produktsymbols  $\prod_{j=1}^{n-1}$  größer als dessen obere Grenze ist).

Der Beweis für die obigen Ausdrücke (4.173) und (4.174) findet sich im Anhang D.<sup>58</sup> In (4.173) und in (4.174) wird in Analogie zum entsprechenden Ausdruck (4.63) für den simple algorithm die Notation  $\hat{W}(t_n) := \hat{W}(n)$  sowie das in Kap. 4.3.2.3 definierte kombinatorische Summensymbol verwendet. Des Weiteren sind die in (4.173) und (4.174) auftretenden Terme der Form  $\delta_{n,m}$  Kronecker-Deltas. In der Formel (4.173) für  $\Psi_V^{(k)}(n)$ ,  $n \geq 2$  wird über ein kombinatorisches Summensymbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n+1,m)}}$  summiert; im Gegensatz dazu wird im entsprechenden Ausdruck (4.63) für  $\Psi_S^{(k)}(n)$  über ein kombinatorisches Summensymbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n,m)}}$  summiert. Der Grund für diesen Unterschied ist, dass nur für den improved algorithm, aber nicht für den simple algorithm, bereits bei  $t = 0$  eine Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld auftreten kann; deshalb treten für den improved algorithm bei der Berechnung von  $\Psi_V^{(k)}(n)$  Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(j)$  für  $n+1$  verschiedene Werte für  $j$  auf, nämlich  $j \in \{0, 1, \dots, n\}$ , während für den simple algorithm bei der Berechnung von  $\Psi_S^{(k)}(n)$  Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(j)$  mit  $n$  verschiedenen Werten für  $j$  auftreten, und zwar  $j \in \{1, \dots, n\}$ , also gilt für den simple algorithm  $j \neq 0$ . Der Wert für die Komponente  $\nu_j^{(n+1,m)}$  für einen Vektor  $\vec{\nu}^{(n+1,m)}$ , der zu einem

<sup>58</sup>Man kann leicht nachprüfen, dass der in Anhang D durchgeführte Beweis in analoger Weise durchgeführt werden kann, wenn man in diesem Beweis alle Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  substituiert. Diese Substitution führt für  $n \geq 2$  zur Gleichung

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(n) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n+1,m)}}} \frac{\hat{W}(n)^{\nu_{n+1}^{(n+1,m)}} \hat{U}_C(\Delta t)}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-j)^{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)}} \hat{U}_C(\Delta t)}{2^{\left(\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)}, 0}\right)}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,m)}, 0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,m)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \end{aligned}$$

In Analogie zu den in Fußnote 39 diskutierten Sachverhalten zur Formel (4.63) für  $\Psi_S^{(k)}(n)$  ist die obige Gleichung eine modifizierte Version von (4.173), die berücksichtigt, dass bei der Anwendung des improved algorithm die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  genutzt wird. Für  $n = 1$  führt die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  dann dementsprechend auf folgende modifizierte Version von (4.174):

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(1) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,m)}}} \frac{\hat{W}(1)^{\nu_2^{(2,m)}} \hat{U}_C(\Delta t)}{2^{\nu_2^{(2,m)}}} \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(2,m)}, 0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,m)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \end{aligned}$$

einzelnen Summanden bei der Berechnung der Summe über das kombinatorische Summensymbol  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(n+1,m)}}$  in (4.173) führt, entspricht daher der Potenz, in der der Operator  $\hat{W}(j-1)$  in diesen Summanden eingeht. Die außerdem in (4.173) auftretenden Potenzen von 2 mit von den Vektorkomponenten  $\nu_j^{(n+1,m)}$  abhängenden Exponenten sind Wichtungsfaktoren. Das Auftreten dieser Wichtungsfaktoren in der Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(n)$  resultiert daraus, dass für die Aufstellung des improved algorithm wie in Kap. 4.3.3.1 erläutert die Trapezformel (4.163) angewendet wird und diese Approximationsformel für Integrale einen Faktor  $\frac{1}{2}$  enthält. Die genaue Form dieser Wichtungsfaktoren ist jedoch nicht trivial erklärbar und folgt aus dem Beweis für (4.173) im Anhang D. Des Weiteren sei erwähnt, dass in (4.173) Faktoren, die den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(j)$  für  $j = n$  oder  $j = 0$  enthalten, explizit ausgeschrieben worden sind und nicht wie die übrigen Wechselwirkungsoperatoren  $\hat{W}(1), \dots, \hat{W}(n-1)$  im Produkt über dem Produktsymbol  $\prod_{j=1}^{n-1}$  erscheinen. Dies hängt damit zusammen, dass aufgrund von numerischen Effekten am Beginn und am Ende des Zeitintervalls  $[0, t_n]$  die Operatoren  $\hat{W}(0)$  und  $\hat{W}(n)$  in der Formel (4.173) für die mit dem improved algorithm bestimmte Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(n)$  in gesonderter Weise berücksichtigt werden müssen. Insbesondere ist die höchste Ordnung, in welcher der Operator  $\hat{W}(0)$  in  $\Psi_V^{(k)}(n)$  eingeht, die lineare Ordnung. Analoge Effekte am Beginn und am Ende des Zeitintervalls  $[0, t_n]$  sind für den simple algorithm nicht aufgetreten.

Wir wollen nun noch an einem Beispiel demonstrieren, dass die Formel (4.173) zu den Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(k)}(n)$  führt. Dazu betrachten wir die Werte  $n = 2$ ,  $k = 1$ . Das Einsetzen dieser Parameterwerte  $n = 2$ ,  $k = 1$  in die Formel (4.173) führt zu folgendem Ausdruck für  $\Psi_V^{(1)}(2)$ :

$$\begin{aligned}
\Psi_V^{(1)}(2) &= \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(3,0)}} \frac{\hat{W}(2)^{\nu_3^{(3,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_3^{(3,0)}}} \times \\
&\times \frac{\hat{W}(1)^{\nu_2^{(3,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_2^{(3,0)}-1\right)\left(1-\delta_{\nu_2^{(3,0)},0}\right)}} \left( \delta_{\nu_1^{(3,0)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(3,0)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\
&- i\Delta t \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(3,1)}} \frac{\hat{W}(2)^{\nu_3^{(3,1)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_3^{(3,1)}}} \frac{\hat{W}(1)^{\nu_2^{(3,1)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_2^{(3,1)}-1\right)\left(1-\delta_{\nu_2^{(3,1)},0}\right)}} \times \\
&\times \left( \delta_{\nu_1^{(3,1)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(3,1)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \tag{4.175}
\end{aligned}$$

Im Ausdruck (4.175) für  $\Psi_V^{(1)}(2)$  erscheinen die kombinatorischen Summensymbole  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,0)}}$  und  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,1)}}$ . Für die Ausführung von  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,0)}}$  muss nur der Nullvektor  $(0, 0, 0)^T$  berücksichtigt werden, während für die Ausführung von  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,1)}}$  die drei Vektoren  $(1, 0, 0)^T$ ,  $(0, 1, 0)^T$ ,  $(0, 0, 1)^T$  berücksichtigt werden müssen. Nach dem expliziten Ausschreiben der Summen über  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,0)}}$  und  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(3,1)}}$  erhält man dann für  $\Psi_V^{(1)}(2)$  folgendes Resultat:

$$\Psi_V^{(1)}(2) = \left\{ e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \left[ \frac{\hat{W}(2)e^{-2i\hat{H}_0\Delta t}}{2} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \frac{e^{-2i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2} \right] \right\} \Psi(0). \quad (4.176)$$

Wenn man andererseits  $\Psi_V^{(1)}(2)$  direkt über die beiden Gleichungen (4.162) und (4.164) berechnet, erhält man unter Berücksichtigung von  $\Psi_V^{(0)}(n) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t}$  erneut das Ergebnis (4.176):

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(1)}(2) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi_V^{(1)}(1) \\ &\quad - \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(2)\Psi_V^{(0)}(2) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)\Psi_V^{(0)}(1) \right] \\ &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \left\{ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} - \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0) \right] \right\} \Psi(0) \\ &\quad - \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(2)e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right] \Psi(0) \\ &= \left\{ e^{-2i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \left[ \frac{\hat{W}(2)e^{-2i\hat{H}_0\Delta t}}{2} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \frac{e^{-2i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2} \right] \right\} \Psi(0). \end{aligned} \quad (4.177)$$

#### 4.3.3.4 Analyse der Fehler für die Norm

Die Analyse der Fehler für die Norm der mit dem improved algorithm berechneten Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(k)}(n)$  kann in analoger Weise wie für die mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(n)$  durchgeführt werden. Deshalb gilt für die durch

$$N_V^{(k)}(n) = \left\langle \Psi_V^{(k)}(n) \middle| \Psi_V^{(k)}(n) \right\rangle \quad (4.178)$$

definierte Norm  $N_V^{(k)}(n)$  der Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(n)$ , dass deren Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(n,p)}(k)$  bezüglich der Wechselwirkung in Analogie zu Gleichung

(4.73) für den simple algorithm in folgender Form geschrieben werden können:

$$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) := \begin{cases} \sum_{j=\max(0,p-k)}^{\min(p,k)} \langle \psi_V^{(j)}(n) | \psi_V^{(p-j)}(n) \rangle & \text{für } p \leq 2k \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}. \quad (4.179)$$

Hierbei ist die in der obigen Gleichung auftretende Größe  $\psi_V^{(j)}(n)$  für  $k \geq j$  die  $j$ -te Entwicklungsordnung bezüglich der Wechselwirkung für die mit dem improved algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(n)$ ; aus (4.173) folgt direkt, dass  $\psi_V^{(j)}(n)$  für  $n > 1$  mit folgender Formel berechnet werden kann:

$$\begin{aligned} \psi_V^{(j)}(n) &= (-i\Delta t)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(n+1,j)}} \frac{\hat{W}(n)^{\nu_{n+1}^{(n+1,j)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,j)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{q=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-q)^{\nu_{n+1-q}^{(n+1,j)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{n+1-q}^{(n+1,j)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\nu_{n+1-q}^{(n+1,j)},0}\right)}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \end{aligned} \quad (4.180)$$

Für den Spezialfall  $n = 1$  folgt entsprechend aus (4.174):

$$\begin{aligned} \psi_V^{(j)}(1) &= (-i\Delta t)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(2,j)}} \frac{\hat{W}(1)^{\nu_2^{(2,j)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_2^{(2,j)}}} \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(2,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0). \end{aligned} \quad (4.181)$$

Wir gehen bei der Analyse der Normfehler für den improved algorithm zunächst wieder von der speziellen Startbedingung aus, dass zu Beginn der Simulation nur einer der beiden elektronischen Zustände populiert ist; also gilt entweder  $\mathcal{P}_1(t_0) = 0$  oder  $\mathcal{P}_0(t_0) = 0$ . Dann müssen die Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  für ungerade  $p$  aufgrund einer analogen Argumentation wie für den simple algorithm (siehe Fußnote 40) Null sein, und die geraden Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  für den improved algorithm können wieder unterteilt werden: Für  $2k \geq 2m > k$  erhält man die oszillierenden Ordnungen

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n) = \sum_{j=2m-k}^k \langle \psi_V^{(j)}(n) | \psi_V^{(2m-j)}(n) \rangle, \quad (4.182)$$

und für  $k \geq 2m > 0$  erhält man die stationären Ordnungen

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n) = \sum_{j=0}^{2m} \langle \psi_V^{(j)}(n) | \psi_V^{(2m-j)}(n) \rangle. \quad (4.183)$$

Wir werden nun die durch die stationären und die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  verursachten Abweichungen  $\Delta N_V^{(k)}(n)$  der Norm  $N_V^{(k)}(n)$  von 1 analysieren.

#### 4.3.3.4.1 Stationäre Ordnungen

Für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$ ,  $k \geq 2m > 0$  kann man folgenden geschlossenen Ausdruck angeben:

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n) = (-1)^m \frac{\Delta t^{2m}}{2^{2m}} W(n)^{2(m-1)} (W(n)^2 - W(0)^2). \quad (4.184)$$

Die obige Formel bezeichnen wir als den stationären Ordnungssatz für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  für den improved algorithm; der Beweis für (4.184) findet sich im Anhang E. Bemerkenswert am Resultat (4.184) ist, dass hier im Gegensatz zum entsprechenden Resultat (4.80) für den simple algorithm die Größe  $W(j)^2 = [\mu E(t_j)]^2$  nur für  $j = 0$  und  $j = n$  auftritt, aber nicht für  $j \in \{1, 2, \dots, n-1\}$ . Dies bedeutet, dass die Abweichung der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  von Null durch die in Kap. 4.3.3.3 angesprochenen numerischen Effekte am Beginn und am Ende des Zeitintervalls  $[0, t_n]$  erzeugt wird, deretwegen die Operatoren  $\hat{W}(0)$  und  $\hat{W}(n)$  in der Formel (4.173) für  $\Psi_V^{(k,2m)}(n)$  in hervorgehobener Weise berücksichtigt werden müssen. Insbesondere sind die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  Null, wenn das elektrische Feld  $E(t)$  sowohl für  $t = 0$  als auch für  $t = t_n$  gleich Null ist. Da zu Beginn der Simulation für  $t = 0$  üblicherweise das elektrische Feld noch Null ist, folgt daraus, dass am Ende der Simulation, wenn auch  $E(t_n) = 0$  gilt und die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem System beendet ist, beim improved algorithm alle stationären Ordnungen sogar vollständig verschwinden und keine Normabweichungen mehr erzeugen.

Aus dem stationären Ordnungssatz (4.184) folgt direkt, dass die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  proportional zu  $\Delta t^{2m}$  sind. Insbesondere folgt für die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$ , für die gemäß Gleichung (4.184)

$$\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n) = -\frac{\Delta t^2}{4} (W(n)^2 - W(0)^2) \quad (4.185)$$

gilt, dass diese proportional zu  $\Delta t^2$  ist. Da  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  von allen stationären Ordnungen in niedrigster Ordnung mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  skaliert, wird diese wegen des kleinen Wertes, den man für den Zeitschritt  $\Delta t$  in Simulationen benutzt, von allen stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  mit Abstand den größten Betrag

aufweisen. D. h.  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  liefert den dominanten Anteil zum Normabweichungsbeitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$ , den die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  zur Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(n)$  erbringen. Das Ergebnis  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n) \sim \Delta t^2$  kann man in Analogie zu der entsprechenden Diskussion in Kap. 4.3.2.4.1 zu  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n) \sim \Delta t$  auf folgende Weise erklären:

Aus (4.172) folgt, dass man die mit dem improved algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t, \Delta t)$  in der folgenden Form notieren kann:

$$\Psi_V^{(k)}(t, \Delta t) = \Psi(t) + \phi(t, k) + \Delta t^2 \tilde{\chi}(t, k) + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (4.186)$$

Damit kann man dann für die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  in analoger Weise wie bei der Berechnung der Formel (4.97) für  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  folgenden Ausdruck herleiten:

$$\begin{aligned} N_V^{(k)}(t, \Delta t) &= \left\langle \Psi_V^{(k)}(t, \Delta t) \middle| \Psi_V^{(k)}(t, \Delta t) \right\rangle \\ &= 1 + \left\langle \phi(t, k) \middle| \phi(t, k) \right\rangle + 2\Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \phi(t, k) \right\rangle \right] + \\ &+ 2 \Delta t^2 \Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \tilde{\chi}(t, k) \right\rangle + \left\langle \phi(t, k) \middle| \tilde{\chi}(t, k) \right\rangle \right] + \mathcal{O}(\Delta t^3). \end{aligned} \quad (4.187)$$

Man erkennt aus (4.187), dass der Beitrag  $\Delta t^2 \tilde{\chi}(t, k)$  zur Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t, \Delta t)$  zu einem Beitrag zur Norm führt, der quadratisch mit  $\Delta t$  skaliert. Die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  skaliert gemäß (4.185) quadratisch mit  $\Delta t$ , und alle höheren stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 2$  skalieren in höherer Ordnung mit  $\Delta t$ . Daher passt das Skalierungsverhalten der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 0$  mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  also zu dem aus (4.187) folgenden Skalierungsverhalten der Normabweichung.

Aus den obigen Betrachtungen folgt, dass im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  die stationären Ordnungen für den improved algorithm  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  ebenso verschwinden wie die entsprechenden Ordnungen für den simple algorithm. Somit handelt es sich bei den stationären Ordnungen für den improved algorithm und für den simple algorithm um rein numerische Fehler, die wegen der Diskretisierung der Zeit auftreten. Dass aus (4.184) dieser Zusammenhang folgt, war auch aus einem anderen Grund so zu erwarten:

Sowohl die mit dem simple algorithm als auch die mit dem improved algorithm berechneten Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(t, \Delta t)$  und  $\Psi_V^{(k)}(t, \Delta t)$  konvergieren gemäß (4.57) bzw. (4.170) im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  gegen die störungstheoretische Wellenfunktion  $\Psi^{(k)}(t)$ , dementsprechend konvergieren die Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  gemäß den Gleichungen (4.97) und (4.187) im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  auch

gegen den gleichen Wert, nämlich:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} N_S^{(k)}(t, \Delta t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} N_V^{(k)}(t, \Delta t) = \\ &= 1 + \left\langle \phi(t, k) \middle| \phi(t, k) \right\rangle + 2\Re \left[ \left\langle \Psi(t) \middle| \phi(t, k) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (4.188)$$

Also muss im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  dann auch für alle Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  – d. h. sowohl für die stationären als auch für die oszillierenden Entwicklungsordnungen – folgender Zusammenhang gelten:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t). \quad (4.189)$$

Da die stationären Ordnungen für den simple algorithm  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  gegen Null konvergieren, muss dies dann auch für die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm gelten. Der Zusammenhang (4.189) wird bei der Analyse der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm im folgenden Kap. 4.3.3.4.2 nützlich sein.

Als Abschluss der Betrachtung der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  führen wir nun eine vergleichende Betrachtung der niedrigsten stationären Ordnungen für den simple algorithm und den improved algorithm durch:

Die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  für den simple algorithm ist gemäß der Gleichung (4.98) gegeben durch

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n) = -\Delta t^2 \sum_{j=1}^n W(n)^2. \quad (4.190)$$

Vergleicht man die beiden Gleichungen (4.185) und (4.190) für die niedrigsten stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$ , dann erkennt man Folgendes: Wegen der Summation in der Gleichung (4.190) für  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  über alle Zeitschritte gilt  $|\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)| \gg |\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)|$ . Die niedrigsten stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  bzw.  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  liefern (wie bereits erläutert) den dominanten Anteil zum Normabweichungsbeitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  bzw.  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$ , den die stationären Ordnungen für den simple algorithm bzw. für den improved algorithm erzeugen. **Also ist der Betrag des Normabweichungsbeitrages  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$ , zu dem die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  für den simple algorithm führen, viel größer als der Betrag des Normabweichungsbeitrages  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$ , der durch die stationären Ordnungen für den improved algorithm  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  verursacht wird.**

Darüber hinaus unterschieden sich die beiden niedrigsten stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  für simple und improved algorithm nicht nur dadurch, dass ersterer betragsmäßig viel größer ist, sondern auch durch die Weise,



wie sie sich diese beiden Ordnungen zeitlich verändern. Dazu betrachten wir folgenden Unterschied zwischen der niedrigsten stationären Ordnung für den simple und den improved algorithm näher:

In Kap. 4.3.2.4.1 wurde bereits bei der Erläuterung der Motivation für die Einführung der Bezeichnung „stationäre Ordnungen“ erklärt, dass die Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  mit zunehmendem  $n$  bzw. zunehmender Zeit  $t_n$  **monoton abfällt**, weil sich die Summanden  $W(n)^2$  in der Summe über  $j$  in (4.190) alle konstruktiv addieren. Wir führen nun eine entsprechende Betrachtung für die niedrigste stationäre Ordnung für den improved algorithm durch:

Nimmt man (wie in numerischen Simulationen üblich)  $E(t_0) = 0 \Rightarrow W(0)^2 = 0$  an, dann kann man aus (4.185) mit Gleichung (2.64) folgenden Ausdruck für  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  herleiten:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,2)}(n) &= -\frac{\Delta t^2}{4} \mu^2 E(t_n)^2 \\ &= -\frac{\Delta t^2 \mu^2}{4 c_0 \varepsilon_0} I_M(t_n). \end{aligned} \quad (4.191)$$

Also ist die niedrigste stationäre Ordnung für den improved algorithm  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  **proportional zur momentanen Intensität**  $I_M(t_n)$  des Laserpulses und macht deshalb **alle zeitlichen Schwankungen dieser momentanen Intensität**  $I_M(t_n)$  **mit**, weshalb  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  – wie oben erwähnt – **nach dem Ende der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System verschwindet**.

Da man in einer Simulation einer Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung häufig besonders daran interessiert ist, welche Eigenschaften das molekulare System nach der Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls hat, ist es eine gute Eigenschaft des improved algorithm, dass die durch die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  des improved algorithm verursachte Normabweichung am Ende der Simulation verschwindet, während es eine schlechte Eigenschaft für den simple algorithm ist, dass der Betrag der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  des simple algorithm am Ende der Simulation sein Maximum annimmt.

Wegen der aufgezeigten Zusammenhänge für die niedrigsten stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  bzw.  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(n)$  ist der improved algorithm dem simple algorithm bezüglich der Beiträge zur Normabweichung, die die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  bzw.  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  erzeugen, daher deutlich überlegen.

Als ein Nebenergebnis der Betrachtungen in diesem Kapitel erkennt man, dass wegen der zeitlichen Schwankungen der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(n)$  für den improved algorithm der Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(n)$  der stationären

Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  zu Oszillationen der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(n)$  führt. Da die stationären Ordnungen für den improved algorithm jedoch gemäß der Diskussion zu Gleichung (4.189) mit den stationären Ordnungen für den simple algorithm die gemeinsame Eigenschaft haben, dass sie als rein numerische Fehler im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  gegen Null konvergieren, werden wir an der Bezeichnung „stationäre Ordnungen“ für die Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  festhalten.

#### 4.3.3.4.2 Oszillierende Ordnungen

Wir betrachten nun die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  für den improved algorithm. Man kann diese Ordnungen mit folgendem Ausdruck beschreiben:

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \overline{W}^{2m}(k, t) + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (4.192)$$

Die Bedeutung der in der obigen Gleichung auftretenden Größe  $\overline{W}^{2m}(k, t)$  ist der Erläuterung zur Gleichung (4.108) in Kap. 4.3.2.4.2 zu entnehmen. Die in der Gleichung (4.108) noch nicht hervorgehobene, aber vorhandene Zeitabhängigkeit von  $\overline{W}^{2m}(k, t)$  wurde am Ende von Kap. 4.3.2.4.2 diskutiert. Die Gleichung (4.192) ist auf folgende Weise bestimmt worden:

Gemäß (4.189) kann man den Wert, gegen den  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergiert, mit Hilfe von (4.108) leicht berechnen. Man erhält so:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t) &= \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) \\ &= \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m}}{k!(2m-1-k)!} \overline{W}^{2m}(k, t). \end{aligned} \quad (4.193)$$

Des Weiteren kann man aus der Formel (4.187) für die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  folgern, dass die zweitniedrigste nicht verschwindende Ordnung für eine Entwicklung einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  im Zeitschritt  $\Delta t$  *mindestens* die Ordnung  $\mathcal{O}(\Delta t^2)$  ist. Wir werden in einer vereinfachenden Annahme für die folgenden Diskussionen davon ausgehen, dass jede oszillierende Ordnung

$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  einen Anteil enthält, der quadratisch mit  $\Delta t$  skaliert.<sup>59</sup> Mit dieser Annahme folgt dann die Formel (4.192).

Wegen der kleinen Zeitschritte  $\Delta t$  in numerischen Simulationen wird die zeitliche Entwicklung der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm bereits gut durch das Verhalten des vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beitrags zu diesen Ordnungen beschrieben. Dieser Zusammenhang wurde in [2, 3, 50] in numerischen Beispielen demonstriert. Da die kleinen vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beiträge für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in führender Ordnung mit  $\Delta t^2$  anstelle von  $\Delta t$  skalieren, ist zu erwarten, dass diese für ein Verkleinern des Zeitschritts  $\Delta t$  noch rascher gegen Null konvergieren als die entsprechenden Beiträge für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ . Also wird auch für den improved algorithm die zeitliche Entwicklung der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  bereits gut durch das Verhalten des vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beitrags zu diesen Ordnungen beschrieben. Da dieser Beitrag wegen (4.189) für simple und improved algorithm identisch, nämlich gleich  $\frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m} \overline{W}^{2m}(k,t)}{k!(2m-1-k)!}$  ist, können wir alle Aussagen darüber, wie sich die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auf die zeitliche Entwicklung der durch den simple algorithm hervorgerufenen Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  auswirkt, auf die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm übertragen. Damit ist die Diskussion der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm abgeschlossen.

#### 4.3.3.4.3 Ungerade Ordnungen

In Analogie zu den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.4.3 wird nun wieder die Einschränkung, dass nur einer der beiden elektronischen Zustände  $\phi_0, \phi_1$  zu Beginn der Simulation bei  $t = t_0$  populiert ist, aufgehoben, so dass bei Anwendung des

<sup>59</sup>Ein Argument, warum der globale Diskretisierungsfehler zweiter Ordnung für die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(k)}(t, \Delta t)$  nicht zu einem Diskretisierungsfehler zweiter Ordnung für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  führen sollte, konnte nicht gefunden werden. Da das Verschwinden der zu  $\Delta t^2$  proportionalen Anteile der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  außerdem nur dazu führen würde, dass der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Beitrag zu einer oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für ein Verkleinern von  $\Delta t$  noch rascher gegen Null konvergieren würde als in den folgenden Diskussionen angenommen, ist es für diese Diskussionen unproblematisch von der Existenz eines zu  $\Delta t^2$  proportionalen Anteils auszugehen. Des Weiteren hat eine numerische Untersuchung in Kap. 5.1.1.2 des Gesamtbeitrags  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der oszillierenden Ordnungen ergeben, dass dieser einen mit  $\Delta t^2$  skalierenden Anteil enthält, so dass zumindest ein Verschwinden der mit  $\Delta t^2$  skalierenden Anteile für alle oszillierenden Ordnungen ausgeschlossen werden kann.

improved algorithm auch ungerade Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  auftreten können. Diese unterteilen wir im Folgenden – analog zur entsprechenden Diskussion zum simple algorithm – ebenso in stationäre und oszillierende Ordnungen wie die geraden Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$ . Die in Kap. 4.3.3.4.1 und Kap. 4.3.3.4.2 durchgeführten Analysen für die geraden Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  bleiben für die Situation gültig, dass bei  $t_0 = 0$  beide elektronischen Zustände  $\phi_0, \phi_1$  populiert sind. Wir betrachten nun zunächst die ungeraden stationären Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k \geq 2m - 1 > 0$ . Im Anhang E wird bewiesen, dass diese Ordnungen verschwinden:

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n) = 0. \quad (4.194)$$

Die obige Formel bezeichnen wir als den stationären Ordnungssatz für die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k \geq 2m - 1 > 0$  für den improved algorithm.

Für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k < 2m - 1 \leq 2k$  für den improved algorithm können wir nun eine analoge Argumentation wie für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  in Kap. 4.3.3.4.2 anwenden:

Mit Hilfe von Gleichung (4.140) wurde in Kap. 4.3.2.4.3 gezeigt, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  für den simple algorithm im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  nicht gegen Null konvergieren. Man kann leicht nachvollziehen, dass die Gleichung (4.189) für gerade Normentwicklungsordnungen in analoger Form auch auf die ungeraden Normentwicklungsordnungen für den simple und den improved algorithm übertragen werden kann. Also werden die vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  für den simple algorithm identisch mit den Beiträgen der vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  für den improved algorithm sein. Wir gehen wieder (wie in der Diskussion für die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  in Kap. 4.3.3.4.2) davon aus, dass in der Simulation der Zeitschritt  $\Delta t$  so klein gewählt ist, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  für den simple algorithm und für den improved algorithm den dominanten Anteil dieser Ordnungen ausmachen. Deshalb kann man die in Kap. 4.3.2.4.3 gemachten Aussagen, wie sich die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(n)$  für den simple algorithm

auf die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(n)$  auswirken, auf die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  für den improved algorithm übertragen. Insbesondere folgt aus den obigen Betrachtungen, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Beiträge der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  für den improved algorithm nur für nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen ungleich Null sein können<sup>60</sup>.

Sofern man Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen betrachtet, zu denen resonante Prozesse beitragen, wird deshalb in Analogie zu dem entsprechenden Resultat für den simple algorithm der Beitrag  $N_{V,osz}^{(k)}(n)$  der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$ ,  $k < p \leq 2k$  für den improved algorithm zur Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(n)$  vom Beitrag  $N_{V,osz,g}(n)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  dominiert werden.

Möchte man diese Aussage für den improved algorithm durch die Analyse von in numerischen Simulationen gewonnenen Daten beweisen, so kann diese Analyse mit der in Kap. 4.3.2.4.4 beschriebenen Intensitätsmodifikationsmethode oder der Phasenmodifikationsmethode erfolgen, denn die in Kap. 4.3.2.4.4 für den simple algorithm durchgeführten Berechnungen für die Aufstellung der Intensitätsmodifikationsmethode oder der Phasenmodifikationsmethode sind in genau der gleichen Weise auch für den improved algorithm möglich. Insbesondere hat dies auch zur Konsequenz, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  von der CEP  $\varphi$  abhängen und die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  von  $\varphi$  unabhängig sind. Diesen Unterschied werden wir im Folgenden auch gelegentlich hervorheben durch die Notation  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(t, \Delta t, \varphi)$  für die ungeraden oszillierenden Ordnungen und die Notation  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für die geraden oszillierenden Ordnungen in Analogie zu der Notation für die entsprechenden Ordnungen für den simple algorithm in Kap. 4.3.2.4.4.

---

<sup>60</sup>Man kann diese Aussage auch noch dahingehend weiter verschärfen, dass auch die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beiträge zu den ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  nur für nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen ungleich Null sein können, denn man kann mit einem zu der Argumentation in Kap. 4.3.2.4.3 analogen Verfahren Folgendes beweisen: Die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  verschwinden, wenn man den improved algorithm auf ein Zweiniveausystem anwendet, das mit einem Laserpuls resonant wechselwirkt.

#### 4.3.4 Übersicht Normanalyse simple vs. improved algorithm

Bevor im folgenden Kap. 5 gezeigt wird, wie die in Kap. 4.3.2.4 und Kap. 4.3.3.4 analytisch diskutierten Normabweichungen für den simple und den improved algorithm in numerischen Beispielen aussehen, werden hier nun die wesentlichen Resultate aus Kap. 4.3.2.4 und Kap. 4.3.3.4 noch einmal kurz zusammengefasst. Die folgende Zusammenfassung gilt für den allgemeinen Fall, dass beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  zum Zeitpunkt  $t_0 = 0$ , an dem die Simulation gestartet wird, besetzt sind. Für den simple algorithm erhält man auf diese Weise für den Zeitpunkt  $t$  für die Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t)$  (wir schreiben hier alle Größen mit kontinuierlichen Zeitvariablen anstelle der diskreten Zeitschrittsnummer  $n$  aus):

	$p = 2m$	$p = 2m - 1$
$k \geq p > 0$ (stat. Ord.)	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^m}{m!} \left[ \int_0^t W(\tau)^2 d\tau \right]^m + \mathcal{O}(\Delta t^{m+1})$	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$
$k < p \leq 2k$ (oszi. Ord.)	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m} \overline{W^{2m}}(k,t)}{k!(2m-1-k)!} + \mathcal{O}(\Delta t)$ mit $\overline{W^{2m}}(k,t) \leq \frac{1}{t^{2m}} \left( \frac{\mu F(t)}{2} \right)^{2m}$	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) \neq 0,$ $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) \neq 0$
$p > 2k$	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$	$\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$

Hierbei gilt, dass für Systeme, bei denen resonante Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  die Laserpuls-System-Wechselwirkung dominieren, die Beträge von ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\left| \mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t) \right|$  im Vergleich zu Beträgen von geraden oszillierenden Ordnungen  $\left| \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) \right|$  klein werden.

Für den Spezialfall, dass man ein Zweiniveausystem betrachtet, das mit einem zu diesem System resonanten Laserpuls wechselwirkt, geht die Zeile in der obigen Tabelle, die sich auf die oszillierenden Ordnungen ( $k < p \leq 2k$ ) bezieht, über in:

	$p = 2m$	$p = 2m - 1$
$k < p \leq 2k$ (oszi. Ord.)	$\mathcal{N}_{S,z}^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2m}}{k!(2m-1-k)!} + \mathcal{O}(\Delta t)$	$\mathcal{N}_{S,z}^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$

Erstellt man eine entsprechende Tabelle für den improved algorithm, dann erhält man:

	$p = 2m$	$p = 2m - 1$
$k \geq p > 0$ (stat. Ord.)	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^m \Delta t^{2m}}{2^{2m}} W(t)^{2(m-1)} \times$ $\times (W(t)^2 - W(0)^2)$	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$
$k < p \leq 2k$ (oszi. Ord.)	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{t^{2m} \overline{W^{2m}}(k,t)}{k!(2m-1-k)!} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$ mit $\overline{W^{2m}}(k,t) \leq \frac{1}{t^{2m}} \left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2m}$	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) \neq 0,$ $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) \neq 0$
$p > 2k$	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$	$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$

Die obige Aussage zu den ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm kann direkt auf die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm übertragen werden.

Für den Spezialfall, dass man ein Zweiniveausystem betrachtet, das mit einem zu diesem System resonanten Laserpuls wechselwirkt, geht die Zeile in der obigen Tabelle, die sich auf die oszillierenden Ordnungen ( $k < p \leq 2k$ ) bezieht, über in:

	$p = 2m$	$p = 2m - 1$
$k < p \leq 2k$	$\mathcal{N}_{V,z}^{(k,p)}(t, \Delta t) = \frac{(-1)^{k-m}}{m} \frac{\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right)^{2m}}{k!(2m-1-k)!} + \mathcal{O}(\Delta t^2)$	$\mathcal{N}_{V,z}^{(k,p)}(t, \Delta t) = 0$

Der improved algorithm ist dem simple algorithm aus folgenden Gründen überlegen:

Der durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachte Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  bzw.  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  wird von der Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  dominiert. Wegen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim \Delta t$  und  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim \Delta t^2$  sowie der in numerischen Simulationen üblicherweise verwendeten kleinen Zeitschritte  $\Delta t$  ist somit der Betrag des Beitrages  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  bzw.  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm viel größer als für den improved algorithm.

Außerdem nimmt dieser Betrag für den simple algorithm wegen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim \int_0^t W(\tau)^2 d\tau$  zeitlich monoton zu, während dies für den improved algorithm wegen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim [W(t)^2 - W(0)^2]$  nicht der Fall ist. Insbesondere verschwindet für  $W(0) = 0$  und  $W(t) = 0$  dieser Betrag für den improved algorithm sogar. Da in der Regel am Anfang der Simulation bei  $t = 0$  das Zeitintervall, in dem eine Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System auftritt, noch nicht begonnen hat und am Ende der Simulation dieses Zeitintervall vorbei ist, kommt es daher bei Anwendung des improved algorithm am Ende der Simulation zu einem Verschwinden des Beitrags  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ , der durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursacht wird.

Dies sind die wesentlichen Vorteile bei der Anwendung des improved algorithm anstelle des simple algorithm. Des Weiteren sei noch erwähnt, dass die geraden und ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t)$  für den simple und den improved algorithm zwar differierende Werte annehmen, diese Unterschiede können aber vernachlässigt werden. Denn der Beitrag  $N_{S,\text{osz}}^{(k,p)}(t, \Delta t)$  bzw.  $N_{V,\text{osz}}^{(k,p)}(t, \Delta t)$  der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  bzw.  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  wird für die in der Simulation genutzten kleinen Zeitschritte von einem vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteil dominiert. Dieser Anteil ist wiederum wegen

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,p)}(t, \Delta t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \Delta t)$$

für simple und improved algorithm identisch.



# Kapitel 5

## Simulationsergebnisse für Modellsysteme

### 5.1 Lineare Potenziale mit entgegengesetzten Gradienten

#### 5.1.1 Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1$

Wir werden im Folgenden die in den Kap. 4.3.2.4 und 4.3.3.4 vorgestellten theoretischen Vorhersagen zu den Normabweichungen, die der simple algorithm und der improved algorithm erzeugen, anhand von numerischen Resultaten für einfache Modellsysteme überprüfen.

Als Einstieg in diese Analysen wird ein Modellsystem betrachtet, das zwei elektronische Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  hat. Dem elektronischen Zustand  $\phi_0$  ist das Potenzial  $V_0(R)$  und dem elektronischen Zustand  $\phi_1$  ist das Potenzial  $V_1(R)$  zugeordnet. Beide Potenziale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$  hängen linear von der Koordinate  $R$  ab. Es gilt:

$$V_0(R) = m_0(R - R_d) + n_0 \quad (5.1a)$$

$$V_1(R) = m_1(R - R_d) + n_0 + \Delta\mathcal{E}, \quad (5.1b)$$

mit dem Gradienten  $\frac{dV_0(R)}{dR} = m_0 > 0$  für das Potenzial  $V_0(R)$  und dem Gradienten  $\frac{dV_1(R)}{dR} = m_1 = -m_0$  für das Potenzial  $V_1(R)$ , das heißt die beiden Potenziale haben jeweils entgegengesetzte Gradienten. Des Weiteren setzen wir voraus, dass zum Startzeitpunkt  $t_0 = 0$  nur der elektronische Zustand  $\phi_1$  populiert ist, es gilt also  $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1$ .

Dieses Modellsystem wurde schon in den Arbeiten [2, 3, 29, 60] verwendet und

wurde dabei in [2, 3, 60] für die Analyse der Normabweichungen für den simple algorithm genutzt. Für die Potenzialdifferenz  $\Delta V(R) := V_1(R) - V_0(R)$  gilt für den Abstand  $R = R_d$  der Zusammenhang (man beachte hierbei  $\hbar = 1$  in atomaren Einheiten):

$$\Delta V(R_d) = \Delta \mathcal{E} = \omega_0. \quad (5.2)$$

Im verwendeten Modell ist  $\omega_0$  die Grundfrequenz eines Laserpulses, der mit dem System wechselwirkt. Der Parameter  $n_0$  verschiebt beide Potenziale um den gleichen Energiebetrag, weshalb er die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung nicht beeinträchtigt. Er wurde lediglich eingeführt, damit die beiden Potenziale in dem für die Simulation relevanten Ortsbereich größer als Null sind.

In allen Simulationen, die für die Betrachtungen in Kap. 5.1 durchgeführt wurden, wurden für die Größen  $R_d$ ,  $n_0$ ,  $\Delta \mathcal{E} = \omega_0$  feste Parameterwerte gewählt, siehe Tab. 5.1. Der Wert des Gradienten  $m_0 = -m_1$  wird jedoch bei verschiedenen Simulationen variiert. Für einen Gradienten  $m_0 = 1 * 10^{-3}$  a.u. =  $5.14 * 10^{-2} \frac{\text{eV}}{\text{\AA}}$  erhält man die in Abb. 5.1 gezeigten Potenziale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ . Für die Anwendung des Operators der kinetischen Energie  $\hat{T}(\hat{P})$  muss als einzige Größe die Masse  $M$  des Systems festgelegt werden. Diese Masse  $M$  wurde willkürlich als fester Parameterwert auf die Masse  $m_{\text{Na}} = 19.46$  u eines Natriumatoms gesetzt (siehe auch Tab. 5.1).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass neben den Größen  $R_d$ ,  $n_0$ ,  $\Delta \mathcal{E} = \omega_0$  und  $M$  auch noch für andere Größen, die später im Text noch erwähnt werden, bei allen im Kap. 5.1 diskutierten Simulationen für das Kap. 5.1 feste Parameterwerte vorgegeben wurden. Diese Größen sind  $\zeta_i$ ,  $\tau_{E,0}$ ,  $t_\varphi$ ,  $\mu$  und deren Parameterwerte sind ebenfalls in der Tab. 5.1 aufgeführt. Alle Parameter in der Tab. 5.1 sind hier genauso gewählt wurden wie in den Simulationen mit diesem Modell zweier linearer Potenziale mit entgegengesetzten Gradienten, deren Resultate in [2, 3, 29, 60] gezeigt werden.

Als Startwellenfunktion für die Simulation wird wie auch in [2, 3, 29] zum Startzeitpunkt  $t_0 = 0$  ein Gaußsches Wellenpaket in der Form

$$\Psi(R, t = 0) = \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

angesetzt, wobei  $\zeta_i$  die Breite dieses Gaußschen Wellenpaketes und  $R_i$  den Ort für das Maximum dieses Gaußschen Wellenpaketes bestimmt. Der Ort  $R_i$  wird

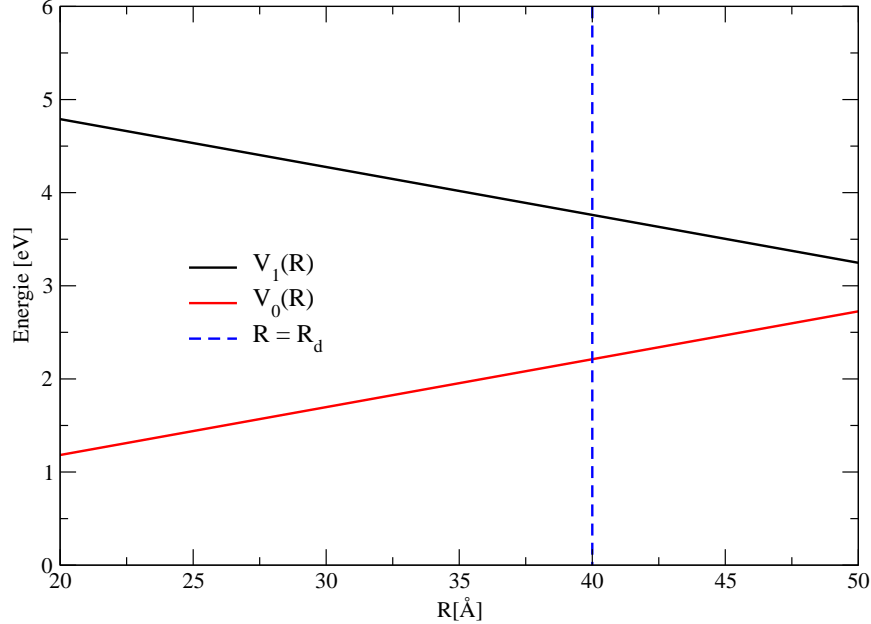


Abbildung 5.1: Diese Abbildung zeigt die mit den Formeln (5.1a) und (5.1b) berechneten Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$  für einen Gradienten  $m_0 = 1 * 10^{-3}$  a.u. =  $5.14 * 10^{-2} \frac{\text{eV}}{\text{Å}}$  und die in der Tab. 5.1 stehenden Parameterwerte für  $n_0$ ,  $\Delta\mathcal{E}$  und  $R_d$ . Der Ort  $R_d = 40 \text{ Å}$  ist in der Abbildung eingezeichnet.

im Gegensatz zu den vorherigen Parametern nicht frei gewählt, sondern über folgende Betrachtung aus [2, 29, 60] aus den Werten für die Parameter  $R_d$  und  $m_0$  bestimmt:

Das Potenzial  $V_1(R)$  entspricht wegen seiner linearen Form (5.1b) einer schiefen Geraden, auf der das Gaußsche Wellenpaket herabläuft. Man möchte, dass das Gaußsche Wellenpaket in der Nähe des Punktes  $R_d$  lokalisiert ist, wenn der Laserpuls gerade seine maximale Amplitude erreicht. Dies geschieht zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$ . Auf diese Weise soll erreicht werden, dass wegen  $\Delta V(R_d) = \Delta\mathcal{E}$  ein effektiver Populationstransfer stattfindet, weil dann durch den Laserpuls induzierte Emissionen resonante Prozesse sind. Über diese induzierten Emissionen wird dann ein Teil des Wellenpaketes unter Erhaltung seiner kinetischen Energie in den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  gebracht und bildet ein neues Wellenpaket. Da das Potential  $V_0(R)$  wegen  $m_0 = -m_1$  einer schiefen Geraden mit entgegengesetzter Steigung zu der zum Potenzial  $V_1(R)$  gehörenden Gera-

Parameter	Wert
$R_d$	40 Å
$n_0$	$8.13 * 10^{-2}$ a.u.
$\Delta\mathcal{E} = \omega_0$	$5.69 * 10^{-2}$ a.u.
$\tau_{E,0}$	10 fs
$\zeta_i$	$2 * 10^{-2}$ a.u.
$t_\varphi$	626.3 fs
$\mu$	1 a.u.
$M$	19.46 u

Tabelle 5.1: Feste Parameter des Modells für die Simulationen im Kap. 5.1. Die Parameterwerte sind jeweils in der Einheit angegeben, die in der Simulation verwendet worden sind. Die Einheit für die Masse  $M$  ist die atomare Masseneinheit  $u = 1.661 * 10^{-27}$  kg, die im Englischen als *unified atomic mass unit* bezeichnet wird. Diese Einheit darf nicht mit der *Hartree atomic unit* für die Masse, die gleich der Elektronenmasse  $m_e$  ist, verwechselt werden. Es gilt  $1 u = 1823$  a.u.

den entspricht, läuft das neue Wellenpaket also noch eine gewisse Distanz das Potenzial  $V_1(R)$  hinauf, bis es, um die Situation mit einem klassischen Bild zu beschreiben, ähnlich wie ein hochgeworfener Stein im Gravitationsfeld umkehrt. Dieses Verhalten ist in der Abb. 5.2 illustriert. In [2, 60] wurde ohne Herleitung eine Formel angegeben, mit der man in Abhängigkeit vom Wert für den Potenzialgradienten  $m_1$  und dem Ort  $R_d$  den Ort  $R_i$  berechnen kann, so dass die oben genannte Forderung erfüllt ist; diese Formel lautet:

$$R_i[\text{Å}] = R_d[\text{Å}] - 5\text{Å} \frac{m_0[\text{a.u.}]}{10^{-3}\text{a.u.}}. \quad (5.4)$$

Aufgrund einer Modifizierung des hier betrachteten Modellsystems im folgenden Kap. 5.1.2 ist es zweckmäßig an dieser Stelle kurz auszuführen, wie man die Formel (5.4) herleiten kann:

Damit das Gaußsche Wellenpaket in der Nähe des Punktes  $R_d$  lokalisiert ist, wenn der Laserpuls gerade seine maximale Amplitude erreicht, fordert man Folgendes: Für die Situation, dass die Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  von der Startwellenfunktion (5.3.3.2) ausgehend nur mit dem ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  propagiert wird (also  $\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P})$  gilt), soll der Ortserwartungswert  $\langle R \rangle(t)$  zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  bei  $R_d$  liegen. Aus grundlegenden quantenmechanischen Betrachtungen folgt, dass dieser Ortserwartungswert  $\langle R \rangle(t)$

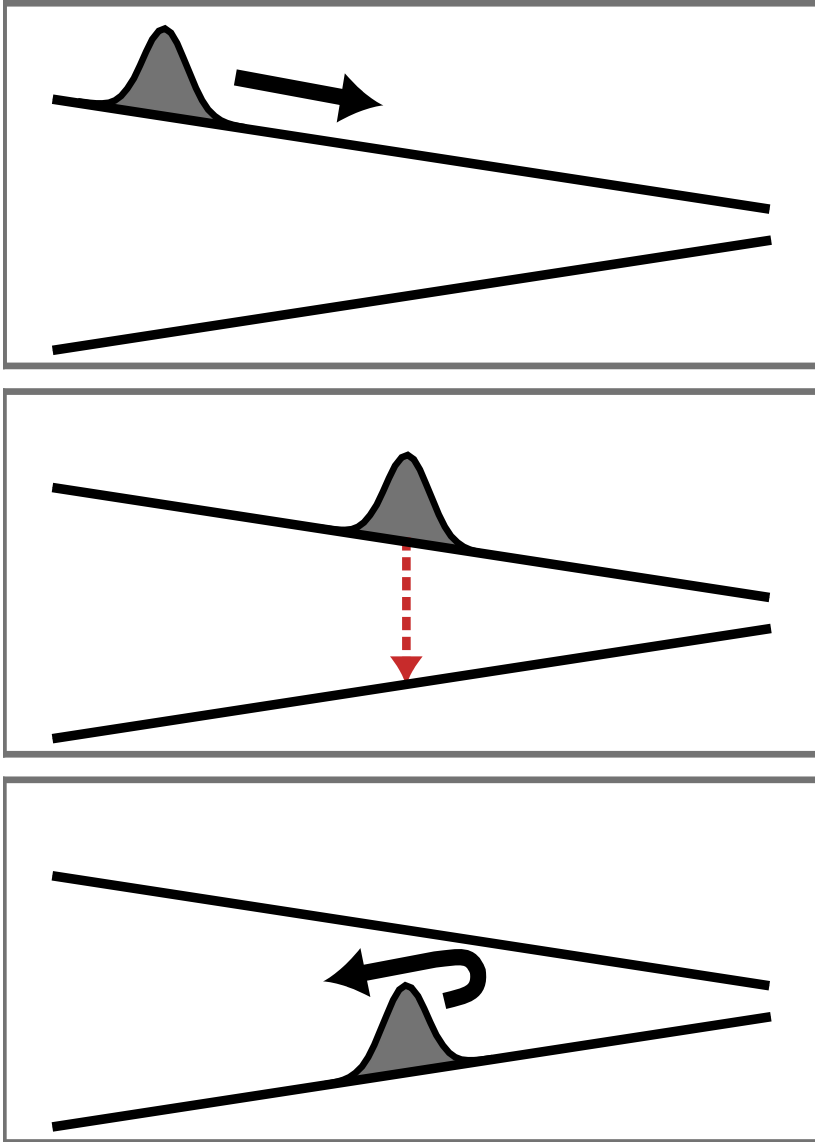


Abbildung 5.2: Ablauf des Dump-Prozesses: Die im angeregten Zustand  $\phi_1$  gewonnene kinetische Energie (oberes Bild) bleibt beim dump-Prozess (mittleres Bild) erhalten. Daher bewegt sich das Wellenpaket noch eine kleine Distanz im Grundzustand  $\phi_0$  aufwärts, bevor es umkehrt. Abbildung aus [29] (leicht geändert).

die Differentialgleichung

$$\begin{aligned}
 M \frac{d^2}{dt^2} \langle R \rangle(t) &= - \left\langle \frac{d}{dR} V_1(R) \right\rangle \\
 \implies M \frac{d^2}{dt^2} \langle R \rangle(t) &= m_0
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

erfüllt – siehe dazu z.B. die Erläuterungen in [22] zum Ehrenfest-Theorem. Man erhält für die Bewegungsgleichung  $\langle R \rangle(t)$  des Ortserwartungswertes also die klassische Bewegungsgleichung für eine gleichmäßig beschleunigte Bewegung. Diese Differentialgleichung kann elementar gelöst werden (siehe z.B. [19]) und man erhält:

$$\langle R \rangle(t) = \frac{m_0}{2M} t^2 + \left[ \frac{d}{dt} \langle R \rangle(t) \right]_{t=0} t + \langle R \rangle(t=0). \quad (5.6)$$

Aus den Erläuterungen in [22] zum Ehrenfest-Theorem folgt des Weiteren, dass für  $\hat{H}(R, \hat{P}, t) = \hat{H}_0(R, \hat{P})$  für den Impulserwartungswert die Differentialgleichung

$$\langle P \rangle(t) = M \frac{d\langle R \rangle(t)}{dt} \quad (5.7)$$

gilt, damit geht (5.6) über in

$$\langle R \rangle(t) = \frac{m_0}{2M} t^2 + \frac{\langle P \rangle(t=0)}{M} t + \langle R \rangle(t=0). \quad (5.8)$$

Die Erwartungswerte für den Ort und den Impuls für  $t = 0$ , die in (5.8) auftreten, sind wegen der Startwellenfunktion (5.3) gleich  $\langle R \rangle(t=0) = R_i$  und  $\langle P \rangle(t=0) = 0$ . Setzt man dies in (5.8) ein und fordert  $\langle R \rangle(t_\varphi) = R_d$ , dann erhält man folgende Gleichung für  $R_i$ :

$$R_i = R_d - \frac{t_\varphi^2}{2M} m_0. \quad (5.9)$$

Mit den Parameterwerten für  $M$  und  $t_\varphi$  aus Tab. 5.1 geht die obige Gleichung in die in [2, 60] erwähnte Formel (5.4) über.

Die Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem System erfolgt über den in Gleichung (2.138) angegebenen Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$ . Das in dieser Gleichung erscheinende Übergangsdipolmatrixelement  $\mu$  wird auf den festen Parameterwert  $\mu = 1$  a.u. gesetzt. Das elektrische Feld  $E(t)$  wird bestimmt, indem man mit der Gleichung (2.68) aus Kap. 2.1 dessen  $E^+(t)$ -Komponente berechnet und dann daraus  $E(t)$  über  $E(t) = E^+(t) + [E^+(t)]^*$  erhält. Es ergibt sich ein linear gechirpter Laserpuls mit einer Gaußglocke für die Amplitude  $A(t)$  des elektrischen Feldes (siehe dazu die Formel (2.66)).

Wir geben aus Gründen der Übersichtlichkeit hier noch einmal (2.68) wieder:

$$E^+(t) = \frac{A_0}{2} e^{-\gamma(t-t_\varphi)^2} e^{i[a_0 + a_1(t-t_\varphi) + \frac{a_2}{2}(t-t_\varphi)^2]}$$

In (2.68) treten die Größen  $A_0$ ,  $\gamma$ ,  $t_\varphi$ ,  $a_0 = \varphi$ ,  $a_1 = \omega_0$  und  $a_2$  auf. Die bereits oben im Text erwähnten Größen  $t_\varphi$  und  $\omega_0$  werden als feste Parameterwerte in

Tab. 5.1 festgelegt; die Werte für die Größen  $A_0$ ,  $\gamma$ ,  $a_2$  und  $\varphi$  werden hingegen für verschiedene Simulationen in Kap. 5.1 variiert. Die Einstellung der Größen  $A_0$ ,  $\gamma$  und  $a_2$  erfolgt im Programm für die Simulation auf folgende Weise:

Man gibt die Werte für  $A_0$ ,  $\gamma$ , und  $a_2$  nicht direkt vor, stattdessen werden als Parameterwerte die Intensität  $I'_0$  für den ungechirpten Laserpuls, die FWHM  $\tau_{E,0}$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  für den ungechirpten Laserpuls und der spektrale Chirpparameter  $b_2$  vorgegeben. Für die Bestimmung der Größen  $A_0$ ,  $\gamma$  und  $a_2$  aus den Parametern  $b_2$ ,  $I'_0$  und  $\tau_{E,0}$  erhält man mit den Gleichungen (2.65), (2.67), (2.80a), (2.80b) und (2.80f) aus Kap. 2.1 folgende Umrechnungsformeln:

$$A_0 = \frac{1}{\sqrt[4]{1 + 4\gamma'^2 b_2^2}} A'_0 \quad \text{mit} \quad A'_0 = \sqrt{\frac{2I'_0}{c\varepsilon_0}} \quad \text{und} \quad \gamma' = \frac{4 \ln 2}{\tau_{E,0}^2}, \quad (5.10a)$$

$$\gamma = \frac{1}{\frac{1}{\gamma'} + 4\gamma' b_2^2}, \quad (5.10b)$$

$$a_2 = \frac{b_2}{\frac{1}{4\gamma'^2} + b_2^2}. \quad (5.10c)$$

In der Simulation wird für die FWHM  $\tau_{E,0}$  ein Parameterwert  $\tau_{E,0} = 10$  fs fest vorgegeben, die Werte für die Parameter  $b_2$  und für  $I'_0$  variieren je nach betrachteter Simulation und werden jeweils angegeben.

Im Gegensatz zu den Größen  $A_0$ ,  $\gamma$  und  $a_2$  wird die CEP  $\varphi$  direkt vorgegeben; der Wert für die CEP  $\varphi$  variiert dabei für verschiedene Simulationen und wird jeweils separat angegeben. Bei der direkten Vorgabe der CEP  $\varphi$  für einen mit einem spektralen Chirpparameter  $b_2$  gechirpten Laserpuls ist folgender Aspekt zu beachten:

Wenn man einen ungechirpten Laserpuls mit Gaußscher Amplitudenfunktion  $A(t)$  und CEP  $\varphi'$  betrachtet und diesen Laserpuls dann – wie in Kap. 2.1 betrachtet – spektral über den Parameter  $b_2$  chirpt, dann führt dies dazu, dass sich die CEP  $\varphi$  des gechirpten Pulses und die CEP  $\varphi'$  des ungechirpten Pulses unterscheiden. Dies wurde in Kap. 2.1 mit der Formel (2.80d) erklärt, die wir hier aus Gründen der Übersicht unter Berücksichtigung von  $\varphi' = a'_0$  und  $\varphi = a_0$  noch einmal angeben:

$$\varphi = \varphi' - \frac{1}{2} \arctan(2\beta' b_2). \quad (5.11)$$

An dieser Stelle sei daher betont, dass für die Simulationen für dieses Modellsystem die CEP  $\varphi$  als Simulationsparameter und nicht  $\varphi'$  verwendet wird. Damit haben wir alle für die Anwendung des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t)$  relevanten Parameter angesprochen.

Neben den bereits erwähnten Parametern gehen in die Simulation noch der Zeitschritt  $\Delta t$  und die Störungsordnung  $k$  ein, deren Werte für verschiedene Simulationen variiert werden.

Neben den fest gewählten Parametern aus Tab. 5.1 ergeben sich folgende Parameter, deren Werte für verschiedene Simulationen im Kap. 5.1 differierende Werte annehmen (im Folgenden werden wir diese Größen auch als die *variablen Parameter* im Gegensatz zu den festen Parametern in Tab. 5.1 bezeichnen):

- \* Der Potenzialgradient  $m_0$
- \* Der Ort  $R_i$  als Funktion von  $m_0$
- \* Die Intensität  $I'_0$  des ungechirpten Laserpulses
- \* Der spektrale Chirpparameter  $b_2$
- \* Der Zeitschritt  $\Delta t$
- \* Die Störungsordnung  $k$ .
- \* Die CEP des Laserpulses  $\varphi$

### 5.1.1.1 Analyse gerader stationärer Ordnungen

Aufgrund der Anfangsbedingung  $\mathcal{P}_1(0) = 1$  gilt gemäß den Erläuterungen in Kap. 4.3.2.4 und Kap. 4.3.3.4, dass für dieses System nur die geraden Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $2k \geq 2m$  ungleich Null sind. Der Index  $G$  in ein Platzhalter, der bezeichnet, dass diese Aussage sich für  $G = S$  auf den simple algorithm und für  $G = V$  den improved algorithm bezieht. Als Start der Analyse dieser geraden Normentwicklungsordnungen betrachten wir zunächst die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 0$ . In meiner Diplomarbeit [2] und in [3] wurden lediglich qualitative Aussagen zu den geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  des simple algorithm gemacht. Diese Analyse wird jetzt auf quantitative Betrachtungen für den simple und den improved algorithm ausgedehnt (wir unterstellen im Folgenden für die Analyse der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 0$ , dass  $k \geq 2$  ist, weil ansonsten gerade stationäre Ordnungen gar nicht vorhanden sind<sup>61</sup>): In den Kap. 4.3.2.4.1 und Kap. 4.3.3.4.1 wurde erwähnt, dass wegen der Wahl

<sup>61</sup>Das Verschwinden des Beitrags  $N_{G,\text{stat},g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der stationären Ordnungen für  $k = 1$  wird für den simple algorithm in [60] für ein numerisches Beispiel demonstriert.



Parameter	Wert
$m_0$	$3 * 10^{-3}$ a.u.
$R_i$	25 Å
$I'_0$	$5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$b_2$	$-1000 \text{ fs}^2; -400 \text{ fs}^2; 0; 400 \text{ fs}^2$
$\Delta t$	$8 * 10^{-2}$ fs
$k$	14
$\varphi$	0

Tabelle 5.2: Dies sind die Parameterwerte für die Simulationen, die mit dem simple algorithm für die Bestimmung der Auswirkungen der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  eingesetzt wurden. Die Parameterwerte sind jeweils in der Einheit angegeben, die in der Simulation verwendet worden sind.

von kleinen Werten für den Zeitschritt  $\Delta t$  in Simulationen die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_G^{(k,2)}(t, \Delta t)$  den dominanten Anteil liefert zum Beitrag  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$ , den die geraden stationären Ordnungen zur Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t) = N_G^{(k)}(t, \Delta t) - 1$  beisteuern. Diese Ordnung  $\mathcal{N}_G^{(k,2)}(t, \Delta t)$  kann mit Hilfe der Formel (4.95) für den simple algorithm bzw. der Formel (4.191) für den improved algorithm berechnet werden. Deshalb soll hier der mit numerischen Simulationen bestimmte Beitrag  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  mit den analytischen Ergebnissen ((4.95) bzw. (4.191)) verglichen werden. Für derartige Betrachtungen ist es wichtig, dass man die Simulationsparameter so wählt, dass die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $2k \geq 2m > k$  einen vernachlässigbar kleinen Beitrag  $N_{G,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  liefern, damit man für die Simulationsdaten für die Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  annehmen darf, dass diese näherungsweise vollständig durch die stationären Ordnungen verursacht wird und somit

$$\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t) \quad (5.12)$$

gilt.

Für den im Folgenden zunächst betrachteten Fall, dass der simple algorithm verwendet wird, wird dies durch die Wahl der Parameter, welche in Tab. 5.2 aufgelistet sind, sicher gestellt[2]. In der Tabelle 5.2 sind mehrere Werte für  $b_2$  angegeben, weil in [2] für mehrere  $b_2$ -Werte Simulationen durchgeführt worden

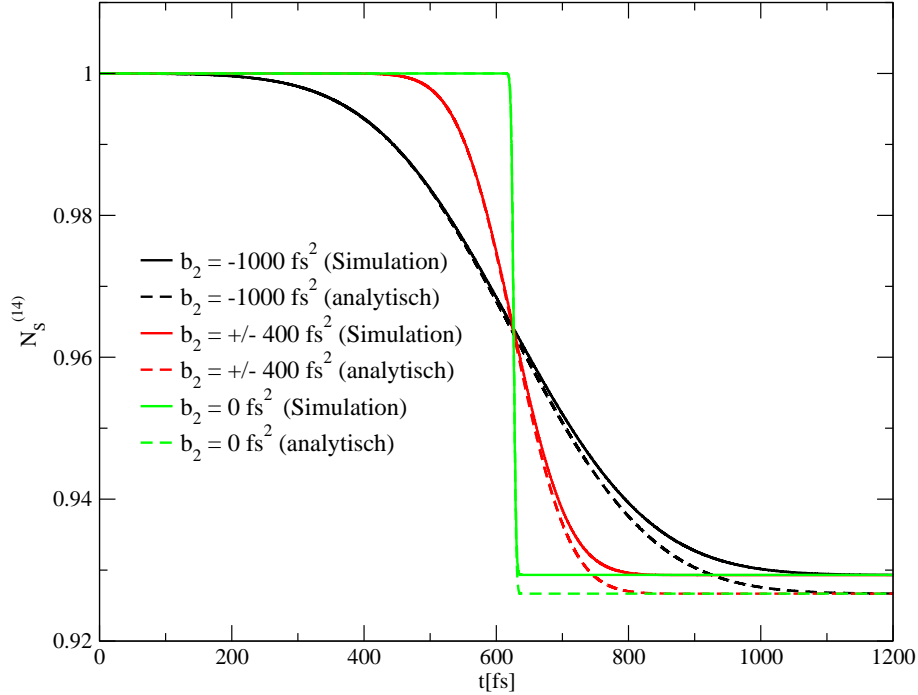


Abbildung 5.3: Auftragung der Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  für die in Tab. 5.2 aufgeführten Werte für die variablen Parameter. Außerdem ist in diese Abbildung die Norm eingetragen, die man durch die Approximation  $N_S^{(14)}(t, \Delta t) \approx 1 + \mathcal{N}_S^{(14,2)}(t, \Delta t)$  mit der mit Formel (5.20) analytisch berechneten niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(14,2)}(t, \Delta t)$  erhält.

sind, bei denen der Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  für die geraden oszillierenden Ordnungen vernachlässigbar klein war. Für diese Parameterwerte sind nun in Abb. 5.3 die mit dem simple algorithm ermittelten Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  aufgetragen. Diese Simulationsergebnisse wurden bereits in [2, 3] als Beispiel für die Aussage gezeigt, dass verschiedene Laserpulse mit gleicher Gesamtenergie  $\mathcal{E}$  dazu führen, dass am Ende der Simulationen nach der Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zu den gleichen Normabweichungen führen. Dies hängt mit folgenden zwei Punkten zusammen:

\* Wie in Kap. 4.3.2.4.1 erläutert, ist eine gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  proportional zu  $\mathcal{E}^m$  (siehe dazu die Formel (4.94)).

\* Eine Änderung des spektralen Chirpparameters  $b_2$  verändert die Gesamt-

energie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses nicht (siehe dazu den Kommentar in Kap. 2.1 zu Formel (2.63)).

Neu im Vergleich zu den bisherigen Erkenntnissen aus [2] ist nun, dass man mit den Erkenntnissen aus Kap. 4.3.2.4.1 den Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auch quantitativ berechnen kann. Diese Berechnung wird nun durchgeführt (siehe dazu auch die Betrachtungen in [50, 51]):

Wir gehen dafür als Näherungsansatz wie im Kap. 4.3.2.4.1 beschrieben zunächst davon aus, dass der dominante Anteil zu dem durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachten Beitrag  $N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  durch die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  geliefert wird. Da für die hier verwendeten Simulationsparameter außerdem  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  gilt, ist daher näherungsweise

$$\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{S,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t) \approx \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t). \quad (5.13)$$

Als Start der Berechnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  setzt man in Gleichung (4.94)  $W(t)^2 = \mu^2 E(t)^2$  ein und erhält damit:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) = -\Delta t \mu^2 \int_0^t dt_1 E(t_1)^2. \quad (5.14)$$

In Kap. 2.1 wurde ein derartiges Integral bereits betrachtet und mit Hilfe von Gleichung (2.57) und (2.61) folgt, dass

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \approx -\frac{\Delta t \mu^2}{2} \int_0^t dt_1 A(t_1)^2 \quad (5.15)$$

eine gute Näherung ist, d.h. wir müssen ein Integral über das Quadrat der Amplitudenfunktion  $A(t)$  berechnen. Die Amplitudenfunktion  $A(t)$  für das in der Simulation betrachtete elektrische Feld  $E(t)$  ist gemäß Formel (2.66) gleich

$$A(t) = A_0 e^{-\gamma(t-t_\varphi)^2},$$

wobei die Größen  $A_0$  und  $\gamma$  durch die beiden Gleichungen (5.10a) und (5.10b) beschrieben werden. Man setzt nun (2.66) in die Gleichung (5.15) für  $t_0 = 0$  ein. Dabei berücksichtigt man, dass in der Simulation die Amplitudenfunktion  $A(t)$  so kleine Werte für  $t < 0$  annimmt, dass wir in guter Näherung die untere Integrationsgrenze nach  $-\infty$  verschieben können:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) = -\frac{\Delta t A_0^2 \mu^2}{2} \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-2\gamma(t_1-t_\varphi)^2}. \quad (5.16)$$

Mit Hilfe der Fehlerfunktion [39]

$$\operatorname{erf}(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^t dx e^{-x^2} \quad (5.17)$$

und des aus (2.69) folgenden Integrals

$$\int_{-\infty}^0 dx e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (5.18)$$

erhält man durch Umformung von Gleichung (5.16):

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) &= -\frac{\Delta t A_0^2 \mu^2}{2\sqrt{2\gamma}} \int_{-\infty}^{\sqrt{2\gamma}(t-t_\varphi)} dx e^{-x^2} \\ &= -\Delta t \mu^2 \frac{A_0^2}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{\pi}{32}} \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{2\gamma}(t-t_\varphi)\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.19)$$

Anschließend ersetzt man die Größen  $A_0$  und  $\gamma$  mit Hilfe der Gleichungen (5.10a) und (5.10b) durch Terme, in denen die Größen  $I'_0$ ,  $\tau_{E,0}$  und  $b_2$  auftreten, und erhält so für  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  folgenden Ausdruck<sup>62</sup>:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) &= -\Delta t \tau_{E,0} \mu^2 \frac{I'_0}{c \varepsilon_0} \sqrt{\frac{\pi}{32 \ln 2}} \times \\ &\quad \times \left[ 1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{32 \ln 2 \tau_{E,0}^2}{4\tau_{E,0}^4 + (16 \ln 2 b_2)^2}}(t-t_\varphi)\right) \right]. \end{aligned} \quad (5.20)$$

Mit der Formel (5.20) wurde berechnet, wie die sich die durch die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  verursachte Normabweichung zeitlich entwickelt. Diese Daten wurden dann für die in oben angegebenen Simulationsparameter als gestrichelte Kurven in Abb. 5.3 aufgetragen. Der Vergleich der numerischen und analytischen Kurven ergibt bis auf kleine Unterschiede eine exzellente Übereinstimmung. Zu diesen kleinen Unterschieden machen wir an dieser Stelle noch eine quantitative Betrachtung: Bestimmt man aus den Simulationsdaten für alle in der Simulation verwendeten  $b_2$  Werte den Wert, gegen den die Norm  $\mathcal{N}_S^{(k)}(t, \Delta t)$  am Ende der Simulation konvergiert, erhält man laut

<sup>62</sup>In der entsprechenden Formel für  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$ , die in [50, 51] angegeben wurde, existiert ein Fehler, weil dort im Argument der Fehlerfunktion der Term  $\sqrt{\frac{32 \ln 2 \tau_{E,0}^2}{\tau_{E,0}^4 + (16 \ln 2 b_2)^2}}(t-t_\varphi)$  anstelle von  $\sqrt{\frac{32 \ln 2 \tau_{E,0}^2}{4 \tau_{E,0}^4 + (16 \ln 2 b_2)^2}}(t-t_\varphi)$  auftritt. Dieser Fehler wirkt sich auf die in [50, 51] mit dieser Formel berechneten Daten nur schwach aus, weshalb er erst jetzt bemerkt wurde.

[2] 0.9293, also ist die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  gleich -0.0707. Um diese Normabweichung auch analytisch zu berechnen, bestimmt man mit der Formel (5.20) den Limes für  $t \rightarrow \infty$  für  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) = -\Delta t \tau_{E,0} \mu^2 \frac{I_0'}{c \varepsilon_0} \sqrt{\frac{\pi}{8 \ln 2}}. \quad (5.21)$$

Man erhält nun mit (5.21) den Wert  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) = -0.0733$ ; d.h. für die in der Simulation verwendeten Werte weicht das mit Formel (5.21) auf analytischem Wege berechnete Resultat für die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  um 3,4% von den in der Simulation berechneten Werten ab. Dieser Unterschied resultiert aus folgender Ursache: Hier liegt eine relativ große Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t) = -0.0707$  vor, die man bei einer konkreten Anwendung des simple algorithm für die Analyse von Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen durch die Wahl eines kleineren Zeitschritts  $\Delta t$  verkleinern sollte. Deshalb ist der Beitrag der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$ , der gemäß Gleichung (4.86) näherungsweise ausgedrückt werden kann über

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \frac{1}{m!} \left[ \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \right]^m \quad (5.22)$$

$$\xRightarrow{m=2} \mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t) = \frac{1}{2} \left[ \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) \right]^2, \quad (5.23)$$

im Vergleich zur niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  nicht verschwindend gering. Berechnet man die Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$  nun über die obige Gleichung (5.23) und berücksichtigt deren Beitrag bei der analytischen Berechnung der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , dann erhält man für die Normabweichung am Ende der Simulation -0.0706, was fast exakt mit dem in der Simulation ermittelten Wert  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t) = -0.0707$  übereinstimmt. In der Abb. 5.4 wird diese exzellente Genauigkeit der analytischen Rechnung bei der Berücksichtigung von der niedrigsten und der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$  demonstriert.

An dieser Stelle werden wir noch zwei weitere Betrachtungen zum Verhalten der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durchführen, die in [2] noch nicht durchgeführt worden sind:

In [2] wurden Simulationen mit verschiedenen Parameterwerten für  $b_2$  durchgeführt, für die wie oben angesprochen die Energie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses konstant war und für die man deshalb am Ende der Simulation identische Normabweichungen erhalten hat. An dieser Stelle demonstrieren wir die Veränderung der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für eine Variation der Energie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses.

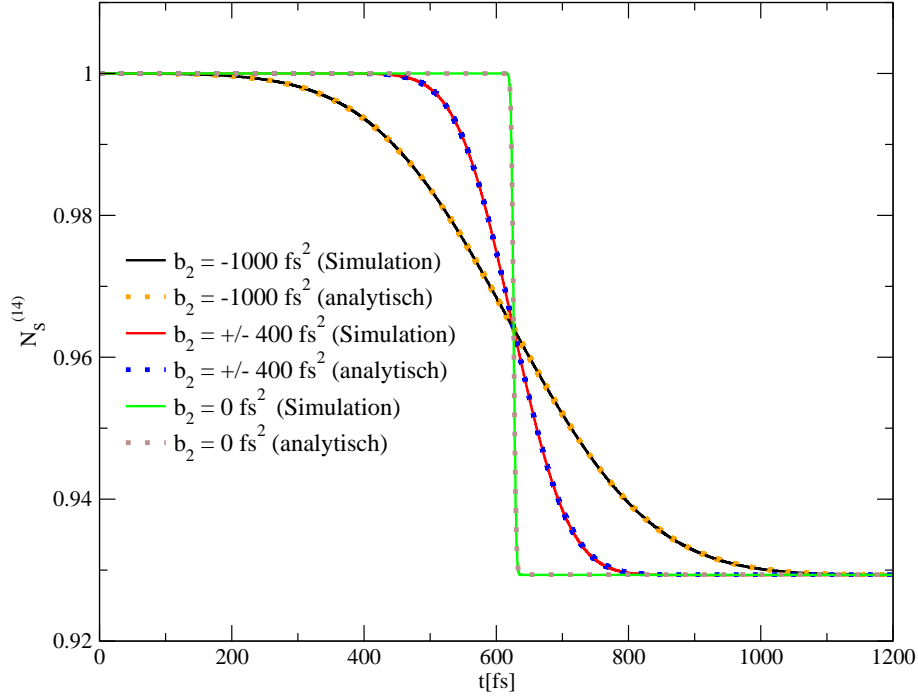


Abbildung 5.4: Auftragung der Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  für die in Tab. 5.2 aufgeführten Werte für die variablen Parameter. In diese Abbildung ist außerdem die Norm eingetragen, die man durch die Approximation  $N_S^{(14)}(t, \Delta t) \approx 1 + \mathcal{N}_S^{(14,2)}(t, \Delta t) + \mathcal{N}_S^{(14,4)}(t, \Delta t)$  mit der mit den Formeln (5.20) und (5.23) analytisch berechneten niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(14,2)}(t, \Delta t)$  und der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(14,4)}(t, \Delta t)$  erhält.

Da wegen der Gleichungen (2.57), (2.65), (2.68) und (5.10a) folgende Proportionalitäten gelten

$$\begin{aligned} \mathcal{E} &\sim \int_0^{\infty} dt E(t)^2 \\ &\sim A_0^2 \sim I_0 \sim I'_0, \end{aligned} \quad (5.24)$$

kann man über eine Variation des Parameters  $I'_0$  die Energie des Laserpulses variieren. Zu diesem Zweck wurde die Simulation ein weiteres Mal für  $b_2 = -1000 \text{ fs}^2$  und  $I'_0 = 2.5 * 10 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  durchgeführt, die restlichen variablen Simulationsparameter sind der Tab. 5.2 zu entnehmen. Die so erhaltenen Daten für die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  wurden dann in der Abb. 5.5 dem bereits in Abb. 5.3 gezeigten Simulationsergebnis für die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für  $b_2 = -1000 \text{ fs}^2$  und der doppelten Intensität  $I'_0 = 5 * 10 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  gegenüber gestellt. Man erkennt, dass die Normab-

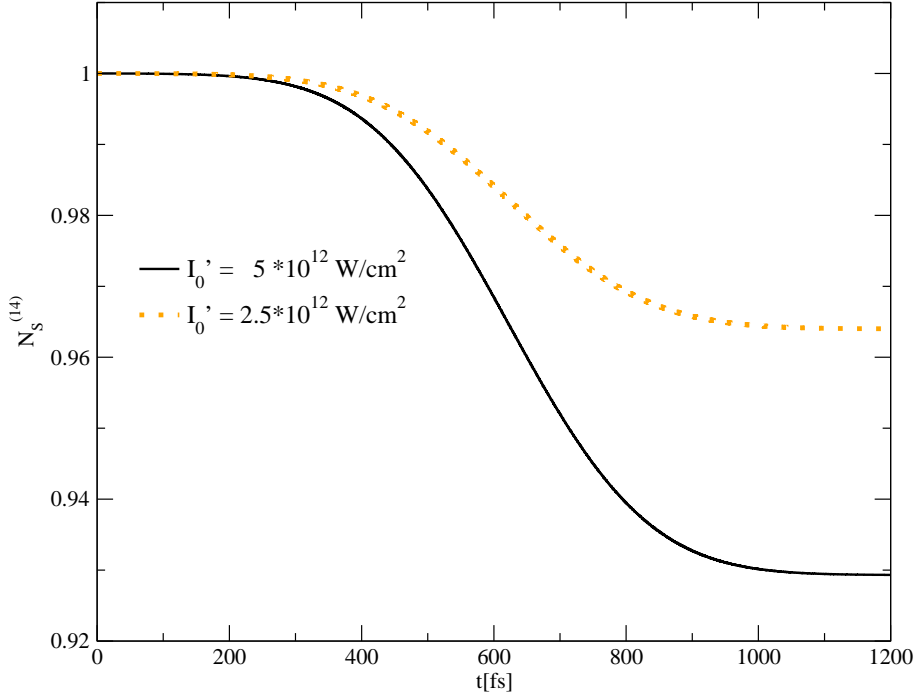


Abbildung 5.5: Auftragung der Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  für die beiden maximalen Intensitäten  $I_0' = 5 * 10^{12} \text{ W/cm}^2$  und  $I_0' = 2.5 * 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . Die Werte für die restlichen variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $b_2$ ,  $\Delta t$ ,  $k$  und  $\varphi$  wurden der Tab. 5.2 entnommen, wobei für den spektralen Chirpparameter der Wert  $b_2 = -1000 \text{ fs}^2$  ausgewählt wurde.

weichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  näherungsweise durch eine Halbierung von  $I_0'$  und damit auch der Energie  $\mathcal{E}$  des Laserpulses halbiert wird. Dies liegt daran, dass gemäß Gleichung (4.94) die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  linear mit der Energie  $\mathcal{E}$  skaliert und diese für die hier betrachteten Simulationen den dominanten Anteil zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  liefert. Abweichungen von diesem linearen Skalierungsverhalten sind dadurch bedingt, dass der bereits oben betrachtete kleine Anteil der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$  an der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  gemäß Gleichung (4.94) quadratisch mit der Energie  $\mathcal{E}$  skaliert.

Der zweite Effekt, den wir an dieser Stelle betrachten wollen, ist, inwieweit sich die durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachte Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  bei einer Variation der CEP  $\varphi$  des Laserpulses verändert. Bei den in Abb. 5.3 gezeigten Simulationsergebnissen wurde eine

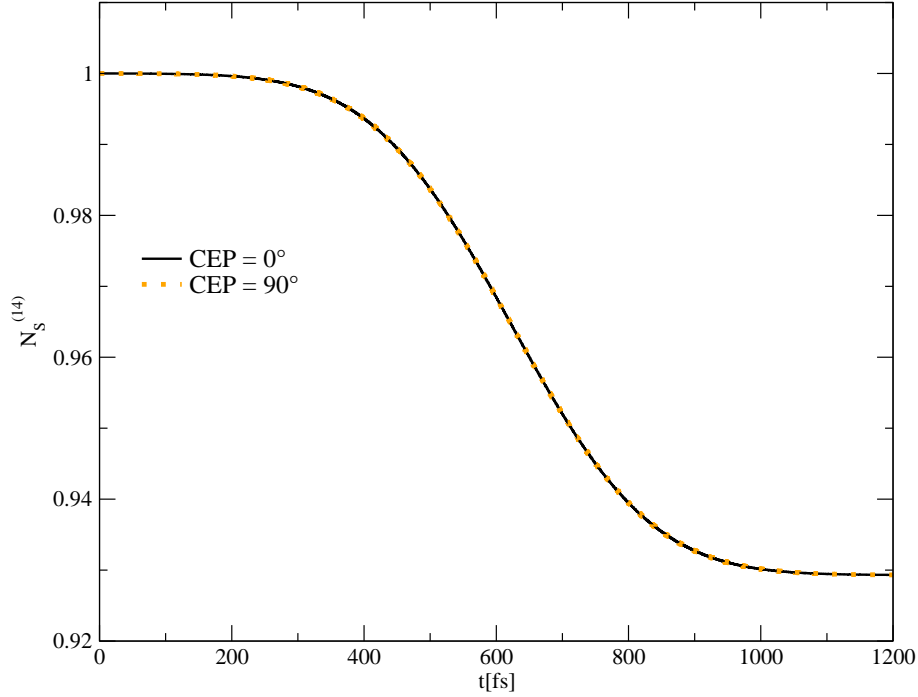


Abbildung 5.6: Auftragung der Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  für die beiden CEPs  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \frac{\pi}{2} \hat{=} 90^\circ$ . Die Werte für die restlichen variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I'_0$ ,  $b_2$ ,  $\Delta t$  und  $k$  wurden der Tab. 5.2 entnommen, wobei für den spektralen Chirpparameter der Wert  $b_2 = -1000 \text{ fs}^2$  ausgewählt wurde.

CEP  $\varphi = 0$  des Laserpulses verwendet. Wir haben für den Wert  $b_2 = -1000 \text{ fs}^2$  die Simulation mit einer CEP  $\varphi = \frac{\pi}{2} \hat{=} 90^\circ$  erneut durchgeführt; dies führt, wie in der Abb. 5.6 gezeigt, zu keiner Veränderung der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ . Dieses Resultat kann man dadurch erklären, dass die Gleichung (5.15) eine gute Näherung der Formel (5.14) für die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  ist; bei dieser Näherung mittelt sich der Einfluss der Phasenfunktion  $\vartheta(t)$  des elektrischen Feldes  $E(t) = A(t) \cos[\vartheta(t)]$  und damit auch der CEP  $\varphi$  heraus. Weil man gemäß Gleichung (5.22) die höheren geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m \geq 4$  mit Potenzen der niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  berechnen kann, mittelt sich auch für die die höheren geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m \geq 4$  der Einfluss der CEP  $\varphi$  heraus; also haben alle geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 0$  keine Abhängigkeit von der CEP  $\varphi$ ,



was die Simulationsergebnisse in der Abb. 5.6 erklärt.

Nachdem wir uns bisher mit einer durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachten Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm beschäftigt haben, wollen wir nun eine entsprechende Betrachtung für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm durchführen. Wir wählen dabei für die variablen Parameter die in der Tab. 5.3 eingetragenen Werte. Für diesen Parametersatz ist sicher gestellt, dass der Beitrag  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  vernachlässigbar klein ist und somit  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  gilt.

Parameter	Wert
$m_0$	$3 * 10^{-3}$ a.u.
$R_i$	25 Å
$I'_0$	$5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$b_2$	0
$\Delta t$	$8 * 10^{-2}$ fs
$k$	14
$\varphi$	0

Tabelle 5.3: Parameterwerte für die Simulation, die mit dem improved algorithm für die Bestimmung der Auswirkungen der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auf die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durchgeführt wurde.

Man erkennt durch Vergleich der Tab. 5.2 mit der Tab. 5.3, dass wir uns im Gegensatz zu den vorherigen Simulationen für den simple algorithm beim Wert für  $b_2$  an dieser Stelle auf den ungechirpten Puls mit  $b_2 = 0$  beschränken. Der Grund dafür ist folgender: Gemäß Formel (4.191) aus Kap. 4.3.3.4.1 gilt für die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) : \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \propto I_M(t) \propto E^2(t)$ , und wegen der Oszillationen des elektrischen Feldes  $E(t)$  oszilliert – wie in Kap. 2.1 erläutert – auch die momentane Intensität  $I_M(t)$ . Diese niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  wiederum dominiert gemäß den Betrachtungen im Kap. 4.3.3.4.1 den Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ , weshalb dieser Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  auch schnelle zeitliche Oszillationen aufweist. Damit man in einer graphischen Auftragung über das Zeitintervall, in dem die momentane Inten-

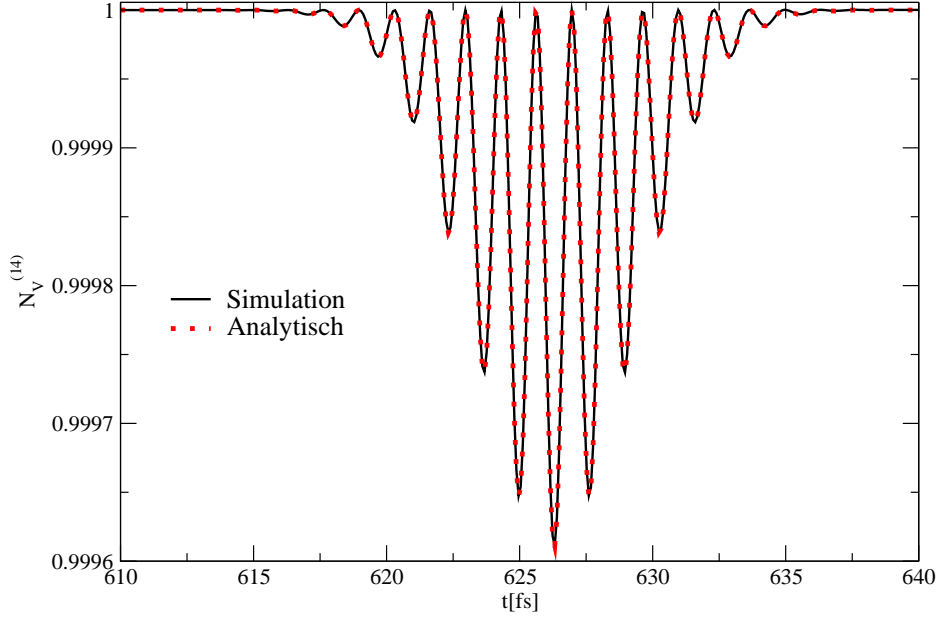


Abbildung 5.7: Auftragung der Norm  $N_V^{(14)}(t, \Delta t)$  für die in Tab. 5.3 aufgeführten Werte für die variablen Parameter. Außerdem ist in diese Abbildung die Norm eingetragen, die man durch die Approximation  $N_V^{(14)}(t, \Delta t) \approx 1 + \mathcal{N}_V^{(14,2)}(t, \Delta t)$  mit der mit Formel (4.191) analytisch berechneten niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(14,2)}(t, \Delta t)$  erhält.

sität  $I_M(t)$  im Verhältnis zu seinem Maximalwert nicht sehr klein wird, auch noch einzelne Oszillationsperioden von  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  gut erkennen kann, muss die FWHM  $\tau_E$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  möglichst klein und damit wegen Gleichung (2.76)  $b_2$  möglichst klein gewählt werden.

In Abb. 5.7 wurde nun die per Simulation erhaltene Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  derjenigen Norm gegenüber gestellt, die man durch Berechnung von  $1 + \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  erhält, wobei die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  analytisch über die Formel (4.191) bestimmt wird. Bei dieser analytischen Berechnung wird also in Analogie zu der entsprechenden Betrachtung für den simple algorithm nur die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  für die Berechnung der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  berücksichtigt; im Kap. 4.3.3.4.1 wurde erläutert, dass man mit diesem Ansatz bereits eine gute Approximation für den durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  verursachten Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$

zur Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  erhalten sollte. Da für die hier verwendeten Simulationsparameter außerdem  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  gilt, ist deshalb näherungsweise

$$\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t) \approx \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t). \quad (5.25)$$

Man erkennt nun aus Abb. 5.7 in der Tat, dass man mit der Formel (4.191) für die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  sehr gut voraussberechnen kann und somit die Näherung  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t) \approx \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  sehr gut ist. Insbesondere weisen wir darauf hin, dass hier die mit Formel (4.191) analytisch berechneten Werte für die Norm  $1 + \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  im Rahmen der Genauigkeit, in der man aus der Abb. 5.7 Werte ablesen kann, praktisch nicht von den numerisch bestimmten Werten für die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  abweichen. Dies ist ein Gegensatz zu den entsprechenden Betrachtungen bei Abb. 5.3 für den simple algorithm. Diese Genauigkeit kann man damit erklären, dass für die hier genutzten Parameterwerte die zweitniedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,4)}(t, \Delta t)$  einen vernachlässigbar kleinen Beitrag zur Normabweichung liefert. Dazu machen wir folgende Abschätzung: Man kann aus der Abb. 5.7 erkennen, dass der maximale Betrag der niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  gemäß Formel (4.191) in etwa bei  $3.9 * 10^{-4}$  liegt. Man kann außerdem aus der Formel (4.184) für die stationären Ordnungen für den improved algorithm ablesen, dass für den hier in guter Näherung vorliegenden Fall  $W(t_0 = 0) = 0$  der Zusammenhang

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t) = (-1)^m \left| \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \right|^m \quad (5.26)$$

$$\implies_{m=2} \mathcal{N}_V^{(k,4)}(t, \Delta t) = \left| \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \right|^2 \quad (5.27)$$

zwischen der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,4)}(t, \Delta t)$  und der niedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm gilt. Für die hier genutzten Parameterwerte gilt somit, dass der maximale Betrag der zweitniedrigsten geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,4)}(t, \Delta t)$  etwa gleich  $1.5 * 10^{-7}$  und deshalb vernachlässigbar klein ist.

Wir diskutieren nun den zeitlichen Verlauf der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ , die man aus der Abb. 5.7 ablesen kann und wegen (4.191) proportional zur momentanen Intensität  $I_M(t)$  ist:

Man erkennt hierbei, dass – wie bereits im Kap. 4.3.3.4.1 erklärt – die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  im Limes  $t \rightarrow \infty$  wieder gegen Null geht, weil die

elektrische Feldstärke  $E(t)$  und damit wegen  $I_M(t) \propto E(t)^2$  auch die momentane Intensität des Gausspulses für  $t \rightarrow \infty$  gegen Null konvergieren. Wie erwartet steht dieses Resultat im Gegensatz zum in der Abb. 5.3 gezeigten Ergebnis für die Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ , die durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(t, \Delta t)$  bei Anwendung des simple algorithm hervorgerufen wird, wo der Betrag der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  monoton anwächst. Damit haben wir diesen im Kap. 4.3.3.4.1 erläuterten Vorteil des improved algorithm im Vergleich zum simple algorithm anhand eines numerischen Beispiels demonstriert. Man erkennt außerdem anhand des zeitlichen Verlaufes von  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  in der Abb. 5.7, dass – wie ebenfalls in Kap. 4.3.3.4.2 vorhergesagt – sich die zeitlichen Schwankungen der momentanen Intensität  $I_M(t)$  auf die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  übertragen. Wir stellen nun folgende Überlegung für die Periode der aus diesem Grund auftretenden zeitlichen Oszillationen der Normabweichungen an:

Aus  $I_M(t) \sim E(t)^2$  folgt wegen  $E(t) = A(t) \cos[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi)]$  für das ungechirpte elektrische Feld:

$$\begin{aligned} I_M(t) &\sim A(t)^2 \cos^2[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi)] \\ &\sim \frac{A(t)^2}{2} \{1 + \cos[2\varphi + 2\omega_0(t - t_\varphi)]\}. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Also erhält man per analytischer Rechnung für die Oszillationsperiode  $T_{I_M}$  der momentanen Intensität  $I_M(t)$ :

$$T_{I_M} = \frac{\pi}{\omega_0} = 1.34 \text{ fs}, \quad (5.29)$$

diese ist somit doppelt so groß wie die Oszillationsperiode  $T_E = \frac{2\pi}{\omega_0}$  des elektrischen Feldes. Nun prüfen wir nach, ob man aus den Simulationsdaten die gleiche Oszillationsperiode erhält. Man erkennt durch Betrachten der Normabweichungen in der Abb. 5.7, dass diese für die beiden Zeitpunkte  $t_1 = 621.6$  fs und  $t_2 = 632.3$  fs gleich Null sind. Im Zeitraum zwischen  $t_1$  und  $t_2$  durchläuft die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  insgesamt 8 Oszillationsperioden, also erhält man so für  $T_{I_M}$ :

$$T_{I_M} = \frac{t_2 - t_1}{8} = 1.34 \text{ fs}, \quad (5.30)$$

was das analytisch hergeleitete Resultat (5.29) für  $T_{I_M}$  bestätigt.

Als nächsten Punkt wollen wir die Abhängigkeit der durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m)}(t, \Delta t)$  verursachten Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  und der maximalen Intensität  $I_0$  untersuchen (hier gilt  $I_0 = I'_0$ , weil

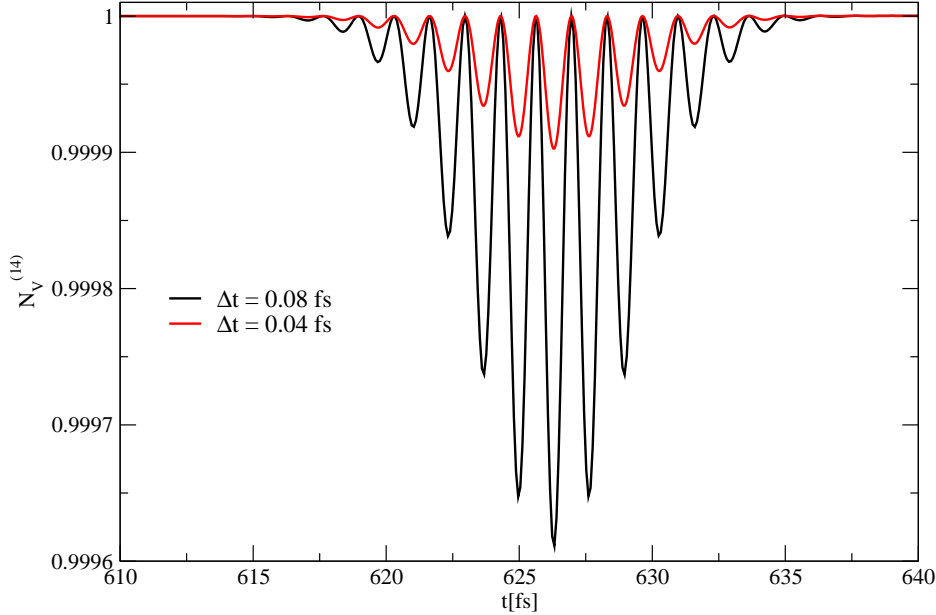


Abbildung 5.8: Auftragung der Norm  $N_V^{(14)}(t, \Delta t)$  für die Zeitschritte  $\Delta t = 0.08$  fs und  $\Delta t = 0.04$  fs. Die Werte für die restlichen variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I'_0$ ,  $b_2$ ,  $k$  und  $\varphi$  wurden der Tab. 5.2 entnommen.

$b_2 = 0$ ). Da – wie bei der Diskussion zu Abb. 5.7 erläutert – der dominierende Anteil der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  durch die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  verursacht wird, können wir aus der Gleichung (4.191) folgern, dass diese Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  wegen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim \Delta t^2$  und  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim I_M(t) \sim I_0$  proportional zu  $\Delta t^2$  und der maximalen Intensität  $I_0$  des Laserpulses ist (die Proportionalität  $I_M(t) \sim I_0$  folgt daraus, dass wir hier Laserpulse mit einer Gaussglocke als Einhüllender  $A(t)$  betrachten).

In der Abb. 5.8 wird Folgendes demonstriert: Wenn man zwei Simulationen mit dem improved algorithm ausführt – eine für die Simulationsparameter in Tab. 5.3 und eine weitere Simulation mit halbiertem Zeitschritt  $\Delta t$  – dann führt die Halbierung von  $\Delta t$  zu einer Viertelung der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ , was die Proportionalität der Normabweichung zum Quadrat des Zeitschritts bestätigt. Man beachte, dass dies einen Gegensatz zum simple algorithm darstellt, wo – wie in [2] bereits eingehend untersucht – die Normabweichung

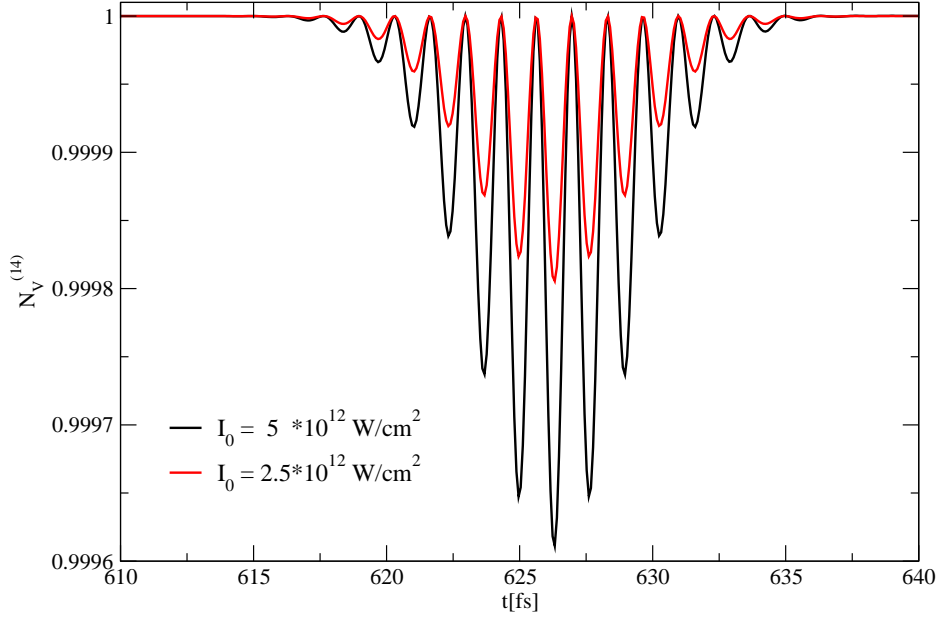


Abbildung 5.9: Auftragung der Norm  $N_V^{(14)}(t, \Delta t)$  für die maximalen Intensitäten  $I_0 = 5 * 10^{12} \text{ W/cm}^2$  und  $I_0 = 2.5 * 10^{12} \text{ W/cm}^2$ . Die Werte für die variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $b_2$ ,  $\Delta t$ ,  $k$  und  $\varphi$  wurden der Tab. 5.2 entnommen.

$\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  näherungsweise linear mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  skaliert, weil die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm näherungsweise linear mit dem Zeitschritt  $\Delta t$  skaliert.

In der Abb. 5.9 wird demonstriert, dass eine Halbierung der maximalen Intensität  $I_0$  des Laserpulses zu einer Halbierung der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  führt, was die Proportionalität der Normabweichung mit  $I_0$  bestätigt.

Wir betrachten nun die Abhängigkeit der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für eine Variation der CEP  $\varphi$ . Dafür wurde die Simulation mit dem improved algorithm einmal ausgeführt (für die in der Tab. 5.3 angegebenen Simulationsparameter) mit CEP  $\varphi = 0$  und dann noch einmal für eine relativ dazu um  $90^\circ$  verschobene Phase  $\varphi = \frac{\pi}{2} \hat{=} 90^\circ$ . Wie man aus der Abb. 5.10 sieht, führt diese Phasenverschiebung dazu, dass die zeitliche Oszillation der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  um  $180^\circ$  verschoben wird und deshalb Minima dieser Oszillation auf Maxima abgebildet werden und umgekehrt. Dieser Effekt kann leicht durch

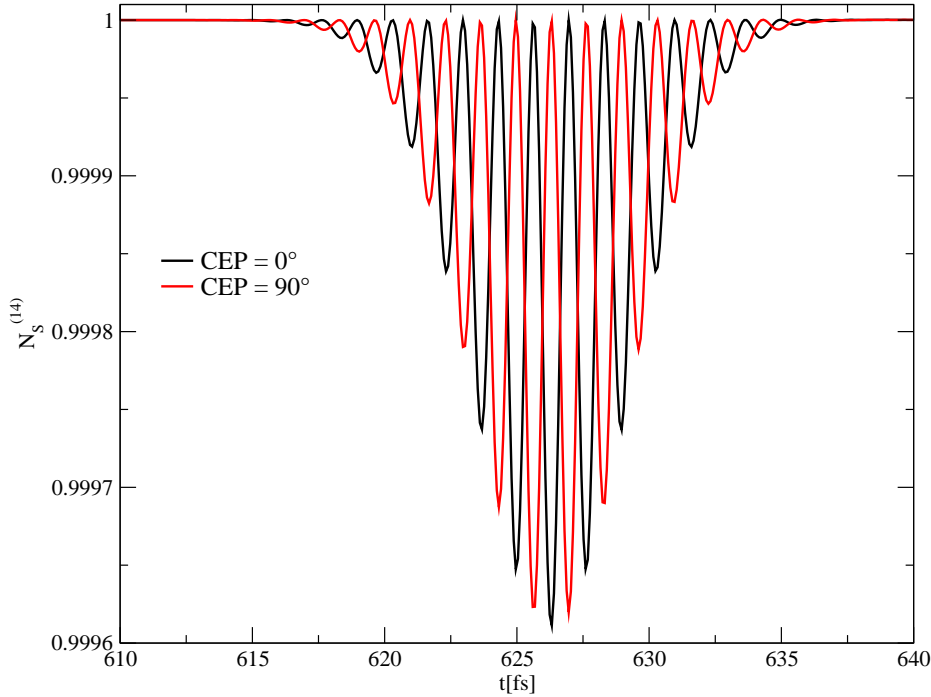


Abbildung 5.10: Auftragung der Norm  $N_V^{(14)}(t, \Delta t)$  für die beiden CEPs  $\varphi = 0$  und  $\varphi = \frac{\pi}{2} \hat{=} 90^\circ$ . Die Werte für die weiteren variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I'_0$ ,  $b_2$ ,  $\Delta t$  und  $k$  wurden der Tab. 5.2 entnommen.

eine Betrachtung von Gleichung (5.28) erklärt werden; man erkennt, dass im Argument der  $\cos$ -Funktion in dieser Gleichung der Winkel  $2\varphi$  auftritt, so dass eine Verschiebung von  $\varphi$  um  $90^\circ$  zeitliche Oszillationen der momentanen Intensität  $I_M(t)$  des Laserpulses um  $180^\circ$  verschiebt. Da die die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  dominierende niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  proportional zur momentanen Intensität  $I_M(t)$  des Laserpulses ist, überträgt sich somit die  $180^\circ$ -Phasenverschiebung für die zeitliche Oszillation der momentanen Intensität  $I_M(t)$  auf die in der Simulation beobachtete Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ . Dieser Effekt steht im Gegensatz dazu, dass für den simple algorithm eine durch die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  hervorgerufene Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  von der CEP  $\varphi$  unabhängig ist. Die Ursache für diesen Unterschied liegt darin, dass in die Berechnung der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm, wie aus den Formeln (5.14) und (5.22) folgt, ein **Integral über das komplette Zeitin-**

**tervall**  $[0, t]$  mit dem Quadrat des elektrischen Feldes als Integranden eingeht. Dadurch mitteln sich wie oben erwähnt Phaseneffekte heraus. Im Gegensatz dazu geht in die Berechnung für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm, wie aus den Formeln (4.191) und (5.26) folgt, nur die momentane Intensität  $I_M(t)$  **zum Zeitpunkt**  $t$  ein, so dass hier kein Mittlungsprozess erfolgt, der die CEP-Abhängigkeit beseitigt.

Als abschließenden Punkt für die Diskussion der durch die geraden, stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  hervorgerufenen Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple und den improved algorithm wollen wir den maximalen Betrag, den diese Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  im zeitlichen Verlauf der Simulation annimmt, für beide Algorithmen miteinander vergleichen: Wie bereits erwähnt hat der Betrag dieser maximalen Normabweichung in der Simulation für den improved algorithm etwa den Wert  $3.9 * 10^{-4}$ , während diese Größe für den simple algorithm für alle in der Abb. 5.3 betrachteten Werte für den spektralen Chirp-Parameter  $b_2$  den Wert  $7.07 * 10^{-2}$  beträgt und somit etwa um einen Faktor 180 größer ist.

Dieses Verhältnis der maximalen Normabweichung für simple und improved algorithm kann man auf folgende Weise noch weiter vergrößern: Wir haben bei dem bisherigen Vergleichen der maximalen Normabweichung für simple und improved algorithm die Situation für den ungechirpten Puls mit  $b_2 = 0$  betrachtet. Wenn man stattdessen einen gechirpten Puls, z.B. mit  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  betrachtet, dann wird sich das Verhältnis der maximalen Normabweichung für simple und improved algorithm noch weiter zugunsten des improved algorithm verbessern. Der Grund dafür ist folgender: Durch die Änderung des spektralen Chirpparameters von  $b_2 = 0$  auf einen Wert  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  verändert sich wie bereits erklärt und in Abb. 5.3 demonstriert die maximale Normabweichung nicht, die für die Anwendung des simple algorithm am zeitlichen Ende der Simulation angenommen wird. Jedoch verringert sich die maximale Normabweichung für den improved algorithm; denn die maximale Normabweichung ist wegen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim I_M(t)$  proportional zum Maximalwert  $\max[I_M(t)]$ , den die momentane Intensität  $I_M(t)$  des Laserpulses während der Simulation annimmt. Mit (2.64) machen wir für  $\max[I_M(t)]$  folgende Approximation:

$$\begin{aligned} \max[I_M(t)] &= c \varepsilon_0 \max[E(t)^2] \\ &= c \varepsilon_0 \max \left\{ A^2(t) \cos^2 \left[ \varphi + \omega_0(t - t_\varphi) + \frac{a_2}{2}(t - t_\varphi)^2 \right] \right\} \end{aligned} \quad (5.31)$$

$$\approx c \varepsilon_0 \max [A^2(t)] \sim A_0^2. \quad (5.32)$$



Die Proportionalität  $\max[I_M(t)] \sim A_0^2$  kann man nutzen um zu berechnen, um welchen Faktor sich  $\max[I_M(t)]$  bei der Änderung des spektralen Chirpparameters von  $b_2 = 0$  auf den Wert  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  verändern wird.<sup>63</sup> Die Größe  $A_0^2$  nimmt durch die die Änderung des spektralen Chirpparameters von  $b_2 = 0$  auf  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  ab, und mit Hilfe der Gleichung (5.10a) kann man mit der in der Simulation genutzten FWHM  $\tau_{E,0} = 10 \text{ fs}$  des ungechirpten Laserpulses berechnen, dass für das Verhältnis von  $A_0^2(b_2 = -400 \text{ fs}^2)$  relativ zu  $(A_0')^2$  gilt:

$$\left( \frac{A_0(b_2 = -400 \text{ fs}^2)}{A_0'} \right)^2 = \frac{1}{\sqrt{1 + 64(\ln 2)^2 \frac{b_2^2}{\tau_{E,0}^4}}} = 4.5 * 10^{-2}. \quad (5.33)$$

Daher wird für  $\Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs}$  der Maximalwert der Normabweichung für den improved algorithm von  $3.9 * 10^{-4}$  für  $b_2 = 0$  auf  $1.8 * 10^{-5}$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  absinken. Dieser analytisch bestimmte Wert  $1.8 * 10^{-5}$  für das Maximum der Normabweichung wurde in einer numerischen Simulation überprüft; diese wurde durchgeführt mit dem improved algorithm für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$ ,  $k = 29$  und für die restlichen variablen Parameter wie in Tab. 5.3 angegeben.<sup>64</sup> Die so erhaltene Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  ist in Abb. 5.11 dargestellt. Man erhält in der numerischen Simulation für das Maximum der Normabweichung in der Tat einen Wert von  $1.8 * 10^{-5}$ . Bei der Auftragung der Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  in Abb. 5.11 musste hierbei das oben erwähnte Problem in Kauf genommen werden, dass man die wegen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \sim I_M(t)$  auftretenden raschen Oszillationen der Normabweichung auf der Zeitskala der Oszillationsperiode  $T_{I_M}$  der momentanen Intensität  $I_M(t)$  wegen der zeitlichen Breite des Laserpulses für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  nicht mehr graphisch auflösen kann. Als Resultat erhält man, dass für die Parameterwerte  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  und  $\Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs}$  das oben angesprochene

<sup>63</sup>Diese Vorgehensweise für die Berechnung des Faktors, um den sich  $\max[I_M(t)]$  bei einer Änderung des spektralen Chirpparameters  $b_2$  verändert, ist aber nur gut, wenn die Approximation (5.32) gut ist. Dies bedingt, dass in guter Näherung die Zeitpunkte zusammenfallen, an denen die momentane Intensität  $I_M(t)$  und die Einhüllende des elektrischen Feldes  $A(t)$  maximal werden. Für den hier vorliegenden Spezialfall  $\varphi = 0$  gilt das sogar exakt; für beliebige CEPs  $\varphi$  gilt das noch in guter Näherung, wenn die FWHM  $\tau_E$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  so groß und der Laserpuls zeitlich deshalb so lang ist, dass der zeitliche Verlauf der schnell oszillierenden Funktion  $\cos^2[\varphi + \omega_0(t - t_\varphi) + \frac{a_2}{2}(t - t_\varphi)^2]$  in der Gleichung (5.31) die Maximalintensität  $\max[I_M(t)]$  nur schwach beeinflusst.

<sup>64</sup>Der hohe  $k$ -Wert von 29 anstelle von 14 wurde gewählt, weil festgestellt wurde, dass für  $k = 14$  oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  noch Auswirkungen in gleicher Größenordnung wie die niedrigste stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  auf die Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  haben.

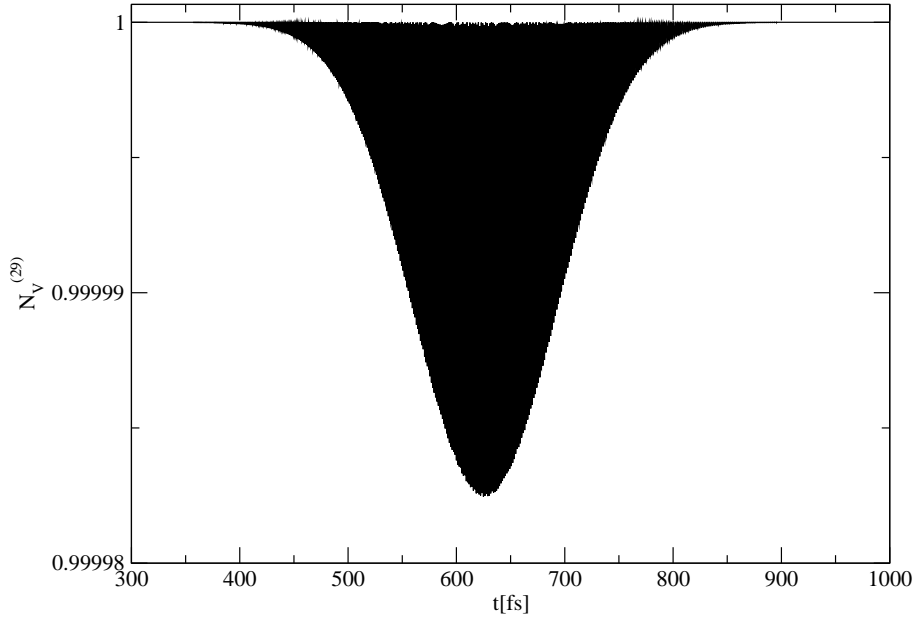


Abbildung 5.11: Auftragung der Norm  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  und  $k = 29$ , die restlichen variablen Parameter  $m_0, R_i, I'_0, \Delta t, \varphi$  haben die in der Tab. 5.3 aufgeführten Werte.

Verhältnis der maximalen Normabweichung für simple und improved algorithm sogar bereits etwa 3900 beträgt.

Diese vergleichenden Betrachtungen für die maximale Normabweichung, die durch die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  bei der Anwendung von simple und improved algorithm verursacht werden, illustrieren die Überlegenheit des improved über den simple algorithm.

### 5.1.1.2 Analyse gerader oszillierender Ordnungen

Die Simulationsparameter für die Simulationen mit dem simple und dem improved algorithm, deren Resultate wir in den folgenden Ausführungen betrachten werden, sind so gewählt, dass neben den geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $k \geq 2m > 0$  auch gerade oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ ,  $2k \geq 2m > k$  auftreten. Als Einstieg in die Diskussion dieser Ergebnisse wählen wir für die variablen Parameter die in Tab. 5.4 aufgeführten Werte, wobei wir für die Störungsordnung  $k$  und den Zeitschritt  $\Delta t$  in Tab. 5.4 jeweils zwei ver-

Parameter	Wert
$m_0$	$1 * 10^{-3}$ a.u.
$R_i$	35 Å
$I'_0$	$5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$b_2$	-400 fs <sup>2</sup>
$\Delta t$	$4 * 10^{-2}$ fs; $8 * 10^{-2}$ fs
$k$	5; 14
$\varphi$	0

Tabelle 5.4: Parameterwerte für die Simulationen, die mit simple und dem improved algorithm für die Bestimmung der Auswirkungen der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  durchgeführt wurden.

schiedene Werte angegeben haben. Für die daraus resultierenden vier Kombinationen von Werten für die variablen Parameter  $\Delta t$  und  $k$  sind in der Abb. 5.12 oben die mit dem simple algorithm ermittelten Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  und unten die mit dem improved algorithm ermittelten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  aufgetragen. Man erkennt direkt, dass wie in ähnlichen Ergebnissen in [2, 3, 50] bereits beschrieben, für den simple algorithm die Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für unterschiedliches  $\Delta t$ , aber gleiches  $k$  differieren. Dies ist für den improved algorithm jedoch nicht der Fall. Diesen Effekt kann man damit erklären, dass für die hier benutzten Zeitschritte  $\Delta t = 0.04$  fs und  $\Delta t = 0.08$  fs die Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm schon so nahe am Grenzwert liegen, gegen den diese Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  konvergieren, dass man in Abb. 5.12 unten für die Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für gleiches  $k$ , aber ungleiches  $\Delta t$  keinen Unterschied mehr erkennen kann. Dies zeigt erneut die Überlegenheit des improved algorithm gegenüber dem simple algorithm. Wir wollen im Folgenden den Beitrag zur Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t) = N_G^{(k)}(t, \Delta t) - 1$ , der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängt und im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  verschwindet, genauer untersuchen.

Aus den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.4 und Kap. 4.3.3.4 folgt, dass man diesen Beitrag in zwei Komponenten zerlegen kann. Die erste dieser beiden Komponenten stammt von den geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , diese Komponente ist somit gleich  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  und kann wie im vorgegangenen Kap. 5.1.1.1 demonstriert quantitativ berechnet werden. Die zweite dieser beiden Komponenten stammt von den vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteilen der

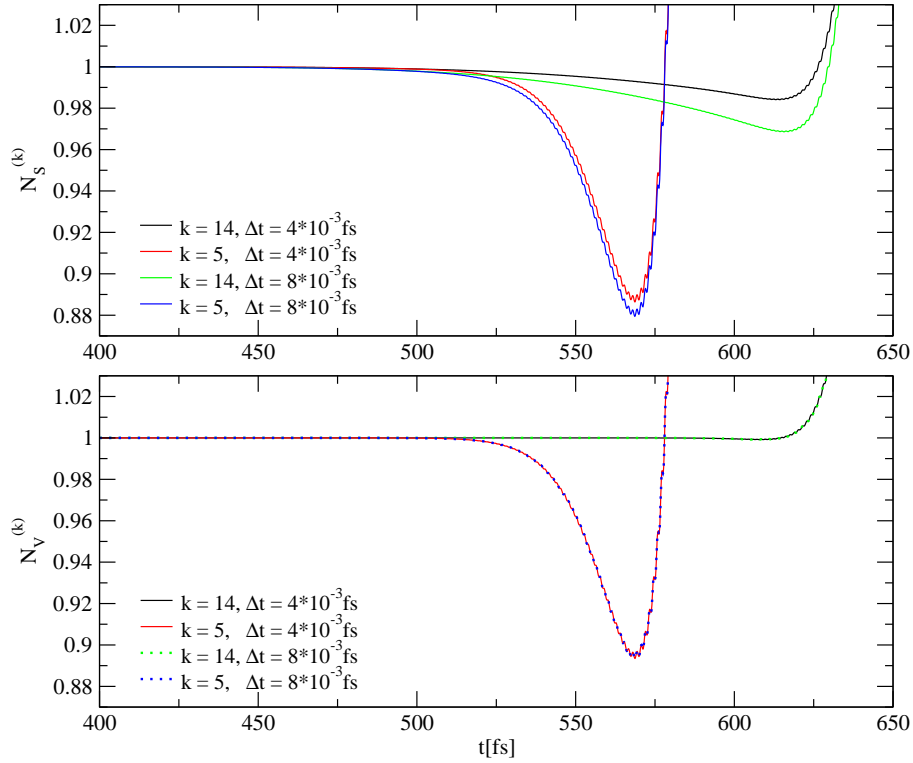


Abbildung 5.12: Oben: Auftragung der Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm für die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte für die variablen Parameter.

Unten: Auftragung der Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm für die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte für die variablen Parameter.

geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  und ist somit gleich dem von  $\Delta t$  abhängigen Anteil von  $N_{G,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$ .

Da wir die von den geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  stammende Komponente des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteils der Normabweichung  $\Delta N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  ja bereits in Kap. 5.1.1.1 analysiert haben, wollen wir uns jetzt konzentrieren auf die Analyse der Komponente, die durch die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  hervorgerufen wird. Die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  sind in [2] noch nicht im Rahmen der Analyse numerischer Daten betrachtet worden, weil man für diese Analyse die stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  quantitativ berechnen können muss, um deren Einfluss auf die Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  von dem der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen trennen zu

können. Es ist zu erwarten, dass für die in der Simulation verwendeten kleinen Werte für  $\Delta t$  der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil einer geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  nur einen kleinen numerischen Beitrag zu dieser Ordnung liefert und deshalb klein ist im Vergleich zu deren vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteil. Es soll geprüft werden, ob diese Erwartung über die Analyse von Simulationsdaten bestätigt werden kann. Für den improved algorithm kann man die Wahrheit dieser Aussage direkt aus der Abb. 5.12 unten erkennen:

Dazu ziehen wir zunächst ins Kalkül, dass man den Einfluss der geraden stationären Ordnungen auf die in der Abb. 5.12 unten gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  vernachlässigen kann, der Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  ist also vernachlässigbar klein. Dies kann man auf analytischem Wege mit der in Kap. 5.1.1.1 angewendeten Methode berechnen (siehe Abb. 5.7), bei einer entsprechenden Betrachtung erhält man für die in Abb. 5.12 unten gezeigten Normen, dass für  $\Delta t = 0.08$  fs der Betrag des Beitrages  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  nur maximal den Wert  $1.8 \cdot 10^{-5}$  annimmt, für  $\Delta t = 0.04$  fs ist wegen  $\mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \propto \Delta t^2$  und  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t) \approx \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  dieser Maximalwert sogar nur ein Viertel so groß und ist gleich  $5 \cdot 10^{-6}$ . Dies sind so kleine Werte, dass der Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für alle in der Abb. 5.12 unten gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  vernachlässigt werden kann.

Also können die in der Abb. 5.12 unten gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  nur wegen des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteils von  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  einen Beitrag enthalten, der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängt; doch da wie erwähnt zwischen den in Abb. 5.12 gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für gleiches  $k$  aber unterschiedliches  $\Delta t$  gar kein Unterschied erkennbar ist, ist dieser Anteil von  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  ebenso wie der Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  vernachlässigbar klein. Möchte man aus den Simulationsdaten einen vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteil des Beitrags  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  nachweisen, so ist dies auf folgende Weise möglich: Anders als in der Darstellung in der Abb. 5.12 unten analysiert man die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für Zeitpunkte, wo diese – wie bereits in der Fig. 2 aus [3] für den simple algorithm illustriert – bedingt durch den Beitrag  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  extrem groß wird. Wegen der großen Werte, die hier die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  annehmen, kann man davon ausgehen,

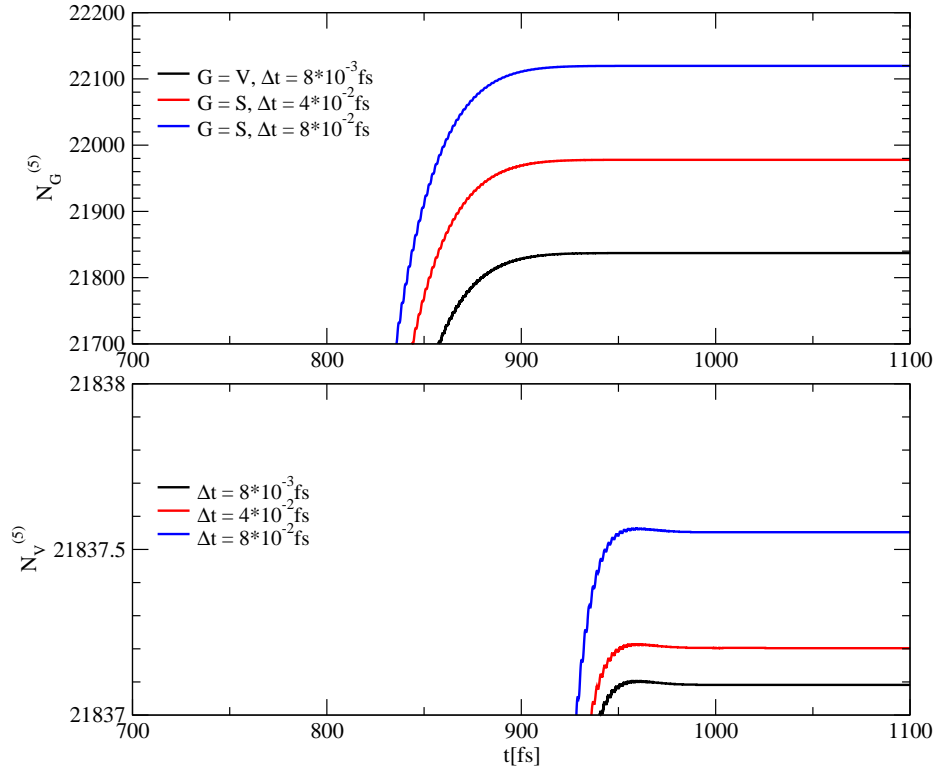


Abbildung 5.13: Oben: Auftragung der sehr großen Werte, die die Norm  $N_S^{(5)}(t, \Delta t)$  bei der Anwendung des simple algorithm am Ende der Simulation annimmt für die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte der variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I_0'$  und  $\varphi$  und die Werte  $k = 5$  für die Störungsordnung und  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-2} \text{ fs}$ ,  $4 \cdot 10^{-2} \text{ fs}$  für den Zeitschritt. Als Referenzwert ist außerdem die Norm  $N_V^{(5)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm eingezeichnet mit dem Zeitschritt  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3} \text{ fs}$ .

Unten: Auftragung der sehr großen Werte, die die Norm  $N_V^{(5)}(t, \Delta t)$  am Ende der Simulation bei der Anwendung des improved algorithm annimmt für die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte für die variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I_0'$  und  $\varphi$  und den Wert  $k = 5$  für die Störungsordnung sowie für verschiedene Zeitschritte.

Man beachte, dass in der unteren Abbildung die Skalierung der Norm-Achse anders gewählt ist als in der oberen Abbildung und die unten aufgetragenen Normen  $N_V^{(5)}(t, \Delta t)$  am Ende der Simulation viel weniger differieren als die oben aufgetragenen Normen  $N_S^{(5)}(t, \Delta t)$ .

dass der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil des Beitrags  $N_{V, \text{osz, g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m)}(t, \Delta t)$  hier nachweisbar ist. In der Abb. 5.13 unten wird gezeigt, welche Werte die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte für die variablen Parameter  $m_0$ ,  $R_i$ ,  $I_0'$  und  $\varphi$  und die Werte  $k = 5$  für die Störungsordnung sowie verschiedene Zeitschritte  $\Delta t$  annimmt. Da der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil des Beitrags

$N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in führender Ordnung mit  $\Delta t^2$  skaliert (siehe Formel (4.192)), wird für den sehr kleinen Zeitschritt  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs dieser Anteil mindestens um einen Faktor 25 kleiner sein als für den Zeitschritt  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-2}$  fs; vergleicht man die entsprechenden Anteile für die Zeitschritte  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs und  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-2}$  fs, dann werden sich diese sogar mindestens um einen Faktor 100 unterscheiden. Deshalb nehmen wir als Näherung an, dass für den Zeitschritt  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs die vom Zeitschritt  $\Delta t$ -abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs) vernachlässigbar klein sind. Wir setzen daher als Näherung den Wert, den die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs) am Ende der Simulation annimmt, als Referenzwert an, gegen den die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  im Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  und  $t \rightarrow \infty$  konvergiert. Man erkennt aus der Abb. 5.13 unten, dass die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs am Ende der Simulation den Wert 21837.09 beträgt, für  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-2}$  fs beträgt diese Norm 21837.20 und für  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-3}$  fs beträgt diese Norm 21837.55. D.h. der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil für die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  beträgt für  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-2}$  fs nur 0.11, und für  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-2}$  fs nur 0.46. Daraus kann man zwei Dinge erkennen:

Da eine Halbierung des Zeitschritts  $\Delta t$  etwa zu einer Viertelung des von  $\Delta t$  abhängigen Anteils der Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  geführt hat, wird für die hier betrachteten Simulationsparameter der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil des Beitrags  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , von einem Bestandteil dominiert, der mit  $\Delta t^2$  skaliert; Bestandteile, die in noch höherer Potenz mit  $\Delta t$  skalieren, sind vergleichsweise klein. In Kap. 4.3.3.4.2 wurde hergeleitet, dass der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil einer geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in führender Ordnung mindestens quadratisch mit dem Zeitschritt skaliert und darüber hinausgehend als vereinfachende Annahme davon ausgegangen, dass ein mit  $\Delta t^2$  skalierender Anteil für jede oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auch tatsächlich auftritt. Das hier nachgewiesene quadratische Skalierungsverhalten des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteils zum Beitrag  $N_{S,\text{osz,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  ist zwar kein vollständiger numerischer Beweis dieser Annahme für jede einzelne der hier auftretenden geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ , aber zumindest ein Nachweis dafür, dass mindestens für eine der hier auftretenden geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  ein mit  $\Delta t^2$  skalierender Anteil auftritt.<sup>65</sup>

Der zweite, noch wichtigere Aspekt ist, dass für die in der Abb. 5.13 unten

<sup>65</sup>Siehe dazu auch die Diskussion in Fußnote 59 in Kap. 4.3.3.4.2.

gezeigten extrem großen Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$ , deren vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängiger Anteil bei 21837.55 liegt, der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil noch um etwa 5 Größenordnungen kleiner ist. Denn dies ist ein weiterer Beleg für die Aussage, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm für den in der Simulation üblicherweise genutzten kleinen Zeitschritt  $\Delta t$  viel kleiner sind als die vom Zeitschritt unabhängigen Anteile  $\Delta t$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ .

Wir wollen nun mit Simulationsdaten nachweisen, dass diese Aussage auch für den simple algorithm gilt; wir gehen für diesen Nachweis in analoger Weise wie für den improved algorithm vor. Die Analyse des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteils vom Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für die in der Abb. 5.12 oben gezeigten Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm ist jedoch etwas komplizierter als die Analyse des Anteils des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Beitrags  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für die in der Abb. 5.12 unten gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm, weil für den simple algorithm der Beitrag  $N_{S,stat,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  nicht vernachlässigbar klein ist. Man kann diesen Beitrag nämlich wieder wie im Kap. 5.1.1.1 beschrieben in guter Näherung bestimmen durch analytische Berechnung der beiden niedrigsten geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}$  mit den Formeln (5.20) und (5.23) und erhält dabei, dass für die in der Abb. 5.12 oben gezeigten Normen dieser Beitrag im Größenordnungsbereich von einigen Prozent liegt. Zieht man so den näherungsweise bestimmten Beitrag  $N_{S,stat,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  von den in der Abb. 5.12 oben gezeigten Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  ab, dann erhält man von den Beiträgen der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  bereinigte Normen, die in der Abb. 5.14 gezeigt sind. Es ist zu erkennen, dass diese bereinigten Normen sich im Rahmen der Ablesegenauigkeit von Abb. 5.14 für gleiche  $k$ -Werte, aber differierende Zeitschritte  $\Delta t$  nicht mehr unterscheiden. Da die in Abb. 5.14 gezeigten Normen wegen des Abziehens des Beitrags  $N_{S,stat,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für gleiche  $k$  aber verschiedene Zeitschritte  $\Delta t$  nur noch infolge der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  eine Abhängigkeit vom Zeitschritt  $\Delta t$  aufweisen könnten, bedeutet dies, dass die



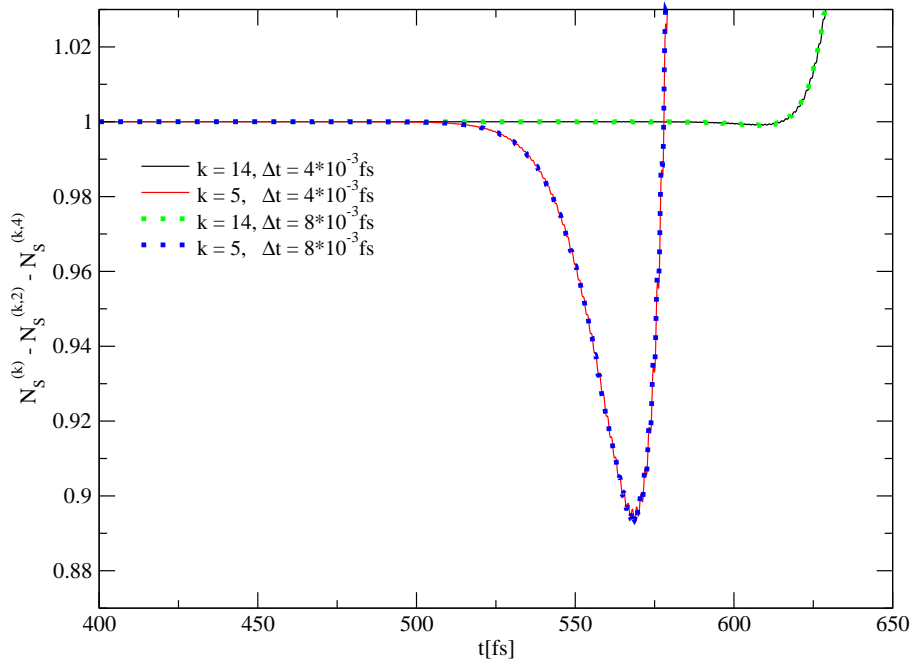


Abbildung 5.14: Die beiden niedrigsten stationären Entwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t)$  und  $\mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$  wurden analytisch mit den Formeln (5.20) und (5.23) berechnet und die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm per Simulation bestimmt. In der obigen Abb. ist die Differenz  $N_S^{(k)}(t, \Delta t) - \mathcal{N}_S^{(k,2)}(t, \Delta t) - \mathcal{N}_S^{(k,4)}(t, \Delta t)$  aufgetragen. Für die variablen Parameter sind für diese Betrachtung die in der Tab. 5.4 aufgeführten Werte verwendet worden.

vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  vernachlässigbar klein sind.

In Analogie zu der Betrachtung für den improved algorithm wollen wir nun analysieren, ob man die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  nachweisen kann, indem man die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für Zeitpunkte betrachtet, wo diese bedingt durch die Beiträge der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  extrem groß wird. Daher ist in der Abb. 5.13 oben dargestellt, welche Werte die Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm am Ende der Simulation annehmen. Außerdem ist in die Abb. 5.13 oben zusätzlich die auch bereits in der Abb. 5.13 unten eingezeichnete Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm mit dem sehr kleinen Zeitschritt  $\Delta t = 8 * 10^{-3}$  fs eingezeichnet. Da wie im Kap. 4.3.3.4.1 erläutert gemäß Glei-

chung (4.189) der Zusammenhang  $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  gilt, kann man auch für die Abb. 5.13 oben die Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t = 8 * 10^{-3}$  fs) in guter Näherung als Referenzwert verwenden, der den Anteil der Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  repräsentiert, der nicht vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängt. Aus der Abb. 5.13 oben kann man ablesen, dass am Ende der Simulation die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für  $\Delta t = 8 * 10^{-3}$  fs den Wert 22120 annimmt und von dem oben angegebenen Referenzwert für den Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  um 283 abweicht; für  $\Delta t = 4 * 10^{-3}$  fs nimmt die Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  am Ende der Simulation den Wert 21978 an und weicht vom Referenzwert für den Limes  $\Delta t \rightarrow 0$  um 141 ab. Man erkennt aus diesen Resultaten in Analogie zu den entsprechenden Betrachtungen für den improved algorithm folgende zwei Zusammenhänge:

Eine Halbierung des Zeitschritts  $\Delta t$  führt etwa zu einer Halbierung des von  $\Delta t$  abhängigen Anteils der Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$ . Dieser Sachverhalt hat zur Konsequenz, dass für die hier betrachteten Simulationsparameter der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil des Beitrags  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  von einem Bestandteil dominiert wird, der linear mit  $\Delta t$  skaliert. Bestandteile, die in noch höherer Potenz mit  $\Delta t$  skalieren, sind hingegen vergleichsweise klein. Aus der in [2] hergeleiteten Formel (4.108) folgt die Aussage, dass der von  $\Delta t$  abhängige Anteil einer geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  in führender Ordnung linear mit  $\Delta t$  skaliert. Das hier ermittelte lineare Skalierungsverhalten des vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteils zum Beitrag  $N_{S,osz,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  ist kein vollständiger numerischer Beweis dieser Aussage für jede einzelne der hier auftretenden geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ . Wir haben aber immerhin einen Nachweis dafür erhalten, dass mindestens für eine der hier auftretenden geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  der vom Zeitschritt abhängige Anteil in führender Ordnung linear mit  $\Delta t$  skaliert.

Der zweite Zusammenhang ist, dass bei den in der Abb. 5.13 oben gezeigten extrem großen Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil dieser Normen etwa um 2 Größenordnungen kleiner als der vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängige Anteil ist. Auch wenn somit für die in der Abb. 5.13 oben gezeigten Normen  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile um etwa 3 Größenordnungen größer sind als für die entsprechenden, in der Abb. 5.13 unten gezeigten Normen  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm, ist dies dennoch ein weiterer Beleg dafür, dass die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für

den simple algorithm für den in einer Simulation üblicherweise genutzten kleinen Zeitschritt  $\Delta t$  viel kleiner sind als die vom Zeitschritt unabhängigen Anteile  $\Delta t$  der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$ .

Als Fazit unserer Betrachtungen über die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für simple und den improved algorithm kann man somit zusammenfassen, dass man diese für den in der Simulation üblicherweise genutzten kleinen Zeitschritt  $\Delta t$  vernachlässigen kann, weil diese nur kleine numerische Korrekturen zu den geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  darstellen. Bevor die vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  somit Werte erreichen können, bei denen Auswirkungen auf die Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  deutlich erkennbar werden, werden sowohl für den simple als auch für den improved algorithm die Auswirkungen der vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteile der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  auf die Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  deshalb so groß, dass die Simulation ohnehin die reale Molekül-System-Wechselwirkung nicht mehr korrekt beschreibt.

Dieser Sachverhalt ist ein Gegensatz zu dem Zusammenhang, dass der Beitrag  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  keinen vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteil enthält und wegen des Fehlens dieses Anteils kann dieser den vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängigen Anteil von  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  nicht dominieren. Deshalb muss man wie in [2] erläutert durch die Wahl eines genügend kleinen Zeitschritts  $\Delta t$  dafür sorgen, dass der Beitrag  $N_{G,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen nicht zu einer großen Normabweichung  $\Delta N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  führt.

In den nachfolgenden Betrachtungen werden wir uns mit dem vom Zeitschritt  $\Delta t$  unabhängigen Anteil des Beitrages der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_G^{(k)}(t, \Delta t)$  befassen, der wie aus Formel (4.193) ersichtlich unabhängig von der Wahl des Algorithmus ist. Da wie in den obigen Betrachtungen gezeigt der vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängige Anteil des Beitrages der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  sehr klein ist, werden wir in allen nachfolgenden Betrachtungen die Abhängigkeit der geraden oszillierenden Ordnungen vom Zeitschritt  $\Delta t$  vernachlässigen und diese dementsprechend als  $\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t)$  notieren. In dieser Näherung ist dann der Beitrag  $N_{G,\text{osz,g}}^{(k)}(t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen ebenfalls unabhängig vom Zeitschritt  $\Delta t$  und

ist somit gleich dem am Anfang dieses Absatzes erwähnten Anteil. Für die numerische Analyse dieses Beitrags  $N_{G,osz,g}^{(k)}(t)$  wird im Folgenden der improved algorithm (also  $G = V$ ) verwendet.

Für eine Diskussion des qualitativen Verhaltens der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  für den improved algorithm kann man – wie aus den Erläuterungen im Kap. 4.3.3.4.2 folgt – auf die in Kap. 4.3.2.4.2 und in [2] hergeleiteten Resultate für die geraden oszillierenden Ordnungen für den simple algorithm zurückgreifen, weshalb wir in der folgenden Analyse die für den simple algorithm hergeleitete Gleichung (4.102) nutzen.

Um den Beitrag  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen für den improved algorithm aus der Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  analytisch zu bestimmen, wäre es wegen des sehr kleinen Beitrags  $N_{V,stat,g}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für den improved algorithm bereits eine sehr gute Approximation, diesen Beitrag der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  vollständig zu vernachlässigen. Dies würde bedeuten, alle Einflüsse des Zeitschrittes  $\Delta t$  auf die Norm zu vernachlässigen und vom einfachen Zusammenhang  $N_V^{(k)}(t, \Delta t) \approx N_V^{(k)}(t) = 1 + N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  auszugehen. Es ist jedoch für eine spezielle Betrachtung – nämlich die numerische Überprüfung inwieweit die Näherung (4.134) erfüllt ist – bei den folgenden Analysen besser, auch die Beiträge der niedrigsten stationären Ordnung  $N_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  noch zu berücksichtigen und als noch genauere Näherung

$$N_V^{(k)}(t, \Delta t) - \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t) \approx 1 + N_{V,osz,g}^{(k)}(t) \quad (5.34)$$

anzusetzen; Näheres dazu weiter unten im Text. Wir bezeichnen die Differenz  $N_V^{(k)}(t, \Delta t) - \mathcal{N}_V^{(k,2)}(t, \Delta t)$  als die korrigierte Norm  $N_{V,kor}^{(k)}(t)$  und deuten mit dieser Notation an, dass wir aufgrund der Anwendung der Näherung (5.34) die Abhängigkeit dieser Differenz vom Zeitschritt  $\Delta t$  vernachlässigen.

Als Einstieg in die Diskussion des Beitrags  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen wollen wir folgenden Zusammenhang analysieren:

Aus den Betrachtungen aus Kap. 4.3.2.4.2 folgt, dass Oszillationen der Normabweichung  $\Delta N_V^{(k)}(t, \Delta t)$  sowohl wie in [2] beschrieben dadurch auftreten können, dass für unterschiedliche Zeiten  $t$  das relative Verhältnis verschiedener gerader oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  mit verschiedenen Vorzeichen der jeweiligen Beiträge dieser Ordnungen differiert, als auch durch Oszillationen der Beiträge einzelner gerader oszillierender Ordnungen. Für die in Abb. 5.12 unten aufgetragene Norm  $N_V^{(5)}(t, \Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs})$ , die für eine Intensität

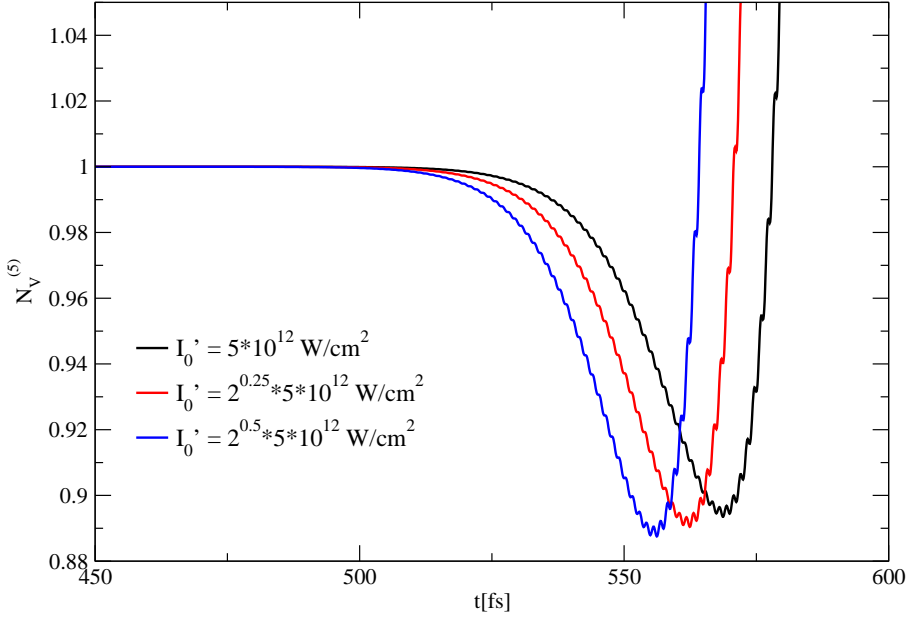


Abbildung 5.15: Die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t) = N_V^{(5)}(t, \Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs}) - N_V^{(5,2)}(t, \Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs})$  wird in dieser Abbildung für drei verschiedene Werte der Intensität  $I_0'$  und für den Zeitschritt  $\Delta t = 8 * 10^{-2} \text{ fs}$  dargestellt; alle übrigen variablen Simulationsparameter können der Tabelle 5.4 entnommen werden.

$I_0' = 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  berechnet wurde, werden wir nun zunächst die Oszillationen der Beiträge einzelner gerader oszillierender Ordnungen nachweisen. Daher haben wir in der Abb. 5.15 die zugehörige korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  aufgetragen. Diese Auftragung ist in der Abb. 5.15 zusammen mit zwei weiteren Kurven für die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  mit modifizierten Werten für die Intensität  $I_0'$  erfolgt, nämlich  $I_0' = 2^{0.25} * 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und  $I_0' = 2^{0.5} * 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ; die zu diesen Kurven gehörenden Daten werden wir für eine spätere Diskussion noch benötigen. Man kann in der Abb. 5.15 insbesondere in der Nähe des globalen Minimums der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  bei ca. 568 fs gut erkennen, dass die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  sehr kleine Oszillationen auf einer sehr kurzen Zeitskala ausführt. Eine Analyse der Simulationsdaten zeigt, dass diese eine Periode von nur ca.  $T = 1.3 \text{ fs}$  haben.

Man kann nun auf folgende Weise ausschließen, dass es sich bei diesen ul-

traschnellen Oszillationen der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  um Oszillationen handelt, die durch das in [2] beschriebene Zusammenspiel verschiedener oszillierender Ordnungen verursacht werden: In einer qualitativen Approximation kann mit der Gleichung (4.105) die Summe  $N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t)$  über die für  $k = 5$  auftretenden drei oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  berechnet werden und man erhält damit:

$$\begin{aligned} N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t) &= \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) + \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) + \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t) \\ &= \frac{x(t)^6}{360} - \frac{x(t)^8}{960} + \frac{x(t)^{10}}{14400}. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Wie in Kap. 4.3.2.4.2 erläutert ist die obige Gleichung ein Polynom mit der Variablen  $x(t) = t \overline{W}(t)$ . Wenn man von einer Dominanz der Beiträge resonanter Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen ausgeht und deshalb als Näherung Oszillationen einzelner oszillierender Ordnungen vernachlässigt, dann folgt daraus – wie im Kap. 4.3.2.4.2 beschrieben – dass die Beträge der drei oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  zeitlich monoton zunehmen und deshalb auch  $x(t)$ . Da das obige Polynom die Form

$$N_{V,\text{osz,g}}^{(5)}(x(t)) = x(t)^6 \left( \frac{1}{360} - \frac{x(t)^2}{960} + \frac{x(t)^4}{14400} \right) \quad (5.36)$$

hat und somit für  $x(t) > 0$  nur höchstens zwei Extremstellen annimmt, können die schnellen Oszillationen mit der Periode  $T = 1.3$  fs nicht mit dem Erklärungsansatz aus [2] für durch gerade oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  erzeugte Oszillationen der Norm erklärt werden.

Rechnet man die Oszillationsperiode  $T = 1.3$  fs in die Frequenz  $\omega$  um, die ein Laserpuls dieser Oszillationsperiode hätte, dann erhält man  $\omega = 4.83 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1} = 1.17 \cdot 10^{-1}$  a.u., d.h. die Frequenz  $\omega$  dieses Laserpulses wäre etwa doppelt so groß wie die Grundfrequenz  $\omega_0 = 5.69 \cdot 10^{-2}$  a.u. des Laserpulses. Man kann diese sehr kleinen Oszillationen deshalb so erklären:

In Kap. 4.3.2.4.2 wurde demonstriert, dass die nicht resonante Wechselwirkung eines ungechirpten Laserpulses mit einem Zweiniveausystem zu einer Oszillation der oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}^{(1,2)}(t)$  führt, deren Frequenz  $\omega_0$  (in a.u.) gleich dem Betrag der Differenz zwischen der Energie des Laserpulses und dem Energiegap zwischen den beiden Niveaus ist. Eine derartige Oszillation tritt nun auch aus folgendem Grund für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  auf:

Im Rahmen der “Rotating Wave Approximation” (siehe Gleichung (2.216)) wird

für die Absorption von Photonen das elektrische Feld als  $E(t) \approx E^-(t)$  und für die stimulierte Emission von Photonen als  $E(t) \approx E^+(t)$  genähert. Sofern bei der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung die durch das elektrische Feld  $E(t)$  mit der “Rotating Wave Approximation” berücksichtigten Absorptions- und stimulierten Emissionprozesse näherungsweise resonant verlaufen, so werden bei dieser Näherung dann Absorptions- und stimulierte Emissionprozesse vernachlässigt, die etwa um die doppelte Frequenz  $2\omega_0$  des Laserpulses von der Resonanz abweichen und durch den Beitrag der “counter rotating wave terms” zur Wechselwirkung  $\hat{W}(t)$  verursacht werden (für diese Abschätzung haben wir den Chirp des Laserpulses vernachlässigt)<sup>66</sup>. Derartige nicht resonante Prozesse würden für die in Kap. 4.3.2.4.2 berechnete oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}^{(1,2)}(t)$  deshalb zu zeitlichen Oszillationen mit der doppelten Frequenz des Laserpulses  $\omega_0$  führen. Es ist deshalb plausibel anzunehmen, dass der gleiche Effekt auch zu zeitlichen Oszillationen der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  für das hier betrachtete System geführt hat, die etwa die Frequenz  $2\omega_0$  haben. Wir werden in einer späteren Betrachtung noch auf numerischen Wege nachweisen, dass die kleinen Oszillationen für die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  tatsächlich daraus resultieren, dass die verschiedenen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  jeweils separat kleine Oszillationen mit einer Periode  $T = 1.3$  fs ausführen.

Als nächsten Punkt werden wir uns näher mit derjenigen Oszillation der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  näher beschäftigen, die gemäß dem Erklärungsansatz in [2] durch das Zusammenspiel verschiedener gerader oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  erzeugt wird: Wie man aus der Abb. 5.15 gut erkennen kann, nimmt wie bereits erwähnt die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  etwa bei  $t = 568$  fs ein globales Minimum an und divergiert für größere Zeiten. Diese zeitliche Entwicklung kann mit der Erklärung aus [2], die in dieser Arbeit in der Diskussion von Gleichung (4.105) wiedergegeben wurde, so erläutert werden:

In der Nähe des Zeitpunktes  $t = 568$  fs liefert die gemäß Formel (4.102) negative zweithöchste oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  den betragsmäßig größten Beitrag zum Gesamtwert  $N_{V,\text{osz,g}}^{(5)}(t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen. Für größere Zeiten  $t$  wird der Betrag der höchsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$ , die gemäß Formel (4.102) einen positiven Wert hat, dann immer größer im Ver-

<sup>66</sup>Man kann mit Hilfe der Gleichungen  $\omega(t) = \omega_0 + a_2(t - t_\varphi)$ , (5.10a) und (5.10c) leicht berechnen, dass für die Momentanfrequenz  $\omega(t)$  bei  $t = 550$  fs der Zusammenhang  $\omega(550\text{fs}) = 1.08 \omega_0$  gilt, was eine Vernachlässigung des Chirps für die Abschätzung im Text rechtfertigt.

gleich zum Betrag der zweithöchsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ , so dass gemäß den Simulationsdaten etwa bei  $t = 578$  fs die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  gleich 1 ist und für noch größere Zeiten führt die höchste oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  dann zu einer Divergenz der Norm.

Wir wollen diesen Erklärungsansatz nun mit über die Betrachtung in [2] hinausgehenden Analysen auf seine Korrektheit untersuchen, indem wir mit Hilfe der in Kap. 4.3.2.4.4 beschriebenen Intensitätsmodifikationsmethode die einzelnen oszillierenden Ordnungen bestimmen. Aus den Erläuterungen in Kap. 4.3.2.4.4 geht hervor, dass man für eine Zerlegung des Beitrags aller, also gerader und ungerader oszillierender Ordnungen  $N_{V,\text{osz}}^{(k)}(t)$  zur korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(k)}(t)$  in die einzelnen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t)$ ,  $k < p \leq 2k$  die Simulation für insgesamt  $k$  verschiedene Werte für den Skalierungsparameter  $\kappa$  für die modifizierte Intensität  $\tilde{I}(t, \kappa) = \kappa I(t)$  des elektrischen Feldes durchführen muss. Da wegen der Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t_0) = 1$  für die hier betrachtete Störungsordnung  $k = 5$  nicht 5 verschiedene oszillierende Ordnungen Beiträge zu  $N_{V,\text{osz}}^{(5)}(t)$  liefern, sondern nur die drei geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_S^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_S^{(5,10)}(t)$  ungleich Null sind und somit  $N_{V,\text{osz}}^{(k)}(t) = N_{V,\text{osz,g}}^{(k)}(t)$  gilt, werden insgesamt 3 verschiedene Werte für den Skalierungsparameter  $\kappa$  benötigt. Da die Intensität des Laserpulses  $I(t)$  für den benutzten Laserpuls mit Gaußscher Einhüllender  $A(t)$  proportional zu seiner maximalen Intensität  $I_0$  und diese gemäß Gleichung (5.24) proportional zur maximalen Intensität  $I'_0$  des ungechirpten Laserpulses ist, kann man über eine Variation von  $I'_0$  den Skalierungsparameter  $\kappa$  einstellen. Zusätzlich zur Wahl  $\kappa = 1$  für die bisher betrachtete Simulation für  $I'_0 = 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  wurde wie oben bei der Diskussion von Abb. 5.15 angesprochen die Simulation zusätzlich für die Intensitäten  $I'_0 = 2^{0.25} \cdot 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $2^{0.5} \cdot 5 \cdot 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  für den ungechirpten Laserpuls durchgeführt, was Skalierungsparametern  $\kappa = 2^{0.25}$  und  $\kappa = 2^{0.5}$  entspricht. Man erhält aus diesen zusätzlichen Simulationen mit dem Skalierungsparameter  $\kappa$  modifizierte Normen  $\tilde{N}_V^{(5)}(\kappa, t, \Delta t)$  und kann aus diesen in analoger Weise wie für den unmodifizierten Fall mit  $\kappa = 1$  zunächst modifizierte korrigierte Normen  $\tilde{N}_{V,\text{kor}}^{(5)}(\kappa, t)$  und dann den modifizierten Beitrag  $\tilde{N}_{V,\text{osz,g}}^{(5)}(\kappa, t) = \tilde{N}_{V,\text{kor}}^{(5)}(\kappa, t) - 1$  der geraden oszillierenden Ordnungen bestimmen. Das Gleichungssystem (4.151) nimmt somit folgende Form an:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{V,\text{osz,g}}^{(5)}(1, t) &= \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) + \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) + \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t) \\ \tilde{N}_{V,\text{osz,g}}^{(5)}(2^{0.25}, t) &= 2^{0.75} \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) + 2 \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) + 2^{1.25} \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t) \end{aligned}$$



$$\tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.5}, t) = 2^{1.5} \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) + 4 \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) + 2^{2.5} \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t). \quad (5.37)$$

Die Auflösung dieses Gleichungssystems ergibt:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) &= a_{11} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(1, t) + a_{12} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.25}, t) + a_{13} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.5}, t) \\ \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) &= a_{21} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(1, t) + a_{22} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.25}, t) + a_{23} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.5}, t) \\ \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t) &= a_{31} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(1, t) + a_{32} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.25}, t) + a_{33} \tilde{N}_{V,\text{osz},g}^{(5)}(2^{0.5}, t) \end{aligned} \quad (5.38)$$

mit diesen Werten für die im obigen Gleichungssystem erscheinenden Konstanten  $a_{nm}$ ,  $n, m = 1 - 3$ .<sup>67</sup>

$$\begin{aligned} a_{11} &= 21.459061201, & a_{12} &= -19.75195442, & a_{13} &= 4.5112119097 \\ a_{21} &= -33.218695331, & a_{22} &= 33.718695332, & a_{23} &= -8.3046738329 \\ a_{31} &= 12.759634131, & a_{32} &= -13.966740912, & a_{33} &= 3.7934619233. \end{aligned}$$

Die auf diese Weise numerisch bestimmten oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  wurden in der Abb. 5.16 dargestellt. Es wurde als Probe kontrolliert, ob man durch eine Addition dieser drei Ordnungen wieder den Beitrag der geraden oszillierenden Ordnungen  $N_{V,\text{osz},g}^{(5)}(t) = N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t) - 1$  erhält, was bestätigt werden konnte; der Beitrag  $N_{V,\text{osz},g}^{(5)}(t)$  wird in der Abb. 5.16 ebenfalls gezeigt. Außerdem wurden in dieser Abbildung noch die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_z^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_z^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_z^{(5,10)}(t)$  eingetragen, die man erhält, wenn ein Zweiniveausystem mit einem dazu resonanten Laserpuls wechselwirkt. Hierbei hat dieser resonante Laserpuls die gleiche Einhüllende  $A(t)$  wie derjenige Laserpuls, der mit dem System mit den beiden linearen Potenzialen wechselwirkt. Die analytische Berechnung dieser Ordnungen  $\mathcal{N}_z^{(5,2m)}(t)$ ,  $2m = 6, 8, 10$  kann gemäß den Betrachtungen aus Kap. 4.3.2.4.2 über die Formel (4.127) durchgeführt werden (der für diese Formel durchgeführte Grenzübergang  $\Delta t \rightarrow 0$  entspricht der hier durchgeführten Vernachlässigung von Effekten für oszillierende Ordnungen, die durch die Diskretisierung der Zeit verursacht

<sup>67</sup>Die Konstanten  $a_{nm}$  wurden hier deshalb mit hoher Genauigkeit angegeben, weil bei der Berechnung der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  über (5.38) Differenzen von Zahlen, die wesentlich größer als die resultierende Differenz sind, gebildet werden müssen. Für eine akzeptable Genauigkeit bei der Berechnung dieser Differenzen ist eine sehr hohe Genauigkeit für die Konstanten  $a_{nm}$  erforderlich.

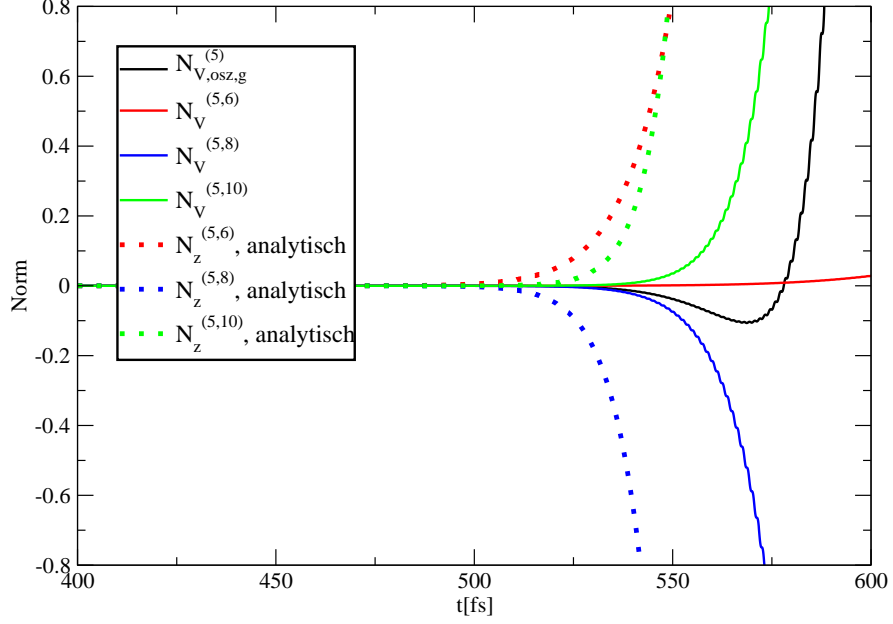


Abbildung 5.16: Aus den in Abb. 5.15 gezeigten Simulationsdaten wurde der Beitrag der geraden oszillierenden Ordnungen  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t) = N_{V,kor}^{(5)}(t) - 1$  sowie die einzelnen oszillierenden Ordnungen  $N_V^{(5,6)}(t)$ ,  $N_V^{(5,8)}(t)$  und  $N_V^{(5,10)}(t)$  berechnet und in diese Abbildung eingetragen. Außerdem wurden für einen Laserpuls, der resonant mit einem Zweiniveausystem wechselwirkt und der die gleiche Einhüllende  $A(t)$  aufweist wie der Laserpuls für das Modellsystem, mit der Formel (4.127) die oszillierenden Ordnungen  $N_z^{(5,6)}(t)$ ,  $N_z^{(5,8)}(t)$  und  $N_z^{(5,10)}(t)$  berechnet und in der obigen Abbildung eingetragen.

werden). Die in (4.127) auftretende Amplitudenflächenfunktion  $F(t)$  des Laserpulses wird für diese Berechnung benötigt. Mit der Definition (3.10) von  $F(t)$  und der Formel (2.66) für das Gaußprofil des Laserpulses, kann man  $F(t)$  leicht berechnen:

$$\begin{aligned}
 F(t) &= \int_0^t d\tau A(\tau) = A_0 \int_0^t d\tau e^{-\beta(\tau-t_\varphi)^2} \approx A_0 \int_{-\infty}^t d\tau e^{-\beta(\tau-t_\varphi)^2} \\
 &= A_0 \left[ \int_{-\infty}^{t_\varphi} d\tau e^{-\beta(\tau-t_\varphi)^2} + \int_{t_\varphi}^t d\tau e^{-\beta(\tau-t_\varphi)^2} \right]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{A_0}{\sqrt{\beta}} \left[ \underbrace{\int_{-\infty}^0 dx e^{-x^2}}_{=\frac{\sqrt{\pi}}{2}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \underbrace{\int_0^{\sqrt{\beta}(t-t_\varphi)} dx e^{-x^2}}_{=\text{erf}[\sqrt{\beta}(t-t_\varphi)]} \right] \\
&= \frac{A_0}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \left\{ 1 + \text{erf} \left[ \sqrt{\beta} (t - t_\varphi) \right] \right\}. \tag{5.39}
\end{aligned}$$

Mit (5.10a) und (5.10b) kann man die Größen  $A_0$  und  $\beta$  auf die in der Simulation genutzten Parameter  $I'_0$ ,  $b_2$  und  $\tau_{E,0}$  zurückführen, somit können  $F(t)$  und damit dann auch die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_z^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_z^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_z^{(5,10)}(t)$  berechnet werden.

Wir betrachten nun die zeitliche Entwicklung der numerisch bestimmten oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$ . Man erkennt anhand der Abb. 5.16 zunächst, dass in Einklang mit der Formel (4.102) die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  zu positiven Normabweichungen und die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  zu einer negativen Normabweichung führt. Betrachtet man den zeitlichen Verlauf der beiden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  genauer, dann erkennt man bei diesen auch die bereits bei der Analyse der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  analysierten zeitlichen Oszillationen mit einer Periode von  $T = 1.3$  fs wieder. Betrachtet man die Daten für die niedrigste oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$  in einer höheren Genauigkeit als die Ablesegenauigkeit von Abb. 5.16, so kann man für diese auch derartige Oszillationen nachweisen. In der oben durchgeführten analytischen Betrachtung dieser Oszillationen wurde bereits ausgesagt, dass sie nicht nur für die korrigierte Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$ , sondern auch bei den einzelnen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  auftreten. Diese über eine analytische Betrachtung gewonnene Aussage konnte somit durch die numerische Analyse der einzelnen oszillierenden Ordnungen bestätigt werden.

Man erkennt des Weiteren aus dem zeitlichen Verlauf der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  in Abb. 5.16, dass diese von der angesprochenen Oszillation einmal abgesehen entweder monoton ansteigen ( $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$ ) oder monoton abfallen ( $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$ ). Dies kann mit dem in Kap. 4.3.2.4.2 erläuterten zeitlichen Verhalten der Beiträge zu den oszillierenden Ordnungen, die durch resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen hervorgerufen werden, erklärt werden.

Wir wollen nun durch eine Betrachtung von konkreten Werten der drei oszillie-

renden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  nachprüfen, ob das globale Minimum der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  bei  $t = 568$  fs und deren für  $t > 580$  fs eintretende Divergenz mit dem Erklärungsansatz aus [2] korrekt beschrieben werden kann. Aus den berechneten Daten erhält man für  $t = 568$  fs die Werte:

$$\mathcal{N}_V^{(5,6)}(568\text{fs}) = 0.005, \quad \mathcal{N}_V^{(5,8)}(568\text{fs}) = -0.486, \quad \mathcal{N}_V^{(5,10)}(568\text{fs}) = 0.378, \quad (5.40)$$

und für  $t = 580$  fs:

$$\mathcal{N}_V^{(5,6)}(580\text{fs}) = 0.010, \quad \mathcal{N}_V^{(5,8)}(580\text{fs}) = -1.511, \quad \mathcal{N}_V^{(5,10)}(580\text{fs}) = 1.571. \quad (5.41)$$

Man erkennt, dass – wie oben in einer qualitativen Argumentation aus [2] mit der Gleichung (4.105) bereits gefolgert wurde – im Minimum von  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  bei  $t = 568$  fs die zweithöchste oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  den größten Betrag aller oszillierender Ordnungen hat und beim Eintreten der Divergenz bei  $t = 580$  fs die höchste oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  den größten Betrag aller oszillierenden Ordnungen hat. Man erhält somit aus dieser quantitativen Analyse der einzelnen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  eine numerische Bestätigung dafür, dass die mit der Argumentation aus [2] gefolgerte qualitative Erklärung für dieses Minimum und diese Divergenz der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t)$  richtig ist.

Vergleicht man nun die Beträge der in der Abb. 5.16 eingetragenen oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  jeweils mit den entsprechenden Beträgen der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_z^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_z^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_z^{(5,10)}(t)$  für das resonante Zweiniveausystem, so erkennt man, dass letztere viel größer sind:

$$\left| \mathcal{N}_z^{(5,2m)}(t) \right| \gg \left| \mathcal{N}_V^{(5,2m)}(t) \right|, \quad 2m = 6, 8, 10. \quad (5.42)$$

Dies bedeutet, dass die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem hier betrachteten Modellsystem bereits stark von der eines resonanten Laserpulses mit gleicher Einhüllender  $A(t)$  abweicht. Wir wollen nun untersuchen, inwieweit trotz dieser starken Abweichung die Näherung (4.134) noch erfüllt ist. Dazu berechnen wir mit Hilfe der Formel (4.192) aus Kap. 4.3.3.4.2 für  $2m = 6, 8, 10$  und  $k = 5$  aus den oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  die Größe  $t^{2m} \sqrt{W^{2m}(k=5, t)}$ , die wiederum in der Näherung (4.134) unabhängig von  $k$  und  $m$  ist:

$$\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t) = \frac{t^6 \overline{W^6}(5, t)}{360} \quad \Longrightarrow \quad t^6 \sqrt{\overline{W^6}(5, t)} = [360 \mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)]^{1/6} \quad (5.43a)$$

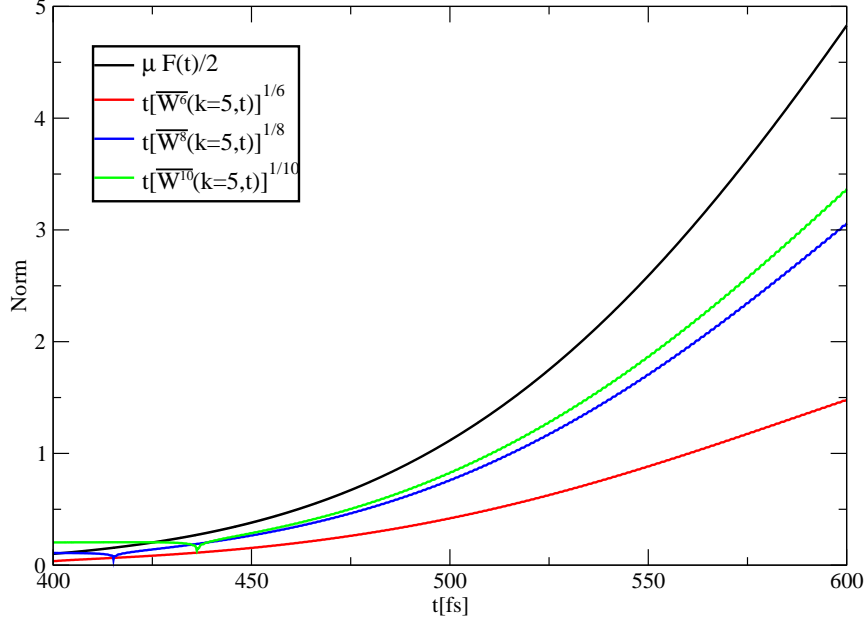


Abbildung 5.17: Aus den in Abb. 5.16 gezeigten Simulationsdaten wurden die Größen  $t\sqrt[6]{\overline{W^6}(5,t)}$ ,  $t\sqrt[8]{\overline{W^8}(5,t)}$ ,  $t\sqrt[10]{\overline{W^{10}}(5,t)}$  berechnet und in diese Abbildung eingetragen. Außerdem wurde aus der Einhüllenden des Laserpulses  $A(t)$  die Amplitudenflächenfunktion  $F(t)$  berechnet und die Größe  $\frac{\mu F(t)}{2}$  in diese Abbildung eingetragen.

$$\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t) = -\frac{t^8 \overline{W^8}(5,t)}{960} \quad \Longrightarrow \quad t\sqrt[8]{\overline{W^8}(5,t)} = [-960 \mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)]^{1/8} \quad (5.43b)$$

$$\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t) = \frac{t^{10} \overline{W^{10}}(5,t)}{14400} \quad \Longrightarrow \quad t\sqrt[10]{\overline{W^{10}}(5,t)} = [14400 \mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)]^{1/10}. \quad (5.43c)$$

In der Abb. 5.17 sind nun die mit den obigen Gleichungen ermittelten Größen  $t\sqrt[6]{\overline{W^6}(5,t)}$ ,  $t\sqrt[8]{\overline{W^8}(5,t)}$ ,  $t\sqrt[10]{\overline{W^{10}}(5,t)}$  aufgetragen. Außerdem wurde in dieser Abbildung  $\frac{\mu F(t)}{2}$  aufgetragen, diese Größe ist wegen (4.131) für jede beliebige Wahl der Parameter  $k$  und  $m$  gleich  $t\sqrt[2m]{\overline{W_z^{2m}}(k,t)}$  und ist außerdem gemäß der Diskussion in Kap. 4.3.2.4.2 für jede beliebige Wahl der Parameter  $k$  und  $m$  eine obere Schranke für  $t\sqrt[2m]{\overline{W^{2m}}(k,t)}$ .

Bevor wir auf die wesentlichen Punkte eingehen, die man aus der Abb. 5.17 erkennen kann, sei an dieser Stelle noch auf folgende Details hingewiesen:

Für sehr frühe Zeiten  $t < 450$  fs, bei denen das in Abb. 5.2 skizzierte Wel-

lenpaket noch so weit von  $R_d$  entfernt ist, dass resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen kaum stattfinden und die Beträge der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  deshalb noch extrem klein ( $\leq 10^{-8}$ ) sind, können nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen und kleine numerische Fehler dazu führen, dass die Vorzeichen der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  vom dem aus der Gleichung (4.102) folgenden Vorzeichen für diese Ordnungen abweichen. Diese Effekte sind zwar so klein, dass man sie für die Auftragung der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  in der Abb. 5.16 gar nicht erkennen kann; um Probleme bei der numerischen Berechnung von  $t\sqrt[6]{W^6}(5, t)$ ,  $t\sqrt[8]{W^8}(5, t)$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}}(5, t)$  zu vermeiden, mussten aber für die Berechnung von  $t\sqrt[6]{W^6}(5, t)$ ,  $t\sqrt[10]{W^{10}}(5, t)$  in den Formeln (5.43a) und (5.43c) die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  durch ihre Beträge ersetzt werden; für die Berechnung von  $t\sqrt[6]{W^8}(5, t)$  musste entsprechend  $-\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  durch  $|\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)|$  in der Formel (5.43b) ersetzt werden.

Das für  $t \approx 415$  fs auftretende Minimum für  $t\sqrt[8]{W^8}(5, t)$  und das für  $t \approx 435$  auftretende Minimum für  $t\sqrt[10]{W^{10}}(5, t)$  können durch Vorzeichenwechsel von  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  für derartige frühe Zeiten  $t$  erklärt werden. Aufgrund dieser Sachverhalte werden wir für diese sehr frühen Zeiten  $t < 450$  fs den zeitlichen Verlauf von  $t\sqrt[6]{W^6}(5, t)$ ,  $t\sqrt[8]{W^8}(5, t)$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}}(5, t)$  nicht näher betrachten.

Weiterhin ist folgendes zu beachten:

Für Zeiten um  $t = 500$  fs werden die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  bereits so klein, dass die Größenordnung ihrer Beträge im Bereich  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  liegt. Wenn man für frühe Zeiten  $t < 500$  fs daher anstelle der Näherung (5.34) die schwächere Näherung  $N_V^{(5)}(t, \Delta t) \approx N_V^{(5)}(t) = 1 + N_{V, \text{osz}, g}^{(5)}(t)$  verwenden und somit die aus der Abb. 5.11 erkennbaren Beiträge der niedrigsten stationären Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,2)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_V^{(5)}(t, \Delta t)$  vernachlässigen würde, dann hätte dies zur Konsequenz, dass für  $t < 500$  fs die Größen  $t\sqrt[6]{W^6}(5, t)$ ,  $t\sqrt[8]{W^8}(5, t)$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}}(5, t)$  deutlich erkennbare ultrakurze Oszillationen mit einer Periode, die etwas über 1 fs beträgt, zeigen. Numerische Tests haben das Auftreten dieser Oszillationen bestätigt (hier nicht gezeigt). Um dieses Problem zu vermeiden, haben wir in den vorangegangenen Betrachtungen für die Berechnung der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  auf die niedrigste gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(5,2)}(t, \Delta t)$  zurückgehende numeri-

sche Fehler eliminiert.

Nach der Besprechung dieser Details wenden wir uns nun der Diskussion des in der Abb. 5.17 dargestellten zeitlichen Verlaufes der Größen  $t\sqrt[6]{W^6(5,t)}$ ,  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  zu. Aufgrund der Ungleichung (4.130) müssen diese Größen stets kleiner sein als  $\frac{\mu F(t)}{2}$  und man erkennt aus der Abb. 5.17, dass diese Ungleichung erfüllt wird. Eine Überprüfung, wie genau die Näherung (4.134) erfüllt ist, deren exakte Erfüllung dazu führen würde, dass diese Größen für alle Zeiten  $t$  identisch wären zeigt, dass sie entsprechend den Erläuterungen in Kap. 4.3.2.4.2 zu (4.134) in der gleichen Größenordnung liegen; eine quantitative Erfüllung der Näherung (4.134) liegt nicht vor. Hierbei liegen die Werte für  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  etwa um 10% auseinander; die Abweichung für  $t\sqrt[6]{W^6(5,t)}$  von  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  ist stärker und beträgt etwa einen Faktor 2, so erhält man für  $t = 575$  fs

$$\frac{t\sqrt[8]{W^8(5,t)}}{t\sqrt[6]{W^6(5,t)}} = 2.00, \quad \frac{t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}}{t\sqrt[6]{W^6(5,t)}} = 2.19. \quad (5.44)$$

Um die bisherigen Betrachtungen für den Wert  $k = 5$  zu erweitern, wurde die Analyse in analoger Weise für  $k = 6$  durchgeführt, was auf die in der Abb. 5.18 gezeigten Kurven für  $t\sqrt[8]{W^8(6,t)}$ ,  $t\sqrt[10]{W^{10}(6,t)}$  und  $t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}$  führt, die zu den drei oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(6,8)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_V^{(6,10)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(6,12)}(t)$  für  $k = 6$  gehören. Außerdem ist in diese Abbildung wieder die obere Schranke  $\frac{\mu F(t)}{2}$  eingetragen. Man erkennt aus dieser Abbildung, dass für  $k = 6$  auch die Näherung (4.134) nicht exakt erfüllt ist, weil die Kurven für  $t\sqrt[8]{W^8(6,t)}$ ,  $t\sqrt[10]{W^{10}(6,t)}$  und  $t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}$  nicht identisch sind. Im Vergleich der Abb. 5.18 mit der Abb. 5.17 fällt aber auf, dass für  $k = 6$  auch die Kurve für  $t\sqrt[8]{W^8(k=6,t)}$ , die zu der für  $k = 6$  niedrigsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(6,8)}(t)$  gehört, um weniger als 20% kleiner ist wie die für Kurve für  $t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}$ , die zu der für  $k = 6$  höchsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(6,12)}(t)$  gehört: Für  $t = 550$  fs ist  $\frac{t\sqrt[8]{W^8(6,t)}}{t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}} = 0.84$ , für  $t = 600$  fs ist  $\frac{t\sqrt[8]{W^8(6,t)}}{t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}} = 0.82$ . Dem gegenüber steht, dass für  $k = 5$  bereits erwähnt das Verhältnis für  $t\sqrt[6]{W^6(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  etwa einen Faktor 2 beträgt. Warum für  $k = 5$  die Kurve für  $t\sqrt[6]{W^6(5,t)}$  eine so starke Abweichung von den Kurven für  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  aufweist, während für  $k = 6$  die Kurve für  $t\sqrt[8]{W^8(6,t)}$  um weniger als 20% von der Kurve für  $t\sqrt[12]{W^{12}(6,t)}$  abweicht, ist eine offene Fragestellung.

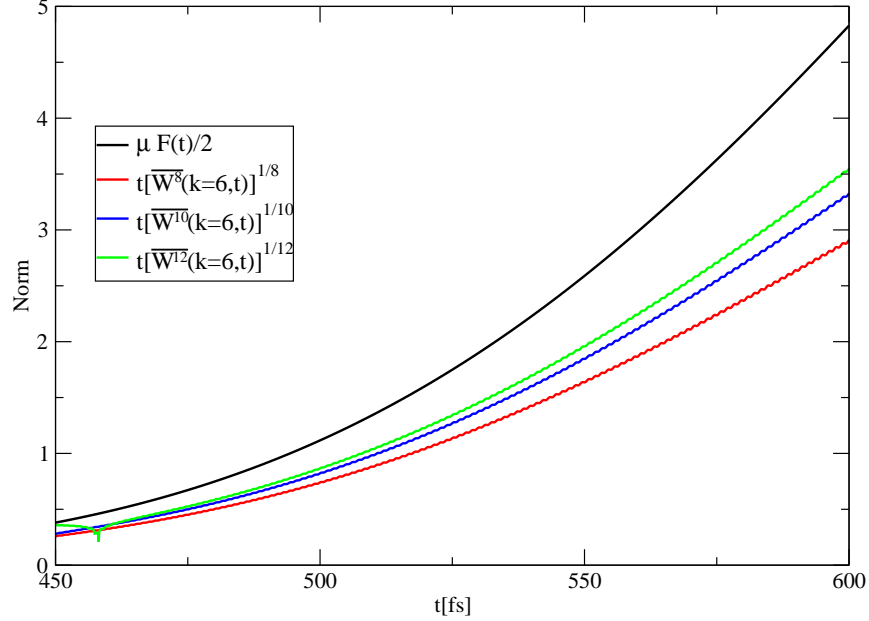


Abbildung 5.18: Für  $k = 6$  wurden in analoger Weise wie für  $k = 5$  in Abb. 5.17 die Größen  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$ ,  $t\sqrt[8]{W^8(6,t)}$ ,  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  berechnet. Außerdem wurde in diese Abbildung wieder die Größe  $\frac{\mu F(t)}{2}$  eingetragen.

Um die Größe  $t^{2m}\sqrt{W^{2m}(k,t)}$  für verschiedene Parameterwerte für  $k$  und gleiche Parameterwerte für  $m$  direkt zu vergleichen, wurden in der Abb. 5.19 verschiedene Kurven einander gegenüber gestellt. Man erkennt, dass die Abweichungen zwischen  $t\sqrt[8]{W^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[8]{W^8(6,t)}$  sowie zwischen  $t\sqrt[10]{W^{10}(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{W^{10}(6,t)}$  nur schwach sind; für diese numerischen Ergebnisse ist die Abhängigkeit der Größe  $t^{2m}\sqrt{W^{2m}(k,t)}$  von  $k$  somit klein.

Wenn man erkennen möchte, inwieweit der zeitliche Verlauf des Beitrags der geraden oszillierenden Ordnungen zur Norm  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  dadurch beeinflusst wird, dass die Näherung (4.134) nur größenordnungsmäßig und nicht exakt erfüllt wird, so kann man den zeitlichen Verlauf von  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  mit dem zeitlichen Verlauf der entsprechenden Größe  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t) = \mathcal{N}_z^{(5,6)}(t) + \mathcal{N}_z^{(5,8)}(t) + \mathcal{N}_z^{(5,10)}(t)$  für das resonante Zweiniveausystem vergleichen. Für Letzteres gilt die Näherung (4.134) exakt und die zeitliche Entwicklung von  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  kann exakt über das Polynom (5.36) beschrieben werden (wobei die Variable  $x(t)$  in diesem Falle



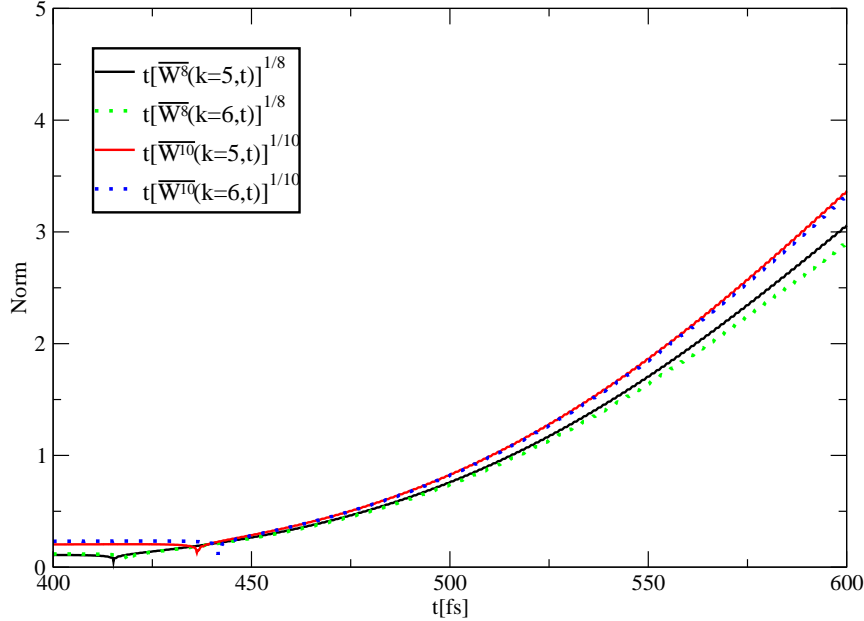


Abbildung 5.19: Hier sind die in Abb. 5.17 gezeigten Kurven für  $t\sqrt[8]{\overline{W}^8(5,t)}$  und  $t\sqrt[10]{\overline{W}^{10}(5,t)}$  sowie die in der Abb. 5.18 gezeigten Kurven für  $t\sqrt[8]{\overline{W}^8(6,t)}$  und  $t\sqrt[10]{\overline{W}^{10}(6,t)}$  einander gegenüber gestellt.

gleich  $\frac{\mu F(t)}{2}$  ist). Für diesen Vergleich wurde in der Abb. 5.20 sowohl  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  als auch  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  aufgetragen. Beim Vergleich der zeitlichen Verläufe von  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  und  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  erkennt man zwei wesentliche Unterschiede:

Der erste Unterschied ist, dass für  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  beim Zeitpunkt  $t = 519$  fs ein sehr schwach ausgeprägtes Maximum vorliegt, für das  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  den Wert 0.01 annimmt, während für  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  ein derartiges Maximum fehlt. Der zweite Unterschied ist, dass  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  zwar ebenso wie  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  ein Minimum annimmt, dieses Minimum ist für  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  aber wesentlich ausgeprägter (zum jeweiligen Zeitpunkt für das Minimum ist  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t) = -0.73$ , aber  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  ist nur gleich -0.11) und dieses Minimum tritt für  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  zu einem früheren Zeitpunkt (Minimum bei 519 fs) als für  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  (Minimum bei 562 fs) auf.

Die Abwesenheit des Maximums für  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  ist darauf zurückzuführen, dass wegen  $\frac{t\sqrt[8]{\overline{W}^8(5,t)}}{t\sqrt[6]{\overline{W}^6(5,t)}} \approx 2$  die Auswirkungen der niedrigsten oszillierenden Ord-

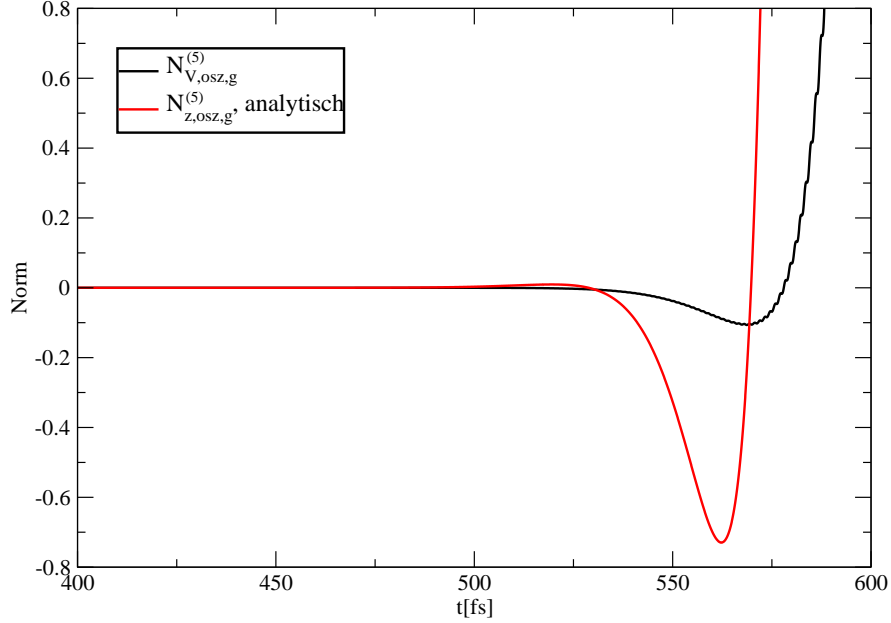


Abbildung 5.20: In dieser Abbildung ist der Beitrag der geraden oszillierenden Ordnungen  $N_{z,osz,g}^{(5)}(t)$  für das resonante Zweiniveausystem eingetragen, der sich aus der Summe der in Abb. 5.17 gezeigten oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_z^{(5,6)}(t)$ ,  $\mathcal{N}_z^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_z^{(5,10)}(t)$  ergibt. Außerdem ist in dieser Abbildung der Beitrag der geraden oszillierenden Ordnungen  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  für das Modellsystem aus der Abb. 5.16 erneut gezeigt.

nung  $\mathcal{N}_V^{(5,6)}(t)$  für das Modellsystem auf den zeitlichen Verlauf von  $N_{V,osz,g}^{(5)}(t)$  schwächer ausgeprägt sind als die Auswirkungen der niedrigsten oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_z^{(5,6)}(t)$  für das resonante Zweiniveausystem. Die unterschiedliche Ausprägung der beiden Minima ist ebenfalls eine Konsequenz davon, dass für das resonante Zweiniveausystem die exakte Erfüllung der Gleichung (4.134) vorliegt, während dies für das Modellsystem nicht der Fall ist. Da dies das Verhältnis der verschiedenen oszillierenden Ordnungen verändert, muss somit auch die Lage und Tiefe des Minimums für das Modellsystem und das resonante Zweiniveausystem verschieden sein.

Aus den obigen Betrachtungen kann man erkennen, dass die “qualitative Rechnung” [2], S. 69 die Skalarprodukte  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  für alle diejenigen Summanden in der Formel (4.99), die sich nicht gegenseitig wegheben, mit ei-

nem Mittelwert  $\overline{W}^{2m}$  zu nähern und damit die Gleichung (4.102) herzuleiten, für eine qualitative Erklärung des zeitlichen Verlaufs des Beitrags  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  der geraden oszillierenden Ordnungen zur Norm  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  genutzt werden kann. Derartige qualitative Anwendungen von (4.102) wurden in dieser Arbeit sowie in den Quellen [2, 3, 50, 60] erfolgreich durchgeführt und sind nützlich gewesen, den zeitlichen Verlauf von  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  besser zu verstehen. Dabei sei hervorhoben, dass die Analyse gezeigt hat, dass man derartige qualitative Erklärungsansätze auch dann noch erfolgreich anwenden kann, wenn die Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung sich bereits erheblich von der Wechselwirkung eines Laserpulses mit einem dazu resonanten Zweiniveausystem unterscheidet und die Näherung (4.134) nur größenordnungsmäßig erfüllt ist.

Wenn man über diese qualitativen Erklärungsansätze hinausgehend auch quantitativ wissen möchte, welchen Anteil die verschiedenen geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  zum Beitrag  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  aller geraden oszillierenden Ordnungen liefern, dann kann man nicht mehr mit der nur für qualitative Betrachtungen zweckmäßigen Gleichung (4.102) arbeiten sondern muss wie hier demonstriert die einzelnen geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  über das Intensitätsmodifikationsverfahren bestimmen. Dieses Verfahren hat jedoch wie aus den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.4.4 folgt den Nachteil, dass man für dieses die Simulation für so viele verschiedene Werte für den Modifikationsparameter  $\kappa$  durchführen muss, wie die Anzahl der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  ist; dem gegenüber steht, dass man für ein qualitatives Analysieren des zeitlichen Verlaufes von  $N_{V,osz,g}^{(k)}(t)$  über die Gleichung (4.102) mit den in [2] vorgestellten Folgerungen aus dieser Gleichung die Simulation nur einmal durchzuführen braucht.

### 5.1.2 Startpopulation $\mathcal{P}_1(t=0) = 1/2$

In diesem Kapitel werden wir Simulationen für das Modellsystem mit linearen Potenzialen mit entgegengesetzten Gradienten durchführen, bei denen zu Beginn der Simulation bei  $t=0$  beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  gleich stark populiert sind und somit  $\mathcal{P}_1(t=0) = \mathcal{P}_0(t=0) = \frac{1}{2}$  gilt. Die Analyse dieser Simulationen wird dazu dienen die Eigenschaften von ungeraden Normentwicklungsordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t, \Delta t)$  zu betrachten (wie die in diesem Kapitel diskutierten numerischen Ergebnisse zeigen werden, sind diese ungeraden Ordnungen in guter Näherung unabhängig vom Zeitschritt  $\Delta t$ , weshalb wir diese im Folgenden als  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t)$  notieren werden).

Wir ändern für diese Simulationen die Formel (5.3) aus Kap. 5.1.1 für die Startwellenfunktion  $\Psi(R, t = 0)$  etwas ab und erhalten

$$\Psi(R, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \begin{array}{c} \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_{i1})^2} \\ \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_{i0})^2} e^{iP_{i0}R} \end{array} \right). \quad (5.45)$$

Das heißt beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  sind für  $t = 0$  populiert mit Gaußschen Wellenpaketen gleicher räumlicher Breite, die jeweils um unterschiedliche Startorte  $R_{i1}$  und  $R_{i0}$  zentriert sind. Der für das Gaußsche Wellenpaket im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  auftretende Phasenfaktor  $e^{iP_{i0}R}$  sorgt dafür, dass der Impulserwartungswert

$$\langle P \rangle_{\phi_0}(t) = \frac{\langle \chi_0(R, t) | \hat{P} | \chi_0(R, t) \rangle_R}{\langle \chi_0(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle_R} \quad (5.46)$$

für das Wellenpaket  $\chi_0(R, t)$  im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  am Startzeitpunkt  $t = 0$  gleich  $P_{i0}$  ist (der Impulserwartungswert  $\langle P \rangle_{\phi_1}(t)$  für das Wellenpaket  $\chi_1(R, t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  ist hingegen am Startzeitpunkt  $t = 0$  gleich Null). Für den Startort  $R_{i1}$  soll im Folgenden mit der Substitution  $R_i \rightarrow R_{i1}$  die im Kap. 5.1.1 hergeleitete Gleichung (5.4) gelten. Dies bedeutet, dass für eine ungestörte Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  (also keine Laserpuls-System-Wechselwirkung) der Ortserwartungswert

$$\langle R \rangle_{\phi_1}(t) = \frac{\langle \chi_1(R, t) | R | \chi_1(R, t) \rangle_R}{\langle \chi_1(R, t) | \chi_1(R, t) \rangle_R} \quad (5.47)$$

für das Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  gleich  $R_d$  ist.

Wir stellen im Folgenden zwei Forderungen an die aus einer ungestörten Propagation resultierenden Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$ :

Zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  soll für eine ungestörte Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  der Ortserwartungswert  $\langle R \rangle_{\phi_0}(t)$  auch gleich  $R_d$  sein:

$$\langle R \rangle_{\phi_0}(t_\varphi) = \langle R \rangle_{\phi_1}(t_\varphi) = R_d. \quad (5.48)$$

Des Weiteren soll zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  für eine ungestörte Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  der Impulserwartungswert  $\langle P \rangle_{\phi_0}(t)$  für das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  gleich dem Impulserwartungswert  $\langle P \rangle_{\phi_1}(t)$  für das Wellenpaket im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  sein:

$$\langle P \rangle_{\phi_0}(t_\varphi) = \langle P \rangle_{\phi_1}(t_\varphi). \quad (5.49)$$

Die beiden Bedingungen (5.48) und (5.49) wurden hier deshalb gefordert, damit für eine ungestörte Propagation der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  die Kernzustände  $|\chi_0(R, t)\rangle = \langle\phi_{0,R}(\vec{r})|\Psi(R, \vec{r}, t)\rangle_{\vec{r}}$  und  $|\chi_1(R, t)\rangle = \langle\phi_{1,R}(\vec{r})|\Psi(R, \vec{r}, t)\rangle_{\vec{r}}$  für Zeiten in der Nähe von  $t = t_\varphi$  überlappen. (An dieser Stelle haben wir wie im Kap. 2.2 wieder alle Abhängigkeiten von den elektronischen Ortskoordinaten  $\vec{r}$  und der Kernkoordinate  $R$  ausgeschrieben; im Folgenden werden wir es jedoch wieder unterdrücken, Abhängigkeiten von den elektronischen Ortskoordinaten  $\vec{r}$  auszuschreiben.)

Das zugehörige Überlappintegral kann in Orts- und Impulsdarstellung folgendermaßen ausgewertet werden:

$$\begin{aligned} \left\langle \chi_0(R, t) \middle| \chi_1(R, t) \right\rangle_R &= \int_{-\infty}^{\infty} dR \chi_0^*(R, t) \chi_1(R, t) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dP \tilde{\chi}_0^*(P, t) \tilde{\chi}_1(P, t). \end{aligned} \quad (5.50)$$

mit den Wellenfunktionen  $\chi_a(R, t)$ ,  $a = 0, 1$  bzw.  $\tilde{\chi}_a(P, t)$ ,  $a = 0, 1$  für die Kernzustände  $|\chi_a(R, t)\rangle$ ,  $a = 0, 1$  in Orts- bzw. Impulsdarstellung. Wenn das durch  $\chi_1(R, t)$  in der Ortsdarstellung beschriebene Wellenpaket für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  sich in einem bestimmten räumlichen Bereich aufhält (genauer: nur in einem bestimmten räumlichen Bereich weicht  $\chi_1(R, t)$  merklich von Null ab) und das durch  $\chi_0(R, t)$  beschriebene Wellenpaket für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  sich nicht in diesem räumlichen Bereich aufhält, wird das Überlappintegral  $\left\langle \chi_0(R, t) \middle| \chi_1(R, t) \right\rangle_R$  verschwinden. Durch die Forderung (5.48) wird verhindert, dass aufgrund dieses Sachverhaltes das Überlappintegral  $\left\langle \chi_0(R, t_\varphi) \middle| \chi_1(R, t_\varphi) \right\rangle_R$  verschwindet. Da man die gleiche Argumentation in analoger Weise auch für den Impulsraum durchführen kann, ist der Grund dafür (5.49) zu fordern.

Die Motivation dafür ein Nichtverschwinden des Überlappintegrals für Zeiten in der Nähe von  $t = t_\varphi$  über die Bedingungen (5.48) und (5.49) zu erreichen, ist, dass dies aufgrund des folgenden Zusammenhanges eine notwendige Bedingung für das Auftreten ungerader Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  ist:

Wenn man für die über eine ungestörte Propagation im Zeitintervall  $[t_0 = 0, t_\varphi]$  erhaltene Wellenfunktion  $\Psi(R, t_\varphi)$  Skalarprodukte der Form  $\langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle$ ,  $m \in \mathbb{N}$  mit einer ungeraden Potenz des Wechseleffektoperators  $\hat{W}(t_\varphi)$  berechnet, so kann man aus den Gleichungen (2.138)

und (2.140) folgern, dass dieses Skalarprodukt folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle &= [\mu E(t_\varphi)]^{2m-1} \left[ \left\langle \chi_0(R, t_\varphi) \middle| \chi_1(R, t_\varphi) \right\rangle_R + \right. \\ &\quad \left. + \left\langle \chi_1(R, t_\varphi) \middle| \chi_0(R, t_\varphi) \right\rangle_R \right] \\ &= 2 [\mu E(t_\varphi)]^{2m-1} \Re \left[ \left\langle \chi_0(R, t_\varphi) \middle| \chi_1(R, t_\varphi) \right\rangle_R \right]. \end{aligned} \quad (5.51)$$

Falls das Überlappintegral  $\left\langle \chi_0(R, t_\varphi) \middle| \chi_1(R, t_\varphi) \right\rangle_R$  verschwindet, würde somit ebenfalls das Skalarprodukt  $\langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle$  verschwinden.

Nimmt man in einer Näherung an, dass die Wechselwirkungen des Laserpulses mit dem Modellsystem nur zum Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  stattfinden, so gehen in dieser Näherung die Skalarproduktterme  $\langle \Psi_I(0) | \dots | \Psi_I(0) \rangle$  in der Gleichung (4.139) für die Berechnung von ungeraden oszillierenden Ordnungen, die in entsprechender Form auch bei der Berechnung von ungeraden stationären Ordnungen auftreten (siehe [60]), über in das Skalarprodukt  $\langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle$ , wie man aus folgender Betrachtung erkennt:

$$\begin{aligned} &\lim_{t_1, t_2, \dots, t_j \rightarrow t_\varphi} \lim_{\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_{2m-1-j} \rightarrow t_\varphi} \left\langle \Psi_I(0) \middle| \hat{W}_I(t_1) \hat{W}_I(t_2) \dots \hat{W}_I(t_j) \times \right. \\ &\quad \left. \times \hat{W}_I(\tau_{2m-1-j}) \hat{W}_I(\tau_{2m-2-j}) \dots \hat{W}_I(\tau_1) \middle| \Psi_I(0) \right\rangle \\ &= \langle \Psi(0) | e^{i\hat{H}_0 t_\varphi} \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} e^{i\hat{H}_0 t_\varphi} | \Psi(0) \rangle = \langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle. \end{aligned} \quad (5.52)$$

Daher ist es für die numerische Analyse von ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  notwendig, über die Bedingungen (5.48) und (5.49) das Verschwinden des Überlappintegrals  $\left\langle \chi_0(R, t) \middle| \chi_1(R, t) \right\rangle_R$  für Zeiten in der Nähe  $t \approx t_\varphi$  zu unterbinden und somit zu verhindern, dass die ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  ebenfalls verschwinden.

An dieser Stelle sei noch auf folgende Details zu dieser Betrachtung hingewiesen:

Die Bedingungen (5.48) und (5.49) sind nur notwendige, aber noch keine hinreichenden Bedingungen für das Auftreten von ungeraden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$ . Speziell wenn man ungerade stationäre Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  betrachtet, verschwinden diese gemäß den Formeln (4.136) und (4.194) unabhängig davon, ob die Bedingungen (5.48) und (5.49) gelten oder nicht. Für die nachfolgenden numerischen Nachweise der Formeln (4.136) und (4.194) für die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  wird durch die Erfüllung der Bedingungen (5.48) und (5.49) aber sicher gestellt, dass das Verschwinden dieser Ordnungen nicht lediglich mit einem Verschwinden des Überlappintegrals

$\left\langle \chi_0(R, t_\varphi) \middle| \chi_1(R, t_\varphi) \right\rangle_R$  für Zeiten  $t \approx t_\varphi$  zusammenhängt.

Analog muss man für die Betrachtung von ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  beachten, dass es trotz der Erfüllung der notwendigen Bedingungen (5.48) und (5.49) zu einem Verschwinden dieser Ordnungen kommen kann:

Wenn wie in der obigen Näherung angenommen tatsächlich nur exakt am Zeitpunkt  $t = t_\varphi$  bei dem hier betrachteten Modellsystem Wechselwirkungen des Laserpulses mit dem System stattfinden würden, dann wären die Skalarproduktterme  $\langle \Psi_I(0) | \dots | \Psi_I(0) \rangle$  in der Gleichung (4.139) rein reell (denn  $\langle \Psi(R, t_\varphi) | \hat{W}(t_\varphi)^{2m-1} | \Psi(R, t_\varphi) \rangle \in \mathbb{R}$ ) und dann würde daraus wie aus den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.4.3 zur Gleichung (4.145) folgen, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  gleich Null sind.

Für das hier betrachtete Modellsystem müssen jedoch auch Wechselwirkungen zwischen dem System und dem Laserpuls berücksichtigt werden, die nicht exakt bei  $t = t_\varphi$  sondern nur in der zeitlichen Nähe von  $t = t_\varphi$  auftreten. Dann ist einerseits das Nichtverschwinden des Überlappintegrals  $\left\langle \chi_0(R, t) \middle| \chi_1(R, t) \right\rangle_R$  für  $t \approx t_\varphi$  immer noch eine gute notwendige Bedingung für das Auftreten der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  andererseits laufen diese Wechselwirkungen aber auch bereits teilweise nicht resonant ab, was gemäß den Erläuterungen in Kap. 4.3.2.4.3 ebenfalls wichtig für das Auftreten der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  ist.

Als nächster Schritt werden aus den beiden Bedingungen (5.48) und (5.49) Formeln für die Berechnung der beiden Simulationsparameter  $R_{i0}$  und  $P_{i0}$  hergeleitet:

Aus den Gleichungen (5.7) und (5.8) folgt für eine ungestörte Propagation (keine Laserpuls-System-Wechselwirkung) der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  für den Erwartungswert  $\langle P \rangle_{\phi_1}(t)$  für den Impuls des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$ :

$$\begin{aligned} \langle P \rangle_{\phi_1}(t) &= M \frac{d\langle R \rangle_{\phi_1}(t)}{dt} \\ &= m_0 t + \underbrace{\langle P \rangle_{\phi_1}(t=0)}_{=0} \\ &= m_0 t. \end{aligned} \tag{5.53}$$

Unter Berücksichtigung, dass der Potenzialgradient  $\frac{dV_0(R)}{dR}$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  dem Potenzialgradienten  $\frac{dV_1(R)}{dR} = -m_0$  für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  entgegen gesetzt ist und der Erwartungswert  $\langle P \rangle_{\phi_0}(t)$  für den Impuls für das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand

$\phi_0$  zum Zeitpunkt  $t = 0$  gleich  $P_{i0}$  ist, erhält man:

$$\begin{aligned}\langle P \rangle_{\phi_0}(t) &= -m_0 t + \underbrace{\langle P \rangle_{\phi_0}(t=0)}_{=P_{i0}} \\ &= -m_0 t + P_{i0}.\end{aligned}\tag{5.54}$$

Aus der Bedingung (5.49) folgt somit durch Gleichsetzen von (5.53) und (5.54) für  $t = t_\varphi$  folgende Bedingung an  $P_{i0}$ :

$$P_{i0} = 2m_0 t_\varphi.\tag{5.55}$$

Aus der Gleichung (5.7) kann man darauf schließen, dass für eine ungestörte Propagation (keine Laserpuls-System-Wechselwirkung) der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  der Erwartungswert  $\langle R \rangle_{\phi_0}(t)$  des Ortes für das Wellenpaket im elektronischen Grundzustand gegeben ist durch:

$$\langle R \rangle_{\phi_0}(t) = -\frac{m_0}{2M} t^2 + \frac{\langle P \rangle_{\phi_0}(t=0)}{M} t + R_{i0}.$$

Aus der obigen Gleichung kann man aus der Bedingung (5.48) sowie  $\langle P \rangle_{\phi_0}(t=0) = P_{i0} = 2m_0 t_\varphi$  eine Formel für die Bestimmung von  $R_{i0}$  herleiten:

$$\begin{aligned}R_d &= -\frac{m_0}{2M} t_\varphi^2 + 2\frac{m_0}{M} t_\varphi^2 + R_{i0} \\ \implies R_{i0} &= R_d - \frac{3}{2} \frac{m_0}{M} t_\varphi^2.\end{aligned}\tag{5.56}$$

Die Größen  $P_{i0}$  und  $R_{i0}$  sind somit wie  $R_{i1}$  variable Parameter, die über die Gleichungen (5.55) und (5.56) mit den Werten für die festen Parameter  $R_d$ ,  $M$  und  $t_\varphi$  (für diese Parameter siehe die Tab. 5.1) sowie dem variablen Parameter  $m_0$  festgelegt werden.

Nach dieser Einführung wenden wir uns als nächsten Punkt der Betrachtung von Simulationsergebnissen zu. Hierbei werden wir uns als erstes mit Simulationsergebnissen befassen, mit denen man die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$  für den simple und den improved algorithm analysieren kann.

### 5.1.2.1 Analyse ungerader stationärer Ordnungen

In der numerischen Analyse in diesem Kapitel soll die auf analytischem Wege für den simple algorithm in [60] und für den improved algorithm in dieser Arbeit hergeleitete Aussage, dass die ungeraden stationären Ordnungen verschwinden, d. h.

$$\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t) = 0\tag{5.57}$$



für  $k \geq 2m - 1 > 0$ , nachgewiesen werden.

Für diesen Nachweis wählen wir die variablen Simulationsparameter so, dass die (geraden und ungeraden) oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,p)}(t)$ ,  $2k \geq p > k$  keinen Beitrag mehr zur Norm  $N_G^{(k)}(t)$  liefern, siehe Tab. 5.5.

Dabei wird der Wert  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  gewählt, weil der entsprechende Laser-

Parameter	Wert
$m_0$	$10^{-3} \text{ a.u.}$
$R_{i1}$	$35 \text{ \AA}$
$R_{i0}$	$25 \text{ \AA}$
$p_{i0}$	$1.032 \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}}$
$I'_0$	$5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$b_2$	$-400 \text{ fs}^2$
$\Delta t$	$8 * 10^{-2} \text{ fs}$
$k$	49
$\varphi$	0

Tabelle 5.5: Dies sind die Werte der variablen Parameter für die Simulationen, die für den simple und den improved algorithm für die Bestimmung der Auswirkungen der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t)$  eingesetzt werden. Die Parameterwerte sind hier jeweils in der Einheit angegeben, die für diese Parameterwerte in der Simulation verwendet worden sind.

puls bereits zeitlich so breit ist (man kann über die Gleichungen (2.76) und (2.77) herleiten, dass  $\tau_E = 222 \text{ fs}$  ist), dass sowohl resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen als auch nicht resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen stattfinden. Dies hängt damit zusammen, dass für einen zeitlich breiten Laserpuls die Wahrscheinlichkeit dafür erhöht wird, dass auch Wechselwirkungen des Laserpulses mit dem System zu Zeitpunkten stattfinden, die so stark vom Zeitpunkt  $t_d$  entfernt sind, dass die Wellenpakete  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  sich in räumlichen Bereichen aufhalten, wo die Laserpuls-System-Wechselwirkung nicht mehr resonant erfolgt. Wir haben uns entschieden, den Nachweis von ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t) = 0$  für eine Situation durchzuführen, wo **neben resonanten** Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen auch **nicht resonante** Laserpuls-System-Wechselwirkungen auftreten, damit deutlich wird, dass auch eine derart allgemeine Situation **nicht** zu einem Auftreten der **stationären** ungeraden Ordnungen führt (wie im nachfolgenden Kap.

5.1.2.2 gezeigt wird, treten für diese allgemeine Situation, wo auch off-resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen vorhanden sind, hingegen sehr wohl **oszillierende** ungerade Ordnungen auf). Denn die Herleitung von (5.57) ist analytisch exakt und hier gehen keine Annahmen darüber ein, wie die Laserpuls-System-Wechselwirkung erfolgt.

Zu der Wahl der Störungsordnung  $k$  ist anzumerken, dass diese mit  $k = 49$  sehr groß gewählt werden musste, um Störeffekte durch (gerade und ungerade) oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,p)}(t)$  zu unterdrücken.

Wir beschäftigen uns nun mit dem numerischen Nachweis von (5.57) für den simple algorithm. Dazu führen wir die Simulation einmal für die in der Tab. 5.5 angegebenen Parameter mit dem simple algorithm durch und erhalten so die Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$ . Diese Norm wird in der Abb. 5.21 aufgetragen zusammen mit der in der Abb. 5.3 bereits gezeigten Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$ , die per Simulation ermittelt wurde und für die der Chirpparameter gleich  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  ist. Für diese Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  ist die Startpopulation gleich  $\mathcal{P}_1(t) = 1$ . Man erkennt aus der Abb. 5.21, dass die Kurven für  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  identisch sind. Dieser Zusammenhang ist ein numerischer Nachweis für das Verschwinden der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t)$ , denn man kann sich folgenden Zusammenhang überlegen:

Da für die beiden Simulationen, die zu den beiden in der Abb. 5.21 aufgetragenen Normen geführt haben, das gleiche elektrische Feld  $E(t)$  und der gleiche Wert für den Parameter  $\mu$  verwendet wurde, müssen die über die Formeln (4.80) berechenbaren geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(t, \Delta t)$  für beide Simulationen identisch sein. Außerdem wurden für die beiden Simulationen die variablen Simulationsparameter jeweils so gewählt, dass alle oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,p)}(t)$  näherungsweise keinen Beitrag zur Norm  $N_S^{(k)}(t, \Delta t)$  mehr liefern; des Weiteren gilt für die bereits in der Abb. 5.3 gezeigte Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$ , dass wegen der Population von nur einem der beiden elektronischen Zustände bei  $t = 0$  für diese Norm alle ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(14,2m-1)}(t)$  Null sein müssen. Aus diesen Sachverhalten folgt nun, dass die Differenz zwischen den Normen  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  in der Abb. 5.21 gerade den Beitrag  $N_{S,\text{stat,u}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(49,2m-1)}(t)$  zur Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  ergeben muss. Da wie aus der Abb. 5.21 ersichtlich eine derartige Differenz aber nicht auftritt, kann man daraus auf ein Verschwinden der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(49,2m-1)}(t)$  für den simple algorithm

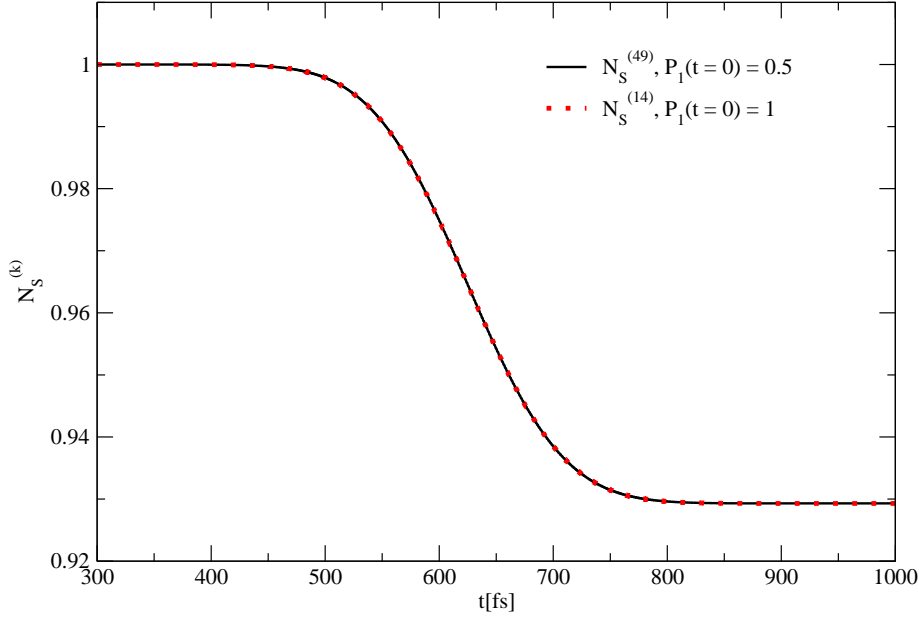


Abbildung 5.21: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  für die in der Tab. 5.5 angegebenen variablen Parameter und der Startwellenfunktion (5.57) aufgetragen (also ist für die Simulation für die Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = 1/2$ ). Des Weiteren ist in dieser Abbildung die per Simulation ermittelte Norm  $N_S^{(14)}(t, \Delta t)$  aus der Abb. 5.3 für den Chirpparameter  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$ , für die die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = 1$  ist, erneut aufgetragen.

schließen.<sup>68</sup>

Wir werden nun für die ungeraden stationären Ordnungen für den improved algorithm  $\mathcal{N}_V^{(49,2m-1)}(t)$  deren Verschwinden nachweisen. Zu diesem Zweck ha-

<sup>68</sup>In [60], S. 131ff. wird mit einer ähnlichen Vorgehensweise ebenfalls für den simple algorithm ein Verschwinden der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t)$  numerisch nachgewiesen. Die Betrachtungen in dieser Arbeit unterscheiden sich insofern von den Betrachtungen in [60] zu diesem Punkt, als dass bei den Simulationen für diesen numerischen Nachweis in [60] für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{2}$  die Bedingung (5.49) nicht erfüllt wird. Die Betrachtungen in dieser Arbeit zum numerischen Nachweis des Verschwindens der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t)$  stellen daher insofern eine Verbesserung im Vergleich zu den entsprechenden Betrachtungen in [60] dar, weil hier gezeigt wird, dass die ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m-1)}(t)$  auch dann verschwinden, wenn die notwendigen Bedingungen (5.48) und (5.49) für deren Auftreten erfüllt sind.

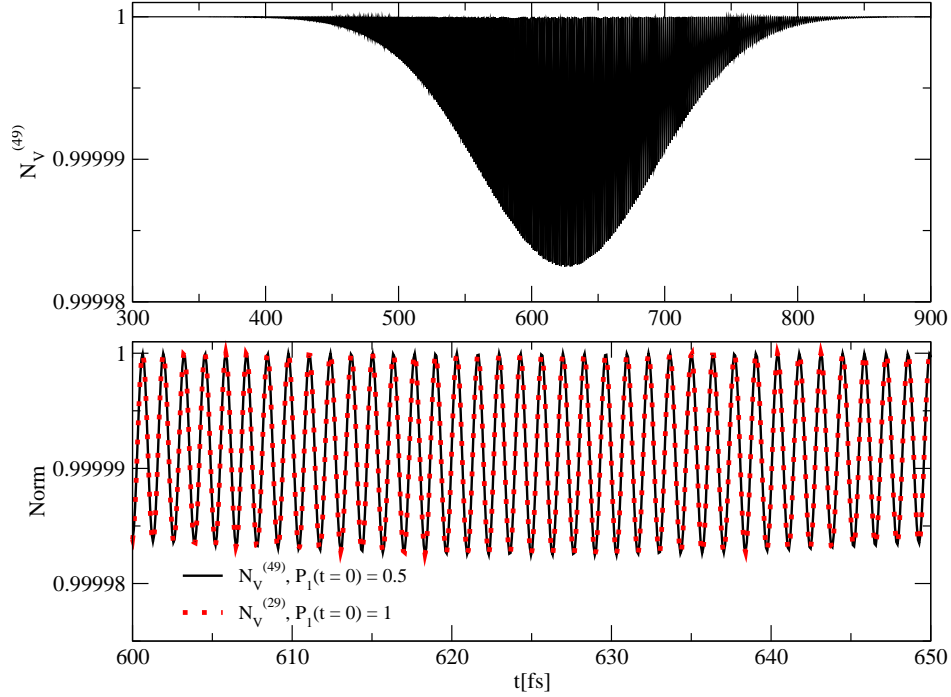


Abbildung 5.22: Oben: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  für die in der Tab. 5.5 angegebenen variablen Parameter und der Startwellenfunktion (5.57) aufgetragen (also ist für die Simulation für die Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = 1/2$ ).

Unten: Hier ist die oben aufgetragene Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  erneut in einem kleineren Zeitfenster  $t \in [600 \text{ fs}, 650 \text{ fs}]$  aufgetragen. Des Weiteren ist in dieser Abbildung die Norm  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  aus der Abb. 5.11 für den Chirpparameter  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$ , für die die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = 1$  ist, aufgetragen.

ben wir in der Abb. 5.22 oben für die in der Tab. 5.5 angegebenen Parameter die Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  aufgetragen. Für diese Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  gilt wie für die zuvor in der Abb. 5.21 betrachtete Norm  $N_S^{(49)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm, dass die (geraden und ungeraden) oszillierenden Ordnungen  $N_V^{(49,p)}(t)$  näherungsweise keinen Einfluss auf diese Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  haben. Falls  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  keinen Beitrag  $N_{V,\text{stat,u}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(49,2m-1)}(t)$  aufweist, so wird die Abweichung der Norm  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  von der 1 nur durch den Beitrag  $N_{V,\text{stat,g}}^{(k)}(t, \Delta t)$  der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(49,2m)}(t, \Delta t)$  hervorgerufen. In einer analogen Argumentation wie zuvor für den simple algorithm kann man dann darauf schließen, dass für ein Verschwinden der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(49,2m-1)}(t)$  die in der Abb. 5.22 oben gezeigte Norm

$N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  gleich ist mit der in der Abb. 5.11 gezeigten Norm  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$ , für die zum Zeitpunkt  $t = 0$  nur der elektronisch angeregte Zustand  $\phi_1$  populiert ist. Aufgrund der schnellen zeitlichen Oszillationen der geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m)}(t)$  die zu schnellen zeitlichen Oszillationen der beiden Normen  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  führen, kann man aus einem Vergleich der Abbildungen 5.22 oben und 5.11 nur ablesen, dass für die Normen  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  die Einhüllende der Oszillationen identisch ist. Um genauer zu zeigen, dass diese beiden Normen  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  identisch sind, wurden diese in der Abb. 5.22 unten für ein kleines Zeitfenster aufgetragen, so dass man auch die einzelnen Oszillationen der Normen  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  noch erkennen kann. Man erkennt aus der Abb. 5.22 unten, dass die beiden Normen  $N_V^{(49)}(t, \Delta t)$  und  $N_V^{(29)}(t, \Delta t)$  identisch sind, damit haben wir das Verschwinden der ungeraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m-1)}(t)$  auch für den improved algorithm mit einem numerischen Beispiel bestätigt.

### 5.1.2.2 Analyse ungerader oszillierender Ordnungen

In diesem Kapitel werden wir uns mit der numerischen Analyse ungerader oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m-1)}(t)$ ,  $2k \geq 2m - 1 > k$  beschäftigen.

Wir werden hierbei zunächst als Hypothese davon ausgehen, dass diese Ordnungen wie auch die geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k, 2m)}(t)$ ,  $2k \geq 2m > k$  in guter Näherung nicht vom Zeitschritt  $\Delta t$  abhängen, so dass gemäß der Diskussion in Kap. 4.3.3.4.3 in dieser Näherung die ungeraden oszillierenden Ordnungen für den simple und den improved algorithm gleich sind. Am Ende des Kapitels werden wir dann zeigen, dass diese Hypothese korrekt und für den simple und den improved algorithm die vorherige Vernachlässigung der Abhängigkeit der ungeraden oszillierenden Ordnungen vom Zeitschritt  $\Delta t$  sowie die daraus folgende Aussage  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m-1)}(t) = \mathcal{N}_S^{(k, 2m-1)}(t)$  eine gute Näherung sind.

Zuvor werden wir uns damit befassen, mit den im Kap. 4.3.2.4.4 erläuterten Variationsmethoden aus mit dem improved algorithm erhaltenen Simulationsergebnissen ungerade oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m-1)}(t)$  numerisch zu bestimmen. Hierbei wird uns insbesondere interessieren, den in Kap. 4.3.2.4.3 erläuterten Zusammenhang nachzuweisen, dass nur für eine Situation, wo auch nicht resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen eintreten, dann auch ungerade oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m-1)}(t)$  auftreten können; werden nicht resonante Laserpuls-Modellsystem-Wechselwirkungen aber unterdrückt, dann unterdrückt man auch die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k, 2m-1)}(t)$ .

Wir werden diese Analyse zunächst für die in der Tab. 5.6 angegebenen variablen Parameter durchführen. Der Wert  $k = 2$  ist der niedrigste Wert für die

Parameter	Wert
$m_0$	$10^{-3}$ a.u.
$R_{i1}$	$35 \text{ \AA}$
$R_{i0}$	$25 \text{ \AA}$
$p_{i0}$	$1.032 \text{ kg} \frac{\text{m}}{\text{s}}$
$I'_0$	$5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$b_2$	$-400 \text{ fs}^2$
$\Delta t$	$8 * 10^{-2} \text{ fs}$
$k$	2
$\varphi$	$\frac{3\pi}{2}$

Tabelle 5.6: Dies sind die Werte der variablen Parameter für die Simulationen, die für den simple und den improved algorithm für die Bestimmung der Auswirkungen der ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t)$  eingesetzt werden. Die Parameterwerte werden hier jeweils in der Einheit angegeben, die für diese Parameterwerte in der Simulation verwendet worden sind.

Störungsordnung für den ungerade oszillierende Ordnungen auftreten können, und die Wahl  $k = 2$  macht die Analyse besonders einfach. Denn wegen  $k = 2$  trägt nur eine einzige ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t)$  und eine einzige gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  zu der Norm  $N_V^{(2)}(t, \Delta t)$  bei, so dass für den Beitrag der ungeraden oszillierenden Ordnungen einfach  $N_{V,\text{osz},u}^{(2)}(t) = \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t)$  und analog für den Beitrag der geraden oszillierenden Ordnungen  $N_{V,\text{osz},g}^{(2)}(t) = \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  gilt. Außerdem trägt noch die gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,2)}(t, \Delta t)$  zur Norm  $N_V^{(2)}(t, \Delta t)$  bei, welche jedoch für die nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigt werden kann, so dass man erhält:

$$N_V^{(2)}(t, \Delta t) \approx N_V^{(2)}(t) = 1 + \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t) + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t). \quad (5.58)$$

Durch die Wahl des Parameterwertes  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  wird erreicht – wie im vorangegangenen Kap. 5.1.2.1 bereits angesprochen –, dass auch nicht resonante Laserpuls-System-Wechselwirkungen stattfinden, und somit das Auftreten der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t)$  ermöglicht wird.

Aus den Betrachtungen in Kap. 4.3.2.4.4 folgt, dass ungerade oszillierende Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t)$  im Gegensatz zu geraden oszillierenden Ordnungen

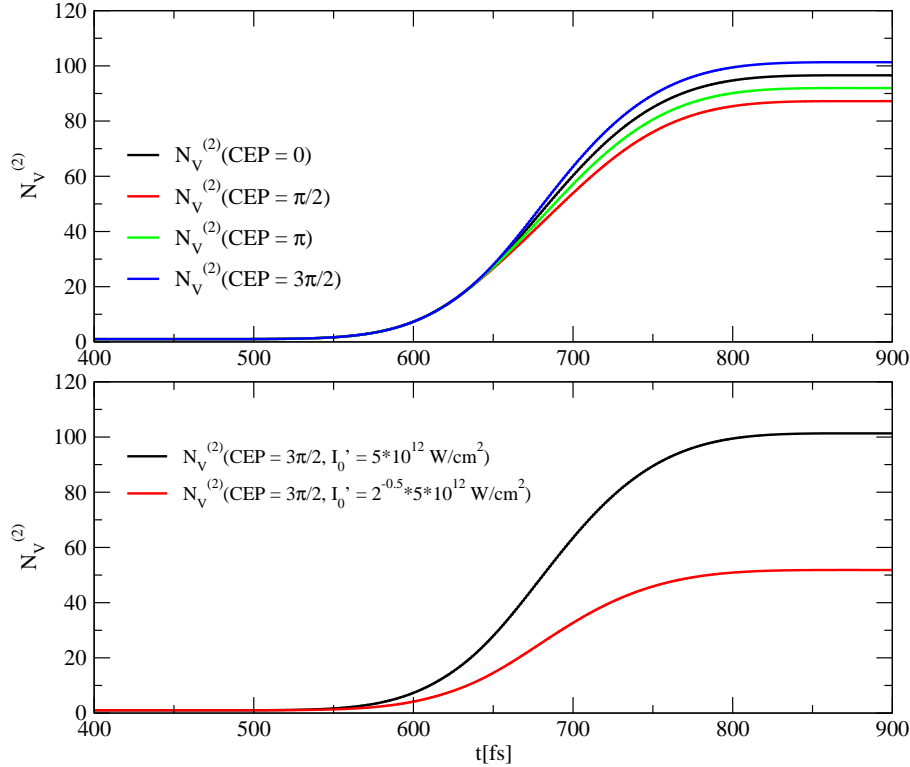


Abbildung 5.23: Oben: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für die vier verschiedenen CEPs  $\varphi = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$  aufgetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

Unten: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für zwei verschiedene maximale Intensitäten  $I_0' = 2^{-0.5} * 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  des ungechirpten Laserpulses aufgetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

$\mathcal{N}_G^{(k,2m)}(t)$  eine Abhängigkeit von der CEP  $\varphi$  aufweisen. In den nachfolgenden Betrachtungen wird die CEP-Abhängigkeit der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t)$  und die somit auftretende CEP-Abhängigkeit der Norm  $N_V^{(2)}(t)$  in der Notation dieser Größen hervorgehoben.

In der Abb. 5.23 oben ist die Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für die in der Tab. 5.6 eingetragenen Werte für die variablen Simulationsparameter als blaue Kurve aufgetragen; weiterhin sind noch Kurven für die Werte  $\varphi = 0, \frac{\pi}{2}$  und  $\pi$  der CEP aufgetragen. Man erkennt deutlich eine Phasenabhängigkeit der Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$ , was wiederum ein Hinweis darauf ist, dass die CEP-abhängige Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi)$  einen Beitrag zur Norm liefert. Gemäß der im Kap. 4.3.2.4.4 hergeleiteten For-

mel (4.157) sollte die CEP-Abhängigkeit dieser Ordnung die Form

$$\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi) = D^{(2,3)}(t) \sin \left[ \varphi + \tilde{\delta}^{(2,3)}(t) \right] \quad (5.59)$$

annehmen und somit für eine Verschiebung von  $\varphi$  um  $\pi$  ihr Vorzeichen invertieren. Dies führt dazu, dass der Mittelwert zweier oszillierender Ordnungen  $[\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi) + \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi + \pi)]/2$  gleich Null ist und somit für den Mittelwert zweier Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  und  $N_V^{(2)}(t, \varphi + \pi)$

$$\frac{N_V^{(2)}(t, \varphi) + N_V^{(2)}(t, \varphi + \pi)}{2} = 1 + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) \quad (5.60)$$

gilt – dieser Mittelwert ist somit von der CEP  $\varphi$  unabhängig.

Die CEP-Abhängigkeit der in der Abb. 5.23 aufgetragenen Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  passt zu dieser Vorhersage, denn man kann aus dieser leicht erkennen, dass die Normen  $N_V^{(2)}(t, 0)$  und  $N_V^{(2)}(t, \pi)$  den gleichen Mittelwert wie die Normen  $N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})$  und  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  haben. Hierbei sind die Normen  $N_V^{(2)}(t, 0)$  und  $N_V^{(2)}(t, \pi)$  symmetrisch um diesen Mittelwert angeordnet, was mit der Invertierung der Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi)$  für eine Verschiebung der Phase  $\varphi$  um  $\pi$  zusammenhängt. Mit der gleichen Erklärung kann man verstehen, warum die Normen  $N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})$  und  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  ebenfalls symmetrisch um diesen Mittelwert angeordnet sind.

Per Einsetzen der CEP  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  in die Formel (5.60) und Auflösen dieser Gleichung nach  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  kann man nun eine Formel für die Berechnung dieser geraden oszillierenden Ordnung erhalten:

$$\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) = \frac{N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) + N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})}{2} - 1. \quad (5.61)$$

Durch Einsetzen des obigen Ausdrucks (5.61) für  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  in die Gleichung  $N_V^{(2)}(t, \varphi) = 1 + \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi) + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  für die CEP  $\varphi = \frac{3\pi}{2}$  und Auflösen nach  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  erhält man folgende Formel für diese ungerade oszillierende Ordnung:

$$\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) = \frac{N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) - N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})}{2}. \quad (5.62)$$

Die hergeleiteten Beziehungen (5.61) und (5.62) können ebenfalls aus den zur Phasenmodifikationsmethode gehörenden Gleichungen (4.161a) und (4.161b) abgeleitet werden, wenn man folgende Aspekte berücksichtigt:

Erstens dürfen die in Kap. 4.3.2.4.4 für den simple algorithm hergeleiteten Formeln (4.161a) und (4.161b) aufgrund den Erläuterungen zu Gleichung (4.189)



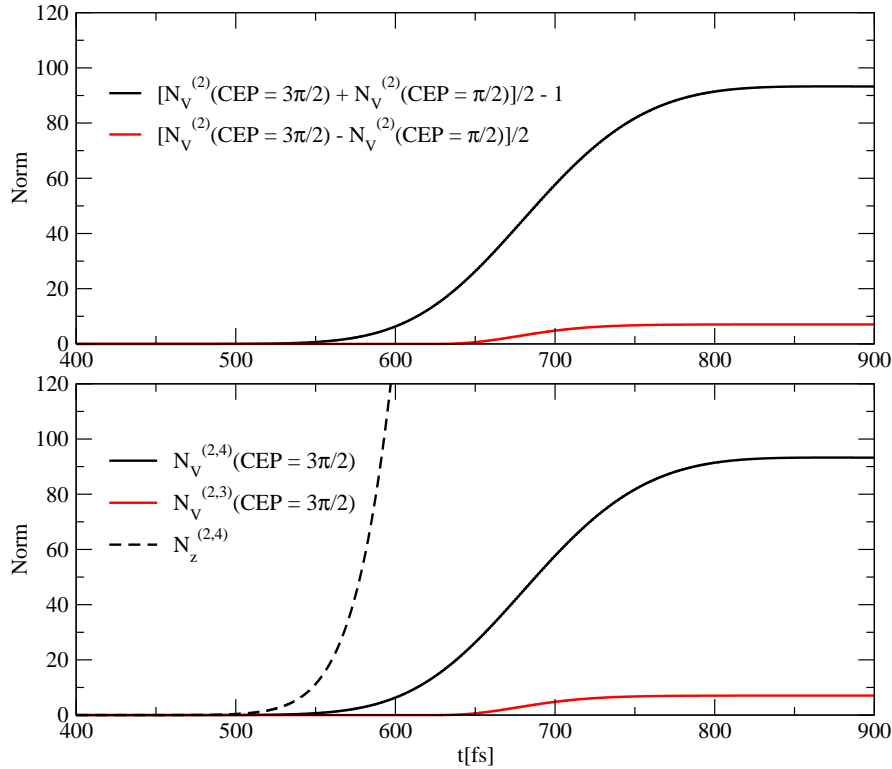


Abbildung 5.24: Oben: In dieser Abbildung ist das Resultat einer Anwendung der Phasenmodifikationsmethode dargestellt: Mit den in der Abb. 5.23 oben dargestellten Normen  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$ ,  $N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})$  wurden die Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) = [N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) + N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})]/2 - 1$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) = [N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) - N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})]/2$  berechnet.

Unten: In dieser Abbildung ist das Resultat einer Anwendung der Intensitätsmodifikationsmethode dargestellt: Mit (5.64) wurden aus den in der Abb. 5.23 unten berechneten Normen die Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  berechnet. Mit den Gleichungen (4.127) und (5.39) wurde außerdem als obere Schranke für  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  die entsprechende oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(t)$  für ein resonantes Zweiniveausystem berechnet und in diese Abbildung eingetragen.

in Kap. 4.3.3.4.1 in analoger Weise auch für den improved algorithm angewendet werden.

Zweitens muss man für die Herleitung der Formeln (5.61) und (5.62) aus den Gleichungen (4.161a) und (4.161b) die Zusammenhänge  $N_{V,osz,g}^{(2)}(t) = \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$ ,  $N_{V,osz,u}^{(2)}(t, \varphi) = \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi)$  sowie  $N_{V,osz}^{(2)}(t, \varphi) = \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \varphi) + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) = \Delta N_V^{(2)}(t, \varphi)$  nutzen.

In der Abb. 5.24 oben ist dargestellt, welche Resultate man für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  über die Formeln (5.61) und (5.62) erhält. Man erkennt, dass die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  zwar einen

Beitrag zur Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  liefert, aber obwohl  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  in unterschiedlichen Ordnungen von der Wechselwirkung abhängen (3. und 4. Ordnung), gilt für alle Zeiten  $|\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)| > |\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})|$ . Dies ist ein Gegensatz zu der Diskussion im Kap. 5.1.1.2 für die beiden geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$ , wo es auf die Wahl des Zeitpunktes  $t$  für die Klärung der Frage ankommt, welche der beiden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(5,8)}(t)$  und  $\mathcal{N}_V^{(5,10)}(t)$  den größeren Betrag aufweist.

Man erkennt somit, dass die Laserpuls-System-Wechselwirkung zwar einerseits bereits hinreichend nicht resonant erfolgt, womit der Beitrag der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  nicht verschwindend klein ist, andererseits ist die Laserpuls-System-Wechselwirkung aber noch ausreichend resonant, so dass für alle Zeiten  $|\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)| > |\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})|$  gilt.

An dieser Stelle sei noch als Kontrolle des in der Abb. 5.24 oben per Phasenmodifikation erhaltenen Resultates für die beiden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  gezeigt, wie man diese Ordnungen auch über die Intensitätsmodifikationsmethode aus Kap. 4.3.2.4.4 bestimmen kann.

Da wir hier die Beiträge zweier oszillierender Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  zur Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  voneinander trennen müssen, muss man für den Modifikationsparameter  $\kappa$  zwei verschiedene Werte wählen; es wurde  $\kappa = 1$  bzw.  $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$  gewählt (was jeweils mit Werten für die maximale Intensität  $I'_0 = 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  bzw.  $I'_0 = \frac{5}{\sqrt{2}} * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  korrespondiert). Man erhält auf diese Weise zwei modifizierte Normen  $\tilde{N}_V^{(2)}(\kappa = 1, t, \varphi = \frac{3\pi}{2})$ ,  $\tilde{N}_V^{(2)}(\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}, t, \varphi = \frac{3\pi}{2})$  die in der Abb. 5.23 unten aufgetragen sind. Für die zugehörigen modifizierten Beiträge  $\tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(\kappa, t, \frac{3\pi}{2}) = \tilde{N}_V^{(2)}(\kappa, t, \frac{3\pi}{2}) - 1$  der oszillierenden Ordnungen kann man über Betrachtung von (4.151) folgendes Gleichungssystem aufstellen:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(1, t, \frac{3\pi}{2}) &= \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) \\ \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(\frac{1}{\sqrt{2}}, t, \frac{3\pi}{2}) &= \frac{1}{2^{0.75}} \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) + \frac{1}{2} \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t). \end{aligned} \quad (5.63)$$

Dieses Gleichungssystem kann man nach den beiden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  auflösen und erhält für diese folgendes Ergebnis:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) &= -\frac{1}{2^{0.25} - 1} \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(1, t, \frac{3\pi}{2}) + \frac{2}{2^{0.25} - 1} \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(\frac{1}{\sqrt{2}}, t, \frac{3\pi}{2}) \\ \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t) &= \frac{2^{0.25}}{2^{0.25} - 1} \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(1, t, \frac{3\pi}{2}) - \frac{2}{2^{0.25} - 1} \tilde{N}_{V,\text{osz}}^{(2)}(\frac{1}{\sqrt{2}}, t, \frac{3\pi}{2}). \end{aligned} \quad (5.64)$$

Die über (5.64) berechneten Werte für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  sind in der Abb. 5.24 unten aufgetragen; man erkennt per Vergleich des oberen und unteren Teils der Abb. 5.24, dass die über die Phasenmodifikationsmethode und die Intensitätsmodifikationsmethode erhaltenen Ergebnisse erwartungsgemäß übereinstimmen.

Dass die hier betrachtete System-Laserpuls-Wechselwirkung schon erheblich von einer rein resonanten Wechselwirkung abweicht, kann man im Übrigen nicht nur über das Auftreten der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  erkennen, sondern auch an folgendem Sachverhalt:

Über ein entsprechendes Vorgehen wie im Kap. 5.1.1.2 kann man für die gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  mit Hilfe der Formeln (4.127) und (5.39) als obere Schranke die entsprechende oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(t)$  für ein resonantes Zweiniveausystem herleiten; diese obere Schranke wurde in die Abb. 5.24 unten eingezeichnet. Man erkennt, dass ab ca. 550 fs  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(t) \gg \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  gilt; für  $t = 900$  fs beträgt  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(900 \text{ fs}) = 5822$  (aus der Abb. 5.24 unten nicht mehr zu erkennen) und ist etwa um einen Faktor 62 größer als  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(900 \text{ fs}) = 93.2$ .

Bezüglich der zeitlichen Entwicklung der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  fällt auf, dass diese zeitlich monoton zunimmt und keine Oszillationen aufweist, obwohl das Auftreten dieser Ordnung durch nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen verursacht wird und daher ein Auftreten derartiger Oszillationen plausibel wäre. Eine Erklärung für das Ausbleiben dieser Oszillationen ist folgende Betrachtung: Für diejenigen nicht resonanten Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen, die zum Auftreten dieser Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  führen, ist die energetische Abweichung von der Resonanz noch so gering, dass diese nur zu Oszillationen von  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  mit so langer Oszillationsperiode führen würden, dass man diese in der Abb. 5.24 unten nicht erkennen kann. Das Erkennen derartiger Oszillationen von  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  wird hierbei dadurch erschwert, dass  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  sich nur in dem kleinen Zeitintervall [650 fs, 720 fs] merklich verändert. Die Kürze dieses Zeitintervalls hängt damit zusammen, dass ein Überlapp der beiden Wellenpakete in den elektronischen Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  notwendig ist, damit die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System zu einer Veränderung der ungeraden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  führt.

Nach dieser Analyse der Norm  $\mathcal{N}_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für einen Chirpparameter  $b_2 = -400$

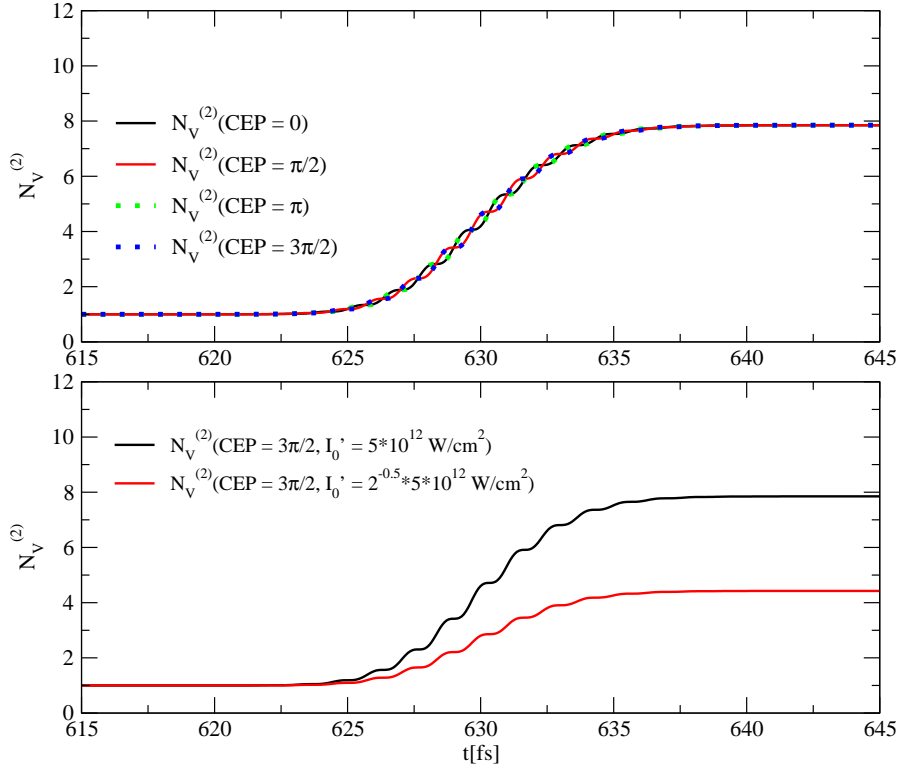


Abbildung 5.25: Oben: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für die vier verschiedenen CEPs  $\varphi = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}$  und den Chirpparameter  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  aufgetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

Unten: In dieser Abbildung ist die Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für zwei verschiedene maximale Intensitäten  $I_0' = 2^{-0.5} * 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ ,  $5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  des ungechirpten Laserpulses und für den Chirpparameter  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  aufgetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

$\text{fs}^2$  führen wir nun eine analoge Analyse für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  durch. Für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  hat die Einhüllende  $A(t)$  für das elektrische Feld des Laserpulses nur eine FWHM von  $\tau_E = \tau_{E,0} = 10 \text{ fs}$  und ist zeitlich damit so schmal, dass nicht resonante Laserpuls-Molekül-Wechselwirkungen im Vergleich zur Situation für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  stark unterdrückt werden. Wir werden nun analysieren, welche Auswirkung dies auf die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  hat. Diese Analyse werden wir nun zunächst mit der Intensitätsmodifikationsmethode durchführen. Für die Simulationen, mit denen die in der Abb. 5.25 unten gezeigten Daten ermittelt wurden, wurden die variablen Parameterwerte für  $m_0, R_{i1}, R_{i0}, p_{i0}, \Delta t, k$  und  $\varphi$  aus der Tab. 5.6 verwendet, der Chirpparameter ist – wie oben angesprochen – gleich  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$ . Für die maximale Intensität des

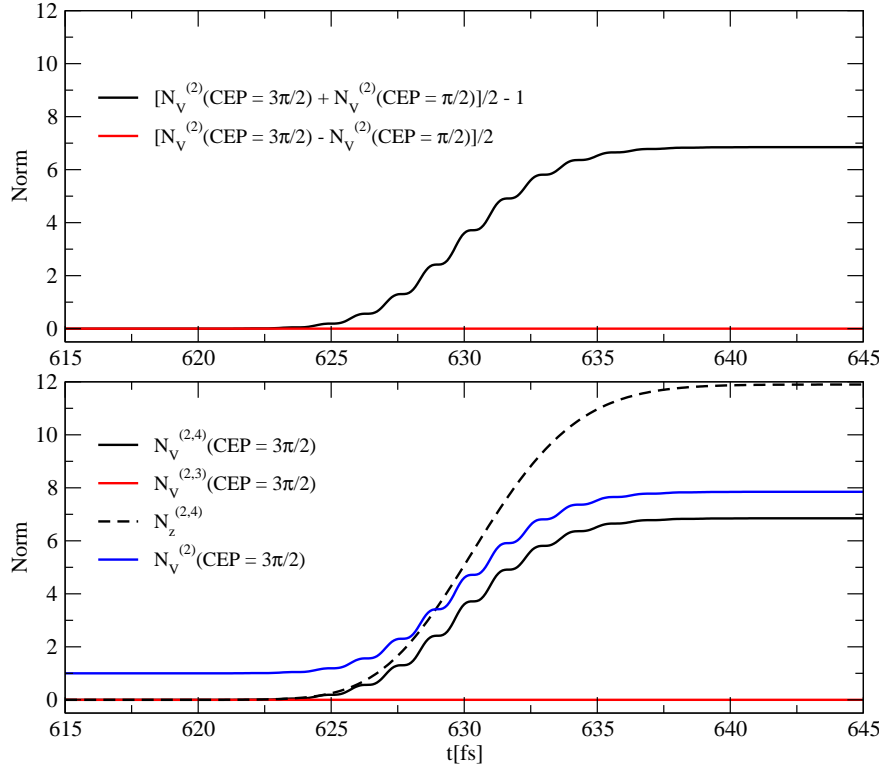


Abbildung 5.26: Oben: In dieser Abbildung ist das Resultat einer Anwendung der Phasenmodifikationsmethode dargestellt: Mit den in der Abb. (5.25) oben dargestellten Normen  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$ ,  $N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})$  wurden die Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2}) = [N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) + N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})]/2 - 1$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) = [N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) - N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})]/2$  berechnet.

Unten: In dieser Abbildung ist das Resultat einer Anwendung der Intensitätsmodifikationsmethode dargestellt: Mit (5.64) wurden aus den in der Abb. (5.25) unten berechneten Normen die Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  berechnet; die Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  wurde ebenfalls in diese Abbildung eingetragen. Mit den Gleichungen (4.127) und (5.39) wurde des Weiteren als obere Schranke für  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  die entsprechende oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(t)$  für ein resonantes Zweiniveausystem berechnet und in diese Abbildung eingetragen.

ungechirpten Pulses wurden die Werte  $I'_0 = 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  und  $I'_0 = 2^{-0.5} * 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  verwendet, was den Werten  $\kappa = 1$  und  $\kappa = 2^{-0.5}$  für den Modifikationsparameter entspricht. Die zugehörigen modifizierten Normen  $\tilde{N}_V^{(2)}(1, t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\tilde{N}_V^{(2)}(2^{-0.5}, t, \frac{3\pi}{2})$  wurden in der Abb. 5.25 unten aufgetragen.

In einer analogen Rechnung wie für die Einstellung  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  für den Chirpparameter kann man nun erneut die beiden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  berechnen. Diese Ordnungen wurden in der Abb. 5.26 unten zusammen mit der Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  aufgetragen. Als Resultat erkennt man, dass die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  verschwindet

und für die gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  deshalb der aus (5.58) für  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) = 0$  folgende Zusammenhang  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) = 1 + \mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  erfüllt ist. Dieses Verschwinden der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  ist eine numerische Bestätigung der in Kap. 4.3.2.4.3 über eine analytische Rechnung aufgestellten Theorie, dass man durch ein Unterdrücken off-resonanter Laserpuls-System-Wechselwirkungen erreichen kann, dass die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(t, \varphi)$  nicht auftreten.

Eine zusätzliche numerische Kontrolle dafür, dass die hier betrachtete System-Laserpuls-Wechselwirkung viel schwächer von einer rein resonanten Wechselwirkung abweicht als für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  kann man durch eine analytische Berechnung der geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(t)$  für das resonante Zweiniveausystem erhalten; diese ist ebenfalls in der Abb. 5.26 unten aufgetragen. Man erkennt, dass am Ende der Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung bei  $t = 645 \text{ fs}$  die gerade oszillierende Ordnung für das resonante Zweiniveausystem  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(645 \text{ fs}) = 11.9$  ist, für die gerade oszillierende Ordnung für das Modellsystem erhält man hingegen  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(645 \text{ fs}) = 6.8$ ; hier ist  $\mathcal{N}_z^{(2,4)}(645 \text{ fs})$  also nur noch um einen Faktor 1.8 größer als  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(645 \text{ fs}) = 6.8$ , was im Vergleich mit dem Faktor 62 in der entsprechenden Betrachtung für den Fall  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  klein ist. Damit ist die Voraussetzung dafür, dass die obige Erklärung für das Verschwinden der ungeraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  korrekt ist, erfüllt.

Wir wollen nun zu der Simulation für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  noch untersuchen, wie die Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  von der CEP  $\varphi$  abhängt, indem wir die CEP  $\varphi$  variieren, weil diese Betrachtung zu neuen Erkenntnissen und Fragestellungen für die Analyse dieser Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  führt, die man mit der Intensitätsmodifikationsmethode nicht erhält.

Gemäß den Ergebnissen, die wir mit der Intensitätsmodifikationsmethode für die Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  erhalten haben, wäre eigentlich zu erwarten, dass sich diese bei einer Änderung der CEP  $\varphi$  nicht verändert, weil die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  ja verschwindet und gemäß der Erläuterungen aus Kap. 4.3.2.4.4 die gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  unabhängig von der CEP  $\varphi$  sein sollte. In der Abb. 5.25 oben ist nun die Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für die vier Werte  $0, \frac{\pi}{2}, \pi$  und  $\frac{3\pi}{2}$  für die CEP  $\varphi$  aufgetragen. Man erkennt, dass die vier Normen  $N_V^{(2)}(t, 0), N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2}), N_V^{(2)}(t, \pi), N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  nicht exakt identisch sind, stattdessen tritt eine schwache Abhängigkeit dieser Normen von der CEP  $\varphi$  auf.

Diese Abhängigkeit unterscheidet sich von der CEP-Abhängigkeit der Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für den Fall  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  dadurch, dass die CEP-Abhängigkeit der in Abb. 5.25 oben aufgetragenen Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  eine  $\pi$ -Periodizität aufweist, denn man erkennt aus der Abb. 5.25 oben, dass  $N_V^{(2)}(t, 0) = N_V^{(2)}(t, \pi)$  und  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}) = N_V^{(2)}(t, \frac{\pi}{2})$  gilt. Für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  haben wir hingegen eine  $2\pi$ -Periodizität erhalten. Somit kann die CEP-Abhängigkeit der Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für den Fall  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  mit den im Kap. 4.3.2.4.4 angegebenen Erläuterungen für die CEP-Abhängigkeit von geraden und ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}$  nicht erklärt werden.

Die Erklärung für die CEP-Abhängigkeit  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  der Normen für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  ist folgende:

Die Betrachtungen im Kap. 4.3.2.4.4, in denen die CEP-Unabhängigkeit der geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t)$  hergeleitet wurde, beruhen auf den Formeln (3.65) und (3.66) aus dem Kap. 3.2 für die Wellenfunktionsentwicklungsordnungen  $\psi_S^{(k,p)}(R, t, \varphi)$ ,  $k \geq p \geq 0$ ; dieser Ansatz für  $\psi_S^{(k,p)}(R, t, \varphi)$  beruht wiederum auf der Rotating Wave Approximation (RWA, siehe Gleichung (2.216)). Das Auftreten der CEP-Abhängigkeit der Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  in der Abb. 5.25 oben kann nun damit erklärt werden, dass die gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t)$  durch den Einfluss von Effekten, die in der RWA vernachlässigt werden, eine schwache Abhängigkeit von der CEP  $\varphi$  erhält (weshalb wir diese in der folgenden Diskussion entgegen der Konvention in Kap. 4.3.2.4.4 als  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \varphi)$  bezeichnen). Man kann sich auf folgende Weise leicht überlegen, dass diese Abhängigkeit von  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \varphi)$  eine  $\pi$ -Periodizität bezüglich der CEP  $\varphi$  aufweisen muss. Dazu stellen wir folgende Betrachtung an: Mit der Formel (2.41) können wir das elektrische Feld  $E(t)$  in folgender Weise darstellen<sup>69</sup>:

$$E(t, \varphi) = A(t) \cos [\omega(t)(t - t_\varphi) + \varphi]$$

$$= \frac{A(t)}{2} e^{-i\varphi} \left( e^{-i\omega(t)(t-t_\varphi)} + e^{2i\varphi} e^{i\omega(t)(t-t_\varphi)} \right) \quad (5.65a)$$

$$= \frac{A(t)}{2} e^{i\varphi} \left( e^{i\omega(t)(t-t_\varphi)} + e^{-2i\varphi} e^{-i\omega(t)(t-t_\varphi)} \right). \quad (5.65b)$$

Einsetzen der beiden Formeln (5.65a) und (5.65b) in die Gleichung (2.138) für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t, \varphi)$  führt auf

$$\hat{W}(t, \varphi) = -\frac{\mu A(t)}{2} \times$$

<sup>69</sup>Für den hier vorliegenden Spezialfall  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  ist  $\omega(t) = \omega_0 = \text{const.}$ , die nachfolgenden Betrachtungen zur CEP-Abhängigkeit der geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \varphi)$ , verursacht durch in der RWA vernachlässigte Effekte, bleiben aber auch gültig, wenn  $\omega(t) \neq \text{const.}$

$$\begin{pmatrix} 0 & e^{-i\varphi} (e^{-i\omega(t)(t-t_\varphi)} + e^{2i\varphi} e^{i\omega(t)(t-t_\varphi)}) \\ e^{i\varphi} (e^{i\omega(t)(t-t_\varphi)} + e^{-2i\varphi} e^{-i\omega(t)(t-t_\varphi)}) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.66)$$

Man erkennt aus der obigen Darstellung (5.66) des Wechselwirkungsoperators, dass bei der Anwendung der RWA (2.216) für das Wechselwirkungsoperatormatrixelement  $W_{10} = W_{01}^*$  ein Term vernachlässigt wird, der relativ zu dem bei Anwendung der RWA nicht vernachlässigten Beitrag dieses Matrixelementes einen von der CEP  $\varphi$  abhängigen Phasenfaktor  $e^{2i\varphi}$  aufweist. Dieser relative Phasenfaktor  $e^{2i\varphi}$  führt nun dazu, dass bei der Berechnung der geraden oszillierenden Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \varphi)$  für eine Berücksichtigung der bei Anwendung der RWA vernachlässigten Effekte sich nicht alle die CEP  $\varphi$  enthaltenden Phasenfaktoren wegheben, sondern Phasenfaktoren, die ein Vielfaches von  $2\varphi$  enthalten, verbleiben. Dies führt dann zu dem in der Abb. 5.25 oben dokumentierten  $\pi$ -periodischen CEP-Abhängigkeit der Normen  $\mathcal{N}_V^{(2)}(t, \varphi)$ .

Man kann sich außerdem überlegen, dass durch die Berücksichtigung von Effekten, die in der RWA vernachlässigt werden, zwar die CEP-Unabhängigkeit von geraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(t, \varphi)$  aufgehoben wird, aber die mit den Formeln (4.161a) und (4.161b) begründete Phasenmodifikationsmethode weiterhin gültig bleibt. Der Grund dafür ist, dass unabhängig davon, ob man die RWA anwendet oder nicht, für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t, \varphi)$  der Zusammenhang

$$\hat{W}(t, \varphi + \pi) = -\hat{W}(t, \varphi) \quad (5.67)$$

gilt (was man aus der Formel (5.66) direkt erhält). Durch Betrachtung der Herleitung der Formeln (4.161a) und (4.161b) in Kap. 4.3.2.4.4 erkennt man, dass für deren Herleitung als Voraussetzung genügt, wenn die geraden und ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(t, \varphi)$  die Eigenschaften

$$\mathcal{N}_V^{(k,2p)}(t, \varphi + \pi) = \mathcal{N}_V^{(k,2p)}(t, \varphi) \quad (5.68a)$$

$$\mathcal{N}_V^{(k,2p-1)}(t, \varphi + \pi) = -\mathcal{N}_V^{(k,2p-1)}(t, \varphi) \quad (5.68b)$$

haben. Diese Eigenschaften folgen wiederum direkt aus der Eigenschaft  $\hat{W}(t, \varphi + \pi) = -\hat{W}(t, \varphi)$  des Wechselwirkungsoperators, so dass die Phasenmodifikationsmethode auch noch gültig bleibt, wenn man durch die RWA vernachlässigte Effekte berücksichtigt.

Wir haben nun mit der Phasenmodifikationsmethode die beiden oszillierenden



Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  berechnet (siehe die Abb. 5.26 oben) und konnten das mit der Intensitätsmodifikationsmethode erhaltene Resultat für diese oszillierenden Ordnungen bestätigen.

An dieser Stelle wollen wir noch eine Diskussion dazu führen, warum für die in der Abb. 5.25 oben gezeigten Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  durch die RWA vernachlässigte Effekte deutlich erkennbar sind. Dazu ziehen wir ins Kalkül, dass man in der RWA vernachlässigte Normbeiträge auch auf folgende Weise erkennen kann:

Gemäß den Erläuterungen in Kap. 5.1.1.2 zu den in der Abb. 5.15 auftretenden sehr kleinen Oszillationen der korrigierten Norm  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t, \varphi = 0)$  für den Fall  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  mit einer Periode von ca.  $T = 1.3 \text{ fs}$ , führen bei der Anwendung der RWA vernachlässigte Beiträge von  $N_{V,\text{kor}}^{(5)}(t, 0)$  zu derartigen Oszillationen. Betrachtet man die in der Abb. 5.25 oben aufgetragenen Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  genauer, dann erkennt man, dass zu diesen Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  ebenfalls ein oszillierender Beitrag mit einer Periode von ca.  $T = 1.3 \text{ fs}$  beiträgt. Dies ist neben der CEP-Abhängigkeit der Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \varphi)$  ein weiterer Effekt, der durch die Auswirkungen von in der RWA vernachlässigten Beiträgen zur Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  hervorgerufen wird. Darüber hinaus erkennt man durch Vergleich der Abb. 5.23 oben mit der Abb. 5.25 oben, dass für die in der Abb. 5.23 oben aufgetragenen Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  derartige Oszillationen in der Ablesegenauigkeit dieser Abbildung gar nicht auftreten und somit die Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  im Gegensatz zu den Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  in guter Näherung nicht von Effekten beeinträchtigt werden, die bei Anwendung der RWA vernachlässigt werden. Da die Simulationen für die Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$ , gezeigt in der Abb. 5.23 oben, sich von den Simulationen für die Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$ , gezeigt in der Abb. 5.25 oben, nur durch die Wahl des Chirpparameters  $b_2$  unterscheiden, folgt daraus, dass ein kleiner Wert für den Chirpparameter  $b_2$  das Auftreten von Effekten begünstigt, die bei Anwendung der RWA vernachlässigt werden. Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen erklärt werden:

Wie man aus den Betrachtungen im Kap. 2.7 zu Fermis Goldener Regel zur Formel (2.212) und der Fußnote 20 schließen kann ist die RWA sehr gut, wenn  $\tau_E \gg T_{E(t)}$  gilt mit der Oszillationsperiode  $T_{E(t)}$  des elektrischen Feldes. Da in den hier durchgeführten Simulationen für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  die FWHM des elektrischen Feldes den kleinen Wert  $\tau_E = 10 \text{ fs}$  annimmt und wegen  $T_{E(t)} = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2.68 \text{ fs}$  nur etwa um einen Faktor 4 größer als die Oszillationsperiode  $T_{E(t)}$  des elektrischen Feldes ist, liegt für die in der Abb. 5.25 oben abgebildeten Normen ein

intermediärer Fall vor, wo man mit der RWA die Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  zwar in noch akzeptabler Genauigkeit beschreiben kann, aber dennoch schon deutlich erkennbar Effekte für diese Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  auftreten, die durch die in der RWA vernachlässigten Beiträge  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  hervorgerufen werden. Für die in der Abb. 5.23 oben aufgetragene Norm  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  für  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  kann man hingegen über die Formeln (2.76) und (2.77) berechnen, dass  $\tau_E = 222 \text{ fs}$  gilt, so dass hier die Ungleichung  $\tau_E \gg T_{E(t)}$  viel besser erfüllt ist und daher für diese Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  Effekte, die durch die in der RWA vernachlässigten Beiträge für die Normen  $N_V^{(2)}(t, \varphi)$  hervorgerufen werden, unterdrückt werden.<sup>70</sup>

An dieser Stelle sei abschließend zu der Analyse der oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  und  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für  $b_2 = 0 \text{ fs}^2$  auf folgende noch offene Fragestellung hingewiesen:

Die in der RWA-Approximation vernachlässigten Effekte für die Norm  $N_V^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2})$  sind Effekte, die aus stark off-resonanten Laserpuls-System-Wechselwirkungen resultieren und deshalb für die gerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,4)}(t, \frac{3\pi}{2})$  zu einer deutlich erkennbaren Oszillation mit einer Periode von  $T = 1.3 \text{ fs}$  (siehe Abb. 5.26 oben) führen. Die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  verschwindet hingegen im Rahmen der Ablesegenauigkeit von Abb. 5.26 oben vollständig.

Dass einerseits die bei Anwendung der RWA die für die Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  auftretenden Beiträge verschwinden, war aufgrund der Betrachtungen im Kap. 4.3.2.4.3 wie bereits diskutiert so zu erwarten.

Andererseits erklären die die RWA voraussetzenden Betrachtungen aus Kap. 4.3.2.4.3 aber nicht, warum für die ungerade oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  auch keine Beiträge auftreten, die bei Anwendung der RWA für diese Ordnung nicht berücksichtigt werden und die wegen der starken Abweichung von der Resonanz derartiger Beiträge zu einer ultraschnellen Oszillation der Ordnung

---

<sup>70</sup>An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass man noch hinterfragen kann, warum dann für die in der Abb. 5.15 aufgetragene Norm  $N_V^{(5)}(t, \varphi)$  trotz der Parameterwahl  $b_2 = -400 \text{ fs}^2$  noch kleine Oszillationen erkennbar sind, die durch Effekte verursacht werden, die in der RWA vernachlässigt werden. Dies hängt mit zwei Tatsachen zusammen: In der Abb. 5.15 werden im Gegensatz zur Abb. 5.23 oben Normen für die höhere Störungsordnung  $k = 5$  anstelle von  $k = 2$  aufgetragen, was einen Einfluss auf das Auftreten von Effekten für die Normen  $N_V^{(5)}(t, \varphi)$  haben kann, die in der RWA vernachlässigt werden. Außerdem ist in der Abb. 5.15 das Intervall für die aufgetragene Ordinate kleiner als in der Abb. 5.23 oben, so dass man in der Abb. 5.15 kleine Effekte wie die in der RWA vernachlässigten Beiträge auch besser erkennen kann.

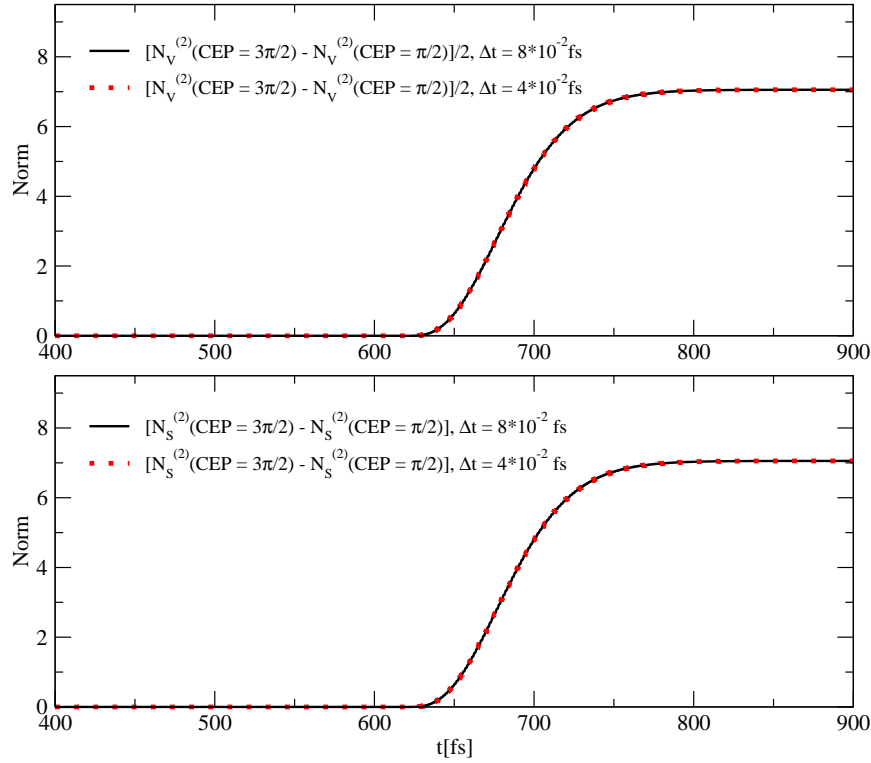


Abbildung 5.27: Oben: In dieser Abbildung sind die per Phasenmodifikationsmethode erhaltenen ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für den improved algorithm für die beiden Werte für den Zeitschritt  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-2}$  fs und  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-2}$  fs eingetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

Unten: In dieser Abbildung sind die per Phasenmodifikationsmethode erhaltenen ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für den simple algorithm für die beiden Werte für den Zeitschritt  $\Delta t = 8 \cdot 10^{-2}$  fs und  $\Delta t = 4 \cdot 10^{-2}$  fs eingetragen. Für die übrigen variablen Parameter wurden die in der Tab. 5.6 angegebenen Werte verwendet.

$\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  mit der Periode  $T = 1.3$  fs führen müssten.

Um diesen Sachverhalt noch zu verstehen, wäre es notwendig, die analytischen Betrachtungen im Kap. 4.3.2.4.3 zu erweitern, indem man eine analoge Analyse wie im Kap. 4.3.2.4.3 durchführt, in der auch die durch die RWA vernachlässigten Beiträge für die ungeraden oszillierenden Ordnungen berücksichtigt werden, was über die Betrachtungen in dieser Arbeit hinaus geht.

Als Abschluss dieses Kapitels werden wir an dieser Stelle noch ein numerisches Beispiel dafür aufzeigen, dass sowohl für den simple als auch für den improved algorithm die durch den Zeitschritt  $\Delta t$  verursachten numerischen Abweichungen für die ungeraden oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_G^{(k,2m-1)}(t, \varphi)$  für die in der Simulation verwendeten Zeitschritte  $\Delta t$  vernachlässigbar klein sind.

Hierzu wurde zunächst die in der Abb. 5.24 oben mit der Phasenmodifikationsmethode bestimmte Ordnung  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für  $b_2 = -400$  fs<sup>2</sup> in analoger Weise für einen halb so großen Zeitschritt  $\Delta t = 4 * 10^{-2}$  fs bestimmt; die so erhaltenen Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  wurden in der Abb. 5.27 oben aufgetragen. Man erkennt, dass man in guter Näherung keine Abweichung der beiden unter Verwendung des improved algorithm bestimmten Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für unterschiedliche Zeitschritte  $\Delta t$  erhält.

Nun wurde exakt analoger Weise die Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  für den simple algorithm für die beiden Zeitschritte  $\Delta t = 8 * 10^{-2}$  fs und  $\Delta t = 4 * 10^{-2}$  fs bestimmt und diese beiden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  dann in der Abb. 5.27 unten aufgetragen. Auch hier erhält man in guter Näherung keine Abweichung der beiden für unterschiedliche Zeitschritte  $\Delta t$  berechneten Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$ .<sup>71</sup>

---

<sup>71</sup>An dieser Stelle weisen wir noch auf folgendes Detail hin: Bei der Analyse der Abhängigkeit der Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  vom Zeitschritt  $\Delta t$  ist es wichtig bei der numerischen Bestimmung dieser Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  zu verhindern, dass Beiträge der geraden stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,2)}(t, \Delta t)$  diese Bestimmung verfälschen, weil die gerade stationäre Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,2)}(t, \Delta t)$  für den simple algorithm für eine derartige merkliche Verfälschung genügend große Werte annimmt. Bei der Anwendung der Phasenmodifikationsmethode für die Bestimmung von  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2})$  ist es aber dennoch möglich diese einfach über  $\mathcal{N}_S^{(2,3)}(t, \frac{3\pi}{2}) = [N_S^{(2)}(t, \frac{3\pi}{2}, \Delta t) - N_S^{(2)}(t, \frac{\pi}{2}, \Delta t)]/2$  zu berechnen, weil hierbei durch die zu berechnende Differenz die Beiträge der stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,2)}(t, \Delta t)$  als praktischer Nebeneffekt herausgehoben werden (man beachte zu diesem Punkt auch die Abb. 5.6, in der die Unabhängigkeit der stationären Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(2,2)}(t, \Delta t)$  von der CEP  $\varphi$  demonstriert wird).

## 5.2 Lineare Potenziale mit identischen Gradienten

In allen nachfolgenden Betrachtungen werden wir die Störungsordnung  $k$  so groß und den Zeitschritt  $\Delta t$  so klein wählen, dass durch die Wahl von  $k$  und  $\Delta t$  nur vernachlässigbare numerische Fehler auftreten. Für derartige Simulationen ist die per simple oder improved algorithm ermittelte Wellenfunktion  $\Psi_G^{(k)}(R, t, \Delta t)$ ,  $G = S, V$  in guter Näherung gleich der exakten Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$ , weshalb wir im Folgenden die Wellenfunktionen  $\Psi_G^{(k)}(R, t, \Delta t)$  als  $\Psi(R, t)$  notieren. Für diese Situation ist dann auch in guter Näherung die Norm der per Störungsrechnung erhaltenen Wellenfunktionen erhalten; wir werden uns im Folgenden auf die Analyse der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  konzentrieren.

In diesem Kapitel werden wir mit einer modifizierten Version der Potenziale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$  aus dem Kap. 5.1 arbeiten, bei dem der Gradient beider Potenziale identisch ist, d.h. es gilt

$$V_0(R) = -m(R - R_d) + n_0, \quad (5.69a)$$

$$V_1(R) = -m(R - R_d) + n_0 + \Delta\mathcal{E}, \quad (5.69b)$$

$$\implies V_1(R) = V_0(R) + \Delta\mathcal{E} \quad (5.69c)$$

mit dem negativen Gradienten  $\frac{dV_0(R)}{dR} = \frac{dV_1(R)}{dR} = -m < 0$ .

Wir wählen die Startwellenfunktion  $\Psi(R, t = 0)$  nun in folgender Weise:

$$\Psi(R, t = 0) = \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(0)} \end{pmatrix}, \quad (5.70)$$

wobei  $\mathcal{P}_0(0)$  bzw.  $\mathcal{P}_1(0)$  die Startpopulationen für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  bzw. elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  sind.

Für dieses Modellsystem kommt es nun wie für das Modellsystem im Kap. 5.1 zu der Wechselwirkung mit einem Laserpuls mit Gaußscher Einhüllender. Hierbei gehen wir in diesem Kapitel von einem ungechirpten Laserpuls aus, d.h. für die  $E^+(t)$ -Komponente des elektrischen Feldes  $E(t)$  gilt:

$$\begin{aligned} E^+(t) &= \frac{A_0}{2} e^{-\beta(t-t_\varphi)^2} e^{i[\omega_0(t-t_\varphi)+\varphi]} \\ &= \frac{A_0}{2} e^{-\beta(t-t_\varphi)^2} e^{i(\omega_0 t + \beta)}. \end{aligned} \quad (5.71)$$

In der obigen Gleichung für  $E^+(t)$  haben wir die CEP  $\varphi$  durch die in (2.42) definierte Phase  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  ersetzt, weil es für die folgenden Betrachtungen praktikabler ist mit dieser Phase  $\beta$  zu arbeiten.

Die Grundfrequenz  $\omega_0$  des Laserpulses wird wie im Kap. 5.1 gleich der Größe  $\Delta\mathcal{E}$  gewählt und ist somit (in atomaren Einheiten) gleich der Energiedifferenz zwischen den Potenzialen  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ .

Die Startwellenfunktion  $\Psi(R, t = 0)$  in Gleichung (5.70) ist dadurch besonders ausgezeichnet, dass die zugehörigen Kernwellenfunktionen  $\chi_1(R, t = 0)$  und  $\chi_0(R, t = 0)$  bis auf die von der Kernkoordinate  $R$  unabhängigen Faktoren  $\sqrt{\mathcal{P}_0(0)}$  bzw.  $\sqrt{\mathcal{P}_1(0)}$  identisch sind. Diese besondere Wahl für die Startwellenfunktion hat nun als Konsequenz, dass die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  bzw.  $\mathcal{P}_0(t)$ , die man infolge der Wechselwirkung des Modellsystems mit dem über (5.71) beschriebenen elektrischen Feld  $E(t)$  erhält, jeweils identisch mit den Populationen  $\mathcal{P}_{1,z}(t)$  bzw.  $\mathcal{P}_{0,z}(t)$  sind, die man erhält, wenn das gleiche elektrische Feld  $E(t)$  mit einem Zweiniveausystem wechselwirkt. Diesen Zusammenhang kann man auf folgende Weise leicht nachweisen:

Wir führen zunächst eine spezielle Bezeichnung für ein Matrixelement des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0$  ein:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) &:= \langle \phi_0 | \hat{H}_0(R, \hat{P}) | \phi_0 \rangle \\ &= T_K(\hat{P}) + V_0(R). \end{aligned} \quad (5.72)$$

Des Weiteren bezeichnen wir den ungestörten Hamiltonoperator für ein Zweiniveausystem als  $\hat{H}_{0,z}$ . Aufgrund von Formel (5.69c) kann man dann den über (2.125) gegebenen ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  des hier betrachteten Modellsystems in folgender Weise als Summe über die beiden Operatoren  $\hat{H}_{00}(R, \hat{P})$  und  $\hat{H}_{0,z}$  darstellen:

$$\begin{aligned} \hat{H}_0(R, \hat{P}) &= \begin{pmatrix} \hat{T}_K(\hat{P}) + V_1(R) & 0 \\ 0 & \hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R) \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \Delta\mathcal{E} & 0 \\ 0 & \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) \end{pmatrix} \\ &= \mathbf{1} \cdot \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \begin{pmatrix} \Delta\mathcal{E} & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \\ &= \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \hat{H}_{0,z}. \end{aligned} \quad (5.73)$$

Es ist leicht nachzuvollziehen, dass der Operator  $\hat{H}_{00}(R, \hat{P})$  mit dem ungestörten Hamiltonoperator für das Zweiniveausystem  $\hat{H}_{0,z}$  und mit dem über die Gleichung (2.138) definierten Operator  $\hat{W}(t)$  für die Wechselwirkung kommutiert,

weil sowohl  $\hat{H}_{0,z}$  als auch  $\hat{W}(t)$  von der Kernkoordinate  $R$  nicht abhängen. Betrachtet man nun für das hier vorliegende Modellsystem den Wechselwirkungsoperator im Dirac-Bild  $\hat{W}_I(t)$ , so folgt aus  $\hat{H}_0(R, \hat{P}) = \hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \hat{H}_{0,z}$ ,  $[\hat{H}_{00}(R, \hat{P}), \hat{H}_{0,z}] = 0$  sowie  $[\hat{H}_{00}(R, \hat{P}), \hat{W}(t)] = 0$ , dass dieser gleich dem Wechselwirkungsoperator im Dirac-Bild  $\hat{W}_{I,z}(t)$  für ein Zweiniveausystem ist:

$$\begin{aligned}
\hat{W}_I(t) &= e^{i\hat{H}_0(R, \hat{P})t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_0(R, \hat{P})t} \\
&= e^{i[\hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \hat{H}_{0,z}]t} \hat{W}(t) e^{-i[\hat{H}_{00}(R, \hat{P}) + \hat{H}_{0,z}]t} \\
&= e^{i\hat{H}_{0,z}t} e^{i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} e^{-i\hat{H}_{0,z}t} \\
&= e^{i\hat{H}_{0,z}t} \hat{W}(t) \underbrace{e^{i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t}}_{=1} e^{-i\hat{H}_{0,z}t} \\
&= e^{i\hat{H}_{0,z}t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_{0,z}t} = \hat{W}_{I,z}(t).
\end{aligned} \tag{5.74}$$

Mit Hilfe von  $\hat{W}_I(t) = \hat{W}_{I,z}(t)$  sowie dem in der obigen Herleitung bereits genutztem Sachverhalt  $e^{-i\hat{H}_0(R, \hat{P})t} = e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} e^{-i\hat{H}_{0,z}t}$  wird nun die im Kap. 2.4 angegebene allgemeingültige Lösung (2.169) für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  umgeformt:

$$\begin{aligned}
\Psi(R, t) &= e^{-i\hat{H}_0(R, \hat{P})t} \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_0^t \hat{W}_I(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(R, 0) \\
&= e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} e^{-i\hat{H}_{0,z}t} \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_0^t \hat{W}_{I,z}(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(R, 0).
\end{aligned} \tag{5.75}$$

Man erkennt in der obigen Gleichung den Propagator  $\hat{U}_z(t, 0)$  für das Zeitintervall  $[t, 0]$  für das Zweiniveausystem:<sup>72</sup>

$$\hat{U}_z(t, 0) = e^{-i\hat{H}_{0,z}t} \mathcal{T} \left[ \exp \left( -i \int_0^t \hat{W}_{I,z}(\tau) d\tau \right) \right] \Psi(R, 0), \tag{5.76}$$

so dass gilt:

$$\Psi(R, t) = e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} \hat{U}_z(t, 0) \Psi(R, 0). \tag{5.77}$$

Wir führen nun mit dieser Wellenfunktion eine Berechnung der Populationen  $\mathcal{P}_x(t)$  durch; hierbei nutzen wir zunächst, dass der Operator  $\hat{H}_{00}(R, \hat{P})$  mit dem Projektor  $|\phi_x\rangle\langle\phi_x|$  kommutiert:

$$\mathcal{P}_x(t) =$$

---

<sup>72</sup>Aus den im Kap. 3.1 erläuterten Inhalten folgt, dass man unter Voraussetzung der Gültigkeit der RWA und der hier vorliegenden Resonanz  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  des Laserpulses den Zeitordnungsoperator  $\mathcal{T}$  in dem hier in der Formel (5.76) angegebenen Propagator  $\hat{U}_z(t, 0)$  für das Zweiniveausystem auch weglassen kann. Für den hier durchgeführten Beweis von  $\mathcal{P}_x(t) = \mathcal{P}_{x,z}(t)$ ,  $x = 0, 1$  ist es nicht notwendig von diesen Bedingungen auszugehen.

$$\begin{aligned}
&= \left\langle \Psi(R, 0) \left| \hat{U}_z^\dagger(t, 0) e^{i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} |\phi_x\rangle \langle \phi_x| e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} \hat{U}_z(t, 0) \right| \Psi(R, 0) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi(R, 0) \left| \hat{U}_z^\dagger(t, 0) |\phi_x\rangle \langle \phi_x| \underbrace{e^{i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t} e^{-i\hat{H}_{00}(R, \hat{P})t}}_{=1} \hat{U}_z(t, 0) \right| \Psi(R, 0) \right\rangle \\
&= \left\langle \Psi(R, 0) \left| \hat{U}_z^\dagger(t, 0) |\phi_x\rangle \langle \phi_x| \hat{U}_z(t, 0) \right| \Psi(R, 0) \right\rangle. \tag{5.78}
\end{aligned}$$

Die Startwellenfunktion  $\Psi(R, 0)$ , die in der Formel (5.70) angegeben ist, kann man in zwei Faktoren zerlegen:

$$\Psi(R, 0) = \tilde{\Psi}_{0,R} \cdot \tilde{\Psi}_{0,z} \tag{5.79a}$$

$$\tilde{\Psi}_{0,R} = \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \tag{5.79b}$$

$$\tilde{\Psi}_{0,z} = \begin{pmatrix} \sqrt{\mathcal{P}_1(0)} \\ \sqrt{\mathcal{P}_0(0)} \end{pmatrix}. \tag{5.79c}$$

Die bei dieser Zerlegung auftretende Funktion  $\tilde{\Psi}_{0,z}$  ist von der Kernkoordinate  $R$  unabhängig und könnte somit auch in einem Zweiniveausystem eine Startwellenfunktion sein, die Funktion  $\tilde{\Psi}_{0,R}$  kommutiert mit dem Propagator  $\hat{U}_z(t, 0)$  des Zweiniveausystems sowie dem Projektionsoperator  $|\phi_x\rangle \langle \phi_x|$ . Damit lässt sich das Skalarprodukt in der Gleichung (5.78) weiter auswerten, und mit Hilfe der Gleichung (2.69) erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathcal{P}_x(t) &= \left\langle \tilde{\Psi}_{0,z} \left| \hat{U}_z^\dagger(t, 0) |\phi_x\rangle \langle \phi_x| \hat{U}_z(t, 0) \right| \tilde{\Psi}_{0,z} \right\rangle \left\langle \tilde{\Psi}_{0,R} \left| \tilde{\Psi}_{0,R} \right\rangle \right. \\
&= \underbrace{\left\langle \tilde{\Psi}_{0,z} \left| \hat{U}_z^\dagger(t, 0) |\phi_x\rangle \langle \phi_x| \hat{U}_z(t, 0) \right| \tilde{\Psi}_{0,z} \right\rangle}_{=\mathcal{P}_{x,z}(t)} \times \\
&\quad \times \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dR \left[ \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \right]^2}_{=1} \\
\implies \mathcal{P}_x(t) &= \mathcal{P}_{x,z}(t). \tag{5.80}
\end{aligned}$$

Die in der obigen Gleichung erscheinende Population  $\mathcal{P}_{x,z}(t)$  ist diejenige Population, die man für ein Zweiniveausystem mit nur zwei Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  erhält, das sich bei  $t = 0$  im Startzustand  $\tilde{\Psi}_{0,z}$  befindet, und diese Population ist somit mit der Population  $\mathcal{P}_x(t)$  identisch. Damit ist der Beweis für  $\mathcal{P}_x(t) = \mathcal{P}_{x,z}(t)$ ,  $x = 0, 1$  abgeschlossen.

Der Zusammenhang  $\mathcal{P}_x(t) = \mathcal{P}_{x,z}(t)$  für das hier betrachtete System wird in den untenstehenden Betrachtungen in folgender Weise genutzt:



In Kap. 3.1 wurde für ein Zweiniveausystem die Gleichung (3.49) für die Berechnung der Population im angeregten Zustand hergeleitet. Die Herleitung dieser Gleichung ist unter der Voraussetzung erfolgt, dass das Zweiniveausystem mit einem ungechirpten Laserpuls wechselwirkt, dessen Frequenz  $\omega_0$  resonant zur Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen dieses Systems ist, und die Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System mit der Rotating Wave Approximation (RWA) beschrieben werden kann.

Wir werden durch die Parameterwahl für die Simulationen für das hier betrachtete Modellsystem die Bedingungen sicherstellen, dass die Frequenz  $\omega_0$  des Laserpulses zur Energiedifferenz zwischen den Potenzialen  $V_1(R)$  und  $V_0(R)$  resonant ist (also  $\omega_0 = \Delta\mathcal{E}$  gilt) und zweitens die RWA eine gute Näherung ist (mehr dazu weiter unten im Text). Man kann wegen der Erfüllung dieser Bedingungen und der Formel (5.80) folgern, dass man die für ein Zweiniveausystem gültige Gleichung (3.49) auch für die analytische Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für das hier betrachtete Modellsystem anwenden kann.

Somit kann  $\mathcal{P}_x(t) = \mathcal{P}_{x,z}(t)$  zu dem Zweck genutzt werden, die Gültigkeit der über eine analytische Herleitung bestimmten Formel (3.49) zu überprüfen, indem man einerseits mit (3.49) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  analytisch berechnet und andererseits diese Population numerisch mit Simulationen für das hier betrachtete Modellsystem ermittelt. Da die Formel (3.49) für den hier betrachteten Fall, dass die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phase  $\beta$  berücksichtigt wird, keiner Quelle entnommen wurde, ist es von Interesse hier eine numerische Kontrolle für die Formel (3.49) durchzuführen.

Aus Gründen der Übersicht geben wir eine leicht modifizierte Fassung von (3.49) für die hier vorliegende Wahl  $t_0 = 0$  für den Startzeitpunkt und mit der Ersetzung des Terms  $\varphi - \omega_0 t_\varphi$  durch  $\beta$  an:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_1(t) &= \cos^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_1(0) + \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) \mathcal{P}_0(0) \\ &+ \sin[\mu F(t)] \sin[\beta - \Delta\alpha] \sqrt{\mathcal{P}_1(0)\mathcal{P}_0(0)}. \end{aligned} \quad (5.81)$$

Für die Überprüfung von (3.49) bzw. (5.81) wird im Folgenden so vorgegangen:

Die numerischen Simulationen werden mit dem improved algorithm durchgeführt. Es werden für alle Simulationsparameter außer der Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0)$  und der Phase  $\beta$  feste Parameterwerte verwendet. Diese Parameterwerte können der Tab. 5.7 entnommen werden.

Da der hier verwendete Laserpuls nicht gechirpt ist, gilt hier für die Intensität

Parameter	Wert
$R_d$	40 Å
$R_i$	25 Å
$n_0$	$8.13 * 10^{-2}$ a.u.
$\Delta\mathcal{E} = \omega_0$	$5.69 * 10^{-2}$ a.u.
$\tau_E$	100 fs
$\zeta_i$	$2 * 10^{-2}$ a.u.
$t_\varphi$	626.3 fs
$\mu$	1 a.u.
$M$	$3.55 * 10^4$ a.u.
$m$	$10^{-3}$ a.u.
$I_0$	$4 * 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$\Delta t$	$8 * 10^{-2}$ fs
$k$	4

Tabelle 5.7: In obiger Tabelle sind alle Parameter zusammengefasst, für die in allen Simulationen in Kap. 5.2 der gleiche konstante Wert eingestellt wurde. Die Parameterwerte werden hier jeweils in der Einheit angegeben, die für diese Parameterwerte in der Simulation verwendet worden sind.

$I_0$  des Laserpulses  $I_0 = I'_0$  und für die FWHM  $\tau_E$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  des Laserpulses  $\tau_E = \tau_{E,0}$ . Die FWHM  $\tau_E = \tau_{E,0} = 100$  fs des elektrischen Feldes  $E(t)$  des Laserpulses wurde hier um einen Faktor 10 länger gewählt als die FWHM  $\tau_{E,0} = 10$  fs für das ungechirpte elektrische Feld im Kap. 5.1, damit in der RWA nicht berücksichtigte Effekte auf die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  unterdrückt werden.

Die Intensität  $I_0 = I'_0 = 4 * 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  des in diesem Kapitel für die Simulationen genutzten Laserpulses wird um einen Faktor 12500 kleiner gewählt als die Intensität des ungechirpten Laserpulses  $I'_0 = 5 * 10^{12} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  im Kap. 5.1, weil für die Wechselwirkung eines Zweiniveausystems mit einem zu diesem System resonanten Laserpuls schon verhältnismäßig kleine Intensitäten zu einem großen Populationstransfer führen. Außerdem wird durch diese Wahl von  $I_0$  sichergestellt, dass für die Störungsordnung  $k = 4$  bereits in guter Näherung die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  und  $\mathcal{P}_0(t)$  per Simulation ermittelt werden können.

Für die Wahl der Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0)$  und der Phase  $\beta$  geht man nun so vor: Für die drei Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$ ,  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  und  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  wird die

Simulation jeweils für die Phasen  $\beta = \frac{x}{\pi} \hat{=} x * 30^\circ$ ,  $x \in \{0, 1, \dots, 11\}$  durchgeführt. Aus den Daten dieser Simulationen ermittelt man dann die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im elektronisch angeregten Zustand bei  $t = 1500$  fs, was in guter Näherung dem Grenzwert  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  entspricht, weil die Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls zu dieser Zeit in guter Näherung bereits beendet ist.

Der Startpopulation wurden die Werte  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$ ,  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  und  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  zugewiesen. Diese Wahl ist folgendermaßen begründet:

Aus der Formel (5.81) folgt, dass für  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$  für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  gilt:

$$\mathcal{P}_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin[\mu F(t)] \sin[\beta - \Delta\alpha], \quad (5.82)$$

für  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  gilt entsprechend:

$$\mathcal{P}_1(t) = \frac{1}{5} + \frac{3}{5} \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right) + \frac{2}{5} \sin[\mu F(t)] \sin[\beta - \Delta\alpha], \quad (5.83)$$

und für  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  gilt schließlich:

$$\mathcal{P}_1(t) = \sin^2\left(\frac{\mu F(t)}{2}\right). \quad (5.84)$$

Man erkennt, dass für  $\mathcal{P}_1(t = 0) = \frac{1}{2}$  die Wechselwirkung des Systems mit dem Laserpuls lediglich zu einem von der Phase  $\beta$  bzw. der CEP  $\varphi$  abhängigen Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  führt; ein von der Phase  $\beta$  unabhängiger Populationstransfer findet **nicht** statt.

Dies ist ein Gegensatz zum Fall  $\mathcal{P}_1(0) = 0$ , für den **ausschließlich** ein von der Phase  $\beta$  unabhängiger Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  stattfindet.

Der Fall  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  liegt wiederum zwischen den beiden oben genannten Fällen; hier tragen zum Populationstransfer **sowohl** ein von der Phase  $\beta$  abhängiger **als auch** ein von der Phase  $\beta$  unabhängiger Beitrag bei.

Mit den drei Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$ ,  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  und  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  ist es somit möglich, die Gültigkeit von (3.49) für drei verschiedene Fälle zu untersuchen, für die laut dieser Formel die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  unterschiedliche Eigenschaften bezüglich der Abhängigkeit von der Phase  $\beta$  hat. Neben der angesprochenen numerischen Überprüfung der Gültigkeit von (3.49), ist ein weiteres Ziel der folgenden Analysen diese unterschiedlichen Eigenschaften zu illustrieren. Dies ist auch die Motivation dafür, warum wir für die Durchführung der numerischen Analysen die oben beschriebene Vorgehensweise gewählt haben.

Wir beginnen nun mit der Analyse der per Simulation und analytischer Rechnung gewonnenen Daten.

### 5.2.1 Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1/2$

Für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = \frac{1}{2}$  und die unterschiedlichen Phasen  $\beta$  erhält man aus den per Simulation ermittelten Daten die Größe  $\mathcal{P}_1(t = 1500 \text{ fs})$ . Die so ermittelten Populationen sind als  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  in der Tab. 5.8 aufgetragen. Zusätzlich zu den per Simulation ermittelten Daten wird die Population  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  analytisch berechnet. Die so ermittelten Populationen sind als  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  in der Tab. (5.8) aufgetragen. Die analytische Berechnung von  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  erfolgt hierbei folgendermaßen:

Zunächst wird der Grenzwert  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t)$  für die Amplitudenflächenfunktion benötigt. Aus der Formel (5.39) erhält man unter Berücksichtigung von  $\beta = \frac{4 \ln 2}{\tau_E^2}$  und  $\lim_{x \rightarrow \infty} \text{erf}(x) = 1$  für  $\lim_{t \rightarrow \infty} F(t)$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} F(t) = \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} A_0 \tau_E. \quad (5.85)$$

Durch Einsetzen der obigen Formel in (5.82) erhält man für  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  unter Berücksichtigung von  $\mathcal{P}_1(t = 0) = \frac{1}{2}$  und  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  folgendes Zwischenergebnis:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \left[ \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \mu A_0 \tau_E \right] \sin [\beta - \Delta\alpha]. \quad (5.86)$$

Hier tritt die Phasendifferenz  $\Delta\alpha$  auf, die gemäß den Erläuterungen aus Kap. 3.1 zur Formel (3.23) gleich der komplexen Phase des Quotienten  $\sqrt{\mathcal{P}_1(0)}/\sqrt{\mathcal{P}_0(0)}$  der beiden Komponenten der in (5.79c) als Vektor dargestellten Startwellenfunktion  $\tilde{\Psi}_{0,z}$  für ein Zweiniveausystem ist. Da die Phase dieses Quotienten gleich Null ist, ist somit auch  $\Delta\alpha = 0$ , so dass

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sin \left[ \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \mu A_0 \tau_E \right] \sin \beta \quad (5.87)$$

gilt.

Aus der obigen Formel ist erkennbar, warum es hier praktisch ist, mit der Phase  $\beta$  anstelle der CEP  $\varphi$  als Simulationsparameter zu arbeiten:

Wegen  $\Delta\alpha = 0$  führt wegen  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0) \sim \sin \beta$  der Populationstransfer  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  bei einer Veränderung der Phase  $\beta$  eine Sinus-Oszillation **ohne Phasenverschiebung** aus, wegen  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  führt der Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  bei einer Veränderung der CEP  $\varphi$  eine Sinus-Oszillation **mit Phasenverschiebung** aus.

$\beta$	$0^\circ$	$30^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$150^\circ$
$\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$	0.49998	0.61317	0.69603	0.72637	0.69605	0.61320
$\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$	0.5	0.61318	0.69603	0.72636	0.69603	0.61318
$\beta$	$180^\circ$	$210^\circ$	$240^\circ$	$270^\circ$	$300^\circ$	$330^\circ$
$\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$	0.50002	0.38683	0.30397	0.27363	0.30395	0.38680
$\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$	0.5	0.38682	0.30397	0.27364	0.30397	0.38682

Tabelle 5.8: In dieser Tabelle sind für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{2}$  die per Simulation ermittelten Populationen  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  sowie die aus der Formel (5.87) per analytischer Rechnung ermittelten Populationen  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  für verschiedene Phasen  $\beta$  aufgetragen.

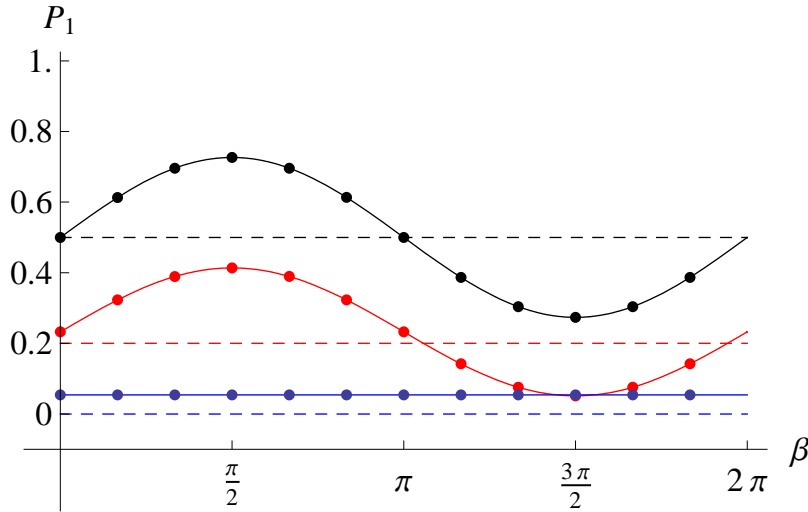


Abbildung 5.28: In dieser Abbildung ist jeweils in schwarz für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$ , in rot für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{5}$  und in blau für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0) = 0$  die Abhängigkeit folgender Größen von der Phase  $\beta$  aufgetragen:

Die per Simulation für die Phasen  $\beta = \frac{\pi}{11} \doteq x * 30^\circ$ ,  $x \in \{0, 1, \dots, 11\}$  ermittelten Populationswerte  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  sind als Punkte aufgetragen. Die per analytischer Rechnung ermittelten Populationswerte  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  sind als Kurven aufgetragen. Außerdem sind zur Orientierung die Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(0)$  aufgetragen (gestrichelte Linien).

Man kann sich außerdem mit Hilfe der Formel (3.23) leicht überlegen, dass eine modifizierte Version  $\Psi_{\alpha_1, \alpha_0}(R, 0)$  der Startwellenfunktion  $\Psi(R, 0)$  in der Form

$$\Psi_{\alpha_1, \alpha_0}(R, 0) = \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-i\alpha_1} \\ \sqrt{\frac{1}{2}} e^{-i\alpha_0} \end{pmatrix}, \quad (5.88)$$

dazu führt, dass für diese modifizierte Startwellenfunktion die Formel (5.86) für  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  korrekt ist, wobei die Phasenverschiebung  $\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_0$  im Argument der Sinusfunktion auftritt. Für die Wahl von  $\Psi_{\alpha_1, \alpha_0}(R, 0)$  anstelle von  $\Psi(R, 0)$  bietet daher die Verwendung der Phase  $\beta$  als Simulationsparameter anstelle der CEP  $\varphi$  keinen Vorteil mehr.

Mit Hilfe der Formel (5.10a), mit der man  $A_0$  aus der in der Simulation vorgegebenen maximalen Intensität  $I_0$  des Laserpulses berechnen kann, ist es somit möglich, mit der Formel (5.87) die Population  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  analytisch zu berechnen, womit wir unsere Betrachtungen zur analytischen Berechnung des Grenzwertes  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  abschließen.

Man erkennt per Vergleich der in Tab. 5.8 eingetragenen Werte für  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  und  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$ , dass die per Simulation und per analytischer Rechnung ermittelten Populationen bis auf Abweichungen in der Größenordnung  $10^{-5}$  übereinstimmen. Somit konnte die Korrektheit der Formel (3.49) für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$  mit numerischen Simulationsergebnissen bestätigt werden.

Um außerdem die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\mathcal{P}_1(0) = \frac{1}{2}$  von der Phase  $\beta$  zu illustrieren, ist in der Abb. 5.28 für das Intervall  $[0, 2\pi]$  für die Phase  $\beta$  die mit der Formel (5.87) ermittelte Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  als schwarze Kurve und für die verschiedenen in der Simulation verwendeten Phasen  $\beta$  die Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  als schwarzer Punkt eingetragen. Zur Orientierung ist als schwarze gestrichelte Gerade zusätzlich die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = \frac{1}{2}$  in diese Abbildung eingetragen. Aus dem Wert für die Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  für  $\beta = 0^\circ$  in der Tab. 5.8 kann man ablesen, dass der von der Phase  $\beta$  unabhängige Beitrag zum Populationstransfer  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  wie oben im Text ausgesagt gleich Null ist. Hingegen liegt eine Abhängigkeit des Populationstransfers  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  von der Phase  $\beta$  vor, die zu einer Oszillation von  $\mathcal{P}_1(t)$  bei Veränderung von  $\beta$  führt. Die Amplitude dieser Oszillation beträgt 0.11638, wie man sich aus dem Wert für die Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  für die Phase  $\beta = 90^\circ$  aus der Tab. 5.8 leicht überlegen kann.

### 5.2.2 Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 1/5$

Für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = \frac{1}{5}$  und die unterschiedlichen Phasen  $\beta$  erhält man aus den per Simulation ermittelten Daten die Größe  $\mathcal{P}_1(t = 1500 \text{ fs})$ ; die so ermittelten Populationen sind als  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  in der Tab. 5.9 auf-

$\beta$	0°	30°	60°	90°	120°	150°
$\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$	0.23249	0.32304	0.38933	0.41360	0.38935	0.32306
$\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$	0.23250	0.32305	0.38933	0.41359	0.38933	0.32305
$\beta$	180°	210°	240°	270°	300°	330°
$\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$	0.23252	0.14197	0.07568	0.05141	0.07567	0.14195
$\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$	0.23250	0.14196	0.07568	0.05142	0.07568	0.14196

Tabelle 5.9: In dieser Tabelle sind für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{5}$  die per Simulation ermittelten Populationen  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  sowie die aus der Formel (5.89) per analytischer Rechnung ermittelten Populationen  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  für verschiedene Phasen  $\beta$  aufgetragen.

getragen. Für die analytische Berechnung von  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  wird in einer analogen Vorgehensweise wie in Kap. 5.2.1 aus der Formel (5.83) folgende Gleichung hergeleitet:

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) &= \frac{1}{5} + \frac{3}{5} \sin^2 \left( \sqrt{\frac{\pi}{16 \ln 2}} \mu A_0 \tau_E \right) + \\ &+ \frac{2}{5} \sin \left[ \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}} \mu A_0 \tau_E \right] \sin \beta. \end{aligned} \quad (5.89)$$

Die mit der obigen Formel berechneten analytischen Werte für  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  sind in der Tab. 5.9 in der Zeile für die Größe  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  eingetragen. Man erkennt, dass für  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{5}$  wie zuvor für  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{2}$  die Werte für  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  und  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  nur um Differenzen in der Größenordnung  $10^{-5}$  voneinander abweichen, womit die Korrektheit der Formel (3.49) für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{5}$  bestätigt wird.

Außerdem wird die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für diese Startbedingung von der Phase  $\beta$  in der Abb. 5.28 illustriert, hierbei ist als rote Kurve die Abhängigkeit der analytisch über die Formel (5.89) ermittelten Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  sowie als Punkte die per Simulation ermittelten Werte der Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  von der Phase  $\beta$  aufgetragen. Zur Orientierung ist zusätzlich in der Abb. 5.28 die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t=0) = \frac{1}{5}$  als rote gestrichelte Gerade eingetragen.

Man kann aus den Werten  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  für  $\beta = 0^\circ$  und  $\beta = 90^\circ$  leicht berechnen, dass der von der Phase  $\beta$  unabhängige Beitrag zum Populationstransfer  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  den Wert 0.03250 annimmt und der von der Phase  $\beta$  abhängige Beitrag zum Populationstransfer  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  bei Veränderung von  $\beta$  eine Oszillation mit Amplitude 0.18109 ausführt; wie oben erläutert sind also

beide Beiträge vorhanden.

### 5.2.3 Startpopulation $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$

Für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$  erhält man aus den per Simulation ermittelten Daten die Größe  $\mathcal{P}_1(t = 1500 \text{ fs}) = 0.05418$  unabhängig von der gewählten Phase. Für die analytische Berechnung von  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t)$  wird in einer analogen Vorgehensweise wie in Kap. 5.2.1 aus der Formel (5.84) folgende Gleichung hergeleitet:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) = \sin^2 \left( \sqrt{\frac{\pi}{16 \ln 2}} \mu A_0 \tau_E \right). \quad (5.90)$$

Mit der obigen Formel erhält man für die analytisch berechnete Population den Wert  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty) = 0.05417$ .

Auch für den Fall  $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$  wird somit die Formel (3.49) für die Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  bestätigt.

Außerdem bestätigen die numerischen Simulationsergebnisse, dass wie in den obigen Betrachtungen diskutiert für die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$  nur ein von der Phase  $\beta$  unabhängiger Beitrag zum Populationstransfer  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  beiträgt, der gemäß dem analytisch berechneten Wert für  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  gleich 0.05417 ist.

Dies kann man auch aus der Abb. 5.28 erkennen, in der als blaue Gerade die analytisch über die Formel (5.90) ermittelte Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Analy.}}(\infty)$  sowie als blaue Punkte die per Simulation ermittelten Werte der Population  $\mathcal{P}_{1,\text{Sim.}}(1500 \text{ fs})$  über die Phase  $\beta$  aufgetragen sind. Zur Orientierung ist außerdem die Startpopulation  $\mathcal{P}_1(t = 0) = 0$  eingetragen.

## 5.3 Molekulare Potenziale

Nachdem wir uns im Kap. 5.1 mit Potenzialen beschäftigt haben, die linear von der Kernkoordinate  $R$  abhängen, werden wir uns in den nachfolgenden Betrachtungen mit Simulationsergebnissen für molekulare Systeme befassen. Hierbei betrachten wir den Populationstransfer zwischen zwei elektronischen Zuständen für ein an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehntes Modellsystem und eine Photodissoziationsreaktion für ein an das  $\text{D}_2^+$ -Molekül angelehntes Modellsystem, bei dem vier elektronische Zustände relevant sind. Für diese Systeme wird analysiert, wie Populationen von der CEP  $\varphi$  bzw. der mit der CEP über  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$



zusammenhängenden Phase  $\beta$  beeinflusst werden. Für den einfachen Fall eines Systems mit nur zwei elektronischen Zuständen sind bereits im Kap. 3.2 Betrachtungen angestellt worden; diese Analysen können für das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem angewendet werden. Beim komplizierteren Fall für das  $\text{D}_2^+$ -Molekül müssen zum Verständnis der Simulationsergebnisse hingegen noch neue analytische Betrachtungen durchgeführt werden.

### 5.3.1 Simulationen für $\text{Na}_2$ -Molekül-Modell

Es wird in diesem Kapitel die Wechselwirkung eines Laserpulses mit dem bereits in Kap. 2.7 genutzten Modellsystem des  $\text{Na}_2$ -Moleküls betrachtet. Hierbei wird nur der elektronische Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$ , den wir als  $\phi_0$  bezeichnen, sowie der elektronisch angeregte Zustand  $A^1\Sigma_u^+$ , den wir als  $\phi_1$  bezeichnen, berücksichtigt und wieder ein Natrium-Atom ortsfest in den Koordinatenursprung gesetzt, so dass die in die Simulation eingehende Masse  $M$  gleich der Masse eines Natriumatoms ist. Die zugehörigen Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ , die vom Abstand  $R$  der beiden Natriumatome abhängen, sind im Kap. 2.7 in der Abb. 2.8 bereits dargestellt worden. Für das elektrische Feld  $E(t)$ , das mit dem  $\text{Na}_2$ -Molekül wechselwirkt, wird ein ungechirptes Feld mit rechteckiger Einhüllender  $A(t)$  gewählt, das im Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  eingeschaltet sei; für dieses elektrische Feld  $E(t)$  gilt daher:

$$E(t) = \begin{cases} A_0 \cos(\omega_0 t + \beta) & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (5.91)$$

Die Simulationen im Kap. 5.3.1 erfolgen mit dem improved algorithm; hierbei werden für die Festlegung des elektrischen Felds  $E(t)$  die Zeiten  $t_a$ ,  $t_b$ , die Phase  $\beta$  und die Intensität  $I_0$  als Parameter vorgegeben; die in (5.91) auftretende Amplitude  $A_0$  des Rechteckpulses wird hierbei analog zur Amplitude  $A'_0$  des ungechirpten Gausschen Laserpulses in Kap. 5.1 über den Zusammenhang  $A_0 = \sqrt{\frac{2I_0}{c\epsilon_0}}$  aus der Intensität  $I_0$  berechnet. Für die Intensität wird hierbei mit  $I_0 = 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  ein so kleiner Wert gewählt, dass man bereits für die Störungsordnung  $k = 4$  mit dem improved algorithm eine fast exakte Näherung für die exakte Wellenfunktion  $\Psi(t)$  erhält. Dieser Wert für die Intensität  $I_0$  führt auf eine Amplitude  $A_0 = 5.34 * 10^{-5}$  a.u., d.h. die Amplitude  $A_0$  des Rechteckpulses ist gleich derjenigen Amplitude des Rechteckpulses, die im Kap. 2.7 bei den numerischen Untersuchungen zu Fermis Goldener Regel genutzt wurde. Außerdem ist die Intensität  $I_0$  damit so klein gewählt, dass die Näherung der

Population  $\mathcal{P}_1(t)$  über den Beitrag der zwei niedrigsten Entwicklungsordnungen der Gleichung (2.184) aus Kap. 2.6 eine noch akzeptable Approximation darstellt:

$$\begin{aligned}\mathcal{P}_1(t) &= \sum_{p=0}^{\infty} \wp_1^{(p)}(t) \\ &\approx \wp_1^{(0)}(t) + \wp_1^{(1)}(t).\end{aligned}$$

Diese Approximation bedeutet gemäß den in Kap. 2.6 eingeführten Konventionen, dass die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in guter Näherung gleich der SNP (störungstheoretisch normkorrigierten Population) 1.Ordnung (zur Definition der SNP siehe Gleichung (2.199)) ist:

$$\mathcal{P}_1(t) \approx \tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t). \quad (5.92)$$

Der Vorteil dieser Approximation ist, dass man die Störungsordnungen  $\wp_1^{(0)}(t)$ ,  $\wp_1^{(1)}(t)$  und somit dann auch die SNP 1.Ordnung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t)$  analytisch leicht berechnen kann; diese Berechnung ist bereits im Kap. 3.2 durchgeführt worden. Das Ergebnis dieser Berechnung sei an dieser Stelle zur Übersicht (mit  $t_0 = 0$ ) noch einmal angeben:

$$\wp_1^{(0)}(t) = \mathcal{P}_1(0) \quad (5.93a)$$

$$\wp_1^{(1)}(t) = 2\sqrt{\mathcal{P}_0(0)\mathcal{P}_1(0)} \left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right| \sin \left[ \beta + \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) \right] \quad (5.93b)$$

$$\implies \tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t) = \mathcal{P}_1(0) + 2\sqrt{\mathcal{P}_0(0)\mathcal{P}_1(0)} \left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right| \sin \left[ \beta + \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) \right], \quad (5.93c)$$

hierbei erscheint in den obigen Gleichungen (5.93b) und (5.93c) der Betrag  $\left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right|$  und die Phase  $\alpha_{1,1}^{(0,1)}(t)$  des komplexwertigen Überlappintegrals  $I_{1,1}^{(0,1)}(t) = \left| I_{1,1}^{(0,1)}(t) \right| e^{-i\alpha_{1,1}^{(0,1)}(t)}$ , für die Definition von  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  siehe Gleichung (3.82). Für dieses Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  wurde im Kap. 3.2 bereits die Formel (3.87) hergeleitet, die wir für nachfolgende Diskussionen in diesem Kap. 5.3.1 hier noch einmal (mit  $t_0 = 0$ ) notieren:

$$I_{1,1}^{(0,1)}(t) = \frac{\mu}{2} \int_0^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} \left\langle f_1^{(0)}(R, \tau) \left| f_0^{(0)}(R, \tau) \right\rangle. \quad (5.94)$$

Diesem Vorteil der Approximation (5.92) steht jedoch der Nachteil gegenüber, dass die Entwicklungsordnung  $\wp_1^{(2)}(t)$  sich auf die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  für einige der in diesem Kap. 5.3.1 vorgestellten Simulationsergebnisse noch merklich auswirkt – auf so verursachte Phänomene für die Populationen werden wir in den nachfolgenden Diskussionen auch eingehen. Wir betrachten nun Simulationsergebnisse für zwei unterschiedliche Startwellenfunktionen  $\Psi_A(R, t = 0)$  und  $\Psi_B(R, t = 0)$ .

### 5.3.1.1 Simulationen für $\Psi_A(R, t = 0)$

Die Kernwelleneigenfunktionen für das  $\text{Na}_2$ -Molekül bezeichnen wir wie im Kap. 2.7 als  $\chi_{1v'}(R)$  für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  bzw. als  $\chi_{0v''}(R)$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$ ; die zugehörigen Eigenenergien werden entsprechend als  $\mathcal{E}_{1v'}$  bzw. als  $\mathcal{E}_{0v''}$  bezeichnet. Des Weiteren wird die Kernwellenfunktion für den elektronisch angeregten Zustand als  $\chi_1(R, t)$  und entsprechend für den elektronischen Grundzustand als  $\chi_0(R, t)$  benannt. Die Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, t = 0)$  wird folgendermaßen gewählt:

$$\Psi_A(R, t = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \chi_{00}(R) \\ \chi_{00}(R) \end{pmatrix}. \quad (5.95)$$

Diese Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, t = 0)$  führt dazu, dass zum Startzeitpunkt  $t = 0$  beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  gleich populiert sind ( $\mathcal{P}_1(0) = \mathcal{P}_0(0) = \frac{1}{2}$ ) und für die Kernwellenfunktionen  $\chi_1(R, t)$  und  $\chi_0(R, t)$  gilt:

$$\chi_1(R, t = 0) = \chi_0(R, t = 0) = \frac{\chi_{00}(R)}{\sqrt{2}}. \quad (5.96)$$

Wir betrachten nun zunächst die Situation, dass keine Wechselwirkung des  $\text{Na}_2$ -Moleküls mit dem Laserpuls vorliegt. Dann ist die Kernwellenfunktion  $\chi_0(R, t)$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  gleich

$$\chi_0(R, t) = e^{-i\mathcal{E}_{00}t} \frac{\chi_{00}(R)}{\sqrt{2}}, \quad (5.97)$$

weil diese eine Eigenfunktion zum Operator  $T_K(\hat{P}) + V_0(R)$  ist. Somit ist die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\chi_0(R, t)|^2$  dafür das  $\text{Na}_2$ -Molekül im elektronischen Zustand  $\phi_0$  und die beiden Natriumatome im Abstand  $R$  aufzufinden, zeitlich konstant.

Das Potenzial  $V_0(R)$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  kann in der Nähe des Minimums  $R_{min, V_0}$  dieses Potenzials durch das Potenzial eines harmonischen Oszillators mit  $V_h(R) \sim (R - R_{min, V_0})^2$  genähert werden. Die Kernwellenfunktion  $\chi_{00}(R)$  ist daher näherungsweise gleich der Grundzustandsfunktion  $\Psi_{0, \text{H.Oszi.}}(R)$  für diesen harmonischen Oszillator, die gemäß der Lehrbuchliteratur zur Quantenmechanik (siehe z.B. [22]) die Form einer Gaußglocke annimmt:

$$\Psi_{0, \text{H.Oszi.}}(R) = c_1 e^{-c_2(R - R_{min, V_0})^2}. \quad (5.98)$$

Aus der Gleichung (5.97) folgt somit, dass  $\chi_0(R, t) \approx e^{-i\mathcal{E}_{00}t} \frac{\Psi_{0, \text{H.Oszi.}}(R)}{\sqrt{2}}$  gilt, also ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\chi_0(R, t)|^2$  näherungsweise gleich

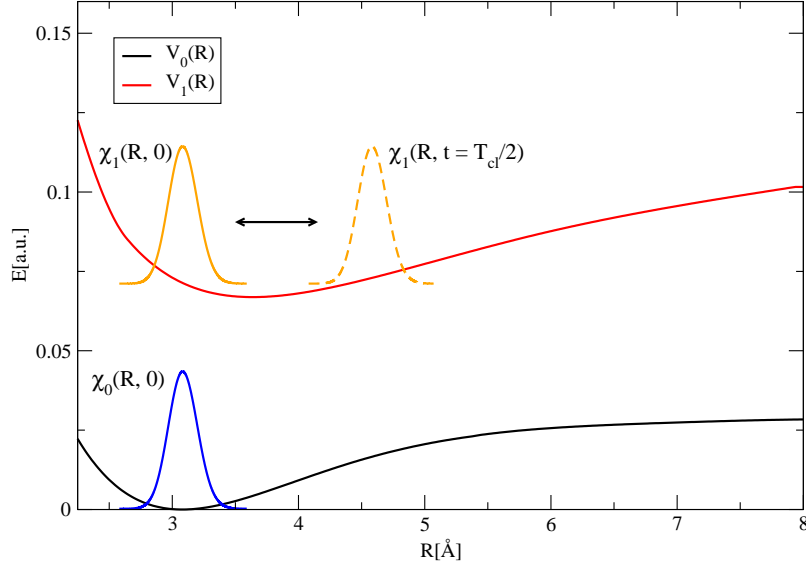


Abbildung 5.29: Auftragung der beiden Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ . Außerdem sind die beiden Kernwellenstartfunktionen  $\chi_0(R, 0)$  und  $\chi_1(R, 0)$  sowie die zeitliche Oszillation, die das zur Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  gehörende Wellenpaket ausführt, skizziert.

$\frac{1}{2} |\Psi_{0,\text{H.Oszi.}}(R)|^2$  und hat ebenfalls die Form einer Gaußglocke.

Für die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  gilt hingegen, dass diese keine Eigenfunktion zum Operator  $T_K(\hat{P}) + V_1(R)$  ist und deshalb die räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $|\chi_1(R, t)|^2$  dafür, das System im elektronischen Zustand  $\phi_1$  und Ort  $R$  aufzufinden, zeitlich nicht konstant ist. In [62] wird die hier analysierte Situation, dass für die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$ , die zum elektronischen Zustand  $\phi_1 = A^1\Sigma_u^+$  des  $\text{Na}_2$ -Moleküls gehört, zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t = t_0$  der Zusammenhang  $\chi_1(R, t_0) \sim \chi_{00}(R)$  gilt, ebenfalls betrachtet. Es wird dazu in [62] demonstriert, dass die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  als ein Wellenpaket betrachtet werden kann, welches räumliche Oszillationen durchführt. Ähnliche Oszillationen treten auch für das hier betrachtete Modellsystem auf. In der Abb. 5.29 sind die beiden Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$  noch einmal aufgetragen und auch die beiden Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, 0) = \chi_1(R, 0) \approx \frac{\Psi_{0,\text{H.Oszi.}}(R)}{\sqrt{2}}$  sind in dieser Abbildung skizziert. Außerdem ist in dieser Abbildung die Oszillation des Wellenpaketes  $\chi_1(R, t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  skizziert. Um einen durch diese Oszillation hervorgerufenen Effekt zu demonstrieren, wurde für das

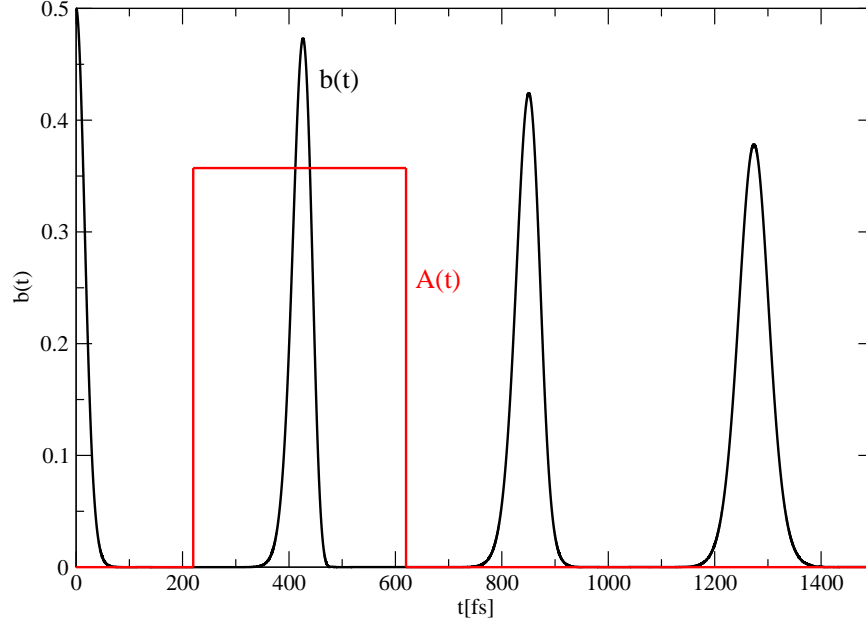


Abbildung 5.30: In dieser Abbildung ist der Betrag des Überlappintegrals  $b(t) = |\langle \chi_1(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle|$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für die Situation aufgetragen, dass der Laserpuls ausgeschaltet ist ( $E(t) = 0$ ) und als Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, t = 0)$  gemäß Gleichung (5.95) gewählt wird. Man erkennt, dass für  $b(t)$  bei Zeiten  $t = n T_{cl}$  mit  $T_{cl} \approx 425$  fs Peaks auftreten. Außerdem ist für die Situation, dass der Laserpuls eingeschaltet ist, dessen Einhüllende  $A(t)$  in beliebigen Einheiten eingezeichnet.

ungestörte System (also  $E(t) = 0$ ) der Betrag des Überlappintegrals

$$b(t) := |\langle \chi_1(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle| \quad (5.99)$$

in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  berechnet und dies in der Abb. 5.30 aufgetragen. Diese Berechnung ist numerisch mit dem complete algorithm für einen Zeitschritt  $\Delta t = 4 * 10^{-3}$  fs erfolgt. Für spätere Betrachtungen zu der Situation, dass der Laserpuls eingeschaltet ist, ist in der Abb. 5.30 zusätzlich die rechteckige Einhüllende des Laserpulses  $A(t)$  eingezeichnet.

Man erhält, dass mit einer Periode von ca. 425 fs periodisch Peaks für  $b(t)$  auftreten, hierbei hat der erste Peak eine FWHM von ca. 35 fs. Diese Peaks in der Abb. 5.30 resultieren daraus, dass für Zeiten  $t = n T_{cl}$ ,  $n \in \mathbb{N}$  mit  $T_{cl} \approx 425$  fs sogenannte *klassische Periodizitäten* (KP) auftreten, sofern  $n$  nur kleine natürliche Werte annimmt. Das Auftreten von KPs bedeutet nämlich, dass für diese

Zeiten  $t = n T_{cl}$  die Näherung

$$|\chi_1(R, n T_{cl})|^2 \approx |\chi_1(R, 0)|^2 \quad (5.100)$$

gilt und wegen der hier angesetzten Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, t = 0)$  folgt daraus

$$|\chi_1(R, n T_{cl})| \approx |\chi_0(R, n T_{cl})|, \quad (5.101)$$

was zu großen Werten des Überlappintegrals  $b(t)$  für  $t = n T_{cl}$  führt.

Mit Hilfe von Betrachtungen aus dem Review *Quantum wave packet revivals* von R. W. Robinett [63] kann man diese KPs erklären; wir wollen diese Erklärung nun nachvollziehen.

Zu diesem Zweck entwickeln wir zunächst mit Hilfe der Formel (2.210) aus Kap. 2.7 sowie der in diesem Kap. 2.7 definierten Franck-Condon-Faktoren  $f_{v'v''} = \langle \chi_{1v'}(R) | \chi_{0v''}(R) \rangle$  die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, 0)$  in eine Summe über die Kernwelleneigenfunktionen  $\chi_{1v'}(R)$ .

$$\begin{aligned} \chi_1(R, 0) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \chi_{00}(R, 0) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v'} \langle \chi_{1v'}(R) | \chi_{00}(R) \rangle \chi_{1v'}(R) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v'} f_{v'0} \chi_{1v'}(R) \end{aligned} \quad (5.102)$$

Mit Hilfe der Gleichung (2.152) aus Kap. 2.3 folgt damit für die Zeitentwicklung der Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$ :

$$\chi_1(R, t) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v'} f_{v'0} e^{-i\mathcal{E}_{1v'}t} \chi_{1v'}(R). \quad (5.103)$$

Die wesentliche Idee, die erstmals in [64] publiziert wurde und zum Verständnis der KPs führt, ist nun die Eigenenergien  $\mathcal{E}_{1v'}$  um diejenige Quantenzahl  $v' = v'_0$ , für die das Betragsquadrat  $|f_{v'0}|^2$  des Franck-Condon-Faktors  $f_{v'0}$  den größten Wert annimmt, zu entwickeln. Berücksichtigt man dabei die erste Ordnung für diese Taylorentwicklung und führt als Abkürzung die Energiedifferenz

$$\Delta\mathcal{E}_{1v'} = \mathcal{E}_{1(v'+1)} - \mathcal{E}_{1v'} \quad (5.104)$$

ein, dann erhält man:

$$\mathcal{E}_{1v'} \approx \mathcal{E}_{1v'_0} + \left. \frac{d\mathcal{E}_{1v'}}{dv'} \right|_{v'=v'_0} (v' - v'_0)$$

$$\implies \mathcal{E}_{1v'} \approx \mathcal{E}_{1v'_0} + \Delta\mathcal{E}_{1v'_0}(v' - v'_0). \quad (5.105)$$

Hierbei wurde die in der Taylorentwicklung erscheinende Ableitung  $\left. \frac{d\mathcal{E}_{1v'_0}}{dv'} \right|_{v'=v'_0}$  durch  $\Delta\mathcal{E}_{1v'_0}$  ersetzt, weil die Quantenzahl  $v'$  eine diskrete Größe ist. Die Gleichung (5.105) ist eine harmonische Näherung, denn man kann sich mit elementaren quantenmechanischen Betrachtungen Folgendes überlegen:

Wenn  $V_1(R)$  ein Potenzial für einen harmonischen Oszillator wäre und durch  $V_1(R) = \mathcal{E}_{min,1} + \frac{M\omega}{2}(R - R_{min,1})^2$  mit dem Potenzialminimum  $V_1(R_{min,1}) = \mathcal{E}_{min,1}$  und einer Oszillatorfrequenz  $\omega = \Delta\mathcal{E}_{1v'_0}$  beschrieben werden könnte, dann ginge die Näherung (5.105) in eine exakte Gleichung mit  $\mathcal{E}_{1v'_0} = \mathcal{E}_{min,1} + \omega(v'_0 + \frac{1}{2})$  über. Aus der Abb. 5.29 ist jedoch erkennbar, dass  $V_1(R)$  von einer parabolischen Form abweicht; diese Anharmonizitäten des Potenzials  $V_1(R)$  führen dazu, dass (5.105) nur eine Näherung darstellt. Für die analytischen Betrachtungen in dieser Arbeit ist es ausreichend, diese Näherung zu verwenden.<sup>73</sup> Man definiert nun die klassische Zeit  $T_{cl}$  als

$$T_{cl} = \frac{2\pi}{\Delta\mathcal{E}_{1v'_0}}, \quad (5.106)$$

wodurch (5.105) übergeht in:

$$\mathcal{E}_{1v'} \approx \mathcal{E}_{1v'_0} + \frac{2\pi}{T_{cl}}(v' - v'_0). \quad (5.107)$$

Durch Einsetzen dieser Näherung in die Entwicklung (5.103) für die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  erhält man für diese folgende Approximation:

$$\chi_1(R, t) \approx e^{-i\mathcal{E}_{1v'_0}t} \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{v'} f_{v'_0} e^{-i\frac{2\pi}{T_{cl}}(v'-v'_0)t} \chi_{1v'}(R). \quad (5.108)$$

Wählt man nun für die Zeit ein ganzzahliges Vielfaches von  $T_{cl}$ , d.h.  $t = n T_{cl}$  dann erhält man für die Kernwellenfunktion:

$$\chi_1(R, n T_{cl}) \approx e^{-i n \mathcal{E}_{1v'_0} T_{cl}} \chi_1(R, 0), \quad (5.109)$$

<sup>73</sup>In den Betrachtungen in [63, 64] werden für die Entwicklung (5.105) auch noch höhere Entwicklungsordnungen berücksichtigt, mit denen man die Anharmonizitäten des Potenzials  $V_1(R)$  näherungsweise miteinberechnen und die man für die mathematische Analyse komplizierterer Phänomene, der sogenannten Quantum Wave Packet Revivals, benötigt. Da diese Phänomene für die Betrachtungen in dieser Arbeit keine Rolle spielen, werden die höheren Entwicklungsordnungen hier nicht berücksichtigt.

An dieser Stelle sei auf schöne Illustrationen von Quantum Wave Packet Revivals in [65] für die Bewegung eines Wellenpaketes in einem Kastenpotenzial hingewiesen.

woraus sich dann die Erfüllung der Bedingung  $|\chi_1(R, n T_{cl})|^2 \approx |\chi_1(R, 0)|^2$  ergibt, so dass für  $t = n T_{cl}$  klassische Periodizitäten auftreten. Die Näherung  $|\chi_1(R, n T_{cl})|^2 \approx |\chi_1(R, 0)|^2$  ist hierbei deshalb wie oben erwähnt nur für kleine Werte für  $n$  (die hier ausschließlich betrachtet werden) gültig, weil für große Werte der Zeit  $t$  für die Energien  $\mathcal{E}_{1v'}$  eine genauere Approximation als (5.105) benötigt wird, um die in die Kernwellenfunktion in Gleichung (5.103) eingehenden Produkte  $\mathcal{E}_{1v'} t$  noch genau genug zu nähern; mehr zu diesem Punkt siehe [63, 64].

Berechnet man mit Hilfe der Formel (5.106) die klassische Zeit  $T_{cl}$ , so muss man dazu berücksichtigen, dass gemäß den Werten aus Tab. 2.3 aus Kap. 2.7 das Betragsquadrat  $|f_{v'0}|^2$  des Franck-Condon-Faktors für die Quantenzahl  $v'_0 = 11$  den maximalen Wert annimmt und die zugehörige Energiedifferenz gleich  $\Delta\mathcal{E}_{1v'_0} = 3.6 * 10^{-4}$  a.u. ist. Damit berechnet man für die klassische Zeit mit Gleichung (5.106)  $T_{cl} = 423$  fs, was sich mit dem über das Überlappintegral  $b(t)$  ermittelten Wert in guter Approximation deckt.<sup>74</sup>

Wir betrachten nun wieder die Situation, dass der Laserpuls mit dem  $\text{Na}_2$ -Molekül wechselwirkt, so dass die zuvor betrachteten Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  für den ausgeschalteten Laserpuls nun übergehen in die nullten Störungsordnungen  $\chi_0^{(0)}(R, t)$  und  $\chi_1^{(0)}(R, t)$  der Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  für den eingeschalteten Laserpuls. Man wählt für den durch (5.91) definierten Laserpuls mit Rechteckamplitude  $A(t)$  die Zeit  $t_a = 220$  fs und die Zeit  $t_b = 620$  fs, so dass der Laserpuls in der Zeit um  $t \approx T_{cl} = 425$  fs eingeschaltet ist und für spätere KPs bei  $t = n T_{cl}$  ausgeschaltet ist. An dieser Stelle soll nun mit Hilfe der Formeln (5.92) und (5.93c) die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phase  $\beta$  auf analytischem Wege untersucht werden. Dafür muss das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  berechnet werden; aus der Formel (5.94) für dieses Überlappintegral folgt wiederum, dass dazu die beiden im Kap. 3.2 über die Gleichung (3.65) definierten Funktionen  $f_1^{(0)}(R, t)$  und  $f_0^{(0)}(R, t)$  berücksichtigt werden müssen. Aus den Gleichungen (3.65) und (5.97) folgt damit für die Funktion  $f_0^{(0)}(R, t)$  unter Berücksichtigung von  $\mathcal{P}_1(t_0 = 0) = \frac{1}{2}$  der

<sup>74</sup>In [62] wird für die klassische Zeit  $T_{cl}$  ein Wert von 308 fs angegeben. Die Abweichung zum hier gefundenen Wert  $T_{cl} = 423$  fs resultiert daraus, dass in den Betrachtungen in [62] zum  $\text{Na}_2$ -Molekül sich das Molekül frei im Raum bewegen kann, was ein Gegensatz zum hier betrachteten Modellsystem ist, wo eines der beide Na-Atome ortsfest ist. Für die Auswirkungen, die dieser Unterschied ausmacht, beachte man auch die Fußnote 23 in Kap. 2.7.



Zusammenhang:

$$\begin{aligned} f_0^{(0)}(R, t) &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}_1(0)}} \chi_0^{(0)}(R, t) \\ &= e^{-i\mathcal{E}_{00}t} \chi_{00}(R), \end{aligned} \quad (5.110)$$

und man erhält mit der Gleichung (3.65) für die Funktion  $f_1^{(0)}(R, t)$  den Zusammenhang

$$\begin{aligned} f_1^{(0)}(R, t) &= \frac{1}{\sqrt{\mathcal{P}_1(0)}} \chi_1^{(0)}(R, t) \\ &= \sqrt{2} \chi_1^{(0)}(R, t). \end{aligned} \quad (5.111)$$

Diese beiden Funktionen werden jetzt am klassischen Zeitpunkt  $t = T_{cl}$  ausgewertet; wegen des Zusammenhangs (5.109) gilt somit:

$$f_0^{(0)}(R, T_{cl}) = e^{-i\mathcal{E}_{00}T_{cl}} \chi_{00}(R), \quad (5.112a)$$

$$f_1^{(0)}(R, T_{cl}) \approx e^{-i\mathcal{E}_{1v'_0}T_{cl}} \chi_{00}(R), \quad (5.112b)$$

so dass das in der Formel (5.94) für das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  auftretende Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  am klassischen Zeitpunkt  $t = T_{cl}$  folgenden Wert annimmt:

$$\langle f_1^{(0)}(R, T_{cl}) | f_0^{(0)}(R, T_{cl}) \rangle \approx e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})T_{cl}}. \quad (5.113)$$

Aus den Formeln (5.110) und (5.111) folgt, dass der Betrag des Überlappintegrals  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  mit dem in der Abb. 5.30 aufgetragenen Größe  $b(t)$  über

$$\left| \langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle \right| = 2 \left| \langle \chi_1^{(0)}(R, t) | \chi_0^{(0)}(R, t) \rangle \right| = 2 b(t) \quad (5.114)$$

zusammenhängt; also verschwindet das Überlappintegral  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  ebenso wie  $b(t)$  während des zeitlichen Intervalls  $[t_a, t_b]$ , in dem der Rechteckpuls eingeschaltet ist, nur für Zeiten in der Nähe der klassischen Zeit  $t = T_{cl}$  nicht. Es wird nun von folgender Näherung ausgegangen:

Man nimmt an, dass man wegen Formel (5.113) für diese Zeiten in der Nähe des klassischen Zeitpunktes  $t \approx T_{cl}$  den Phasenfaktor für eine Polardarstellung des komplexwertigen Skalarproduktes  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  mit dem Ausdruck  $e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})t}$  gut approximieren kann. Da für alle restlichen Zeiten im Intervall  $[t_a, t_b]$  das Überlappintegral vernachlässigbar klein ist, kann man das Überlapp-

integral  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  in einer Näherung für alle Zeiten im Intervall  $[t_a, t_b]$  folgendermaßen beschreiben:

$$\begin{aligned} \langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle &\approx \left| \langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle \right| e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})t} \quad \text{für } t \in [t_a, t_b] \\ \implies \langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle &\approx 2 b(t) e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})t} \quad \text{für } t \in [t_a, t_b]. \end{aligned} \quad (5.115)$$

Mit der Einschränkung der Gültigkeit der Formel (5.115) auf das Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  wird erreicht, dass man in (5.115) nur Beiträge des Überlappintegrals  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  berücksichtigt, die für Zeiten in der Nähe der ersten KP auftreten. Andere Beiträge für das Überlappintegral  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  werden wir in den nachfolgenden Berechnungen nicht benötigen, was damit zusammenhängt, dass der Laserpuls außerhalb des Zeitintervalls  $[t_a, t_b]$  ausgeschaltet ist.

Mit der Näherung (5.115) kann man nun mit der Gleichung (5.94) das Überlappintegral  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  berechnen. Dabei berücksichtigen wir, dass aus der Formel (5.91) für das elektrische Feld  $E(t)$  für dessen Einhüllende  $A(t)$  folgt:

$$A(t) = \begin{cases} A_0 & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \\ 0 & \text{für } \text{sonst} \end{cases}. \quad (5.116)$$

Außerdem wählen wir die Kreisfrequenz  $\omega_0$  des elektrischen Feldes  $E(t)$  so, dass (in atomaren Einheiten) diese gleich der Energiedifferenz zwischen den Eigenenergien  $\mathcal{E}_{1v'_0}$  und  $\mathcal{E}_{00}$  ist, die zu den Zuständen  $\chi_{00}\phi_0$  bzw.  $\chi_{1v'_0}\phi_1$  des  $\text{Na}_2$ -Moleküls gehören:

$$\omega_0 = \mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00}. \quad (5.117)$$

Dies führt wegen  $v'_0 = 11$  dazu, dass wie in den Betrachtungen im Kap. 2.7 zu Fermis Goldener Regel die Kreisfrequenz  $\omega_0$  des Laserpulses resonant auf den Übergang  $\chi_{00}\phi_0 \rightarrow \chi_{1,11}\phi_1$  eingestellt worden ist, was einer Kreisfrequenz  $\omega_0 = 7.09 * 10^{-2}$  a.u. führt.

So erhalten wir zunächst für  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$ :

$$\begin{aligned} I_{1,1}^{(0,1)}(t) &= \frac{\mu}{2} \int_0^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} \langle f_1^{(0)}(R, \tau) | f_0^{(0)}(R, \tau) \rangle \\ &\approx \mu \int_0^t d\tau A(\tau) \underbrace{e^{-i\omega_0\tau} e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})\tau}}_{=1} b(\tau) \end{aligned}$$

$$\approx \begin{cases} \mu A_0 \int_{t_a}^{t_b} d\tau b(\tau) & \text{für } t > t_b \\ \mu A_0 \int_{t_a}^t d\tau b(\tau) & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \\ 0 & \text{für } t < t_a \end{cases} \quad (5.118)$$

Mit der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$

$$\mathcal{H}(t) := \begin{cases} \int_{t_a}^{t_b} d\tau b(\tau) & \text{für } t > t_b \\ \int_{t_a}^t d\tau b(\tau) & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \\ 0 & \text{für } t < t_a \end{cases} \quad (5.119)$$

erhält man  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  den Ausdruck:

$$I_{1,1}^{(0,1)}(t) \approx \mu A_0 \mathcal{H}(t). \quad (5.120)$$

Aus der Definition (5.119) der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  folgt wegen  $b(t) \geq 0$ , dass für alle Zeiten  $t$  diese Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  reell und größer oder gleich Null ist. Der für die weiteren Betrachtungen wesentliche Punkt des Ergebnisses (5.120) ist nun, dass die Größe  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  in dieser Näherung ebenfalls reell und größer oder gleich Null ist, daher verschwindet die Phase  $\alpha_{1,1}^{(0,1)}(t)$ :

$$I_{1,1}^{(0,1)}(t) \in \mathbb{R} \quad \text{und} \quad I_{1,1}^{(0,1)}(t) \geq 0 \implies \alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) = 0. \quad (5.121)$$

Berechnet man nun mit der Näherung  $\mathcal{P}_1(t) \approx \tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t)$  und der Formel (5.93c) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$ , dann erhält man mit  $\alpha_{1,1}^{(0,1)}(t) = 0$  sowie den Startpopulationen  $\mathcal{P}_1(t_0 = 0) = \mathcal{P}_0(t_0 = 0) = \frac{1}{2}$  folgenden einfachen Ausdruck:

$$\mathcal{P}_1(t) \approx \frac{1}{2} + \mu A_0 \mathcal{H}(t) \sin \beta. \quad (5.122)$$

Deshalb gilt in dieser Näherung für den durch den Laserpuls erzeugten Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_0(t)$  der einfache Zusammenhang

$$\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0) \approx \mu A_0 \mathcal{H}(t) \sin \beta, \quad (5.123)$$

d.h. man erhält wie in den Betrachtungen in Kap. 5.2.1 für den Populations-transfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  wieder eine einfache Sinus-Abhängigkeit von der Phase  $\beta$ , weshalb wir in den Betrachtungen in diesem Kap. 5.3.1.1 wieder mit dieser Phase  $\beta = \varphi - \omega_0 t_\varphi$  anstelle der CEP  $\varphi$  arbeiten.

Dass hier wie im Kap. 5.2.1 nur die Phase  $\beta$  im Argument der Sinusfunktion

auftritt, hängt ähnlich wie bei den Betrachtungen im Kap. 5.2.1 damit zusammen, dass die Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  folgende Eigenschaft aufweist: Der Quotient  $\frac{\chi_1(R, 0)}{\chi_0(R, 0)} = 1$  der zu der Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  gehörenden Kernwellenstartfunktionen  $\chi_1(R, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{00}(R, 0)$ ,  $\chi_0(R, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}}\chi_{00}(R, 0)$  ist rein reell und daher ist die Phase dieses Quotienten  $\frac{\chi_1(R, 0)}{\chi_0(R, 0)}$  bei einer Darstellung dieser Zahl in der komplexen Phasenebene gleich Null.

Würde man die Kernwellenstartfunktionen  $\chi_1(R, 0)$  und  $\chi_0(R, 0)$  analog zu den Betrachtungen im Kap. 5.2.1 mit komplexen Phasenfaktoren der Form  $e^{-i\alpha_j}$ ,  $j \in \{0, 1\}$  modifizieren, dann würde dies ebenfalls im Argument der Sinusfunktion in den Gleichungen (5.122) und (5.123) zu einer Phasenverschiebung führen.

Als nächsten Punkt wollen wir die zeitliche Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  analysieren. Dafür betrachten wir die zeitliche Entwicklung des Überlappintegralbetrages  $b(t)$ , der die zeitliche Entwicklung der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  und damit dann auch der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  bestimmt. Der in der Abb. 5.30 auftretende Peak für  $b(t)$  mit Maximum bei  $t \approx T_{cl}$  tritt im Zeitintervall [350 fs, 480 fs] auf. Für Zeiten im Intervall [ $t_a = 220$  fs,  $t_b = 620$  fs], in dem der Laserpuls eingeschaltet ist, die außerhalb dieses Peakintervalles [350 fs, 480 fs] liegen, ist  $b(t)$  jedoch in guter Näherung gleich Null. Damit folgt aus (5.119), dass für  $t < 350$  fs die Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  in guter Näherung gleich Null ist:

$$\mathcal{H}(t) \approx 0 \quad \text{für } t < 350 \text{ fs.} \quad (5.124)$$

Für  $t > 480$  fs gilt hingegen, dass in guter Näherung die Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  bereits gegen ihren Grenzwert für den Limes  $t \rightarrow \infty$  konvergiert ist:

$$\mathcal{H}(t) \approx \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{H}(t) \quad \text{für } t > 480 \text{ fs.} \quad (5.125)$$

Mit der Formel (5.122) folgt somit für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$ :

$$\mathcal{P}_1(t) \approx \frac{1}{2} \quad \text{für } t < 350 \text{ fs,} \quad (5.126a)$$

$$\mathcal{P}_1(t) \approx \frac{1}{2} + \mu A_0 \lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{H}(t) \sin \beta \quad \text{für } t > 480 \text{ fs.} \quad (5.126b)$$

D.h. in dieser Näherung ist  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $t < 350$  fs und für  $t > 480$  fs zeitlich konstant.

Für die Bestimmung der zeitlichen Entwicklung von  $\mathcal{P}_1(t)$  im Peakintervall [350 fs, 480 fs] muss man die zeitliche Entwicklung der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  in diesem Intervall näher betrachten. Da  $b(t) > 0$  für  $t \in [350 \text{ fs}, 480 \text{ fs}]$  gilt, muss die

über (5.119) definierte Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  hier streng monoton zunehmen und steigt in diesem Intervall von Null bei 350 fs bis auf ihren Grenzwert  $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{H}(t)$  bei 480 fs an. Daher folgt aus (5.122), dass das Vorzeichen von  $\sin \beta$  darüber entscheidet, ob die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $t \in [350 \text{ fs}, 480 \text{ fs}]$  zunimmt oder abnimmt.

Eine genauere Analyse der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in diesem Intervall soll hier unterbleiben, weil hier vorrangig die Abhängigkeit dieser zeitlichen Entwicklung von der Phase  $\beta$  von Interesse ist. Es sei deshalb lediglich erwähnt, dass man für die Analyse der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Intervall  $[350 \text{ fs}, 480 \text{ fs}]$  den Betrag  $b(t)$  des Skalarproduktes  $\langle \chi_1^{(0)}(R, T_{cl}) | \chi_0^{(0)}(R, T_{cl}) \rangle$  für dieses Intervall in einem Näherungsansatz als Gaußglocke beschreiben kann:

$$b(t) = C_1 e^{-C_2(t-T_{cl})^2} \quad \text{für } t \in [350 \text{ fs}, 480 \text{ fs}]. \quad (5.127)$$

Da die Peaks für  $b(t)$  in der Abb. 5.30 Gaußglocken ähneln, erscheint dieser Ansatz aussichtsreich, und man könnte durch eine Analyse des Peaks bei  $t \approx T_{cl}$  auch leicht empirische Werte für die Koeffizienten  $C_1$  und  $C_2$  finden.

Wir befassen uns nun mit den mit dem improved algorithm ermittelten Simulationsergebnissen für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$ . Die in der Rechnung benutzten festen Parameter sind in der Tab. 5.10 zusammengestellt. Die numerische Be-

Parameter	Wert
$M = m_{\text{Na}}$	22.99 u
$t_a$	220 fs
$t_b$	620 fs
$\omega_0$	$7.09 * 10^{-2}$ a.u.
$I_0$	$10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$k$	4

Tabelle 5.10: In dieser Tabelle sind die festen Parameterwerte für die Simulationen mit der Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  für das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem aufgelistet.

stimmung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  wurde für drei verschiedene Werte der Phase  $\beta$ , nämlich  $\beta = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $270^\circ$  durchgeführt. Es hat sich als numerisches Detail herausgestellt, dass für eine gute numerische Genauigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  der Zeitschritt  $\Delta t$  für die Phase  $\beta = 0^\circ$  kleiner gewählt werden muss als für

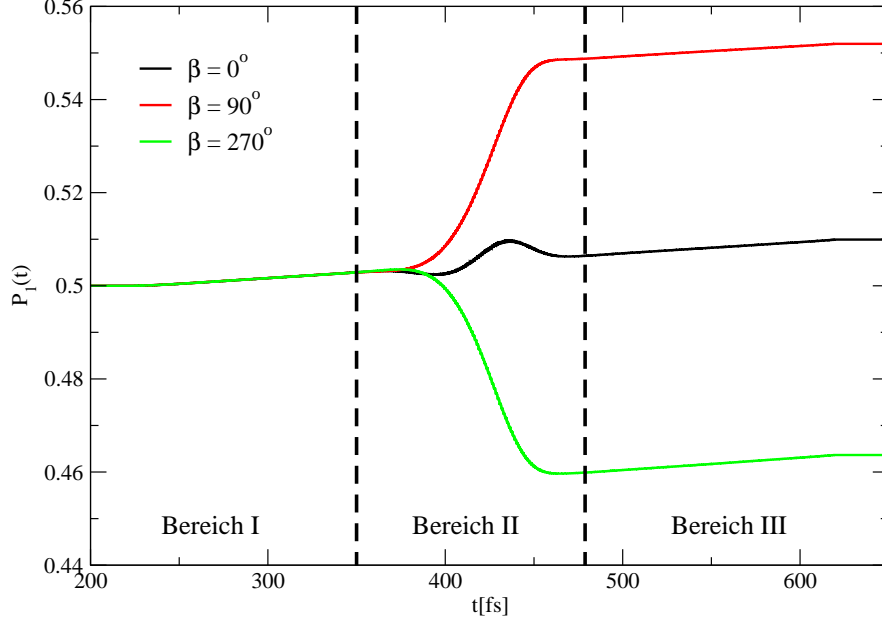


Abbildung 5.31: In dieser Abbildung sind die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  für die drei Phasen  $\beta = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $270^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für die Situation aufgetragen, dass als Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, t = 0)$  gemäß Gleichung (5.95) gewählt wird. In der Abbildung sind außerdem die drei zeitlichen Bereiche eingetragen, die im Text näher beschrieben werden.

$\beta = 90^\circ$  und  $\beta = 270^\circ$ ; daher wurde  $\Delta t = 5 * 10^{-3}$  fs für  $\beta = 0^\circ$  gewählt und  $\Delta t = 10^{-2}$  fs für  $\beta = 90^\circ$  und  $270^\circ$ .

In der Abb. 5.31 sind die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  für die drei Phasen  $\beta = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $270^\circ$  aufgetragen. Man erkennt, dass die zeitliche Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in drei Bereiche aufgeteilt werden kann. Der Bereich I liegt bei  $t < 350$  fs, der Bereich II ist das Peakintervall [350 fs, 480 fs] und der Bereich III liegt bei  $t > 480$  fs; diese Unterteilung der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  entspricht derjenigen Unterteilung, die zuvor bei der Diskussion zur Gleichung (5.122) für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  aufgetreten ist. Wir beginnen mit der Diskussion des Bereiches I:

Im Bereich I findet unabhängig von der Wahl der Phase  $\beta$  ein schwacher, linearer Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  statt. Gemäß der Formel (5.126a) sollte im Bereich I aber kein Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erfolgen. Diese Abweichung

ist darin begründet, dass der lineare Anstieg von  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich I mit einem Beitrag der zweiten Störungsordnung  $\wp_1^{(2)}(t)$  zur Population  $\mathcal{P}_1(t)$  korreliert, der mit den Betrachtungen im Kap. 2.7 zu Fermis Goldener Regel verstanden werden kann. Da die zweite Störungsordnung  $\wp_1^{(2)}(t)$  bei der Herleitung von Formel (5.126a) über die Näherung  $\mathcal{P}_1(t) \approx \tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t)$  vernachlässigt wurde, kann man mit (5.126a) den Populationanstieg im Bereich I nicht erklären.<sup>75</sup> Das Verständnis für diesen Populationsanstieg über Fermis Goldene Regel erhält man nun folgendermaßen: Der Beitrag zur Population  $\mathcal{P}_1(t)$ , der in der Diskussion zu Fermis Goldener Regel in Kap. 2.7 berechnet wurde, ergibt sich aus der Berechnung des Skalarproduktes

$$s(t) := \langle \psi_1^{(1)}(R, t) | \psi_1^{(1)}(R, t) \rangle. \quad (5.128)$$

Hierbei ist  $\psi_1^{(1)}(R, t)$  die Komponente der ersten Entwicklungsordnung  $\psi^{(1)}(R, t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$ . Im Kap. 2.7 wurde für die Startwellenfunktion  $\Psi(R, 0) = \chi_{00}(R)\phi_0$  die Rate  $\Gamma(t) = \frac{ds(t)}{dt}$  berechnet; hierbei ergibt sich ein bestimmter Zeitraum, der im Kap. 2.7 dem Fall III zugeordnet wurde, in dem diese Rate zeitlich konstant ist (also  $\Gamma(t) = \Gamma$ ). Diese konstante Rate  $\Gamma$  kann mit Fermis Goldener Regel (2.249) berechnet werden.

Wenn man in Analogie zu der Vorgehensweise in Kap. 2.7 eine Rate  $\Gamma_A(t)$  für die hier vorliegende Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  berechnet, dann erhält man wieder einen bestimmten Zeitraum, für den diese Rate zeitlich konstant ist ( $\Gamma_A(t) = \Gamma_A$ ). Diese zeitliche konstante Rate  $\Gamma_A$  führt zu dem in Abb. 5.31 auftretenden linearen Populationsanstieg im Bereich I. Für die Bestimmung des Wertes dieser konstanten Rate  $\Gamma_A$  kann man sich folgenden Zusammenhang überlegen:

Aus der Formel (3.66) für  $p = 0$  folgt die Proportionalität  $\psi_1^{(1)}(R, t) \sim \sqrt{\mathcal{P}_0(t_0 = 0)}$  und somit gilt  $s(t) \sim \mathcal{P}_0(0)$ , d. h. der angesprochene Beitrag  $s(t)$  zur Population  $\mathcal{P}_1(t)$  ist proportional zur Startpopulation  $\mathcal{P}_0(0)$  im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$ . In den Betrachtungen im Kap. 2.7 wurde eine Start-

<sup>75</sup>Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass es für die Herleitung von Fermis Goldener Regel genügt, die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  in **erster** Ordnung Störungsrechnung über  $\Psi(t) \approx \Psi^{(1)}(t) = \psi^{(0)}(t) + \psi^{(1)}(t)$  zu berechnen, die bei der Herleitung von Fermis Goldener Regel erhaltene Näherung für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  ergibt sich aber aus einem Beitrag der **zweiten** Störungsordnung  $\wp_1^{(2)}(t)$  für eine Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in Störungsordnungen. Man beachte zu diesem Zusammenhang die Diskussion am Ende von Kap. 2.6 zur Gleichung (2.207).

population  $\mathcal{P}_0(0) = 1$  vorausgesetzt. Da für  $\Psi_A(R, 0)$  jedoch  $\mathcal{P}_0(0) = \frac{1}{2}$  gilt, wird wegen  $s(t) \sim \mathcal{P}_0(0)$  die Rate  $\Gamma_A$  relativ zu der im Kap. 2.7 mit Fermis Goldener Regel (2.249) berechneten Rate  $\Gamma$  um einen Faktor  $\frac{1}{2}$  abgeschwächt. Dies ist der einzige Unterschied zwischen der Berechnung der Rate  $\Gamma$  und der Berechnung der Rate  $\Gamma_A$ , so dass man für  $\Gamma_A$  folgendes Ergebnis erhält:

$$\Gamma_A = \frac{\pi\mu^2 A_0^2}{4} \left| f_{v'_{\min}, 0} \right|^2 \rho(\mathcal{E}_{00} + \omega_0). \quad (5.129)$$

Dieser Sachverhalt bedeutet anschaulich: Weil die Startpopulation im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  hier nur halb so groß ist wie in den Betrachtungen im Kap. 2.7, pumpt deshalb der Laserpuls auch nur mit halbiertes Rate Population in den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$ .

Die quantitative Richtigkeit der Formel (5.129) für die Rate  $\Gamma_A$  kann man mit den Simulationsdaten nachweisen: In der Abb. 5.32 ist dafür die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  speziell für die Phase  $\beta = 0^\circ$  noch einmal aufgetragen und man erkennt aus dieser Abb. 5.32, dass ab dem Zeitpunkt  $t_a = 220$  fs, für den der Rechteckpuls eingeschaltet wird, ein Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erfolgt. Etwa in den ersten 30 fs nach  $t_a$  (also im Zeitintervall [220 fs, 250 fs]) erfolgt ein nicht linearer Populationsanstieg, der ab  $t = 250$  fs für den Rest des zeitlichen Bereiches I in einen linearen Populationsanstieg mit konstanter Rate  $\Gamma_A = \frac{\partial \mathcal{P}_1(t)}{\partial t}$  übergeht. Dies kann mit dem in Kap. 2.7 diskutierten Übergang des Falls I in den Fall III erklärt werden, der in der Abb. 2.9 bereits demonstriert wurde. Mit den numerisch bestimmten Werten  $\mathcal{P}_1(250 \text{ fs}) = 0.50043$  und  $\mathcal{P}_1(340 \text{ fs}) = 0.50264$ , die in der Abb. 5.32 als Punkte markiert sind, erhält man für die Rate  $\Gamma_A$  den Wert:

$$\Gamma_A = \frac{0.50264 - 0.50043}{340 \text{ fs} - 250 \text{ fs}} = 2.46 * 10^{-5} (\text{fs})^{-1}. \quad (5.130)$$

Da für diese Simulation die gleiche Amplitude  $A_0$  für den Rechteckpuls wie im Kap. 2.7 verwendet wurde, kann man sich leicht überlegen, dass man per analytischer Rechnung mit der Formel (5.129) gerade die Hälfte der im Kap. 2.7 für das numerische Beispiel mit der Formel (2.249) berechneten Rate  $\Gamma = 4.95 * 10^{-5} (\text{fs})^{-1}$  erhält:

$$\Gamma_A = 2.48 * 10^{-5} (\text{fs})^{-1}. \quad (5.131)$$

Dieses per analytischer Rechnung bestimmte Resultat für  $\Gamma_A$  stimmt in guter Näherung mit dem in Formel (5.130) numerisch bestimmten Ergebnis für  $\Gamma_A$  überein. An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass in der Abb. 5.32



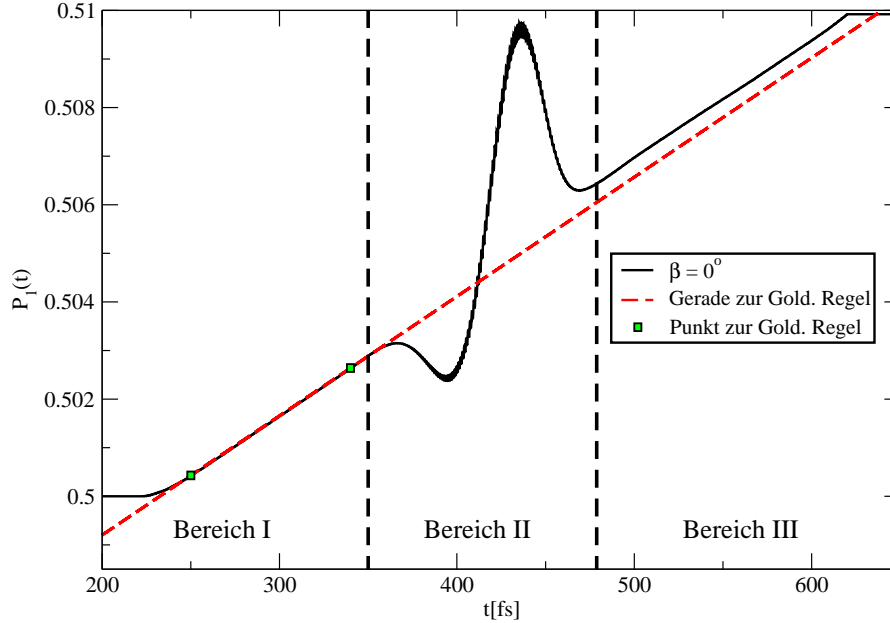


Abbildung 5.32: In dieser Abbildung ist die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für die Phase  $\beta = 0^\circ$  aus der Abb. 5.31 erneut aufgetragen; die drei zeitlichen Bereiche, die in der Abb. 5.31 bereits eingetragen waren, sind hier auch wieder markiert. Außerdem sind hier zwei Punkte im Bereich I, die zwei Wertepaare  $(t, \mathcal{P}_1(t))$  repräsentieren, eingetragen und durch eine Gerade verbunden worden. Wie im Text erläutert hilft diese Gerade die Anwendung von Fermis Goldener Regel auf die hier vorgestellten Simulationsergebnisse zu verstehen.

die beiden Punkte, mit deren Koordinaten die Rate  $\Gamma_A$  auf analytischem Weg bestimmt wurde, in der Abb. 5.32 durch eine Gerade verbunden worden sind; diese Gerade wird bei einer späteren Diskussion zum Bereich II noch hilfreich sein.

Wir beginnen nun die Diskussion des zeitlichen Verlaufes der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für den Bereich II für  $350 \text{ fs} < t < 480 \text{ fs}$ . Man erkennt aus der Abb. 5.31, dass es in diesem zeitlichen Bereich für die Phase  $\beta = 90^\circ$  zu einem Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  kommt, für die Phase  $\beta = 270^\circ$  erhält man hingegen einen Abfall der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  und für die Phase  $\beta = 0^\circ$  ändert sich die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  nur schwach. Somit bestätigen die numerisch ermittelten Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  die zuvor über eine analytische Analyse gefolgerte qualitative Aussage, dass

das Vorzeichen von  $\sin \beta$  bestimmt, wie sich die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II verändert. Dies ist der wesentliche Punkt für die Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II.

Wenn man über eine qualitative Analyse hinausgehend quantitativ den zeitlichen Verlauf der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II diskutieren möchte, könnte man dafür mit dem Ansatz (5.127) für  $b(t)$  zunächst über die Formel (5.119) die Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  berechnen und dann mit der so bestimmten Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  über (5.122) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II erhalten. Alternativ könnte man die Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  auch über eine numerische Integration über die für die Abb. 5.30 bestimmten Werte für  $b(t)$  berechnen und dann mit der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  wieder über (5.122) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erhalten. Somit hätte man eine analytische Kontrolle dafür, wie genau man mit der aus der Näherung (5.115) hergeleiteten Formel (5.122) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  berechnen kann und könnte beurteilen, inwiefern man mit dieser Formel quantitative korrekte Resultate für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erhält. Da wir uns hier wie bereits angesprochen darauf konzentrieren wollen, wie sich die Phase  $\beta$  auf die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  auswirkt, führen wir diese quantitative Analyse des zeitlichen Verlaufs der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II hier nicht durch.

Als letzten Punkt in der Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II wollen wir auf ein Detail der zeitlichen Entwicklung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in diesem Bereich für die Phase  $\beta = 0^\circ$  noch etwas genauer eingehen, weil man so bezüglich der Grenzen der Gültigkeit der Näherungsformel (5.123) für den Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  noch Zusammenhänge verstehen kann: Wie bereits bei der Diskussion der Abb. 5.31 erwähnt, ändert sich die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich II für die Phase  $\beta = 0^\circ$  im Vergleich zu der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für die Phasen  $\beta = 90^\circ$  und  $\beta = 270^\circ$  nur schwach. Um diese schwache Veränderung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für die Phase  $\beta = 0^\circ$  genauer zu analysieren, betrachten wir die Abb. 5.32 und erkennen, dass im Bereich II für die Phase  $\beta = 0^\circ$  zwei unterschiedliche Effekte zu einer Änderung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  führen: Erstens tritt der bereits im Bereich I diskutierte Populationstransfer mit konstanter Rate, der mit Fermis Goldener Regel erklärt werden kann, im Bereich II genauso auf. Zusätzlich zu diesem Populationstransfer tritt jedoch noch ein weiterer Populationstransfer auf, dessen Beitrag für  $t < 410$  fs negativ und danach positiv ist und am Ende von Bereich II zu einer kleinen Erhöhung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  führt. Dies kann man anhand der roten gestrichelten Geraden, die den mit Fermis Goldener Regel erklärbaren

Populationstransfer veranschaulicht, erkennen. Um diesen schwachen Nebeneffekt über eine analytische Rechnung genauer zu verstehen, müsste man für die Berechnung der Größe  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  Formeln bestimmen, die nicht mehr von der Näherungsformel (5.115) für das Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  ausgehen. Denn (5.115) führt auf die Gleichung (5.123), für die  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  für die Phase  $\beta = 0^\circ$  verschwindet.

Im Bereich III für  $t > 480$  fs erkennt man in der Abb. 5.31, dass für alle drei Phasen  $\beta = 0^\circ, 90^\circ$  und  $270^\circ$  wie im Bereich I nur derjenige Beitrag der zweiten Störungsordnung  $\wp_1^{(2)}(t)$ , der gemäß Fermis Goldener Regel zu einem linearen Populationsanwachs führt, eine schwache zeitliche Änderung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  hervorruft. Der Beitrag der ersten Störungsordnung  $\wp_1^{(1)}(t)$  zur Population ändert sich im Bereich III somit zeitlich nicht. Dies kann man auf analytischem Weg auch leicht nachvollziehen. Denn aus der mit der Näherung  $\tilde{\mathcal{P}}_1^{(1)}(t) \approx \mathcal{P}_1(t)$  hergeleiteten Formel (5.122) folgt, dass die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im Bereich III zeitlich konstant ist.

### 5.3.1.2 Simulationen für $\Psi_B(R, t = 0)$

Für die im Folgenden betrachteten Simulationsergebnisse wird folgende Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, t = 0)$  verwendet:

$$\Psi_B(R, t = 0) = \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2} \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}. \quad (5.132)$$

Dies bedeutet, dass für  $t = 0$  wieder beide Zustände gleich populierte sind, also  $\mathcal{P}_1(0) = \mathcal{P}_0(0) = \frac{1}{2}$  gilt, und die beiden Kernwellenstartfunktionen  $\chi_1(R, 0)$  und  $\chi_0(R, 0)$  beide gleich sind und durch eine Gaußglocke beschrieben werden:

$$\chi_0(R, 0) = \chi_1(R, 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt[4]{\frac{2\zeta_i}{\pi}} e^{-\zeta_i(R-R_i)^2}. \quad (5.133)$$

Das Maximum dieser Gaußglocke liegt beim Ort  $R_i$ , für den in der Simulation der Ort  $R_i = 3.355$  Å gewählt wird. Dieser Ort liegt etwa in der Mitte zwischen den Minima  $R_{min, V_0} \approx 3.08$  Å und  $R_{min, V_1} \approx 3.63$  Å der beiden Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ . Des Weiteren wurde für den Parameter  $\zeta_i$  der Wert  $\zeta_i = 69.36$  a.u. gewählt, was umgerechnet einer FWHM  $= \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\zeta_i}} = 0.2$  a.u.  $= 0.1058$  Å für die räumliche Breite der Startwellenfunktionen  $\chi_0(R, 0)$  und  $\chi_1(R, 0)$  entspricht.

Wir betrachten zunächst wieder die Situation, dass der Laserpuls nicht mit dem System wechselwirkt. Für die hier vorliegende Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  ist weder die Kernwellenfunktion  $\chi_0(R, t)$  für den elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  eine Eigenfunktion zum Operator  $T_K(\hat{P}) + V_0(R)$ , noch ist die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  eine Eigenfunktion zum Operator  $T_K(\hat{P}) + V_1(R)$ . Dies führt dazu, dass die beiden Wellenpakete  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  räumliche Oszillationen ausführen, so dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten  $|\chi_0(R, t)|^2$  und  $|\chi_1(R, t)|^2$  zeitlich nicht konstant sind. Diese Oszillationen führen für beide Wellenpakete zu klassischen Periodizitäten, die für das Wellenpaket  $\chi_0(R, t)$  bei Zeiten  $t = n_0 T_{cl,0}$  und für das Wellenpaket  $\chi_1(R, t)$  bei Zeiten  $t = n_1 T_{cl,1}$  für nicht zu große natürliche Werte für  $n_0$  und  $n_1$  auftreten. Dies bedeutet, dass für diese Zeiten  $n_0 T_{cl,0}$  und  $n_1 T_{cl,1}$  die Näherungen

$$|\chi_0(R, n_0 T_{cl,0})|^2 \approx |\chi_0(R, 0)|^2, \quad (5.134a)$$

$$|\chi_1(R, n_1 T_{cl,1})|^2 \approx |\chi_0(R, 0)|^2 \quad (5.134b)$$

gelten. Als Unterschied zur im Kap. 5.3.1.1 betrachteten Situation für die Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  führt hier somit auch die Kernwellenfunktion  $\chi_0(R, t)$  im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  und nicht nur die Kernwellenfunktion  $\chi_1(R, t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  räumliche Oszillationen aus.

In der Abb. 5.33 ist die zeitliche Entwicklung der Ortserwartungswerte

$$\langle R \rangle_0(t) := \frac{\langle \chi_0(R, t) | R | \chi_0(R, t) \rangle}{\langle \chi_0(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle}, \quad (5.135a)$$

$$\langle R \rangle_1(t) := \frac{\langle \chi_1(R, t) | R | \chi_1(R, t) \rangle}{\langle \chi_1(R, t) | \chi_1(R, t) \rangle} \quad (5.135b)$$

aufgetragen. Man erkennt zunächst, dass  $T_{cl,0} \approx 305$  fs und  $T_{cl,1} \approx 411$  fs beträgt. Diese Werte für die Zeiten  $T_{cl,0}$  und  $T_{cl,1}$  können auch wie im Kap. 5.3.1.1 analytisch bestimmt werden (Formel (5.106)). Zu diesem Zweck ermittelt man in einem analogen Verfahren zu der Herleitung der Formel (5.103) aus Kap. 5.3.1.1 entsprechende Ausdrücke für die Kernwellenfunktionen  $\chi_1(R, t)$  und  $\chi_0(R, t)$  und erhält so:

$$\chi_0(R, t) = \sum_{v''} \langle \chi_{0v''}(R) | \chi_0(R, 0) \rangle e^{-i\mathcal{E}_{0v''}t} \chi_{0v''}(R), \quad (5.136a)$$

$$\chi_1(R, t) = \sum_{v'} \langle \chi_{1v'}(R) | \chi_1(R, 0) \rangle e^{-i\mathcal{E}_{1v'}t} \chi_{1v'}(R). \quad (5.136b)$$

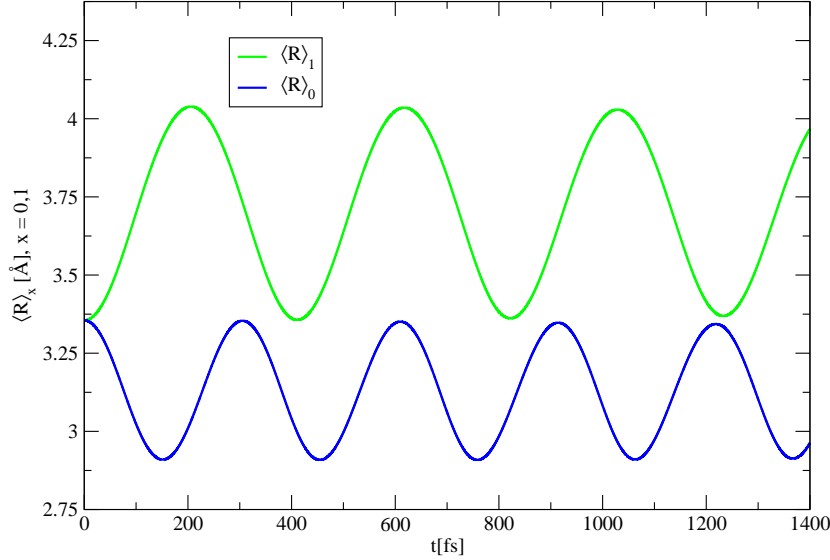


Abbildung 5.33: Auftragung der in den Gleichungen (5.135a) und (5.135b) definierten Ortswartungswerte  $\langle R \rangle_0(t)$  und  $\langle R \rangle_1(t)$  über die Zeit  $t$ . Man erkennt die im Text diskutierten Oszillationen.

Man erkennt, dass in der Gleichung (5.136a) anstatt des in (5.103) enthaltenen Franck-Condon-Faktors  $f_{v'0} = \langle \chi_{1v'}(R) | \chi_{00}(R) \rangle$  das Überlappintegral  $\langle \chi_{0v''}(R) | \chi_0(R, 0) \rangle$  auftritt. Analog erscheint in der Gleichung (5.136b) das Überlappintegral  $\langle \chi_{1v'}(R) | \chi_1(R, 0) \rangle$ . Für die analytische Berechnung der Zeiten  $T_{cl,0}$  und  $T_{cl,1}$  muss nun zunächst ermittelt werden, für welche Vibrationsquantenzahlen  $v'$  bzw.  $v''$  das Überlappintegralbetragsquadrat  $|\langle \chi_{1v'}(R) | \chi_1(R, 0) \rangle|^2$  bzw.  $|\langle \chi_{0v''}(R) | \chi_0(R, 0) \rangle|^2$  am größten wird. In Analogie zu der Bezeichnung in Kap. 5.3.1.1 werden im Folgenden diese Vibrationsquantenzahlen  $v'_0$  bzw.  $v''_0$  genannt. Für die Berechnung der Betragsquadrate der Überlappintegrale muss man wiederum die Eigenfunktionen  $\chi_{1v'}(R)$  und  $\chi_{0v''}(R)$  kennen; diese Kernwellenfunktionen sowie die zugehörigen Eigenenergien  $\mathcal{E}_{1v'}$  bzw.  $\mathcal{E}_{0v''}$  werden wie im Kap. 2.7 bereits angesprochen numerisch über das Verfahren der imaginären Zeitpropagation [42] bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in den Tabellen 5.11 und 5.12 zusammengestellt. Man erkennt aus diesen beiden Tabellen Folgendes: Das maximale Überlappintegralbetragsquadrat wird in beiden Zuständen für die Werte  $v''_0 = v'_0 = 3$  angenommen. Man kann nun mit den in der Tab. 5.11 und der Tab. 5.12 angegebenen Energieeigenwerten  $\mathcal{E}_{0v''}$ ,  $\mathcal{E}_{1v'}$

$v''$	0	1	2	3	4	5	6
$\frac{ \langle \chi_{0v''}   \chi_0(R,0) \rangle ^2}{10^{-2}}$	0.31	3.02	11.02	17.47	9.87	0.27	2.75
$\frac{\mathcal{E}_{0v''}}{10^{-2} \text{ a.u.}}$	0.0258	0.0768	0.1275	0.1776	0.2275	0.2771	0.3265

Tabelle 5.11: Betragsquadrate der Überlappintegrale  $\langle \chi_{0v''} | \chi_0(R,0) \rangle$  und die Eigenenergien  $\mathcal{E}_{0v''}$  für  $v'' = 0, 1, \dots, 6$ .

$v'$	0	1	2	3	4	5	6
$\frac{ \langle \chi_{1v'}   \chi_1(R,0) \rangle ^2}{10^{-2}}$	0.39	2.59	7.61	12.61	12.24	6.12	0.71
$\frac{\mathcal{E}_{1v'}}{10^{-2} \text{ a.u.}}$	6.7092	6.7468	6.7843	6.8216	6.8588	6.8957	6.9326

Tabelle 5.12: Betragsquadrate der Überlappintegrale  $\langle \chi_{0v'} | \chi_1(R,0) \rangle$  und die Eigenenergien  $\mathcal{E}_{0v'}$  für  $v' = 0, 1, \dots, 6$ .

sowie  $v'_0 = v''_0 = 3$  die Energiedifferenzen

$$\Delta E_{0v''_0} := E_{0(v''_0+1)} - E_{0v''_0} = 4.99 * 10^{-4} \text{ a.u.} \quad (5.137a)$$

$$\Delta E_{0v'_0} := E_{0(v'_0+1)} - E_{0v'_0} = 3.72 * 10^{-4} \text{ a.u.} \quad (5.137b)$$

berechnen. Nun können in Analogie zu der Formel (5.106) für  $T_{cl}$  in Kap. 5.3.1.1 die beiden Zeiten  $T_{cl,1}$  und  $T_{cl,0}$  analytisch berechnet werden:

$$T_{cl,0} = \frac{2\pi}{\Delta E_{0v''_0}} = 305 \text{ fs}, \quad (5.138a)$$

$$T_{cl,1} = \frac{2\pi}{\Delta E_{0v'_0}} = 409 \text{ fs}. \quad (5.138b)$$

Man erkennt, dass die so erhaltenen Zeiten  $T_{cl,0}$ ,  $T_{cl,1}$  sehr gut zu den durch die Betrachtung der zeitlichen Entwicklung der Ortserwartungswerte  $\langle R \rangle_0(t)$  und  $\langle R \rangle_1(t)$  erhaltenen Zeiten  $T_{cl,0} \approx 305$  fs und  $T_{cl,1} \approx 411$  fs passen.

Die Betrachtung der in Abb. 5.33 aufgetragenen Oszillationen der Ortserwartungswerte  $\langle R \rangle_0(t)$  und  $\langle R \rangle_1(t)$  wird nun fortgesetzt. Die Oszillation von  $\langle R \rangle_0(t)$  beginnt bei  $t = 0$  bei ihrem *äußeren* Umkehrpunkt  $\langle R \rangle_0(0) = R_i = 3.355 \text{ \AA}$  und erreicht für  $t = 151 \text{ fs} \approx \frac{T_{cl,0}}{2}$  erstmals ihren *inneren* Umkehrpunkt  $\langle R \rangle_0(\frac{T_{cl,0}}{2}) \approx 2.91 \text{ \AA}$ . Somit bewegt sich  $\langle R \rangle_0(t)$  im räumlichen Intervall  $[2.91 \text{ \AA}, 3.355 \text{ \AA}]$ .

Die Oszillation von  $\langle R \rangle_1(t)$  beginnt bei  $t = 0$  hingegen bei ihrem *inneren* Umkehrpunkt  $\langle R \rangle_1(0) = R_i$  und erreicht für  $t = 206 \text{ fs} \approx \frac{T_{cl,1}}{2}$  ihren *äußeren* Umkehrpunkt  $\langle R \rangle_1(\frac{T_{cl,1}}{2}) \approx 4.04 \text{ \AA}$ . Somit bewegt sich  $\langle R \rangle_1(t)$  im räumlichen Intervall  $[3.355 \text{ \AA}, 4.04 \text{ \AA}]$ .

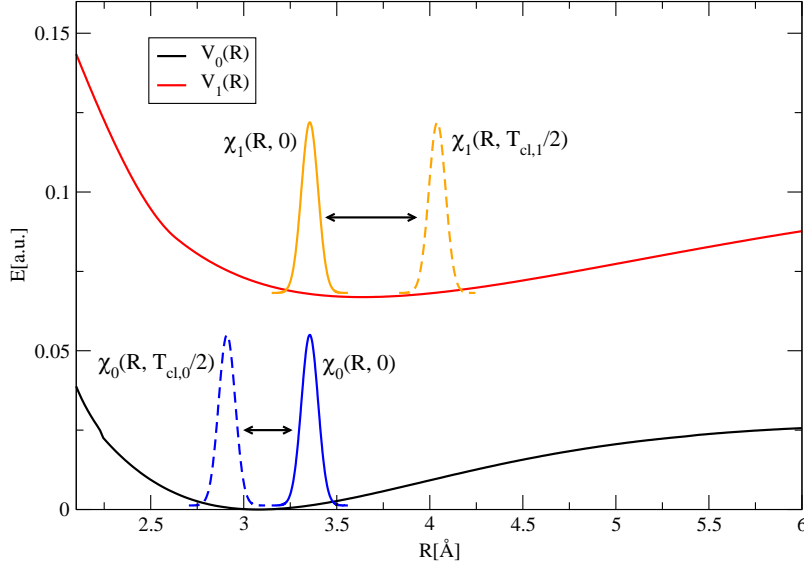


Abbildung 5.34: Auftragung der beiden Potentiale  $V_0(R)$  und  $V_1(R)$ . Außerdem sind in dieser Abbildung die beiden Kernwellenstartfunktionen  $\chi_0(R, 0)$  und  $\chi_1(R, 0)$  sowie die zeitlichen Oszillationen, die die zu den Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  gehörenden Wellenpakete ausführen, skizziert.

Man erkennt, dass nach  $t = 0$  die Ortserwartungswerte  $\langle R \rangle_0(t)$  und  $\langle R \rangle_1(t)$  sich zunächst gegenphasig bewegen und die Intervalle, in denen sich diese beiden Ortserwartungswerte bewegen, nur am Ort  $R_i = 3.355 \text{ \AA}$  überlappen.

Die mit den Oszillationen der Ortserwartungswerte korrespondierenden Oszillationen der Wellenpakete  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  sind zur Veranschaulichung in der Abb. 5.34 skizziert. Der in dieser Abbildung skizzierte Verlauf der Oszillationen der beiden Wellenpakete hat die Konsequenz, dass das Überlappintegral  $\langle \chi_1(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle$  nur dann nicht sehr klein ist, wenn sich beide Wellenpakete gleichzeitig in der Nähe des Orts  $R_i$  aufhalten. Außer für Zeiten in der Nähe der Startzeit  $t = 0$  tritt diese Situation auch noch für diejenigen späteren Zeiten  $t$  ein, für die KPs im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  und im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  näherungsweise gleichzeitig auftreten. Dies bedeutet, dass für diese Zeiten gilt:

$$t \approx n_0 T_{cl,0} \approx n_1 T_{cl,1}, \quad (5.139)$$

mit die obige Gleichung erfüllenden natürlichen Werten für  $n_0$  und  $n_1$ .<sup>76</sup> Für die Wahl  $n_0 = 4$  und  $n_1 = 3$  ist die Gleichung (5.139) näherungsweise erfüllt, denn  $4 T_{cl,0} \approx 1220$  fs und  $3 T_{cl,0} \approx 1233$  fs. Man beachte dazu auch, dass – wie aus der Abb. 5.33 ersichtlich – die Ortserwartungswerte  $\langle R \rangle_0(t)$  und  $\langle R \rangle_1(t)$  sich etwa für  $t \approx 1225$  fs so nahe kommen wie seit Zeiten in der Nähe der Startzeit  $t = 0$  nicht mehr. In Analogie zu den Betrachtungen im Kap. 5.3.1.1 wird der Betrag des Überlappintegrals  $|\langle \chi_1(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle|$  wieder als  $b(t)$  bezeichnet. In der Abb. 5.35 ist  $b(t)$  aufgetragen. In Analogie zur Abb. 5.30 ist in die Abb. 5.35 außerdem für spätere Betrachtungen zur Situation, dass der Laserpuls eingeschaltet ist, dessen rechteckige Einhüllende  $A(t)$  eingezeichnet.

Für die Bestimmung von  $b(t)$  wurden zunächst numerisch mit dem complete algorithm die Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  ermittelt, wofür ein Zeitschritt  $\Delta t = 4 * 10^{-3}$  fs verwendet wurde. Mit den so bestimmten Kernwellenfunktionen  $\chi_0(R, t)$  und  $\chi_1(R, t)$  wurde dann über numerische Integration die Größe  $b(t)$  berechnet. Man erkennt, dass etwa bei  $t_{\text{Peak}} = 1225$  fs ein großer Peak für  $b(t)$  auftritt, der mit dem beschriebenen fast gleichzeitigen Auftreten zweier KPs für diese Zeit zusammenhängt.

Wir betrachten nun wieder die Situation, dass mit dem an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnten Modellsystem ein Laserpuls mit rechteckiger Einhüllender  $A(t)$  wechselwirkt, der durch die Gleichung (5.91) beschrieben wird. Hierbei wird für die Intensität  $I_0$  wie eingangs des Kap. 5.3.1 bereits erwähnt  $I_0 = 10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  gewählt, was zu einer Feldamplitude  $A_0 = 5.34 * 10^{-5}$  a.u. führt. Die Kreisfrequenz  $\omega_0$  des Laserpulses wird so gewählt, dass in atomaren Einheiten

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{0v''_0} \\ &= \mathcal{E}_{1,3} - \mathcal{E}_{0,3} = 6.644 * 10^{-2} \text{ a.u.} \end{aligned} \quad (5.140)$$

gilt; die Kreisfrequenz des Laserpulses ist somit für den Übergang  $\chi_{0v''_0}\phi_0 \rightarrow \chi_{1v'_0}\phi_1$  resonant gewählt. Für die Zeiten  $t_a$  und  $t_b$ , die das Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  bestimmen, in dem der Laserpuls eingeschaltet ist, wird  $t_a = 1030$  fs und  $t_b = 1430$  fs gewählt, so dass der Laserpuls während des Peaks für  $b(t)$ , dessen Maximum

<sup>76</sup>Es ist hierbei noch zu berücksichtigen, dass  $n_0$  und  $n_1$  nicht zu große Werte annehmen dürfen, weil für zu große Werte von  $n_0$  und  $n_1$  bei den zugehörigen Zeiten  $n_0 T_{cl,0}$  und  $n_1 T_{cl,1}$  keine KPs mehr auftreten. Man beachte dazu die entsprechende Diskussion im vorangegangenen Kap. 5.3.1.1 sowie die Betrachtungen in [63]. In den folgenden Betrachtungen wird aber eine Situation betrachtet, für die die natürlichen Zahlen  $n_0$  und  $n_1$  noch so klein sind, dass KPs bei den zugehörigen Zeiten  $n_0 T_{cl,0}$  und  $n_1 T_{cl,1}$  auftreten.



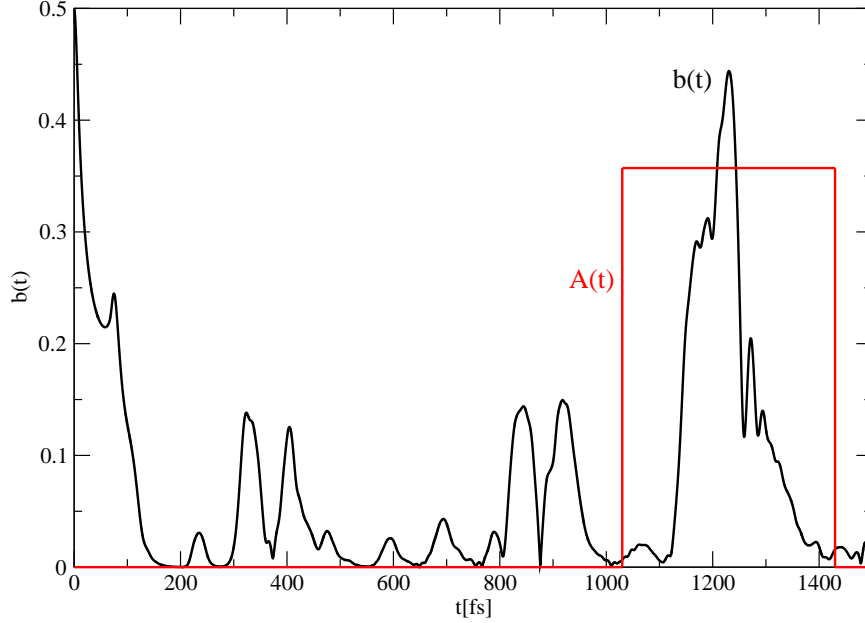


Abbildung 5.35: In dieser Abbildung ist die Größe  $b(t) = |\langle \chi_1(R, t) | \chi_0(R, t) \rangle|$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für die Situation aufgetragen, dass der Laserpuls ausgeschaltet ist ( $E(t) = 0$ ) und als Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, t = 0)$  gemäß Gleichung (5.132) gewählt wird. Man erkennt, dass für  $b(t)$  in der Nähe der Zeit  $t_{\text{Peak}} = 1225$  fs ein großer Peak auftritt. Außerdem ist für die Situation, dass der Laserpuls eingeschaltet ist, dessen Einhüllende  $A(t)$  in beliebigen Einheiten eingezeichnet.

etwa bei  $t_{\text{Peak}} = 1225$  fs auftritt, eingeschaltet ist.

Wir untersuchen nun wie im Kap. 5.3.1.1, wie die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  von der Phase  $\beta$  abhängt. Dazu ziehen wir zunächst ins Kalkül, dass man wegen  $t_{\text{Peak}} \approx 4 T_{cl,0} \approx 3 T_{cl,1}$  mit einer analogen Argumentation wie bei der Herleitung von Gleichung (5.112b) in Kap. 5.3.1.1 für die Funktionen  $f_1^{(0)}(R, t)$  und  $f_0^{(0)}(R, t)$  am Zeitpunkt  $t_{\text{Peak}}$  folgende Näherungen folgern kann:

$$f_1^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \approx \sqrt{2} e^{-i\mathcal{E}_{1v'_0} t_{\text{Peak}}} \chi_1(R, 0), \quad (5.141a)$$

$$f_0^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \approx \sqrt{2} e^{-i\mathcal{E}_{0v''_0} t_{\text{Peak}}} \chi_0(R, 0). \quad (5.141b)$$

Man kann nun eine entsprechende Formel zu (5.113) für das Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) | f_0^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \rangle$  herleiten:

$$\left\langle f_1^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \left| f_0^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \right. \right\rangle \approx e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{0v''_0}) t_{\text{Peak}}}. \quad (5.142)$$

Da man außerdem leicht zeigen kann, dass die Gleichung (5.114) aus dem Kap. 5.3.1.1 für die hier angesetzte Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, t = 0)$  auch gilt, wird folgender zu (5.115) analoger Näherungsansatz für das Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) | f_0^{(0)}(R, t_{\text{Peak}}) \rangle$  für das Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  gemacht:

$$\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle \approx 2 b(t) e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{0v''_0})t} \quad \text{für } t \in [t_a, t_b]. \quad (5.143)$$

An dieser Stelle sei erwähnt, dass wir bei der Diskussion von Simulationsergebnissen für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  noch einmal auf den Punkt zurückkommen werden, inwieweit diese Näherung gut ist.

Durch Einsetzen dieses Näherungsansatzes (5.143) in Formel (5.94) kann man nun zunächst die für die Berechnung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  wichtige Größe  $I_{1,1}^{(0,1)}(t)$  berechnen und erhält ein analoges Resultat zu Gleichung (5.118) aus Kap. 5.3.1.1:

$$\begin{aligned} I_{1,1}^{(0,1)}(t) &= \frac{\mu}{2} \int_0^t d\tau A(\tau) e^{-i\omega_0\tau} \langle f_1^{(0)}(R, \tau) | f_0^{(0)}(R, \tau) \rangle \\ &\approx \mu \int_0^t d\tau A(\tau) \underbrace{e^{-i\omega_0\tau} e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{0v''_0})\tau}}_{=1} b(\tau) \\ &\approx \begin{cases} \mu A_0 \int_{t_a}^{t_b} d\tau b(\tau) & \text{für } t > t_b \\ \mu A_0 \int_{t_a}^t d\tau b(\tau) & \text{für } t_a \leq t \leq t_b \\ 0 & \text{für } t < t_a \end{cases} . \end{aligned} \quad (5.144)$$

D. h. die Formel (5.118) aus Kap. 5.3.1.1 ist hier ebenfalls gültig und die Phase  $\alpha_{1,1}^{(0,1)}(t)$  verschwindet wieder. Man kann nun die Definition (5.119) der Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  aus Kap. 5.3.1.1 übernehmen und damit in analoger Weise wie im Kap. 5.3.1.1 die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  und den Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  berechnen:

$$\mathcal{P}_1(t) \approx \frac{1}{2} + \mu A_0 \mathcal{H}(t) \sin \beta \implies \mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0) \approx \mu A_0 \mathcal{H}(t) \sin \beta. \quad (5.145)$$

Als wesentliches Resultat dieser analytischen Rechnung erkennt man somit, dass der Populationstransfer  $\mathcal{P}_1(t) - \mathcal{P}_1(0)$  wieder proportional zu  $\sin \beta$  ist. Wegen  $\mathcal{H}(t) \geq 0$  ist daher zu erwarten, dass wie in den Betrachtungen im Kap. 5.3.1.1 ein positiver Populationstransfer für die Phase  $\beta = 90^\circ$ , ein negativer Populationstransfer für die Phase  $\beta = 270^\circ$  und für  $\beta = 0^\circ$  näherungsweise kein Populationstransfer auftreten wird. Um diese Aussage mit numerischen

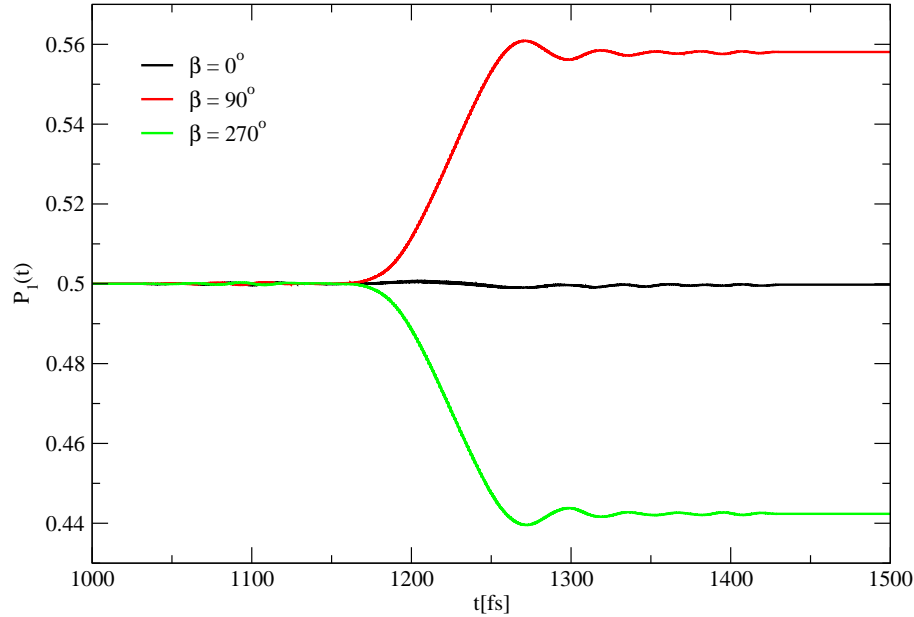


Abbildung 5.36: In dieser Abbildung sind die Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  für die drei Phasen  $\beta = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $270^\circ$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  für die Situation aufgetragen, dass als Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, t = 0)$  gemäß Gleichung (5.132) gewählt wird.

Simulationsergebnissen zu überprüfen, sind in der Abb. 5.36 mit dem improved algorithm berechnete Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  angegeben. Die für diese Simulationen verwendeten festen Simulationsparameter sind in der Tab. 5.13 aufgeführt. Der Zeitschritt  $\Delta t$  wurde wie auch im Kap. 5.3.1.1 für die Phase  $\beta = 0^\circ$  als

Parameter	Wert
$M = m_{\text{Na}}$	22.99 u
$t_a$	1030 fs
$t_b$	1430 fs
$\omega_0$	$6.644 * 10^{-2}$ a.u.
$I_0$	$10^8 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$
$k$	4

Tabelle 5.13: Feste Parameterwerte für die Simulationen mit der Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  für das an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehnte Modellsystem.

$\Delta t = 5 * 10^{-3}$  fs und für  $\beta = 90^\circ$  und  $270^\circ$  als  $\Delta t = 10^{-2}$  fs gewählt.

Aus der Abb. 5.36 kann man nun zwei wesentliche Zusammenhänge für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erkennen:

In der Tat findet für  $\beta = 90^\circ$  ein positiver Populationstransfer, für  $\beta = 270^\circ$  ein negativer Populationstransfer und für  $\beta = 0^\circ$  näherungsweise kein Populationstransfer statt. Dies bestätigt die aus der Gleichung (5.145) gefolgerten Aussagen für die Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phase  $\beta$ .

Als zweiter Punkt ist zu erkennen, dass für die Verwendung der Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  keine zeitlichen Bereiche auftreten, für die es zu einem mit Fermis Goldener Regel erklärbaren linearen Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  kommt. Dies ist der wesentliche Gegensatz zum zeitlichen Verlauf der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für die Verwendung der Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$ . Dieser Effekt hängt damit zusammen, dass für die Situation mit der Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  – im Gegensatz zur Situation mit der Startwellenfunktion  $\Psi_A(R, 0)$  – die Kernwellenfunktion  $\chi_0^{(0)}(R, t)$  für den elektronischen Grundzustand in nullter Ordnung Störungstheorie keine Eigenfunktion zum Operator  $\hat{T}_K(\hat{P}) + V_0(R)$  ist, sondern ein Wellenpaket repräsentiert, für das die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte eine mit der Periode  $T_{cl,0}$  zeitlich oszillierende Funktion ist. Die Bewegung dieses Wellenpaketes verhindert, dass die Betrachtungen aus dem Kap. 5.3.1.1 zu Fermis Goldener Regel für die Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  anwendbar sind und der Beitrag  $s(t) = \langle \psi_1^{(1)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle$  zur Population  $\mathcal{P}_1(t)$  mit konstanter Rate  $\Gamma$  zunimmt. In einem semiklassischen Bild kann man das so erklären:

Wir betrachten den Ortserwartungswert

$$\langle R \rangle_0^{(0)}(t) = \frac{\langle \chi_0^{(0)}(R, t) | R | \chi_0^{(0)}(R, t) \rangle}{\langle \chi_0^{(0)}(R, t) | \chi_0^{(0)}(R, t) \rangle} \quad (5.146)$$

im elektronischen Grundzustand. Der Ortserwartungswert  $\langle R \rangle_0^{(0)}(t)$  ist gleich dem in der Abb. 5.33 aufgetragenen Ortserwartungswert  $\langle R \rangle_0(t)$  für den ausgeschalteten Laserpuls, der sich im Intervall zwischen dem inneren Umkehrpunkt  $\langle R \rangle_0(\frac{T_{cl,0}}{2}) \approx 2.91 \text{ \AA}$  und dem äußeren Umkehrpunkt  $R_i = 3.355 \text{ \AA}$  bewegt. Nur dann, wenn sich  $\langle R \rangle_0^{(0)}(t)$  in der Nähe seines äußeren Umkehrpunktes beim Ort  $R_i$  aufhält, ist die Energiedifferenz der Potentiale  $V_1(R) - V_0(R)$  für  $R = \langle R \rangle_0^{(0)}(t)$  in etwa gleich der Energie eines Photons (in atomaren Einhei-

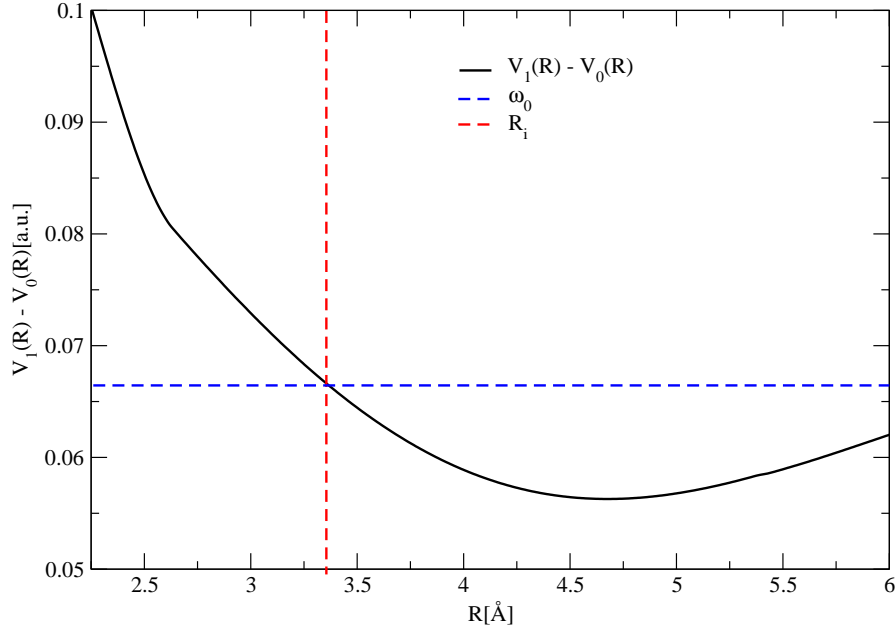


Abbildung 5.37: In dieser Abbildung ist die Potenzialdifferenz  $V_1(R) - V_0(R)$  aufgetragen. Zur Orientierung sind außerdem die Energie eines Photons des Rechteckpulses  $\omega_0 = \mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{0v''_0} = 6.644 \cdot 10^{-2}$  a.u. sowie der äußere Umkehrpunkt  $R_i = 3.355 \text{ \AA}$  für den Ortserwartungswert  $\langle R \rangle_0^{(0)}(t)$  aufgetragen.

ten)  $\omega_0$  des Laserpulses, für andere Orte im Intervall  $[2.91 \text{ \AA}, 3.355 \text{ \AA}]$  gilt dies nicht. Dies wird aus der Abb. 5.37 ersichtlich, in der die Ortsabhängigkeit der Potenzialdifferenz  $V_1(R) - V_0(R)$  aufgetragen sowie der Ort  $R_i$  und die Energie  $\omega_0$  eingezeichnet sind.

Das angesprochene semiklassische Bild ist nun, dass man den mit dem Term  $s(t) = \langle \psi_1^{(1)}(t) | \psi_1^{(1)}(t) \rangle$  verbundenen Populationstransfer vom elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  zum elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  damit assoziiert, dass ein klassisches Teilchen beim Ort  $R = \langle R \rangle_0^{(0)}(t)$  mit der kinetischen Energie  $T$  und der potenziellen Energie  $V_0(\langle R \rangle_0^{(0)}(t))$  die Energie eines Photons  $\omega_0$  aufnimmt und danach immer noch die kinetische Energie  $T$  und die potenzielle Energie  $V_1(\langle R \rangle_0^{(0)}(t))$  hat. Dies ist in der klassischen Physik aus Energieerhaltungsgründen nur für Zeiten  $t$  möglich, für die

$$V_1(\langle R \rangle_0^{(0)}(t)) - V_0(\langle R \rangle_0^{(0)}(t)) = \omega_0 \quad (5.147)$$

erfüllt ist. In dem angesprochenen semiklassischen Bild findet deshalb nur dann ein Populationstransfer vom elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  zum elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  statt, wenn die Gleichung (5.147) erfüllt ist, und somit  $\langle R \rangle_0^{(0)}(t) = R_i$  gilt, was bedeutet, dass  $\chi_0^{(0)}(t)$  sich an seinem äußeren klassischen Umkehrpunkt befindet. Deshalb verhindert die Bewegung des Wellenpaketes  $\chi_0^{(0)}(R, t)$  einen Populationstransfer mit konstanter Rate  $\Gamma$ .

Nachdem diese zwei wesentlichen Zusammenhänge für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  erläutert worden sind, sei als zusätzliches Detail an dieser Stelle noch ein Effekt erläutert, der die Grenzen der Anwendbarkeit der Gleichung (5.145) für die Bestimmung der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  aufzeigt:

Da man aus der Abb. 5.35 erkennen kann, dass der für  $t_{\text{Peak}} \approx 1225$  fs sein Maximum annehmende Peak für  $b(t)$  sich über das Intervall [1100 fs, 1400 fs] erstreckt und der Überlappintegralbetrag  $b(t)$  für Zeiten in den Intervallen [ $t_a = 1030$  fs, 1100 fs] und [1400 fs,  $t_b = 1430$  fs] sehr klein ist, wird die Hilfsfunktion  $\mathcal{H}(t)$  etwa bis  $t = 1100$  fs näherungsweise bei Null sein, zwischen 1100 fs und 1400 fs streng monoton ansteigen und sich etwa ab 1400 fs sich zeitlich nur noch sehr schwach verändern. Aus der Gleichung (5.145) folgt somit, dass die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  näherungsweise nur während des Peakintervalls [1100 fs, 1400 fs] entsprechend dem Vorzeichen von  $\sin \beta$  ansteigt oder abfällt.

Jedoch geht aus der Abb. 5.36 hervor, dass die Zunahme der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 90^\circ$  bzw. die Abnahme von  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 270^\circ$  nicht im ganzen Peakintervall [1100 fs, 1400 fs] erfolgt. Stattdessen erkennt man, dass dieser allmähliche Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 90^\circ$  bzw. Abfall für  $\beta = 270^\circ$  nur im kürzeren Zeitintervall [1150 fs, 1270 fs] auftritt. Außerdem treten Oszillationen der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 90^\circ$  und für  $\beta = 270^\circ$  insbesondere bei  $t > 1270$  fs, aber auch mit sehr kleiner Amplitude bei  $t < 1150$  fs auf. Dieser Effekt kann so erklärt werden:

In Kap. 5.3.1.1 wurde die Näherung (5.115) gemacht, den Phasenfaktor für eine Polardarstellung des komplexwertigen Skalarproduktes  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  mit dem Ausdruck  $e^{i(\mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{00})t}$  für das gesamte Zeitintervall [ $t_a, t_b$ ], in dem der Laserpuls eingeschaltet ist, zu beschreiben. Hierbei wurde von folgender Annahme ausgegangen: Diese Näherung kann zwar einerseits nur für Zeiten in der Nähe von  $t = T_{cl}$  gut sein, da aber in den Betrachtungen im Kap. 5.3.1.1

andererseits für alle anderen Zeiten im Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  das Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  ohnehin verschwindet, darf man sie trotzdem für das vollständige Zeitintervall  $[t_a, t_b]$  anwenden.

In diesem Kapitel wurde bis jetzt angenommen, dass man per Transfer der Näherung (5.115) aus dem Kap. 5.3.1.1 die Gültigkeit der Näherung (5.143) für das vollständige Zeitintervall  $[t_a = 1030 \text{ fs}, t_b = 1430 \text{ fs}]$ , in dem der Laserpuls eingeschaltet ist, voraussetzen darf. Man kann die Oszillationen der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  bei  $t < 1150 \text{ fs}$  und  $t > 1270 \text{ fs}$  erklären, indem man die Gültigkeit der Näherung (5.143) für das ganze Intervall  $[t_a = 1030 \text{ fs}, t_b = 1430 \text{ fs}]$  überprüft: Der Peak um den Zeitpunkt  $t = t_{\text{Peak}}$  in der Abb. 5.35 für  $b(t)$  liegt im Zeitintervall  $[1100 \text{ fs}, 1400 \text{ fs}]$  und ist viel breiter als der Peak in der entsprechenden Abbildung 5.30 im Kap. 5.3.1.1, der im Zeitintervall  $[350 \text{ fs}, 480 \text{ fs}]$  liegt. Deshalb ist es durchaus plausibel, dass es für die hier betrachtete Situation für die Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$  Zeiten im Intervall  $[t_a = 1030, t_b = 1430 \text{ fs}]$  gibt, bei welchem Näherung (5.143) versagt, weil für diese Zeiten einerseits  $b(t)$  noch nicht vernachlässigbar klein ist und diese Zeiten andererseits so weit von  $t_{\text{Peak}}$  entfernt sind, dass (5.143) keine gute Approximation mehr ist. Das Auftreten der Oszillationen der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  in der Abb. 5.36 für  $t > 1270 \text{ fs}$  und  $t < 1150 \text{ fs}$  kann nun in der Tat als indirekter Beweis dafür gewertet werden, dass die Näherung (5.143) nicht im ganzen Zeitintervall  $[t_a = 1030 \text{ fs}, t_b = 1430 \text{ fs}]$ , sondern nur im Zeitintervall  $[1150 \text{ fs}, 1270 \text{ fs}]$  gilt. Um dies nachzuvollziehen, führen wir folgende Betrachtung durch: Für die Zeiten in der Nähe von  $t = t_{\text{Peak}}$ , für die die Näherung (5.143) gut ist, gilt wegen der Wahl  $\omega_0 = \mathcal{E}_{1v'_0} - \mathcal{E}_{1v''_0}$  für die Kreisfrequenz des Laserpulses für das Skalarprodukt  $\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle$  dann

$$\langle f_1^{(0)}(R, t) | f_0^{(0)}(R, t) \rangle \approx 2 b(t) e^{i\omega_0 t}. \quad (5.148)$$

Daher ist für diese Zeiten der Integrand

$$\eta(\tau) := A(\tau) e^{-i\omega_0 \tau} \langle f_1^{(0)}(R, \tau) | f_0^{(0)}(R, \tau) \rangle \quad (5.149)$$

in der Gleichung (5.94), mit der die Größe  $I_{1,1}^{(0,1)}$  berechnet wird, reell und größer als Null. Das hat zur Konsequenz, dass sich für die Zeiten in der Nähe von  $t_{\text{Peak}}$  die Beiträge dieses Integranden konstruktiv zu einem reellen Beitrag zu  $I_{1,1}^{(0,1)}$  aufintegrieren. Daraus folgt wiederum der im Zeitintervall  $[1150 \text{ fs}, 1270 \text{ fs}]$  auftretende monotone Anstieg der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 90^\circ$  bzw. der monotone Abfall der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für  $\beta = 270^\circ$ . Man kann dies nachvollziehen mit der

Formel (5.93c), aus der hervorgeht, wie die Größe  $I_{1,1}^{(0,1)}$  die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  beeinflusst.

Für  $t < 1150$  fs und  $t > 1270$  fs betrachtet man jedoch Zeiten, welche so weit von  $t = t_{\text{Peak}}$  entfernt liegen, dass man nicht mehr von der Näherung (5.143) ausgehen darf – deshalb darf man den Integranden  $\eta(\tau)$  in der Gleichung (5.94) nicht mehr näherungsweise als reell betrachten und muss ihn als komplexe Zahl behandeln. Die für  $t < 1150$  fs und  $t > 1270$  fs auftretenden Oszillationen hängen nun damit zusammen, dass für diese Zeiten die Phase für eine Polardarstellung dieses Integranden in der komplexen Zahlenebene eine zeitabhängige Größe ist. Daher addieren sich für diese Zeiten die Beiträge des Integranden  $\eta(\tau)$  für diese Zeiten nicht mehr konstruktiv auf, was zu den beobachteten Oszillationen der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  führt.

### 5.3.2 Diskussion zur CEP-Abhängigkeit von Populationen

Bevor wir uns den Simulationen für das an das  $\text{D}_2^+$ -Molekül angelehnte Modellsystem zuwenden, wird an dieser Stelle noch einmal die Abhängigkeit der Populationen, die in Kap. 5.2 für die beiden linearen Potenziale mit identischen Gradienten bzw. in Kap. 5.3.1 für das  $\text{Na}_2$ -Molekül-Modell bestimmt wurden, von der CEP  $\varphi$  diskutiert. Bei dieser Diskussion wollen wir uns zunächst auf die Simulationsergebnisse für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  für den elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  im  $\text{Na}_2$ -Molekül-Modell konzentrieren:

Für beide Startwellenfunktionen  $\Psi_A(R, 0)$  und  $\Psi_B(R, 0)$  konnte eine Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phase  $\beta = \varphi - \omega_0 t_0$  und damit auch von der CEP  $\varphi$  nachgewiesen werden. Wie aus den in Kap. 3.2 untersuchten Zusammenhängen sowie der Formel (3.95) hervorgeht, tritt diese Abhängigkeit hier deshalb auf, weil beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  bei  $t_0 = 0$  besetzt sind und somit  $\sqrt{\mathcal{P}_1(0)\mathcal{P}_0(0)} \neq 0$  gilt.

Wenn in einem Experiment ein einzelner Laserpuls mit Molekülen wechselwirkt, dann ist vor dieser Wechselwirkung im Gegensatz zu den im Kap. 5.3.1 betrachteten Situationen jedoch üblicherweise nur der elektronische Grundzustand  $\phi_0$  besetzt (also  $\mathcal{P}_0(0) = 1$  und  $\mathcal{P}_1(0) = 0$ ), so dass gemäß (3.95) die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  nach der Wechselwirkung des einzelnen Laserpulses mit diesen Molekülen von der CEP  $\varphi$  unabhängig ist. In Kap. 3.2 wurde außerdem erläutert, dass man für derartige molekulare Systeme mit Startpopulation  $\mathcal{P}_0(0) = 1$  durch die Wechselwirkung mit zwei Laserpulsen – nämlich einem vorangehenden “pump”-



Laserpuls und einem nachfolgenden “dump”-Laserpuls – erreichen kann, dass die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phasendifferenz  $\Delta\varphi = \varphi_d - \varphi_p$  der CEP  $\varphi_d$  des dump-Pulses und der CEP  $\varphi_p$  des pump-Pulses abhängt. Man beachte dazu die im Kap. 3.2 hergeleitete Gleichung (3.115) für die Population  $\mathcal{P}_1(t)$  nach einem pump-dump Experiment.

Daher ist es sinnvoll, für die im Kap. 5.3.1 betrachteten Simulationen den Zeitpunkt  $t = 0$  nicht mehr wie bisher als den Startzeitpunkt  $t_0$  und die im Kap. 5.3.1 verwendeten Startwellenfunktionen  $\Psi_A(R, 0)$  und  $\Psi_B(R, 0)$  nicht mehr als Startwellenfunktionen für das  $\text{Na}_2$ -Molekül-Modell aufzufassen. Stattdessen ist es zweckmäßig von einem früheren Startzeitpunkt  $t_0 < 0$  auszugehen, für den nur der elektronische Grundzustand  $\phi_0$  besetzt ist. Man nimmt nun an, dass das molekulare System dann im Zeitintervall  $[t_0, 0]$  mit einem pump-Puls in Wechselwirkung tritt, der so konstruiert ist, dass der elektronisch angeregte Zustand  $\phi_1$  populiert wird und zum Zeitpunkt  $t = 0$  dann die Wellenfunktion  $\Psi(R, t = 0)$  gleich  $\Psi_A(R, 0)$  bzw.  $\Psi_B(R, 0)$  ist. Der nachfolgende Laserpuls, dessen Wechselwirkung mit dem molekularen System im Kap. 5.3.1 beschrieben wird, ist in dieser neuen Betrachtungsweise dann ein dump-Puls.

An dieser Stelle müsste man eigentlich quantenmechanische Betrachtungen dazu anstellen, ob überhaupt eine Möglichkeit für die Konstruktion des elektrischen Feldes  $E(t)$  für diesen pump-Laserpuls existiert, so dass zum Zeitpunkt  $t = 0$  die Wellenfunktion zumindest näherungsweise gleich  $\Psi_A(R, 0)$  bzw.  $\Psi_B(R, 0)$  ist. Dies ist vor allem schwierig für die Startwellenfunktion  $\Psi_B(R, 0)$ , für die der pump-Puls sowohl im elektronischen Grundzustand  $\phi_0$  als auch im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  Wellenpakete anregen muss. Es ist jedoch prinzipiell möglich mit einem pump-puls Wellenpakete im mehreren elektronischen Zuständen, inklusive des elektronischen Grundzustandes, anzuregen (siehe dazu [66]). Eine detaillierte Diskussion zu diesem Sachverhalt wollen wir an dieser Stelle aber nicht führen, weil der wesentliche Punkt, der hier besprochen werden soll, ein anderer ist:

Da man die im Kap. 5.3.1 erhaltenen Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  mit der hier vorgestellten Betrachtungsweise durch einen pump-dump Prozess erhält, hängt diese Population  $\mathcal{P}_1(t)$  wieder nur von der Differenz der beiden Phasen  $\varphi_p$  und  $\varphi_d$  von pump- und dump-Laserpuls ab und nicht von der Phase  $\varphi_d$  des dump-Pulses allein. Daher erhalten wir hier **nur einen Interferenzeffekt** wie er auch in den in Kap. 3.2 bereits erwähnten Quellen [47–49] diskutiert wurde, aber **keinen CEP-Effekt**. Dass derartige Interferenz-Effekte somit bereits ein gut erforsch-

tes Phänomen darstellen, wird hier die Bestimmung des elektrischen Feldes  $E(t)$  nicht weiter diskutiert.

Das Resultat dieser Diskussion für die im Kap. 5.3.1 erhaltenen Populationen für das Na<sub>2</sub>-Molekül-Modell kann man genauso auf die im Kap. 5.2 betrachteten Populationen für die beiden linearen Potenziale mit identischen Gradienten übertragen:

Eine Abhängigkeit der Population  $\mathcal{P}_1(t)$  im elektronisch angeregten Zustand  $\phi_1$  von der Phase  $\beta$  und damit der CEP  $\varphi$  tritt für die im Kap. 5.2 betrachtete Situation nur dann auf, wenn zu Beginn der Simulation bei  $t = 0$  beide elektronischen Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  besetzt sind und somit  $\mathcal{P}_1(t = 0) \neq 0$  gilt. In Analogie zu den Analysen für das Na<sub>2</sub>-Molekül-Modell gehen wir nun für den Fall  $\mathcal{P}_1(0) \neq 0$  davon aus, dass diese Population  $\mathcal{P}_1(0)$  im angeregten elektronischen Zustand  $\phi_1$  durch einen pump-Laserpuls, der mit dem System bereits für Zeiten  $t < 0$  in Wechselwirkung getreten ist, in diesen Zustand  $\phi_1$  gelangt ist. Den in den Simulationen im Kap. 5.2 für  $t > 0$  auftretenden Laserpuls bezeichnen wir dementsprechend als den dump-Laserpuls. Mit dieser Betrachtungsweise erhält man in Analogie zu unseren Analysen für das Na<sub>2</sub>-Molekül-Modell, dass die im Kap. 5.2 betrachteten Abhängigkeiten der Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  von der Phase  $\beta = \beta_d$  bzw. der CEP  $\varphi = \varphi_d$  des dump-Pulses wieder **einen Interferenzefekt und keinen CEP-Effekt** darstellen, weil diese Populationen  $\mathcal{P}_1(t)$  nicht von der CEP  $\varphi_d$  des dump-Pulses separat sondern nur von der Differenz der Phasen  $\varphi_p - \varphi_d$  abhängen.

### 5.3.3 Simulationen für D<sub>2</sub><sup>+</sup>-Molekül-Modell

Wir werden nun wie im Kap. 3.1 und Kap. 3.2 bereits angesprochen eine Methode für die Messung eines CEP-Effektes entwickeln. Diese Methode soll Folgendes leisten:

Erstens soll sie nicht wie die Betrachtungen in Kap. 5.2 und Kap. 5.3.1 auf die Messung eines Interferenzeffektes, der von der Differenz der Phasen zweier Laserpulse abhängt, zurückgeführt werden können. Daher wählen wir ein Modell, bei dem im Gegensatz zu den Betrachtungen in Kap. 5.2 und Kap. 5.3.1 zu Beginn des Experiments nur der elektronische Grundzustand des betrachteten Moleküls populiert ist.

Zweitens soll für diese Methode der von der CEP  $\varphi$  abhängige Laserpuls aber

auch nicht den in Kap. 3.2 erläuterten Beschränkungen unterliegen: D. h. dieser Laserpuls soll im Gegensatz zu den Verfahren in den in Kap. 3.2 angesprochenen Publikationen [4–8, 14–18] zeitlich beliebig lang sein können und dabei so schwach sein dürfen, dass er keine Multiphotonenprozesse hervorruft.

Die im Folgenden beschriebene Methode wird für ein an das  $D_2^+$  Molekül angelehntes Modellsystem verwendet, wobei wir die in den Kapiteln 3.1 und 3.2 erwähnte Idee der aus den Zuständen  $\phi_0$  und  $\phi_1$  konstruierten Zustände  $\phi_+ := (\sqrt{2})^{-1}(\phi_0 + \phi_1)$  und  $\phi_- := (\sqrt{2})^{-1}(\phi_0 - \phi_1)$  wieder aufgreifen werden. In den Quellen [9–11] wurde bereits für das  $D_2^+$ -Molekül ein CEP-Effekt untersucht und in [12] wurde eine derartige Untersuchung für das  $H_2^+$ -Molekül, das sich in seiner Wechselwirkung mit Laserpulsen ähnlich wie ein  $D_2^+$ -Molekül verhält, gemacht. Hierbei wurden in den Analysen in [10, 11] auch Zustände betrachtet, die wie die  $\phi_+$  und  $\phi_-$  Zustände in Kap. 3.1 und 3.2 konstruiert worden sind. Im Gegensatz zu den hier folgenden Betrachtungen ist der von der CEP  $\varphi$  abhängige Laserpuls in [9–12] aber auch wieder ein starker few-cycle Laserpuls.

Die Resultate für die hier vorgestellte Methode wurden von K. Renziehausen, K. Hader und V. Engel in [67] publiziert, die nachfolgenden Betrachtungen wurden daher im Wesentlichen aus dieser Publikation übernommen. Die für die Analysen in [67] benötigten numerischen Simulationen wurden hierbei von K. Hader mit dem complete algorithm durchgeführt.

### 5.3.3.1 Das Modellsystem

Nach diesen einleitenden Betrachtungen gehen wir jetzt näher auf das hier verwendete Modellsystem ein. Da es an ein  $D_2^+$ -Molekül angelehnt ist, besteht dieses Modellsystem aus zwei Deuteriumatomkernen und einem Elektron. Wir betrachten insgesamt vier verschiedene elektronische Zustände dieses Systems, die wir als  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$ ,  $\phi_{1,u}$  bezeichnen. Diesen elektronischen Zuständen sind die vom Abstand  $R$  zwischen den beiden Kernen abhängigen Potenziale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  zugeordnet, die in der Abb. 5.38 aufgetragen sind. Die Motivation für die Nomenklatur der vier elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$ ,  $\phi_{1,u}$  und der zugehörigen Potenziale kann so erläutert werden: Die Punktspiegelung des Aufenthaltsortes  $\vec{r}$  des einen Elektrons des Moleküls  $D_2^+$  am Schwerpunkt S der beiden Deuteriumatomkerne ist für die elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$  und  $\phi_{1,g}$  eine Symmetrieoperation, die diese beiden

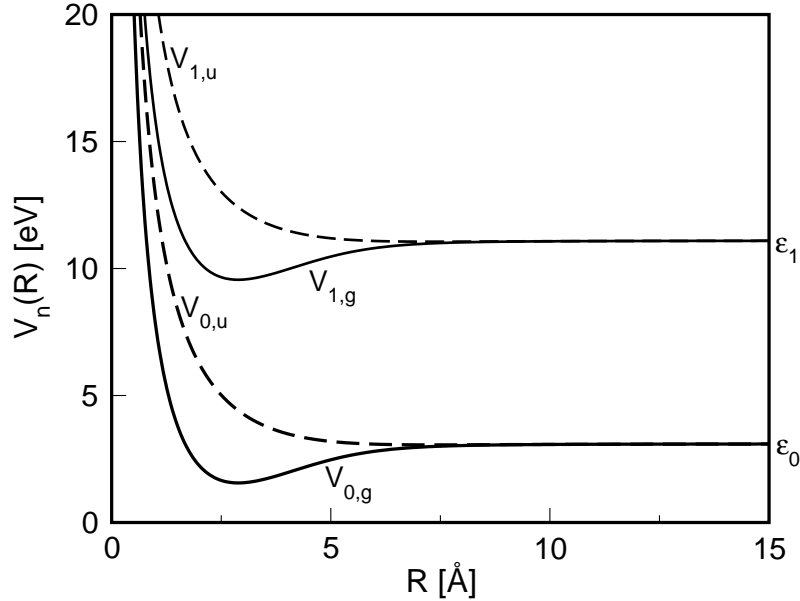


Abbildung 5.38: In dieser Abbildung sind die vier Potentiale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  aufgetragen. Außerdem sind der Grenzwert  $\mathcal{E}_0$ , gegen den die beiden Potentiale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$  im Limes  $R \rightarrow \infty$  konvergieren sowie der Grenzwert  $\mathcal{E}_1$ , gegen den die beiden Potentiale  $V_{1,g}(R)$ ,  $V_{1,u}(R)$  im Limes  $R \rightarrow \infty$  konvergieren, in der obigen Abbildung eingetragen.

Zustände invariant lässt, weshalb wir sie als *gerade* elektronische Zustände mit dem Index  $g$  bezeichnen. Die beiden Zustände  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  werden hingegen durch diese Operation in  $-\phi_{0,u}$  bzw.  $-\phi_{1,u}$  überführt, weshalb wir sie als *ungerade* Zustände mit dem Index  $u$  bezeichnen. Diese Symmetrieeigenschaft bezeichnen wir auch als die *Parität* der elektronischen Zustände. Des Weiteren konvergieren die beiden Potentiale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$  im Limes  $R \rightarrow \infty$  gegen die gleiche Energie  $\mathcal{E}_0$  sowie die beiden Potentiale  $V_{1,g}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  gegen die gleiche Energie  $\mathcal{E}_1 > \mathcal{E}_0$ , weshalb wir diese Potentiale jeweils mit dem Index 0 bzw. 1 bezeichnet haben.

Durch Betrachten der in der Abb. 5.38 auftretenden Potentiale für die ungeraden Zustände  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,u}$  erkennt man außerdem, dass diese ungeraden Zustände keine bindenden Zustände sind, weil die Potentiale  $V_{0,u}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  streng monoton fallend und somit repulsiv sind. Die geraden Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{1,g}$  sind hingegen bindende Zustände, weil die zugehörigen Potentiale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$  beide jeweils ein Minimum aufweisen und gebundene Eigenzustände für diese

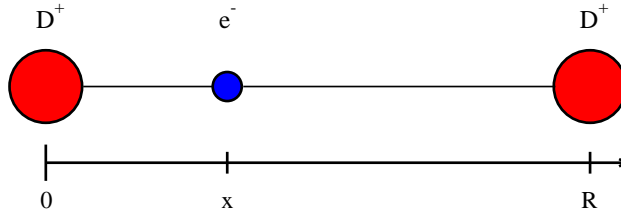


Abbildung 5.39: In dieser Abbildung ist das aus [68] entnommene eindimensionale Modell für das  $D_2^+$ -Molekül illustriert. Ein  $D^+$ -Atomkern befindet sich ortsfest im Koordinatenursprung, der andere Atomkern befindet sich bei der Koordinate  $R$ , das Elektron bei der Koordinate  $x$ .

Potenziale existieren.<sup>77</sup>

Die in Abb. 5.38 aufgetragenen Potenziale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  wurden auf folgende Weise festgelegt: Die beiden Potenziale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$  wurden von K. Hader mit einem in [68] vorgestellten Verfahren berechnet, bei dem ein  $D_2^+$ -Molekül mit einem an das Shin-Metiu-Modell [69] angelehnten Ansatz beschrieben wird. Das Molekül wird hierbei durch ein eindimensionales Modell beschrieben, so dass das Elektron sich stets auf der Bindungsachse, auf der die beiden Deuteriumatomkerne liegen, aufhält. Ein Kern ist fest im Koordinatenursprung fixiert, der andere Kern und das Elektron sind beweglich (siehe Abb. 5.39). Daher nimmt der Hamiltonoperator dieses Modellsystems für den Fall, dass das System keinen Störungen von außen ausgesetzt ist, folgende Form an:

$$\hat{H}_0(x, R, \hat{p}, \hat{P}) = \hat{T}(\hat{p}, \hat{P}) + \hat{V}(x, R) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{P}^2}{2M_D} + \hat{V}(x, R). \quad (5.150)$$

Hierbei sind  $(x, R)$  die Koordinaten für das Elektron und den beweglichen Kern, entsprechend sind  $(\hat{p}, \hat{P})$  die zugehörigen Impulsoperatoren. Die Masse  $M_D$  ist die Masse eines Deuteriumatomkerns. Für den Potenzialoperator  $\hat{V}(x, R)$  wird abweichend von der Formel (2.93) in Kap. 2.2 folgender Ansatz gewählt:

$$\hat{V}(x, R) = \frac{1}{R} - \frac{\operatorname{erf}(|x|/R_e)}{|x|} - \frac{\operatorname{erf}(|R-x|/R_e)}{|R-x|}. \quad (5.151)$$

Die in der Gleichung (5.151) auftretende Fehlerfunktion  $\operatorname{erf}(|x|/R_e)$  bewirkt hierbei eine Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und dem im Koordinatenursprung fixierten Atomkern, entsprechend bewirkt die

<sup>77</sup>Im Kap. 2.2 wurde erwähnt, dass Potenziale mit lokalen Minima oder Potenzialtöpfen das Auftreten von gebundenen Eigenzuständen nicht implizieren, wir jedoch in dieser Arbeit für alle hier auftretenden Potenziale mit lokalen Minima von der Existenz gebundener Eigenzustände ausgehen.

Fehlerfunktion  $\text{erf}(|R-x|/R_e)$  in (5.151) eine Abschirmung der Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und dem beweglichen Atomkern. Hierbei wird der Parameter  $R_e = 1.5 \text{ \AA}$  gewählt.

Die in Kap. 2.2 in Gleichung (2.102a) definierte elektronische Schrödingergleichung ist für das hier betrachtete Modell dann gleich

$$\left( \frac{\hat{p}^2}{2} + \hat{V}(x, R) \right) \phi_n(x, R) = V_n(R) \phi_n(x, R). \quad (5.152)$$

Wir haben in der obigen Gleichung (5.152) die Abhängigkeit der elektronischen Eigenzustände  $\phi_n$  von der elektronischen Koordinate  $x$  und dem Kernabstand  $R$  ausnahmsweise ausgewiesen.

Diese elektronische Schrödingergleichung (5.152) wurde von K. Hader mit Hilfe des Verfahrens der imaginären Zeitpropagation [42] gelöst, die dabei erhaltenen Potentiale sind in [68] zu finden. Die beiden Potentiale, die von allen so erhaltenen Potenzialen  $V_n(R)$  im Limes  $R \rightarrow \infty$  gegen die niedrigste Energie, nämlich die bereits erwähnte Energie  $\mathcal{E}_0$  konvergieren, sind nun die in dieser Arbeit und in [67] als  $V_{0,g}(R)$  und  $V_{0,u}(R)$  bezeichneten Potentiale. Die zu diesen beiden Potenzialen gehörenden elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$  und  $\phi_{0,u}$  wurden ebenfalls von K. Hader bestimmt; wie aus den Betrachtungen in [68] hervorgeht, weisen diese die oben erläuterte Symmetrieeigenschaft für einen geraden bzw. einen ungeraden Zustand auf.

Die beiden Potentiale  $V_{1,g}(R)$  bzw.  $V_{1,u}(R)$  sind für das hier betrachtete Modell nun so definiert, dass sie gegenüber den Potenzialen  $V_{0,g}(R)$  bzw.  $V_{0,u}(R)$  um 8 eV nach oben verschoben sind, d. h.:

$$V_{1,g}(R) = V_{0,g}(R) + 8 \text{ eV}, \quad (5.153a)$$

$$V_{1,u}(R) = V_{0,u}(R) + 8 \text{ eV}. \quad (5.153b)$$

Man kann die nachfolgenden Resultate für das hier diskutierte Modellsystem auf ein  $D_2^+$ -Molekül oder andere Moleküle des  $A_2^+$ -Typs übertragen, wobei man in geeigneter Weise die Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$ ,  $\phi_{1,u}$  des Modellsystems jeweils Zuständen des  $D_2^+$ -Moleküls (bzw. allgemeiner Zuständen des  $A_2^+$  Moleküls) zuordnet. Dabei ist jedoch Folgendes zu beachten:

Erstens werden in dem von uns betrachteten eindimensionalen System Rotationseffekte vernachlässigt.

Zweitens sind die Potentiale der elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$ ,  $\phi_{1,u}$  für das Modellsystem nicht identisch mit den Potenzialen der jeweils entsprechenden elektronischen Zustände für das  $D_2^+$ -Molekül. Man kann diese Zustände

des  $D_2^+$ -Moleküls zwar so wählen, dass jeweils die beiden Potentiale für das  $D_2^+$ -Molekül, denen im Modellsystem die Potentiale  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{0,u}(R)$  bzw.  $V_{1,g}(R)$ ,  $V_{1,u}(R)$  entsprechen, für asymptotisch große Kernabstände den gleichen Wert annehmen, was für den Transfer der nachfolgenden Betrachtungen vom Modellsystem zum  $D_2^+$ -Molekül notwendig ist. Es ist aber nicht möglich, die Zustände für das  $D_2^+$ -Molekül so zu wählen, dass jeweils die beiden Potentiale für das  $D_2^+$ -Molekül, denen im Modellsystem  $V_{0,g}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$  bzw.  $V_{0,u}(R)$ ,  $V_{1,u}(R)$  entsprechen, durch eine Verschiebung auseinander hervorgehen.<sup>78</sup>

Deshalb lassen sich die beiden Gleichungen (5.153a) und (5.153b) nicht vom Modellsystem auf das  $D_2^+$ -Molekül übertragen. Auch für andere Moleküle des  $A_2^+$ -Typs ist eine Übertragung der Gleichungen (5.153a) und (5.153b) nicht richtig, diese beiden Gleichungen sind insofern eine Idealisierung.

Wir werden in späteren Betrachtungen darauf eingehen, welche Auswirkungen es hat, wenn man nicht mehr von dieser Idealisierung ausgeht.

Als nächsten Schritt sollen nun für den Fall, dass das Modellsystem mit einem äußeren elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  wechselwirkt, entsprechende Formeln wie die Ausdrücke (2.123) und (2.143) aus Kap. 2.2 für die Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  und den Hamiltonoperator  $\hat{H}(\hat{P}, R, t)$  aufgestellt werden. Hierbei werden wir Abhängigkeiten von der elektronischen Koordinate  $x$  nicht explizit ausweisen. Da hier vier elektronische Zustände für die Beschreibung der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  auftreten, notieren wir diese als Vektor mit vier Komponenten

$$\Psi(R, t) = \chi_{0,g}(R, t)\phi_{0,g} + \chi_{0,u}(R, t)\phi_{0,u} + \chi_{1,g}(R, t)\phi_{1,g} + \chi_{1,u}(R, t)\phi_{1,u}$$

<sup>78</sup>Man kann sich von diesem Sachverhalt mit den in [25] angegebenen Potentialekurven für die elektronischen Zustände des Moleküls  $H_2^+$  überzeugen, denn die Potentiale für zwei Moleküle, die sich nur durch unterschiedliche Isotope unterscheiden, sind identisch. Dies liegt daran, dass in die elektronische Schrödingergleichung (2.102a) die Kernmassen nicht eingehen.

An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich trotz dieser Aussage die quantenmechanische Behandlung der Moleküle  $H_2^+$  und  $D_2^+$  unterscheidet, weil in die in der Gleichung (2.113) bestimmten Matricelemente  $H_{kl, nm}$  für die vibronischen Zustände eines Moleküls die von den Kernmassen abhängigen kinetischen Operatoren  $\hat{T}_K$ ,  $\hat{T}_{kn}^{(1)}$  und  $\hat{T}_{kn}^{(2)}$  eingehen. Die Kopplungsoperatoren  $\hat{T}_{kn}^{(1)}$  und  $\hat{T}_{kn}^{(2)}$  können zwar mit der Born-Oppenheimer-Näherung, von der in dieser Arbeit ausgegangen wird, vernachlässigt werden, der in dieser Näherung verbleibende Operator  $\hat{T}_K$  wird aber zu einer Abhängigkeit der Matricelemente  $H_{kl, nm}$  von den Kernmassen führen.

$$= \begin{pmatrix} \chi_{0,g}(R, t) \\ \chi_{0,u}(R, t) \\ \chi_{1,g}(R, t) \\ \chi_{1,u}(R, t) \end{pmatrix}, \quad (5.154)$$

wobei die Basisvektoren für diesen Vektor dann die vier elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$  und  $\phi_{1,u}$  sind. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}(\hat{P}, R, t)$  kann als Summe über den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(\hat{P}, R)$  und den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  aufgefasst werden. Notiert man den ungestörten Hamiltonoperator  $\hat{H}_0(\hat{P}, R)$  als  $(4 \times 4)$ -Matrix in der Basis der elektronischen Zustände, so erhält man für  $\hat{H}_0(\hat{P}, R)$  in Analogie zu der Gleichung (2.125) aus Kap. 2.2:

$$\hat{H}_0(\hat{P}, R) = \begin{pmatrix} \hat{H}_{0,g}(\hat{P}, R) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \hat{H}_{0,u}(\hat{P}, R) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \hat{H}_{1,g}(\hat{P}, R) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \hat{H}_{1,u}(\hat{P}, R) \end{pmatrix}. \quad (5.155)$$

Hierbei sind die in der obigen Gleichung auftretenden Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_n(\hat{P}, R)$  für die verschiedenen elektronischen Zustände

$$\hat{H}_n(\hat{P}, R) = \hat{T}_K(\hat{P}) + V_n(R) = \frac{\hat{P}^2}{2M_D} + V_n(R), \quad (5.156)$$

wobei  $\hat{T}_K(\hat{P})$  der kinetische Energieoperator für den beweglichen Atomkern ist. Für die Darstellung des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(R, t)$  als  $(4 \times 4)$ -Matrix berücksichtigen wir die elektrische Dipolwechselwirkung eines äußeren elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  mit dem Modellsystem. Der in Gleichung (2.99), Kap. 2.2, auftretende Beitrag  $-Q_{ges}\vec{E}(t)\vec{S}$  zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  wird dabei vernachlässigt und somit nur der im Kernschwerpunktssystem auftretende Beitrag zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  berücksichtigt. Dazu sei an dieser Stelle folgendes angemerkt:

Da im hier vorliegenden Modell sich einer der beiden Deuteriumatomkerne fest im Ursprung des Koordinatensystems aufhält, dieses Modell eindimensional ist und das  $D_2^+$ -Molekül einfach geladen ist, gilt für dieses Modell  $\vec{S} = R/2$  (der Kernschwerpunkt liegt in der Mitte zwischen den beiden Atomkernen),  $\vec{E}(t) = E(t)$  und  $Q_{ges} = 1$ . Somit geht der Term  $-Q_{ges}\vec{E}(t)\vec{S}$  über in

$$-Q_{ges}\vec{E}(t)\vec{S} = -\frac{E(t)R}{2}. \quad (5.157)$$



Dies ist ein zeitabhängiger Potentialterm, der deshalb auftritt, weil wegen des ortsfesten Atomkerns eine Änderung des Kernabstandes  $R$  auch gleichzeitig eine räumliche Verschiebung des Kernschwerpunktes des Moleküls zur Folge hat. Für eine konsequente Behandlung dieses Modellsystems dürfte man diesen Beitrag  $-\frac{E(t)R}{2}$  zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  nicht vernachlässigen.

Wir wollen aber wie bereits oben erwähnt davon ausgehen, dass man die für dieses Modellsystem erhaltenen Resultate auch prinzipiell auf das  $D_2^+$ -Molekül oder andere Moleküle des Types  $A_2^+$  übertragen kann. Dabei können sich die Atomkerne dieser Moleküle im Gegensatz zu dem hier behandelten Modellsystem frei im Raum bewegen; derartige molekulare Systeme behandelt man üblicherweise im Kernschwerpunktsystem. In diesem System ist  $\vec{S} = \vec{0}$  und der Beitrag  $-Q_{ges}\vec{E}(t)\vec{S}$  zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  fällt dann weg. Dies hängt anschaulich damit zusammen, dass der Beitrag  $-Q_{ges}\vec{E}(t)\vec{S}$  zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  nur auf die Bewegung des Kernschwerpunktes eines frei im Raum beweglichen Moleküls des Typs  $A_2^+$  einen Einfluss hat, aber nicht auf die inneren Freiheitsgrade dieses Moleküls. Aus diesem Grund werden wir den in Gleichung (5.157) berechneten Beitrag zum Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  vernachlässigen.

Für diese Näherung kann man sich nun mit den Betrachtungen in Kap. 2.2 überlegen, dass für die Berechnung der  $(4 \times 4)$ -Matrix für  $\hat{W}(R, t)$  die Gleichung (2.134) herangezogen werden kann. Für ein homonukleares Dimer ist die in dieser Gleichung auftretende Ladung  $Q$ , die über die Formel (2.131) definiert ist und nicht mit der Gesamtladung  $Q_{ges}$  des Moleküls verwechselt werden darf, gleich Null, so dass die Gleichung (2.134) für die hier betrachtete Situation die Form

$$\begin{aligned}\hat{W}_{nm}(R, t) &:= \langle \phi_n | \hat{W}(R, t) | \phi_m \rangle \\ &= -\hat{\mu}_{el, nm}(R) \vec{E}(t)\end{aligned}\quad (5.158)$$

annimmt. Hierbei ist  $\hat{\mu}_{el, nm}(R)$  das im Kernschwerpunktsystem berechnete elektronische Dipoloperatormatrixelement  $\hat{\mu}_{el, nm}(R)$ .

Aus den Erläuterungen in Kap. 2.2 zur Gleichung (2.134) folgt, dass  $\hat{\mu}_{el, nm}(R)$  gleich Null ist, wenn die elektronischen Zustände  $\phi_n$  und  $\phi_m$  gleicher Parität sind. Für die verbleibenden Fälle, bei denen die elektronischen Zustände  $\phi_n$  und  $\phi_m$  ungleicher Parität sind, wird nun als Näherung angenommen, dass die elektronischen Dipoloperatormatrixelemente  $\hat{\mu}_{el, nm}(R)$  alle gleich einem ortsun-

abhängigen Vektor  $\vec{\mu}$  sind, der parallel zum elektrischen Feld  $\vec{E}(t)$  ausgerichtet ist. Diese Näherung schließt wieder die bereits in Kap. 2.2 erwähnte Condon-Approximation mit ein [33], für die Dipoloperatormatrixelemente  $\hat{\mu}_{el,nm}(R)$  als ortsunabhängig genähert werden. Mit diesen Überlegungen erhält man für den Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(R, t)$  folgende  $(4 \times 4)$ -Matrix:

$$\hat{W}(R, t) = \begin{pmatrix} 0 & -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) & 0 \\ 0 & -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) & 0 \end{pmatrix}, \quad (5.159)$$

mit  $\mu = |\vec{\mu}|$ . Da wegen der Condon-Approximation wie aus obiger Gleichung ersichtlich alle Matrixelemente  $\hat{W}_{nm}(R, t)$  vom Abstand  $R$  unabhängig sind, notieren wir im Folgenden den Wechselwirkungsoperator wie in den Betrachtungen in dieser Arbeit zu Systemen mit zwei elektronischen Eigenzuständen als  $\hat{W}(t)$ .

Somit erhält man für den Hamiltonoperator  $\hat{H}(\hat{P}, R, t)$  folgenden Ausdruck:

$$\hat{H}(\hat{P}, R, t) = \begin{pmatrix} \hat{H}_{0,g}(\hat{P}, R) & -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & \hat{H}_{0,u}(\hat{P}, R) & -\mu E(t) & 0 \\ 0 & -\mu E(t) & \hat{H}_{1,g}(\hat{P}, R) & -\mu E(t) \\ -\mu E(t) & 0 & -\mu E(t) & \hat{H}_{1,u}(\hat{P}, R) \end{pmatrix}. \quad (5.160)$$

Nachdem wir somit den Hamiltonoperator  $\hat{H}(\hat{P}, R, t)$  des Systems bestimmt haben, erläutern wir nun kurz das Anregungsschema.

Zu Beginn der Simulation ist nur der elektronische Grundzustand  $\phi_{0,g}$  populiert. Dann wechselwirkt ein erster Laserpuls mit dem System, der zeitlich sehr kurz und dadurch spektral sehr breit ist. Wegen seiner spektralen Breite präpariert dieser Laserpuls in beiden ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  Wellenpakete. Da die elektronischen Zustände  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  beides nicht bindende elektronische Zustände sind, bewegen sich diese Wellenpakete hin zu größeren Kernabständen  $R$  und erreichen schließlich den Bereich für asymptotisch große Kernabstände  $R$ , für den die Potenziale aller vier elektronischen Zustände näherungsweise konstante Werte annehmen (nämlich  $V_{0,g}(R) \approx V_{0,u}(R) \approx \mathcal{E}_0$  und  $V_{1,g}(R) \approx V_{1,u}(R) \approx \mathcal{E}_1$ ). Dann wechselwirkt ein zweiter Puls, der im Prinzip zeitlich beliebig lang sein kann und spektral sehr schmal ist, mit dem System und sorgt dafür, dass auch in den geraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,g}$  und  $\phi_{1,g}$  Wellenpakete im Bereich asymptotisch großer Kernabstände präpariert

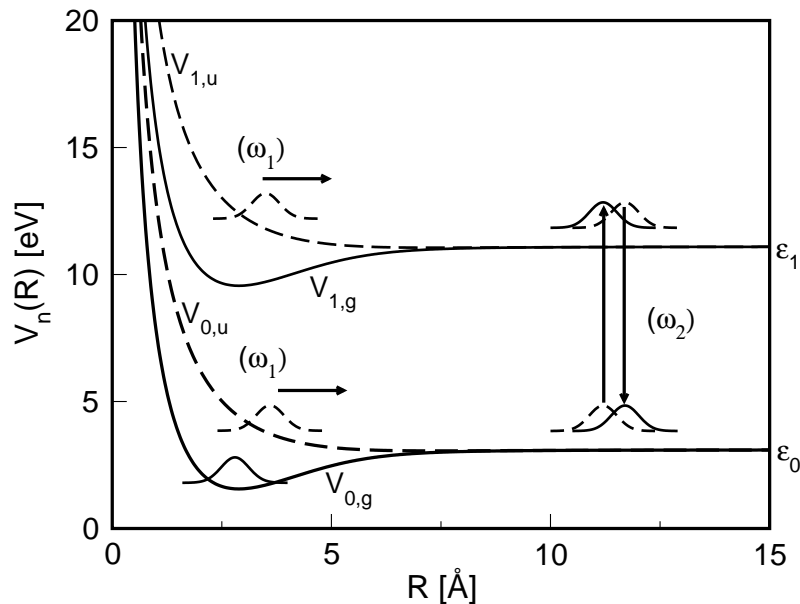


Abbildung 5.40: In dieser Abbildung ist die zeitliche Entwicklung des hier betrachteten Modellsystems bei der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen skizziert (Details dazu siehe Text).

werden (dieser zeitliche Ablauf ist in Abb. 5.40 skizziert).

Diese Simulation beschreibt somit eine Photodissoziationsreaktion  $D_2^+ \rightarrow D^+ + D$ . Hierbei initiiert der erste Laserpuls die eigentliche Dissoziationsreaktion und die Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls resultiert in Wellenpaketen in elektronischen Zuständen sowohl gerader als auch ungerader Parität. Wie die analytischen Betrachtungen im Kap. 5.3.3.3 zeigen werden, führt diese Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls dazu, dass man Observablen bestimmen kann, für die ein CEP-Effekt auftritt.

### 5.3.3.2 Startwellenfunktion

Wir betrachten für die Analyse der zeitlichen Entwicklung des Systems zunächst die Startwellenfunktion  $\Psi(R, t = 0)$ . Diese wählen wir so, dass das System sich im vibronischen Grundzustand  $\chi_{(0,g),0}(R) \phi_{0,g}$  des Modellsystems befindet, d.h.

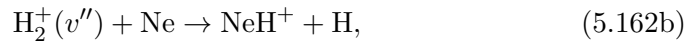
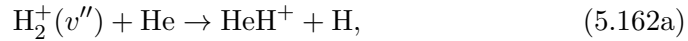
es gilt:

$$\Psi(R, t = 0) = \chi_{(0,g),0}(R) \phi_{0,g} = \begin{pmatrix} \chi_{(0,g),0}(R) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.161)$$

An dieser Stelle sei folgendes angemerkt: Es ist für die zuvor angesprochene Zuordnung zwischen den elektronischen Zuständen des Modellsystems und denen des  $D_2^+$ -Moleküls offensichtlich zweckmäßig, den elektronischen Grundzustand  $\phi_{0,g}$  des Modellsystems dem elektronischen Grundzustand  $\phi_{1s\sigma_g}$  des  $D_2^+$ -Moleküls zuzuordnen (für die Nomenklatur der elektronischen Zustände in homonuklearen zweiatomigen Molekülen siehe [25, 26]).

Um mit  $D_2^+$ -Molekülen im vibronischen Grundzustand  $\chi_{(1s\sigma_g),0}(R)\phi_{1s\sigma_g}$  Experimente durchführen zu können, muss man zunächst  $D_2$ -Moleküle ionisieren und die resultierenden Ionen derart manipulieren, dass nur  $D_2^+$ -Moleküle im vibronischen Grundzustand vorliegen. Für  $H_2^+$ -Moleküle ist ein derartiges Verfahren bekannt [70] (siehe zu Details dieses Verfahrens außerdem [71, 72]):

Dazu werden  $H_2$ -Moleküle ionisiert und zunächst in einer Ionenfalle festgehalten (zu Ionenfallen siehe den Review [73]). In dieser Ionenfalle mischt man Helium und Neon-Gas bei. Dadurch laufen in der Ionenfalle die Reaktionen



ab. Diese Reaktionen sind für die  $H_2^+(v'')$ -Moleküle, die sich im vibronischen Zustand  $\chi_{(1s\sigma_g),v''}(R)\phi_{1s\sigma_g}$  befinden, nur für  $v'' > 2$  (Helium) bzw.  $v'' > 1$  (Neon) exotherm. Aufgrund der geringen Reaktivität der obigen Reaktionen für  $v'' = 0$  ist es möglich, die  $H_2^+(v'')$ -Moleküle für  $v'' > 0$  auszusortieren, während die  $H_2^+(v'' = 0)$ -Moleküle in der Ionenfalle zurückbleiben und dann für Experimente zur Verfügung stehen.

Dem Autor sind keine Quellen bekannt, in denen  $D_2^+$ -Moleküle im vibronischen Grundzustand  $\chi_{(1s\sigma_g),0}(R)\phi_{1s\sigma_g}$  präpariert worden sind oder Analysen dazu angestellt werden, ob die Betrachtungen aus [70] auf  $D_2^+$ -Moleküle übertragen werden können.

Dieser Sachverhalt ist insofern unproblematisch, weil erstens die Resultate für das hier betrachtete Modellsystem anstelle von  $D_2^+$ -Molekülen auch auf  $H_2^+$ -Moleküle übertragbar sind. Daher ist die Durchführung eines Experimentes für

die hier genutzte Startwellenfunktion (5.161) möglich.

Außerdem ist die Verwendung der Startwellenfunktion (5.161) keine notwendige Voraussetzung für die Durchführbarkeit dieser Simulationen, für eine Startwellenfunktion  $\Psi(R, t = 0) = \chi_{(0,g),v''}(R)\phi_{0,g}$  mit  $v'' \neq 0$  wären diese Simulationen ebenfalls durchführbar. Basierend auf experimentellen Resultaten aus [74] wird in theoretischen Betrachtungen in [12] von einer inkohärenten Franck-Condon-Verteilung für die Populationen der Zustände  $\chi_{(1s\sigma_g),v''}(R)\phi_{0,g}$  von  $\text{H}_2^+$ -Molekülen aus einer Ionenfalle ausgegangen. Analog zu den Betrachtungen in [12] könnte man diese Situation auch mit Simulationen für das hier betrachtete Modellsystem nachstellen, indem man Observable für verschiedene Startwellenfunktionen  $\chi_{(0,g),v''}(R)\phi_{0,g}$  berechnet und entsprechend einer Franck-Condon-Verteilung einen Mittelwert über die so erhaltenen Simulationsergebnisse für die verschiedenen Startwellenfunktionen  $\chi_{(0,g),v''}(R)\phi_{0,g}$  bestimmt.

### 5.3.3.3 Analytische Betrachtungen

Wir beginnen nun mit der analytischen Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  für das am Ende von Kap. 5.3.3.1 erläuterte Schema. Dazu betrachten wir zunächst das elektrische Feld  $E(t)$  für dieses Schema: Es ergibt sich aus der Summe der elektrischen Felder  $E_1(t)$ ,  $E_2(t)$  der beiden Laserpulse. Für diese beiden Laserpulse wird angenommen, dass sie beide ungechirpt sind, d. h. es gilt:

$$E(t) = E_1(t) + E_2(t), \quad (5.163a)$$

$$E_n(t) = A_n(t) \cos[\omega_n t + \beta_n]. \quad (5.163b)$$

Die Phasen  $\beta_n$  sind die Phasen der beiden Laserpulse bei  $t = 0$  und hängen mit den CEPs der beiden Laserpulse über  $\beta_n = \varphi_n + \omega_n t_n$  zusammen. Die Amplituden  $A_n(t)$  dieser beiden Laserpulse haben Gaußprofile, die jeweils bei den Zeitpunkten  $t_n$  ihr Maximum annehmen:

$$A_n(t) = A_{n,0} e^{-\gamma_n(t-t_n)}. \quad (5.164)$$

Wir nehmen aufgrund des am Ende von Kap. 5.3.3.1 beschriebenen Ablaufes der hier betrachteten Simulation an, dass die beiden Amplituden  $A_1(t)$  und  $A_2(t)$  einander nicht überlappen, d.h. es gibt in sehr guter Näherung keine Zeitpunkte  $t$ , für die gleichzeitig  $A_1(t) \neq 0$  und  $A_2(t) \neq 0$  gilt. Außerdem soll für  $t \leq 0$  der erste Laserpuls noch nicht eingeschaltet sein und somit für  $t \leq 0$  näherungsweise  $A_1(t) \approx 0$  gelten. Des Weiteren nehmen wir für die folgenden Betrachtungen

an, dass die beiden Laserpulse so schwach sind, dass wir ihre Auswirkungen auf das System in guter Näherung in der folgenden störungstheoretischen Berechnung beschreiben können. Diese führt dazu, dass wir für die Wechselwirkung des Systems mit den einzelnen Laserpulsen jeweils nur Einphotonenprozesse berücksichtigen.

Wir betrachten nun zunächst Zeiten  $t$ , die zwischen der Wechselwirkung des ersten und des zweiten Laserpulses mit dem Modellsystem liegen, d.h. es gilt in sehr guter Näherung  $A_1(t') \approx 0$  für alle Zeiten  $t' > t$  und  $A_2(t') \approx 0$  für alle Zeiten  $t' < t$ . Aus der Gleichung (2.177) für die erste Störungsordnung  $\Psi^{(1)}(R, t)$  der Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  folgt, dass  $\Psi^{(1)}(R, t)$  für diese Zeiten folgendermaßen berechnet werden kann (in allen nachfolgenden Rechnungen sind die Abhängigkeiten des ungestörten Hamiltonoperators  $\hat{H}_0(R, \hat{P})$  sowie der Operatoren  $\hat{H}_n(R, \hat{P})$  vom Kernabstand  $R$  und dem Impulsoperator  $\hat{P}$  dann nicht explizit ausgewiesen, wenn diese Operatoren in Exponentialfunktionen auftreten):

$$\begin{aligned}
\Psi^{(1)}(R, t) &= e^{-i\hat{H}_0 t} \Psi(R, 0) \\
&\quad - i \int_0^t dt' e^{-i\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') e^{-i\hat{H}_0 t'} \Psi(R, 0) \\
&= e^{-i\hat{H}_{0,g} t} \chi_{(0,g),0}(R) \phi_{0,g} \\
&\quad + \left[ i \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\hat{H}_{0,u}(t-t')} \mu E_1(t') e^{-i\hat{H}_{0,g} t'} \chi_{(0,g),0}(R) \right] \phi_{0,u} \\
&\quad + \left[ i \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\hat{H}_{1,u}(t-t')} \mu E_1(t') e^{-i\hat{H}_{0,g} t'} \chi_{(0,g),0}(R) \right] \phi_{1,u}. \quad (5.165)
\end{aligned}$$

Die beiden Bedingungen  $A_1(t') \approx 0$  für alle Zeiten  $t' > t$  und  $A_2(t') \approx 0$  für alle Zeiten  $t' < t$  sind bei der obigen Herleitung so eingegangen, dass für  $\Psi^{(1)}(R, t)$  das elektrische Feld des zweiten Laserpulses nicht eingeht und die obere Integrationsgrenze in den Integralen über  $t'$  auf  $\infty$  gesetzt wurde. Außerdem ist die Bedingung, dass für  $t' \leq 0$  der erste Laserpuls noch nicht eingeschaltet ist, in die Formel (5.165) dadurch eingegangen, dass die unteren Integrationsgrenzen in den Integralen über  $t'$  gleich  $-\infty$  gesetzt worden sind.

Wir wenden auf die obige Gleichung nun die Rotating Wave Approximation an, d.h. wir gehen in Analogie zu der Gleichung (2.216) aus Kap. 3.1 für ein

Zweiniveausystem davon aus, dass mit den Konventionen

$$E^\pm(t) = E_1^\pm(t) + E_2^\pm(t), \quad (5.166a)$$

$$E_n^\pm(t) = \frac{A_n(t)}{2} e^{\pm\beta_n} e^{\pm\omega_n t} \quad (5.166b)$$

der Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  folgendermaßen genähert werden kann:

$$\hat{W}(t) \approx \begin{pmatrix} 0 & -\mu E^+(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) & 0 \\ 0 & -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^+(t) \\ -\mu E^-(t) & 0 & -\mu E^-(t) & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.167)$$

Mit dieser Näherung geht das in der Gleichung (5.165) auftretende elektrische Feld  $E_1(t')$  über in  $E_1^-(t')$ . Wir führen nun die Kernwellenfunktionen  $f_{0,g}^{(0)}(R, t)$  und  $f_{p,u}^{(1)}(R, t)$ ,  $p \in \{0, 1\}$  ein als

$$f_{0,g}^{(0)}(R, t) = e^{-i\hat{H}_{0,g}t} \chi_{(0,g),0}(R), \quad (5.168a)$$

$$f_{p,u}^{(1)}(R, t) = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dt' e^{-i\hat{H}_{p,u}(t-t')} \mu A_1(t') e^{-i\omega_1 t'} f_{0,g}^{(0)}(R, t') \quad (5.168b)$$

und können mit diesen Funktionen und der erwähnten Näherung  $E_1(t') \approx E_1^-(t')$  die Gleichung (5.165) in folgende Form überführen:

$$\begin{aligned} \Psi^{(1)}(R, t) &= f_{0,g}^{(0)}(R, t) \phi_{0,g} + ie^{-i\beta_1} \left[ f_{0,u}^{(1)}(R, t) \phi_{0,u} + f_{1,u}^{(1)}(R, t) \phi_{1,u} \right] \\ &= \begin{pmatrix} f_{0,g}^{(0)}(R, t) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + ie^{-i\beta_1} \begin{pmatrix} 0 \\ f_{0,u}^{(1)}(R, t) \\ 0 \\ f_{1,u}^{(1)}(R, t) \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (5.169)$$

Hierbei sind die Kernwellenfunktionen  $f_{0,g}^{(0)}(R, t)$ ,  $f_{0,u}^{(1)}(R, t)$  und  $f_{1,u}^{(1)}(R, t)$  von der Phase  $\beta_1$  des ersten Pulses unabhängige Funktionen. Die Bezeichnung dieser Kernwellenfunktionen ist an die in Kap. 3.2 mit den Gleichungen (3.65), (3.66) eingeführten Funktionen  $f_0^{(j)}(R, t)$ ,  $f_1^{(j)}(R, t)$ ,  $j \in \{0, 1, 2, \dots\}$ , angelehnt, die ebenfalls keine Abhängigkeit von der Phase eines Laserpulses aufweisen.

Als nächster Schritt sollen alle Beiträge bis einschließlich zur zweiten Störungsordnung zur Wellenfunktion  $\Psi(R, t)$  für asymptotisch große Werte des Kernabstandes  $R$  (also  $V_{0,g} \approx V_{0,u} \approx \mathcal{E}_0$  und  $V_{1,g} \approx V_{1,u} \approx \mathcal{E}_1$ ) sowie für Zeiten

$t$ , für die die Wechselwirkung beider Laserpulse mit dem System bereits abgeschlossen ist, berechnet werden. Wir werden alle nachfolgenden Berechnungen von Wellenfunktionen und Observablen ausschließlich für diese Kernabstände  $R$  und Zeiten  $t$  durchführen. Für diese Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  können nun einige Beiträge vernachlässigt werden, was wir im Folgenden näher erläutern wollen.

Dazu betrachten wir, dass man die Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  in den Beitrag nullter Störungsordnung  $\psi^{(0)}(R, t)$ , einen Beitrag erster Störungsordnung  $\psi^{(1)}(R, t)$  und einen Beitrag zweiter Störungsordnung  $\psi^{(2)}(R, t)$  zerlegen kann:

$$\Psi^{(2)}(R, t) = \psi^{(0)}(R, t) + \psi^{(1)}(R, t) + \psi^{(2)}(R, t). \quad (5.170)$$

Wegen der Einschränkung nur asymptotisch große Kernabstände  $R$  betrachten zu wollen, können wir den Beitrag nullter Störungsordnung  $\psi^{(0)}(R, t)$  vollständig vernachlässigen, weil dieser Beitrag proportional zur Kernwellenfunktion  $\chi_{(0,g),0}(R)$  ist, die im Bereich asymptotisch großer Kernabstände verschwindet. Also gilt für  $\psi^{(0)}(R, t)$  für die angesprochenen Kernabstände  $R$ :

$$\psi^{(0)}(R, t) = 0. \quad (5.171)$$

Für die Berechnung des Beitrags  $\psi^{(1)}(R, t)$  berücksichtigen wir ausschließlich Prozesse, bei denen das System ein Photon vom ersten Laserpuls absorbiert. Hingegen werden Prozesse, bei denen ein Photon vom zweiten Laserpuls absorbiert wird, vernachlässigt. Der Grund dafür ist folgender: Die Frequenz des zweiten Laserpulses  $\omega_2$  wird so gewählt, dass

$$\omega_2 = \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 \quad (5.172)$$

gilt,  $\omega_2$  entspricht somit wegen (5.153a) und (5.153b) einer Energie von 8 eV. Da der zweite Laserpuls gemäß den Ausführungen am Ende von Kap. 5.3.3.1 spektral sehr eng ist, ist er nicht dazu in der Lage, Übergänge des Zustandes  $f_{0,g}^{(0)}(R, t)$  hin zu den geraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{0,g}$  heranzurufen.

Damit kann aus der Gleichung (5.169) gefolgert werden, dass der Beitrag erster Störungsordnung  $\psi^{(1)}(R, t)$  für die asymptotischen Kernabstände  $R$  und für *alle* Zeiten  $t$  nach der Wechselwirkung des Systems mit dem ersten Laserpuls, also inklusive aller Zeiten  $t$  nach der Wechselwirkung des Systems mit beiden



Laserpulsen, gegeben ist über:

$$\psi^{(1)}(R, t) = ie^{-i\beta_1} \begin{pmatrix} 0 \\ f_{0,u}^{(1)}(R, t) \\ 0 \\ f_{1,u}^{(1)}(R, t) \end{pmatrix}. \quad (5.173)$$

Nun kommen wir zur Berechnung des Beitrags zweiter Störungsordnung  $\psi^{(2)}(R, t)$ . Es gibt drei verschiedene Beiträge zu  $\psi^{(2)}(R, t)$ :

Erstens gibt es einen Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$ , der daraus resultiert, dass das System zwei Mal mit dem ersten Laserpuls wechselwirkt. Zu diesem Beitrag kann man sich Folgendes überlegen:

Der erste Laserpuls ist – wie am Ende von Kap. 5.3.3.1 erwähnt – zeitlich sehr kurz. Wir werden eine FWHM für das elektrische Feld  $E_1(t)$  dieses Laserpulses von nur  $\tau_{E_1} = 0.725$  fs ansetzen. Dies führt dazu, dass zwischen zwei Wechselwirkungen des Systems mit dem ersten Laserpuls nur ein sehr kurzes Zeitintervall liegen kann. In diesem kurzen Zeitintervall werden die durch die erste Wechselwirkung präparierten Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  räumlich nur eine sehr kleine Distanz propagieren und bei dieser Propagation mit den repulsiven Potenzialen  $V_{0,u}(R)$  bzw.  $V_{1,u}(R)$  nur wenig kinetische Energie aufnehmen.<sup>79</sup> Dies führt dazu, dass durch eine zweite Wechselwirkung mit dem ersten Laserpuls erzeugte Wellenpakete in den geraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,g}$  und  $\phi_{1,g}$  nicht in den räumlichen Bereich asymptotisch großer Werte von  $R$  propagieren können, weil ihre kinetische Energie nicht ausreicht, um auf den bindenden Potenzialen  $V_{g,0}(R)$  und  $V_{g,1}(R)$  diesen räumlichen Bereich zu erreichen. Aus diesem Grund werden wir den Beitrag zur zweiten Störungsordnung  $\psi^{(2)}(R, t)$ , der daraus resultiert, dass das System zweimal mit dem ersten Laserpuls wechselwirkt, in den nachfolgenden Betrachtungen vernachlässigen.

Zweitens gibt es einen Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$ , der daraus resultiert, dass das System zwei Mal mit dem zweiten Laserpuls wechselwirkt. Dieser Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$  kann jedoch mit der gleichen Begründung vernachlässigt werden, mit der wir zuvor den Beitrag zur ersten Störungsordnung  $\psi^{(1)}(R, t)$  vernachlässigt

<sup>79</sup>Zu der Aufnahme von kinetischer Energie dieser Wellenpakete durch eine Propagation mit den repulsiven Potenzialen  $V_{0,u}(R)$  bzw.  $V_{1,u}(R)$  siehe auch die Analysen in [75].

haben, der aus der Absorption eines Photons des zweiten Laserpulses resultiert ist.

Drittens gibt es einen Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$ , der daraus resultiert, dass das System zunächst mit dem ersten Laserpuls und danach mit dem zweiten Laserpuls wechselwirkt. Dieser Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$  verschwindet nicht für Kernabstände  $R$  im asymptotischen Bereich. Da wir die beiden anderen Beiträge zu  $\psi^{(2)}(R, t)$  vernachlässigt haben, ist dieser dritte Beitrag zu  $\psi^{(2)}(R, t)$  im Rahmen der hier gemachten Näherungen gleich  $\psi^{(2)}(R, t)$ . Dies hat zur Konsequenz, dass wir für die Wechselwirkung beider Laserpulse mit dem System wie bereits angesprochen jeweils nur Einphotonenprozesse berücksichtigen.

Wir werden nun den Beitrag zweiter Störungsordnung  $\psi^{(2)}(R, t)$  analytisch berechnen. Dazu nehmen wir an, dass – wie am Ende von Kap. 5.3.3.1 erläutert – der zweite Laserpuls erst dann mit dem System wechselwirkt, wenn die beiden durch den ersten Laserpuls präparierten Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  bzw.  $\phi_{1,u}$  den asymptotischen Bereich bereits erreicht haben. Wir können daher einen Zeitpunkt  $\tau$  einführen, der zwischen der Wechselwirkung des Systems mit dem ersten und dem zweiten Laserpuls liegt und für den die beiden Wellenpakete  $ie^{-i\beta_1} f_{0,u}^{(1)}(R, \tau)$  und  $ie^{-i\beta_1} f_{1,u}^{(1)}(R, \tau)$  den asymptotischen Bereich schon erreicht haben. Unter Berücksichtigung, dass die Wechselwirkung des Systems mit dem ersten Laserpuls nur bei Zeiten  $t' < \tau$  aufgetreten ist, kann man mit der Iterationsgleichung (2.181) somit  $\psi^{(2)}(R, t)$  folgendermaßen berechnen:

$$\psi^{(2)}(R, t) = -i \int_{\tau}^{\infty} dt' e^{-i\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') e^{-i\hat{H}_0(t'-\tau)} \psi^{(1)}(R, \tau). \quad (5.174)$$

Die obere Integrationsgrenze wurde hier deshalb gleich unendlich gesetzt, weil wir eine Zeit  $t$  betrachten, für die die Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls bereits abgeschlossen ist. Des Weiteren kann die in der obigen Gleichung erscheinende Größe  $\psi^{(1)}(R, \tau)$  über die Gleichung (5.173) berechnet werden. Da der zweite Laserpuls spektral sehr schmal ist, genügt es für die Berechnung von  $\psi^{(2)}(R, t)$  diejenigen Matrixelemente des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(t')$  zu berücksichtigen, die zu elektronischen Übergängen  $\phi_{1,g} \leftrightarrow \phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u} \leftrightarrow \phi_{0,g}$  führen. Damit geht die Gleichung (5.167) für den Wechselwirkungs-

operator  $\hat{W}(t')$  über in:

$$\hat{W}(t) \approx \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & -\mu E^+(t) \\ 0 & 0 & -\mu E^+(t) & 0 \\ 0 & -\mu E^-(t) & 0 & 0 \\ -\mu E^-(t) & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (5.175)$$

Außerdem gehen die in der Gleichung (5.156) definierten Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_n(\hat{P}, R)$  für die elektronischen Zustände  $\phi_{0,g}$ ,  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,g}$  und  $\phi_{1,u}$  im hier betrachteten asymptotischen Bereich über in:

$$\hat{H}_{p,q}(\hat{P}) = \hat{T}_K(\hat{P}) + \mathcal{E}_p; \quad p \in \{0, 1\}, \quad q \in \{u, g\}. \quad (5.176)$$

Wir werden in den nachfolgenden Rechnungen die Abhängigkeit des Operators  $\hat{T}_K(\hat{P})$  für die kinetische Energie des beweglichen Atomkerns vom Impulsoperator  $\hat{P}$  nicht explizit ausweisen, wenn  $\hat{T}_K(\hat{P})$  in einer Exponentialfunktion auftritt. Außerdem werden die Variablen  $p$  und  $q$  in einigen nachfolgenden Rechnungen in diesem Kapitel erneut auftreten und dabei wird wie in der obigen Gleichung stets  $p \in \{0, 1\}$ ,  $q \in \{u, g\}$  gelten.

Mit den obigen Überlegungen geht (5.174) über in

$$\psi^{(2)}(R, t) = -\frac{\mu}{2} e^{-i\beta_1} \begin{pmatrix} e^{i\beta_2} \int_{\tau}^{\infty} dt' A_2(t') e^{i\mathcal{E}_1\tau - i\mathcal{E}_0t} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \\ 0 \\ e^{-i\beta_2} \int_{\tau}^{\infty} dt' A_2(t') e^{-i\mathcal{E}_1t + i\mathcal{E}_0\tau} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.177)$$

Da die Amplitude  $A_2(t)$  für  $t < \tau$  in sehr guter Näherung Null ist, kann das in obiger Gleichung auftretende Integral über  $t'$  interpretiert werden als die Amplitudenfläche  $F_2$  für den zweiten Laserpuls:

$$F_2 = \int_{-\infty}^{\infty} dt' A_2(t') = \int_{\tau}^{\infty} dt' A_2(t'). \quad (5.178)$$

Wir führen nun die Kernwellenfunktionen

$$f_{0,g}^{(2)}(R, t) = \frac{\mu F_2}{2} e^{i\mathcal{E}_1\tau - i\mathcal{E}_0t} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} f_{1,u}^{(1)}(R, \tau), \quad (5.179a)$$

$$f_{1,g}^{(2)}(R, t) = \frac{\mu F_2}{2} e^{-i\mathcal{E}_1t + i\mathcal{E}_0\tau} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \quad (5.179b)$$

ein und erhalten damit für  $\psi^{(2)}(R, t)$ :

$$\psi^{(2)}(R, t) = -e^{-i\beta_1} \begin{pmatrix} e^{i\beta_2} f_{0,g}^{(2)}(R, t) \\ 0 \\ e^{-i\beta_2} f_{1,g}^{(2)}(R, t) \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.180)$$

Die Kernwellenfunktionen  $f_{0,g}^{(2)}(R, t)$  und  $f_{1,g}^{(2)}(R, t)$  sind hierbei von den Phasen  $\beta_1, \beta_2$  der beiden Laserpulse unabhängig.

Nun haben wir alle Beiträge zur Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  in zweiter Ordnung Störungsrechnung für asymptotisch große Werte vom Kernabstand  $R$  und für Zeiten  $t$ , für die die Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen abgeschlossen ist, berechnet und können somit  $\Psi^{(2)}(R, t)$  durch Addition der Terme in den Gleichungen (5.171), (5.173) und (5.180) bestimmen:

$$\begin{aligned} \Psi^{(2)}(R, t) &= e^{-i\beta_1} \begin{pmatrix} -e^{i\beta_2} f_{0,g}^{(2)}(R, t) \\ i f_{0,u}^{(1)}(R, t) \\ -e^{-i\beta_2} f_{1,g}^{(2)}(R, t) \\ i f_{1,u}^{(1)}(R, t) \end{pmatrix} \\ &= e^{-i\beta_1} \left[ -e^{i\beta_2} f_{0,g}^{(2)}(R, t) \phi_{0,g} + i f_{0,u}^{(1)}(R, t) \phi_{0,u} \right. \\ &\quad \left. - e^{-i\beta_2} f_{1,g}^{(2)}(R, t) \phi_{1,g} + i f_{1,u}^{(1)}(R, t) \phi_{1,u} \right]. \quad (5.181) \end{aligned}$$

Man erkennt aus der obigen Gleichung, dass der Phasenfaktor  $e^{-i\beta_1}$  nur ein globaler Phasenfaktor der Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  ist. Daher können für diese Wellenfunktion berechnete Populationen in jedem beliebigen Zustand nicht von der Phase  $\beta_1$  und damit auch nicht von der CEP  $\varphi_1$  des ersten Laserpulses abhängen.

Dieser Sachverhalt ist für das hier vorgestellte Schema von wichtiger Bedeutung und verhindert, dass man wie in den Betrachtungen zum pump-dump Pulsschema für ein Zweiniveausystem im Kap. 3.1 Populationen erhält, die von der Differenz der CEPs der beiden Laserpulse abhängen (man beachte dazu die Gleichungen (3.58) und (3.59)). Somit ist ausgeschlossen, dass man für das hier vorgestellte Pulsschema einen von der Differenz der Phasen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  bzw. der CEPs  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  abhängigen Interferenzeffekt erhält.

Wenn man nun die Population in einem elektronischen Zustand für die Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  berechnen und für diese Population eine Abhängigkeit von der Phase  $\beta_2$  bzw. der CEP  $\varphi_2$  dieses Laserpulses erhalten möchte, dann ergibt

sich aus dem Resultat (5.181) für diese Wellenfunktion folgendes Problem:

Die Populationen  $\mathcal{P}_{p,q}(t)$  sind alle von der Phase  $\beta_2$  unabhängig, denn man erhält

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{p,q}(t) &= \left\langle \Psi^{(2)}(R, t) \left| \left( \left| \phi_{p,q} \right\rangle \left\langle \phi_{p,q} \right| \right) \right| \Psi^{(2)}(R, t) \right\rangle \\ &= \begin{cases} \left\langle f_{p,g}^{(2)}(R, t) \left| f_{p,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle & \text{für } q = g \\ \left\langle f_{p,u}^{(1)}(R, t) \left| f_{p,u}^{(1)}(R, t) \right\rangle & \text{für } q = u \end{cases}. \end{aligned} \quad (5.182)$$

Um dennoch von der Phase  $\beta_2$  bzw. der CEP  $\varphi_2$  abhängige Populationen messen zu können, führen wir in Anlehnung an die elektronischen Zustände  $\phi_+$  und  $\phi_-$ , die wir in Kap. 3.1 für ein elektronisches Zweiniveausystem eingeführt haben, hier die elektronischen Zustände  $\phi_{p,+}$  und  $\phi_{p,-}$  ein:

$$\phi_{p,+} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{p,g} + \phi_{p,u}), \quad (5.183a)$$

$$\phi_{p,-} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_{p,g} - \phi_{p,u}). \quad (5.183b)$$

Berechnet man nun die Kernwellenfunktionen  $\chi_{p,\pm}(R, t)$ , die man aus der Projektion der Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$  auf die elektronischen Zustände  $\phi_{p,\pm}$  erhält, dann führt dies zu folgendem Ergebnis:<sup>80</sup>

$$\begin{aligned} \chi_{0,\pm}(R, t) &= \left\langle \phi_{0,\pm} \left| \Psi^{(2)}(R, t) \right\rangle \\ &= \frac{e^{-i\beta_1}}{\sqrt{2}} \left[ -e^{i\beta_2} f_{0,g}^{(2)}(R, t) \pm i f_{0,u}^{(1)}(R, t) \right], \end{aligned} \quad (5.184a)$$

$$\begin{aligned} \chi_{1,\pm}(R, t) &= \left\langle \phi_{1,\pm} \left| \Psi^{(2)}(R, t) \right\rangle \\ &= \frac{e^{-i\beta_1}}{\sqrt{2}} \left[ -e^{-i\beta_2} f_{1,g}^{(2)}(R, t) \pm i f_{1,u}^{(1)}(R, t) \right]. \end{aligned} \quad (5.184b)$$

Diese Kernwellenfunktionen haben wir in Übereinstimmung mit den bisherigen Notationen in dieser Arbeit mit dem Symbol  $\chi$  statt  $f$  bezeichnet, weil sie Abhängigkeiten von den Phasen  $\beta_1$  und  $\beta_2$  aufweisen (wobei  $\beta_1$  nur in einem globalen Phasenfaktor auftritt). Es ergeben sich die Populationen  $\mathcal{P}_{p,\pm}(t)$  in den elektronischen Zuständen  $\phi_{p,\pm}$ :

$$\mathcal{P}_{0,\pm}(t) = \left\langle \chi_{0,\pm}(R, t) \left| \chi_{0,\pm}(R, t) \right\rangle \right.$$

<sup>80</sup>An dieser Stelle sei auf einen Fehler in [67] hingewiesen: Obwohl die elektronischen Funktionen  $\phi_{p,\pm}$  in [67] genauso definiert worden sind wie in dieser Arbeit, wurden die Gleichungen (21) und (22) in [67], die eigentlich zu den hier hergeleiteten Gleichungen (5.184a) und (5.184b) für die Kernwellenfunktionen  $\chi_{p,\pm}(R, t)$  äquivalent sein sollten, so hergeleitet, also ob die Funktionen  $\phi_{p,\pm}$  über  $\phi_{p,\pm} = 2^{-0.5}(\pm\phi_{p,g} + \phi_{p,u})$  definiert wären. Dieser Fehler wirkt sich aber auf die analytische Berechnung der Populationen  $\mathcal{P}_{p,\pm}(t)$  in den elektronischen Zuständen  $\phi_{p,\pm}$  in [67] nicht aus.

$$= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{0,u}(t) + \mathcal{P}_{0,g}(t) \pm 2\Re \left[ i e^{i\beta_2} \left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) \middle| f_{0,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle \right] \right\}, \quad (5.185a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{1,\pm}(t) &= \left\langle \chi_{1,\pm}(R, t) \middle| \chi_{1,\pm}(R, t) \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{1,u}(t) + \mathcal{P}_{1,g}(t) \pm 2\Re \left[ i e^{-i\beta_2} \left\langle f_{1,u}^{(1)}(R, t) \middle| f_{1,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.185b)$$

Diese Formeln für  $\mathcal{P}_{0,\pm}(t)$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}(t)$  sollen nun umgeformt werden. Dafür berechnen wir Ausdrücke für die in diesen Formeln auftretenden Populationen  $\mathcal{P}_{p,q}(t)$  sowie für die in diesen Formeln auftretenden Skalarprodukte der Form  $\langle f_{p,u}^{(1)}(R, t) | f_{p,g}^{(2)}(R, t) \rangle$ . Wir beginnen hierbei mit der Berechnung der Populationen  $\mathcal{P}_{p,u}(t)$  für die ungeraden elektronischen Zustände.

Aus (5.168b) folgt, dass für die hier betrachteten Zeiten  $t$ , bei denen die Wechselwirkung des Modellsystems mit beiden Laserpulsen bereits abgeschlossen ist, für die Funktionen  $f_{p,u}^{(1)}(R, t)$  der Zusammenhang

$$f_{p,u}^{(1)}(R, t) = e^{-i\hat{H}_{p,u}(t-\tau)} f_{p,u}^{(1)}(R, \tau) \quad (5.186)$$

gilt. Damit kann man aus der Gleichung (5.182) herleiten:

$$\mathcal{P}_{p,u}(t) = \mathcal{P}_{p,u} = \text{const.} \quad (5.187)$$

Dies hängt anschaulich damit zusammen, dass die Population  $\mathcal{P}_{p,u}(t)$  für die hier durchgeführte Betrachtung mit zweiter Ordnung Störungsrechnung gleich derjenigen Population ist, die durch den ersten Laserpuls in den ungeraden elektronischen Zustand  $\phi_{p,u}$  gebracht wird und somit für Zeiten nach der Wechselwirkung des Systems mit dem ersten Laserpuls zeitlich konstant sein muss. Die Populationen  $\mathcal{P}_{p,g}(t)$  für die geraden elektronischen Zustände  $\phi_{p,g}$  kann man nun mit den Formeln (5.179a), (5.179b), (5.182) sowie der obigen Formel (5.187) für  $\mathcal{P}_{p,u}(t)$  bestimmen. In dazu folgenden Rechnung ist die Variable  $\bar{p} = 1$ , wenn  $p = 0$  und  $\bar{p} = 0$ , wenn  $p = 1$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{p,g}(t) &= \left\langle f_{p,g}^{(2)}(R, t) \middle| f_{p,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle \\ &= \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \left\langle f_{\bar{p},u}^{(1)}(R, t) \middle| f_{\bar{p},u}^{(1)}(R, t) \right\rangle \\ &= \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{\bar{p},u}^{(1)}(t) \\ &= \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{\bar{p},u}^{(1)} = \text{const.} \end{aligned} \quad (5.188)$$

Als nächsten Schritt für die Umformung der Formeln (5.185a), (5.185b) für  $\mathcal{P}_{0,\pm}(t)$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}(t)$  werden Ausdrücke für die in diesen Formeln auftretenden

Skalarprodukte  $\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) | f_{0,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  und  $\langle f_{1,u}^{(1)}(R, t) | f_{1,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  hergeleitet. Mit (5.179a), (5.186) und dem Zusammenhang  $\hat{H}_{0,u}(\hat{P}) = \hat{T}_K(\hat{P}) + \mathcal{E}_0$  für den hier betrachteten asymptotischen Bereich erhält man zunächst für das Skalarprodukt  $\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) | f_{0,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  folgendes Zwischenergebnis:

$$\begin{aligned} \langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) | f_{0,g}^{(2)}(R, t) \rangle &= \\ &= \left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \left| e^{i\hat{H}_{0,u}(t-\tau)} \frac{\mu F_2}{2} e^{i\mathcal{E}_1\tau - i\mathcal{E}_0t} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} \right| f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \right\rangle \\ &= \left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \left| e^{i\hat{T}_K(t-\tau)} e^{i\mathcal{E}_0(t-\tau)} \frac{\mu F_2}{2} e^{i\mathcal{E}_1\tau - i\mathcal{E}_0t} e^{-i\hat{T}_K(t-\tau)} \right| f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \right\rangle \\ &= \frac{\mu F_2}{2} e^{i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)\tau} \left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \left| f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \right\rangle. \end{aligned} \quad (5.189)$$

Mit einer analogen Rechnung erhält man für das Skalarprodukt

$$\langle f_{1,u}^{(1)}(R, t) | f_{1,g}^{(2)}(R, t) \rangle:$$

$$\langle f_{1,u}^{(1)}(R, t) | f_{1,g}^{(2)}(R, t) \rangle = \frac{\mu F_2}{2} e^{-i(\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0)\tau} \left\langle f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \left| f_{0,g}^{(1)}(R, \tau) \right\rangle. \quad (5.190)$$

Diese Zwischenergebnisse (5.189) und (5.190) für die Skalarprodukte  $\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) | f_{0,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  und  $\langle f_{1,u}^{(1)}(R, t) | f_{1,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  werden nun noch weiter umgeformt. Wir führen dazu für Zeiten  $\tilde{t} \in [0, \tau]$  die Funktionen

$$\tilde{f}_{p,u}^{(1)}(R, \tilde{t}) = e^{i(\hat{T}_K + \mathcal{E}_p)(\tau - \tilde{t})} f_{p,u}^{(1)}(R, \tau) \quad (5.191)$$

ein, die man erhält, wenn man die Kernwellenfunktionen  $f_{p,u}^{(1)}(R, \tau)$  vom Zeitpunkt  $\tau$  ausgehend zum Zeitpunkt  $\tilde{t} < \tau$  mit dem im asymptotischen Bereich gültigen Hamiltonoperator  $\hat{T}_K(\hat{P}) + \mathcal{E}_p$  zurückpropagiert.

Bei dieser Rückpropagation wird nicht berücksichtigt, dass für genügend kleine Zeiten  $\tilde{t}$  im Intervall  $[0, \tau]$  das durch  $\tilde{f}_{p,u}^{(1)}(R, \tilde{t})$  repräsentierte Wellenpaket im elektronischen Zustand  $\phi_{p,u}$  sich nicht mehr im Bereich asymptotisch großer Kernabstände  $R$  aufhält und die zuvor bei der Einführung der Funktionen  $f_{p,u}^{(1)}(R, t)$  gemachte Annahme, dass die Wechselwirkung des Modellsystems mit dem ersten Laserpuls bereits abgeschlossen ist, nicht mehr gültig ist.

Des Weiteren führen wir für Zeiten  $\tilde{t} \in [0, \tau]$  das Überlappintegral

$$I(\tilde{t}) = |I(\tilde{t})| e^{-i\alpha(\tilde{t})} = \left\langle \tilde{f}_{0,u}^{(1)}(R, \tilde{t}) \left| \tilde{f}_{1,u}^{(1)}(R, \tilde{t}) \right\rangle \quad (5.192)$$

sowie die aus der Polardarstellung dieses Überlappintegrals hervorgehende Phase  $\alpha(\tilde{t})$  ein. Damit ergibt sich:

$$\left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) \left| f_{0,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle = \frac{\mu F_2}{2} |I(0)| e^{-i\alpha(0)}, \quad (5.193a)$$

$$\left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, t) \middle| f_{0,g}^{(2)}(R, t) \right\rangle = \frac{\mu F_2}{2} |I(0)| e^{i\alpha(0)}. \quad (5.193b)$$

Nun werden die Ausdrücke (5.187), (5.188) für die Populationen  $\mathcal{P}_{p,q}(t)$  sowie die Ausdrücke (5.193a), (5.193b) für die Skalarprodukte  $\langle f_{p,u}^{(1)}(R, t) | f_{p,g}^{(2)}(R, t) \rangle$  in die Formeln (5.185a), (5.185b) für die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}(t)$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}(t)$  eingesetzt. Man erhält so für diese Populationen folgendes Endergebnis, aus dem ersichtlich ist, dass  $\mathcal{P}_{0,\pm}(t)$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}(t)$  für die hier betrachteten Zeiten  $t$  nach der Wechselwirkung des Systems mit beiden Laserpulsen zeitlich konstant sind:

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{0,\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{0,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{1,u} \pm \mu F_2 |I(0)| \Re \left[ i e^{i[\beta_2 - \alpha(0)]} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{0,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{1,u} \mp \mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (5.194a)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_{1,\pm} &= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{1,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{0,u} \pm \mu F_2 |I(0)| \Re \left[ i e^{-i[\beta_2 - \alpha(0)]} \right] \right\} \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{1,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{0,u} \pm \mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (5.194b)$$

Bei der Herleitung der obigen Formeln (5.194a) und (5.194b) wurde im jeweils letzten Rechenschritt auch noch der Zusammenhang  $\beta_2 = \varphi_2 - \omega_2 t_2$  zwischen der Phase  $\beta_2$  und der CEP  $\varphi_2$  eingesetzt.

Man erkennt aus diesen Resultaten, dass die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  von der Phase  $\beta_1$  bzw. der CEP  $\varphi_1$  des ersten Laserpulses nicht abhängen. Dies ist eine Bestätigung der Aussage zur Formel (5.181) für die Wellenfunktion  $\Psi^{(2)}(R, t)$ , dass mit dieser Wellenfunktion berechnete Populationen nicht von der Phase  $\beta_1$  bzw. der CEP  $\varphi_1$  abhängen. Jedoch hängen diese Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  wie zuvor angedeutet von der CEP  $\varphi_2$  des zweiten Pulses ab.

Daher liegt hier kein Interferenzeffekt der beiden CEPs  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  der beiden Laserpulse vor, und wir bezeichnen die Auswirkung der Phase  $\varphi_2$  auf die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  als CEP-Effekt, weil nur eine der beiden CEPs  $\varphi_1, \varphi_2$  der beiden Laserpulse auf die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  einen Einfluss hat.

Da für das hier vorgestellte Schema erstens für die Länge des zweiten Laserpulses keine Bedingungen eingehen und zweitens bei der Herleitung der Formeln (5.194a) und (5.194b) für die Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit dem System nur Einphotonenprozesse berücksichtigt worden sind, bietet dieses Schema somit eine Möglichkeit einen CEP-Effekt auch für einen schwachen Laserpuls zu erhalten, der im Prinzip beliebig lang sein kann. Dies ist ein Unterschied zu den bisher bekannten und in Kap. 3.2 angesprochenen Verfahren, in denen CEP-Effekte nur für starke Laserpulse mit limitierter Länge bis zu etwa 30 fs (siehe dazu z.B. [4–8, 14–17]) oder für starke bichromatische Laserpulse



(siehe dazu [18]) erhalten wurden.<sup>81</sup>

Wir wollen an dieser Stelle noch eine Betrachtung zu der Zeitunabhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  durchführen. Dies schließt insbesondere die Zeitunabhängigkeit des Argumentes  $\varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0)$  der in den Gleichungen (5.194a) und (5.194b) auftretenden Sinus-Funktion ein. Hier ergibt sich ein Unterschied zu dem Argument der Sinusfunktion in den Gleichungen (3.63) und (3.64) für die in Kap. 3.1 hergeleiteten Populationen  $P_+(t)$  und  $P_-(t)$  für ein Zweiniveausystem, denn dieses Argument hängt von der Zeit  $t$  ab.

Dieser Unterschied hängt damit zusammen, dass die Eigenenergien der beiden Zustände  $\phi_0$  und  $\phi_1$  für das Zweiniveausystem in Kap. 3.1, durch deren Linearkombinationen  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_0 + \phi_1)$  und  $\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_0 - \phi_1)$  in diesem Kapitel die elektronischen Zustände  $\phi_+$  und  $\phi_-$  eingeführt werden, sich durch eine Differenz  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0 = \omega_0$  unterscheiden. Im Gegensatz dazu sind die hier betrachteten elektronischen Zustände  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{0,g}$  im asymptotischen Bereich entartet, gleiches gilt für die elektronischen Zustände  $\phi_{1,u}$  und  $\phi_{1,g}$ .

Die Zeitunabhängigkeit des Argumentes  $\varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0)$  der Sinusfunktion in den Gleichungen (5.194a) und (5.194b) ist insofern wichtig, weil so verhindert ist, dass die Abhängigkeit der Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  von der CEP  $\varphi_2$  des zweiten Laserpulses nur eine Phasenverschiebung für eine ultraschnelle zeitliche Oszillation dieser Populationen darstellt, die man für eine Messung dieser Populationen nur schwer nachweisen kann. Wir werden später erläutern, wie man eine Messung der Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  durchführen kann.

Als nächsten Punkt beschäftigen wir uns mit dem Aspekt, das in den Gleichungen für die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  die Phase  $\alpha(0)$  auftritt. Diese Phase  $\alpha(0)$  resultiert aus dem Ablauf der zeitlichen Propagation der Funktionen  $f_{0,u}^{(1)}(R, t)$  und  $f_{1,u}^{(1)}(R, t)$ , die aus der Präparation von Wellenpaketen in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  durch den ersten Laserpuls hervorgehen. Aus der Gleichung (5.168b) ist zu erkennen, dass auf den Ablauf dieser zeitlichen Propagation die Amplitude  $A_1(t)$  des ersten elektrischen Feldes einen Einfluss nimmt. Dieser Einfluss resultiert daraus, dass der zeitliche Verlauf der Amplitude  $A_1(t)$  sich darauf auswirkt, zu welchen Zeitpunkten Beiträge zu den Wellenpaketen in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,u}$  aus

---

<sup>81</sup>Man beachte zu der in diesem Absatz gewählten Bezeichnung „bichromatisch“ die Fußnote 32 in Kap. 3.2.

dem elektronischen Grundzustand  $\phi_{0,g}$  in diese ungeraden Zustände gelangen. Über diesen Zusammenhang übt die Amplitude  $A_1(t)$  des ersten Laserpulses einen Einfluss auf die Phase  $\alpha(0)$  aus.

Wir wollen an dieser Stelle den Einfluss einer bestimmten Veränderung der Amplitude  $A_1(t)$  auf die Phase  $\alpha(0)$ , nämlich die Verschiebung der Amplitude  $A_1(t)$  um eine Zeitspanne  $\Delta t$ , nachvollziehen:

$$A_1(t; \Delta t) := A_1(t - \Delta t). \quad (5.195)$$

Diese Verschiebung soll hierbei so erfolgen, dass erstens der erste Laserpuls für  $t \leq 0$  weiterhin nicht eingeschaltet ist und zweitens beim Zeitpunkt  $\tau$  weiterhin die Wechselwirkung mit dem ersten Laserpuls bereits abgeschlossen ist und die durch den ersten Laserpuls angeregten Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,u}$  sich wie in den Betrachtungen zuvor bereits im Bereich asymptotisch großer Kernabstände  $R$  befinden. Dadurch ist gewährleistet, dass für die Situation mit der verschobenen Amplitude  $A_1(t; \Delta t)$  die analytischen Berechnungen, die auf die Formeln (5.194a) und (5.194b) für die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  geführt haben, weiterhin gültig sind.

Es ergeben sich nun folgende Kernwellenfunktionen  $f_{p,u}^{(1)}(R, \tau; \Delta t)$  für die verschobene Amplitude  $A_1(t; \Delta t)$ :

$$f_{p,u}^{(1)}(R, \tau; \Delta t) = e^{i\varepsilon_p \Delta t} e^{-i\varepsilon_{(0,g),0} \Delta t} f_{p,u}^{(1)}(R, \tau). \quad (5.196)$$

Die Verschiebung der Amplitude  $A_1(t)$  um  $\Delta t$  hat zur Folge, dass für  $\Delta t > 0$  (bzw.  $\Delta t < 0$ ) das zur Kernwellenfunktion  $f_{p,u}^{(1)}(R, \tau; \Delta t)$  gehörende Wellenpaket um das Zeitintervall  $\Delta t$  länger (bzw. kürzer) im elektronisch-vibronischen Grundzustand  $\chi_{(g,0),0} \phi_{0,g}$  verbleibt und sich dafür dieses Wellenpaket dann um das Zeitintervall  $\Delta t$  kürzer (bzw. länger) im asymptotischen Bereich für den elektronischen Zustand  $\phi_{p,u}$  aufhält. Aus (5.196) folgt dann für das Skalarprodukt

$$\left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, \tau; \Delta t) \left| f_{1,u}^{(1)}(R, \tau; \Delta t) \right. \right\rangle = e^{i(\varepsilon_1 - \varepsilon_0) \Delta t} \left\langle f_{0,u}^{(1)}(R, \tau) \left| f_{1,u}^{(1)}(R, \tau) \right. \right\rangle, \quad (5.197)$$

was mit  $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = \omega_2$  impliziert, dass die für die verschobene Amplitude  $A_1(t; \Delta t)$  auftretende Phase  $\alpha(0; \Delta t)$  aus der Phase  $\alpha(0)$  für die unverschobene  $A_1(t)$  durch

$$\alpha(0; \Delta t) = \alpha(0) - \omega_2 \Delta t \quad (5.198)$$

hervorgeht.

Somit haben wir nachvollzogen, dass die Verschiebung der Amplitude  $A_1(t)$  um

$\Delta t$  zu einer Verschiebung der Phase  $\alpha(0)$  um  $-\omega_2\Delta t$  führt.

Wir wollen nun verstehen, wie sich diese Amplitudenverschiebung (5.195) auf die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  auswirkt. Man kann sich dazu zunächst mit den Gleichungen (5.196) und (5.197) leicht überlegen, dass die Populationen  $\mathcal{P}_{0,u}$ ,  $\mathcal{P}_{1,u}$  sowie der Betrag  $|I(0)|$  für das Überlappintegral sich bei der Verschiebung der Amplitude  $A_1(t)$  um  $\Delta t$  nicht verändern. Also erhält man für die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}(\Delta t)$ ,  $\mathcal{P}_{1,\pm}(\Delta t)$  für die verschobene Amplitude  $A_1(t; \Delta t)$  das Ergebnis:

$$\mathcal{P}_{0,\pm}(\Delta t) = \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{0,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{1,u} \mp \mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) + \omega_2 \Delta t \right] \right\}, \quad (5.199a)$$

$$\mathcal{P}_{1,\pm}(\Delta t) = \frac{1}{2} \left\{ \mathcal{P}_{1,u} + \frac{\mu^2 F_2^2}{4} \mathcal{P}_{0,u} \pm \mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) + \omega_2 \Delta t \right] \right\}. \quad (5.199b)$$

Aus den obigen Resultaten für  $\mathcal{P}_{0,\pm}(\Delta t)$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}(\Delta t)$  kann man diese Schlussfolgerung ziehen:

Wenn man nicht nur die Amplitude  $A_1(t)$  des ersten Laserpulses, sondern auch die Amplitude  $A_2(t)$  des zweiten Laserpulses um die Zeitspanne  $\Delta t$  verschiebt, dann muss man in den Formeln (5.199a) und (5.199b) für  $\mathcal{P}_{0,\pm}(\Delta t)$  bzw.  $\mathcal{P}_{1,\pm}(\Delta t)$  die Zeit  $t_2$  für das Maximum der Amplitude  $A_2(t)$  durch  $t_2 + \Delta t$  ersetzen. Durch diese Substitution gehen die Formeln (5.199a) und (5.199b) für  $\mathcal{P}_{0,\pm}(\Delta t)$  bzw.  $\mathcal{P}_{1,\pm}(\Delta t)$  in die Ausdrücke (5.194a) und (5.194b) für die Population  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  bzw.  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  für die beiden nicht um die Zeitspanne  $\Delta t$  verschobenen Amplituden  $A_1(t)$  und  $A_2(t)$  über.

Dieser Zusammenhang kann so interpretiert werden, dass eine zeitliche Verschiebung beider Laserpulse um die gleiche Zeitspanne  $\Delta t$  für das hier betrachtete Modellsystem einer Verschiebung des Nullpunktes für die Zeit gleichkommt. Da diese Verschiebung des Zeitnullpunktes nichts an der Physik der Wechselwirkung des Modellsystems mit den beiden Laserpulsen ändert, ist es plausibel, dass diese Verschiebung des Zeitnullpunktes keine Auswirkung auf die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  in den elektronischen Zuständen  $\phi_{0,\pm}$  bzw.  $\phi_{1,\pm}$  nach der Wechselwirkung des Modellsystems mit den beiden Laserpulsen hat.

Nachdem wir somit die Frage geklärt haben, welche Auswirkungen zeitliche Verschiebungen der beiden Laserpulse auf die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  haben, werden wir uns im Folgenden mit dem bereits angesprochenen Punkt beschäftigen, wie man die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  messen kann. Aus den bisherigen

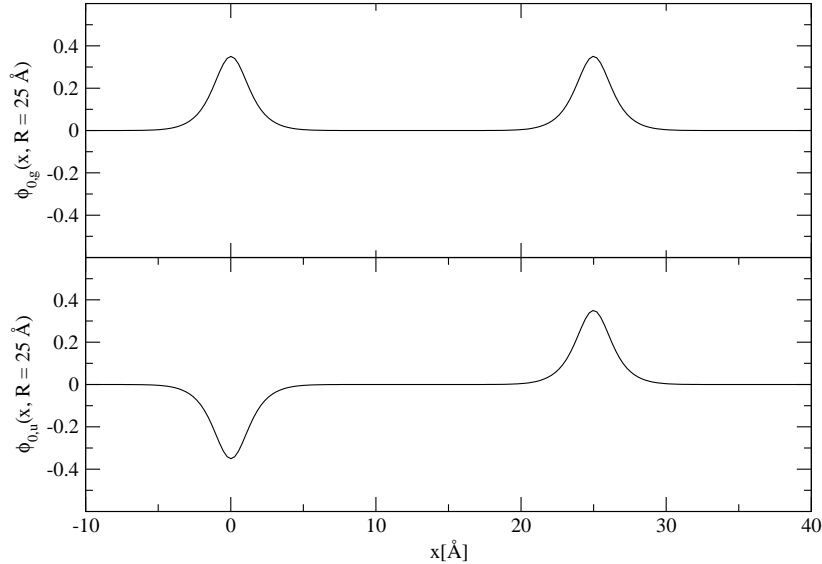


Abbildung 5.41: In dieser Abbildung sind die beiden elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{0,g}(x, R)$  und  $\phi_{0,u}(x, R)$  für einen Kernabstand  $R = 25 \text{ \AA}$  aufgetragen. Man erkennt, dass  $\phi_{0,g}(x, R)$  symmetrisch zum Schwerpunkt der Atomkerne und  $\phi_{0,u}(x, R)$  antisymmetrisch zum Schwerpunkt der Atomkerne ist.

Betrachtungen in dieser Arbeit ist nicht hervorgegangen, welche physikalische Bedeutung diese Populationen haben und die Einführung der elektronischen Zustände  $\phi_{0,\pm}$  und  $\phi_{1,\pm}$  sowie der zugehörigen Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  mag deshalb wie ein mathematischer Trick erscheinen.

Es gibt für diese Populationen jedoch eine physikalische Interpretation. Dazu betrachten wir die in Abb. 5.41 in Abhängigkeit von der elektronischen Koordinate  $x$  aufgetragenen elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{0,g}(x, R)$  und  $\phi_{0,u}(x, R)$  für einen Kernabstand  $R = 25 \text{ \AA}$  im asymptotischen Bereich (für diese Betrachtung ist es zweckmäßig die Abhängigkeit der elektronischen Zustände vom Kernabstand  $R$  und der elektronischen Koordinate  $x$  auszuweisen). Man erkennt aus der Abb. 5.41, dass für einen asymptotisch großen Kernabstand  $R$  für diese beiden elektronischen Wellenfunktionen in sehr guter Näherung folgender Zusammenhang gilt:

$$\phi_{0,u}(x, R) = \begin{cases} \phi_{0,g}(x, R) & \text{für } x > \frac{R}{2} \\ -\phi_{0,g}(x, R) & \text{für } x < \frac{R}{2} \end{cases}. \quad (5.200)$$

In der Abb. 5.42 wurde nun aufgetragen, wie die über die Gleichungen (5.183a)

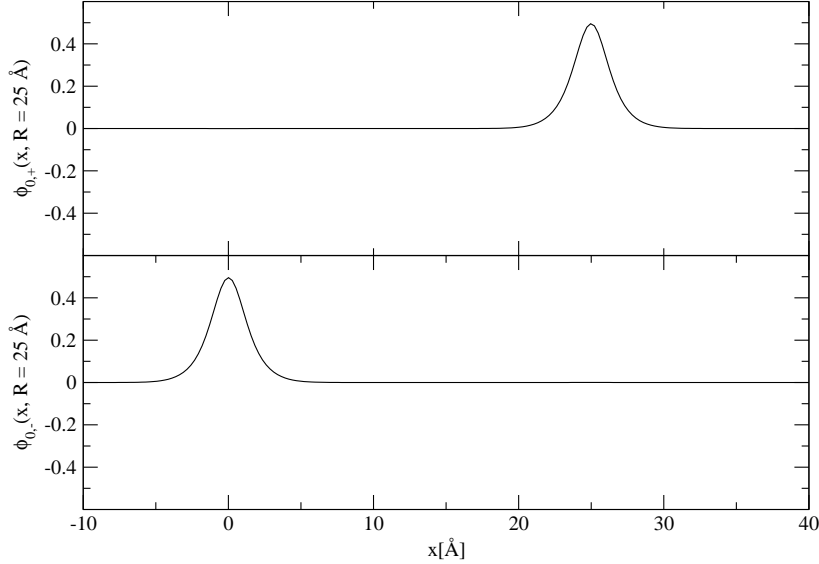


Abbildung 5.42: In dieser Abbildung sind die beiden elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{0,+}(x, R)$  und  $\phi_{0,-}(x, R)$  für einen Kernabstand  $R = 25 \text{ \AA}$  aufgetragen. Man erkennt, dass  $\phi_{0,+}(x, R) = 0$  für  $x < \frac{R}{2}$  und  $\phi_{0,-}(x, R) = 0$  für  $x > \frac{R}{2}$  gilt.

und (5.183b) berechenbaren Wellenfunktionen  $\phi_{0,+}(x, R)$  und  $\phi_{0,-}(x, R)$  für  $R = 25 \text{ \AA}$  aussehen. Diese Abbildung illustriert, dass aus dem Zusammenhang (5.200) die Gleichungen

$$\phi_{0,+}(x, R) = 0 \text{ für } x < \frac{R}{2}, \quad (5.201a)$$

$$\phi_{0,-}(x, R) = 0 \text{ für } x > \frac{R}{2}, \quad (5.201b)$$

folgen und die elektronischen Wellenfunktionen  $\phi_{0,\pm}(x, R)$  für die hier betrachteten asymptotisch großen Kernabstände  $R$  so interpretiert werden können:

Die Wellenfunktion  $\phi_{0,+}(x, R)$  korrespondiert damit, dass das Elektron sich beim mobilen Atomkern aufhält und sich hierbei im atomaren Grundzustand befindet. Analog korrespondiert die Wellenfunktion  $\phi_{0,-}(x, R)$  damit, dass das Elektron sich nur am ortsfesten Atomkern aufhält und sich hierbei ebenfalls im atomaren Grundzustand befindet.

Entsprechend gehen wir in den folgenden Betrachtungen davon aus, dass die Wellenfunktion  $\phi_{1,+}(x, R)$  (bzw.  $\phi_{1,-}(x, R)$ ) für asymptotisch große Kernabstände  $R$  damit korrespondiert, dass das Elektron sich beim mobilen (bzw. ortsfesten) Atomkern aufhält und das Elektron sich hierbei in einem bestimmten

angeregten atomaren Zustand befindet. Dabei beträgt die Differenz zwischen der Eigenenergie dieses angeregten atomaren Zustandes und der des atomaren Grundzustandes  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_0$ .

Die in der Formel (5.194a) berechnete Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}_{0,+}$  bzw.  $\mathcal{P}_{0,-}$  ist daher die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das  $D_2^+$ -Molekül nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen dissoziiert ist und das Elektron sich dabei beim mobilen bzw. ortsfesten Deuteriumatomkern im atomaren Grundzustand aufhält. Analog ist die in der Formel (5.194b) berechnete Wahrscheinlichkeit  $\mathcal{P}_{1,+}$  bzw.  $\mathcal{P}_{1,-}$  die Wahrscheinlichkeit dafür, dass das  $D_2^+$ -Molekül nach der Wechselwirkung mit den beiden Laserpulsen dissoziiert ist und das Elektron sich dabei beim mobilen bzw. ortsfesten Deuteriumatomkern im elektronisch angeregten Zustand aufhält.

Verschiebt man den Ursprung des Koordinatensystem des Modellsystems vom linken Atomkern in den Schwerpunkt der Kerne, was wie erwähnt für die Behandlung von frei im Raum beweglichen Molekülen üblich ist, dann bewegt sich nach der Dissoziation der zuvor als ortsfest betrachtete Kern nach links und der zuvor als mobil betrachtete Kern nach rechts.

Im Kernschwerpunktsystem kann man somit die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  und  $\mathcal{P}_{1,\pm}$  so bestimmen, indem man erstens misst, wie viele D-Atome bei der Dissoziationsreaktion  $D_2^+ \rightarrow D + D^+$  nach links bzw. rechts wegfliegen und zweitens durch eine Bestimmung der Ionisierungsenergie dieser D-Atome bestimmt, ob sich diese im Grundzustand oder im elektronisch angeregten Zustand aufhalten. Hierzu sei angemerkt, dass Experimente, bei denen die geometrische Bewegungsrichtung des  $D^+$ -Ions der Dissoziation  $D_2^+ \rightarrow D + D^+$  analysiert wird, bereits durchgeführt worden sind [9, 10].

Für die weitere Diskussion von numerischen Simulationsergebnissen unseres Modellsystems führen wir nun die Asymmetrien

$$\begin{aligned} S_0 &= \mathcal{P}_{0,+} - \mathcal{P}_{0,-} \\ &= -\mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) \right] \end{aligned} \quad (5.202a)$$

$$\begin{aligned} S_1 &= \mathcal{P}_{1,+} - \mathcal{P}_{1,-} \\ &= \mu F_2 |I(0)| \sin \left[ \varphi_2 - \omega_2 t_2 - \alpha(0) \right] \end{aligned} \quad (5.202b)$$

ein. Außerdem definieren wir die totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  als

$$S_{\text{tot}} = S_0 + S_1. \quad (5.203)$$

Für die Simulationsbedingungen, die bei den vorangegangenen analytischen Berechnungen angesetzt worden sind, verschwindet diese totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$ . Dies bedeutet, dass es für Experimente an  $D_2^+$ -Molekülen für das hier vorgestellte Pulsschema nicht genügt, nur die Bewegungsrichtung der nach der Dissoziation auftretenden D-Atome zu bestimmen, um einen CEP-Effekt messen zu können. Diesen erhält man nur, wenn man zusätzlich den Zustand bestimmt, in dem sich das Elektron des D-Atoms befindet.

Wir gehen nun näher auf die von K. Hader bestimmten numerischen Ergebnisse ein.

### 5.3.3.4 Numerische Ergebnisse

In den hier vorgestellten numerischen Berechnungen hat der erste Laserpuls wie bereits erwähnt ein elektrisches Feld  $E_1(t)$  mit einer FWHM  $\tau_{E_1} = 0.725$  fs und seine Amplitude  $A_1(t)$  erreicht ihr Maximum bei einer für alle hier besprochenen Simulationen festen Zeit  $t_1 = 4$  fs. Die Frequenz  $\omega_1$  ist äquivalent zu einer Photonenenergie von 6.83 eV und seine maximale Intensität  $I_{1,0}$  beträgt  $8.77 \cdot 10^{13} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , was einer maximalen Amplitude  $A_{1,0} = \sqrt{\frac{2I_{1,0}}{c_0 \epsilon_0}} = 5 \cdot 10^{-2}$  a.u. entspricht.<sup>82</sup> Der genannte Wert für  $\tau_{E_1}$  führt zu einer spektralen Breite  $\varpi_{E_1}$  des elektrischen Feldes des ersten Laserpulses, die etwa zu einer Energie von 5 eV äquivalent ist, so dass wie in den vorherigen analytischen Betrachtungen angenommen durch diesen Laserpuls Wellenpakete in den beiden ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  angeregt werden können. In den im Folgenden gezeigten Simulationsergebnissen wurde für die CEP des ersten Laserpulses fest  $\varphi_1 = 0$  gewählt, so dass  $\beta_1 = -\omega_1 t_1$  ist. Es wurde jedoch mit zusätzlichen Simulationen (deren Resultate hier nicht gezeigt werden) überprüft, dass andere Werte für  $\varphi_1$  sich nicht auf die im Folgenden vorgestellten Simulationsergebnisse auswirken und somit konnten die vorangegangenen Diskussionen zur CEP  $\varphi_1$  im Kap. 5.3.3.3 bestätigt werden. Der im Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(t)$  gemäß Gleichung (5.159) auftretende Dipolmomentsparameter  $\mu$  wurde auf den konstanten Wert  $\mu = 1$  a.u. gesetzt.

<sup>82</sup>An dieser Stelle sei auf folgenden Sachverhalt hingewiesen, der aus den Erläuterungen im Kap. 2.1 folgt: Da die Oszillationsperiode des ersten Laserpulses  $T_1 = \frac{2\pi}{\omega_1} = 0.605$  fs beträgt, ist diese etwa im Größenordnungsbereich der FWHM  $\tau_{E_1}$ . Somit ist für den ersten Laserpuls die "slowly varying envelope approximation" nicht erfüllt. Dies beeinträchtigt die Gültigkeit des Ansatzes (5.163b) für das elektrische Feld  $E_1(t)$  des ersten Laserpulses jedoch nicht, weil für den hier vorliegenden Fall, dass  $T_1$  und  $\tau_{E_1}$  in der gleichen Größenordnung sind, die elektrische Dipolapproximation noch gilt.

Die Frequenz  $\omega_2$  des zweiten Laserpulses ist – wie bereits bei der Diskussion zu Gleichung (5.172) erwähnt – äquivalent zu einer Photonenenergie von 8 eV, was gleich der Energiedifferenz  $\mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2$  ist. Die maximale Intensität  $I_{2,0}$  des zweiten Laserpulses beträgt  $3.15 \cdot 10^9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$ , was einer maximalen Amplitude  $A_{2,0} = \sqrt{\frac{2I_{2,0}}{c_0 \varepsilon_0}} = 3 \cdot 10^{-4}$  a.u. entspricht. Der Zeitpunkt  $t_2$ , für den die Amplitude  $A_2(t)$  maximal wird, wurde für verschiedene Simulationen variiert. Für die FWHM des elektrischen Feldes  $E_2(t)$  des zweiten Laserpulses wurde  $\tau_{E_2} = 40$  fs gewählt, was etwa 80 Oszillationszyklen  $T_2 = \frac{2\pi}{\omega_2}$  des zweiten Laserpulses entspricht. D. h. der hier verwendete zweite Laserpuls, dessen CEP  $\varphi_2$  die im Folgenden vorgestellten Simulationsergebnisse beeinflusst, ist im Gegensatz zu den Betrachtungen in [4–12] kein few-cycle Puls. Er ist des Weiteren zwar nur etwas länger als die in [14–17] verwendeten Pulse und weist keine um Größenordnungen höhere Anzahl an Oszillationszyklen auf<sup>83</sup>, aber man hätte im Übrigen auch noch einen wesentlich längeren zweiten Laserpuls verwenden können, ohne dass dadurch der Einfluss der CEP  $\varphi_2$  auf die im Folgenden vorgestellten Simulationsergebnisse verloren geht. Außerdem wurden in den erwähnten Publikationen Intensitäten im Bereich  $10^{12} - 10^{14} \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  verwendet, während die hier verwendete Intensität  $3.15 \cdot 10^9 \frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$  für den zweiten Laserpuls vergleichsweise schwach ist.

Mit dem in Kap. 4.3.1 vorgestellten complete algorithm haben wir folgende Simulationsergebnisse für die oben im Text aufgeführten Simulationsparameter erhalten:

Durch den ersten Laserpuls findet ein Populationstransfer von 1.93 % in den elektronischen Zustand  $\phi_{0,u}$  und ein Populationstransfer von 1.47 % in den elektronischen Zustand  $\phi_{1,u}$  statt. Wenn man – wie in den analytischen Betrachtungen in Kap. 5.3.3.3 vorausgesetzt – die Zeitdifferenz  $T_{21} = t_2 - t_1$  zwischen den Maxima der Amplituden  $A_1(t)$ ,  $A_2(t)$  der beiden Laserpulse so groß wählt, dass die Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  sich im Zeitintervall der Wechselwirkung des Systems mit dem zweiten Laserpuls bereits im asymptotischen Bereich befinden, dann gilt: Von den durch den ersten Laserpuls präparierten Populationen in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{p,u}$  werden durch den zweiten Laserpuls jeweils 6.83 % durch die Übergänge  $\phi_{1,u} \rightarrow \phi_{0,g}$  und  $\phi_{0,u} \rightarrow \phi_{1,g}$  in die geraden elektronischen Zustände  $\phi_{p,g}$  gebracht.

---

<sup>83</sup>Der längste genutzte Puls in diesen Quellen hat eine Pulsdauer von 35 fs (siehe [14]). Die größte Anzahl an Oszillationszyklen beträgt etwa 30 (siehe [16]).



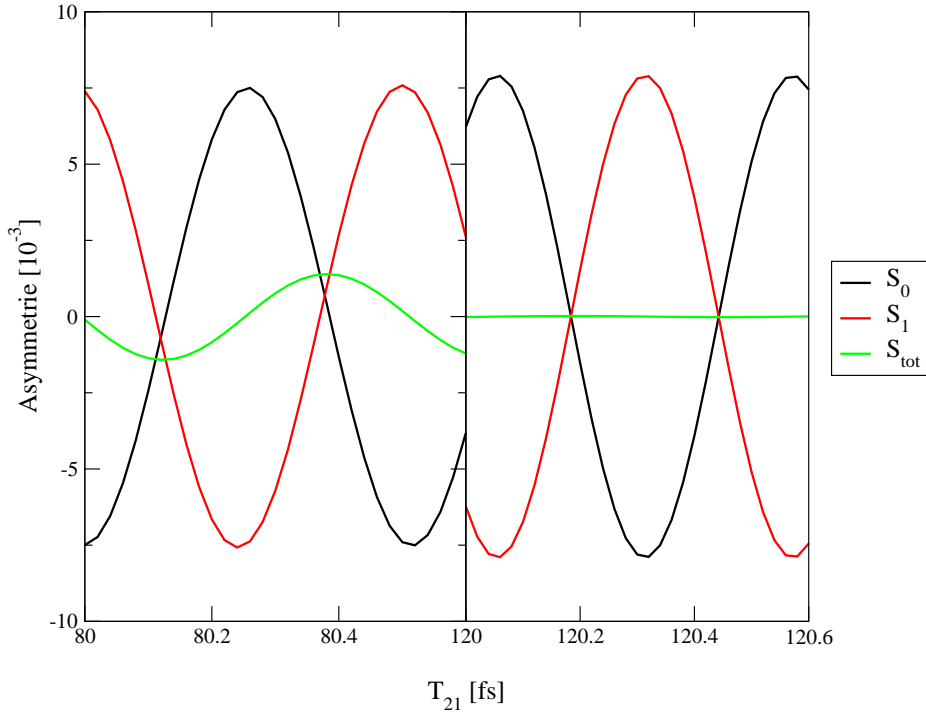


Abbildung 5.43: Auf der linken Seite dieser Abbildung sind die Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [80 \text{ fs}, 120 \text{ fs}]$  aufgetragen. Auf der rechten Seite dieser Abbildung sind die Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$  aufgetragen. Für  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$  verschwindet die Gesamtasymmetrie  $S_{\text{tot}}$ , weil sich hier die durch den ersten Laserpuls angeregten Wellenpakete bereits im asymptotischen Bereich befinden, wenn die Wechselwirkung des Systems mit dem zweiten Laserpuls eintritt.

In der Abb. 5.43 rechts sind nun die Asymmetrien  $S_0$  und  $S_1$  sowie die totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  aufgetragen für Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$ . Da wie oben angesprochen der Zeitpunkt  $t_1$  fest bei 4 fs liegt, wurde für die Bestimmung dieser Simulationsergebnisse der Zeitpunkt  $t_2$  variiert. Wir betrachten nun zunächst, was aus den Gleichungen (5.202a) und (5.202b) für diese Asymmetrien  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_{\text{tot}}$  hervorgeht:

Gemäß (5.202a) und (5.202b) führt eine Variation von  $t_2$  dazu, dass  $S_1$  und  $S_2$  mit einer Periode  $T = \frac{2\pi}{\omega_2} = 0.517 \text{ fs}$  oszillieren. Außerdem gilt gemäß den Gleichungen (5.202a) und (5.202b)  $S_0 = -S_1$ , d. h. die Amplituden dieser Oszillationen für  $S_0$  und  $S_1$  sind identisch und erfolgen um  $180^\circ$  phasenversetzt, so dass die totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  verschwindet.

Die in der Abb. 5.43 rechts aufgetragenen Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  bestätigen diese analytischen Vorhersagen. Diese Übereinstimmung zwischen den ana-

lytischen Ergebnissen und den numerischen Ergebnissen bedeutet, dass für die in der Abb. 5.43 rechts verwendeten Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$  die Wechselwirkung zwischen dem Modellsystem und den beiden Laserpulsen in der numerischen Simulation so abläuft, wie es in den analytischen Berechnungen in Kap. 5.3.3.3 vorausgesetzt wurde. Dazu seien an dieser Stelle zwei Punkte angemerkt:

Erstens bedeutet dies, dass die in Kap. 5.3.3.3 gemachte Annahme, dass sich die durch den ersten Laserpuls angeregten Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,u}$  bereits im räumlichen Bereich asymptotisch großer Kernabstände  $R$  befinden, für  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$  korrekt ist.

Zweitens wurde in der numerischen Simulation genauso wie auch in der analytischen Rechnung in Kap. 5.3.3.3 die Condon-Approximation angewendet und für die elektronischen Dipoloperatormatrixelemente  $\hat{\mu}_{el,nm}(R)$  als Näherung ein ortsunabhängiger und parallel zum elektrischen Feld ausgerichteter Vektor  $\vec{\mu}$  angesetzt (siehe die Diskussion zu Gleichung (5.158) in Kap. 5.3.3.1). In einem  $D_2^+$ -Molekül oder einem anderen Molekül des  $A_2^+$ -Typs wird diese Näherung nicht erfüllt sein, was die Amplitude und die Phase der in Abb. 5.43 rechts aufgetragenen Oszillation verändern wird.

In der Abb. 5.43 links sind die Asymmetrien  $S_0$  und  $S_1$  sowie die totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [80 \text{ fs}, 80.6 \text{ fs}]$  aufgetragen. Man erkennt, dass als wesentlicher Unterschied zwischen der Situation für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [120 \text{ fs}, 120.6 \text{ fs}]$  und der Situation für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [80 \text{ fs}, 80.6 \text{ fs}]$  für den letzteren Fall die totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  nicht mehr verschwindet. Dies kann damit erklärt werden, dass im Zeitraum, in dem eine Wechselwirkung des zweiten Laserpulses mit dem Modellsystem stattfindet, für eine Zeitverschiebung  $T_{21} \in [80 \text{ fs}, 80.6 \text{ fs}]$  die Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{p,u}$  sich z. T. noch nicht im Bereich asymptotisch großer Kernabstände aufhalten. Daher sind die bei der Herleitung der Formeln (5.202a) und (5.202b) gemachten Annahmen für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [80 \text{ fs}, 80.6 \text{ fs}]$  nicht korrekt und deshalb tritt für diese Zeitdifferenzen eine totale Asymmetrie  $S_{\text{tot}}$  auf.

An dieser Stelle wollen wir noch auf folgenden Zusammenhang zur Abb. 5.43 hinweisen: Es wurde bereits erwähnt, dass die Betrachtungen in diesem Kap. 5.3.3 zu den Simulationen zum  $D_2^+$ -Molekül-Modellsystem im Wesentlichen aus [67] entnommen wurden. In [67] wurde anstelle der Abb. 5.43 jedoch eine andere

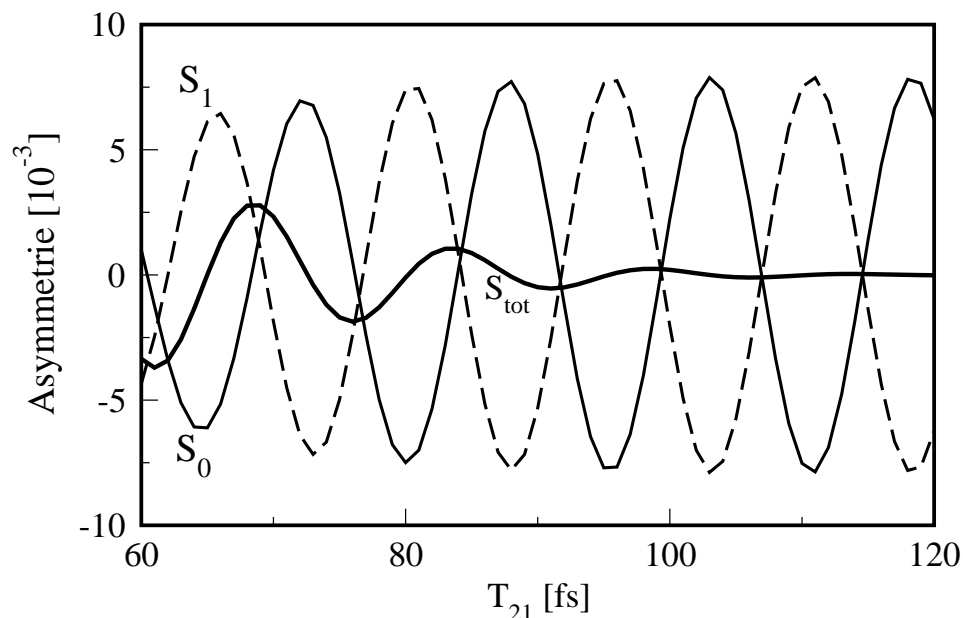


Abbildung 5.44: Hier ist mit kleinen notationsbedingten Änderungen die Fig. 2 aus [67] wiedergegeben, in der die Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [60 \text{ fs}, 120 \text{ fs}]$  aufgetragen sind. Hierbei wurde nur jeweils für jede ganze Femtosekunde ein Wert für die Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  berechnet und man erhält mit diesen Simulationswerten dann die in der obigen Abbildung gezeigten Kurven für  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$ . Dies führt dazu, dass man irrtümlicher Weise denken könnte, dass die Asymmetrien  $S_0$  und  $S_1$  etwa mit einer Periode von 15 fs bei einer Variation der Zeitdifferenz  $T_{21}$  oszillieren. Doch dies ist nur ein Aliasing-Effekt, der in der Abb. 5.45 illustriert wird. Die tatsächliche Oszillationsperiode von  $S_0$  und  $S_1$  bei einer Variation der Zeitdifferenz  $T_{21}$  beträgt ca. 0.5 fs (siehe dazu auch die Abb. 5.43, in der die Oszillation von  $S_0$ ,  $S_1$  und  $S_{\text{tot}}$  bei Variation der Zeitdifferenz  $T_{21}$  korrekt wiedergegeben wird).

Abbildung publiziert, die mit kleinen Änderungen<sup>84</sup> in der Abb. 5.44 wiedergegeben ist. In dieser Abbildung sind die Asymmetrien  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_{\text{tot}}$  für die Zeitdifferenzen  $T_{21} \in [60 \text{ fs}, 120 \text{ fs}]$  aufgetragen. In der Abb. 5.44 treten für die Asymmetrien  $S_0$  und  $S_1$  Oszillationsperioden von ca. 15 fs auf, während diese Oszillationsperioden in der zuvor diskutierten Abb. 5.43 links und rechts aber etwa bei 0.5 fs liegen, was auch zu dem aus den Formeln (5.202a), (5.202b) folgenden Wert  $T = 0.517 \text{ fs}$  für diese Oszillationsperioden viel besser passt.

<sup>84</sup>In [67] wurde die Asymmetrie  $S_0$  als  $S_1$  und die Asymmetrie  $S_1$  als  $S_2$  bezeichnet.

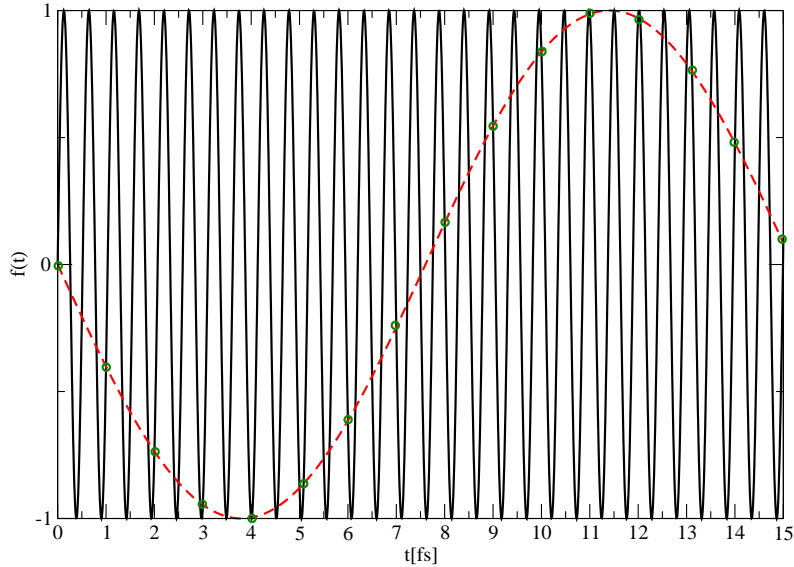


Abbildung 5.45: In dieser Abbildung wird ein Aliasing-Effekt illustriert: Aus einer Funktion  $f(t)$ , die schnell zeitlich oszilliert (schwarze Kurve), erhält man eine neue Funktion, die auf einer größeren Zeitskala oszilliert (rot gestrichelte Kurve), wenn man die Funktion  $f(t)$  nur für bestimmte diskrete Zeitpunkte  $t_{\text{dis}}$  auswertet und durch die so erhaltenen Punkte  $(f(t_{\text{dis}}), t_{\text{dis}})$  (grün markiert) eine Kurve legt. In der obigen Abbildung wurde für die Funktion  $f(t)$  eine Oszillationsperiode  $T = 0.517$  fs gewählt und die diskreten Zeitpunkte liegen bei  $t_{\text{dis}} \in \{0, 1 \text{ fs}, 2 \text{ fs}, \dots\}$ . Daher ist der in dieser Abbildung auftretende Aliasing-Effekt mit demjenigen in Abb. 5.44 vergleichbar, weshalb in beiden Abbildungen die Kurven, die aus den Werten für die Asymmetrien  $S_0, S_1$  für die diskreten Zeitpunkte bestimmt wurden, eine Oszillationsperiode von ca. 15 fs aufweisen.

Diese Abweichung der Oszillationsperioden für die Asymmetrien  $S_0, S_1$  in der Abb. 5.44 kann so erklärt werden: Zur der Bestimmung der in Abb. 5.44 gezeigten Asymmetrien wurden diese für bestimmte diskrete Werte für die Zeitdifferenzen  $T_{21}$  berechnet. Ein diskreter Wert für die Zeitdifferenz  $T_{21}$  ist hierbei von dem nächsten diskreten Wert um einen zeitlichen Abstand  $\Delta T_{21} = 1$  fs entfernt. Dieser zeitliche Abstand  $\Delta T_{21} = 1$  fs ist jedoch zu groß, um die Oszillation der Asymmetrien  $S_0, S_1$  korrekt auflösen zu können. Durch einen Aliasing-Effekt, der in der Abb. 5.45 illustriert ist, erscheint es stattdessen in Abb. 5.44 so, als ob die Asymmetrien  $S_0, S_1$  mit einer Oszillationsperiode von ca. 15 fs oszillieren würden (mehr zum Aliasing-Effekt siehe [76]). Für die Abb. 5.43 wurde hingegen der Abstand zweier diskreter Werte für die Zeitdifferenz  $T_{21}$  mit  $\Delta T_{21} = 0.02$  fs so klein gewählt, dass man die Oszillationen der Asymmetrien  $S_0, S_1$  korrekt

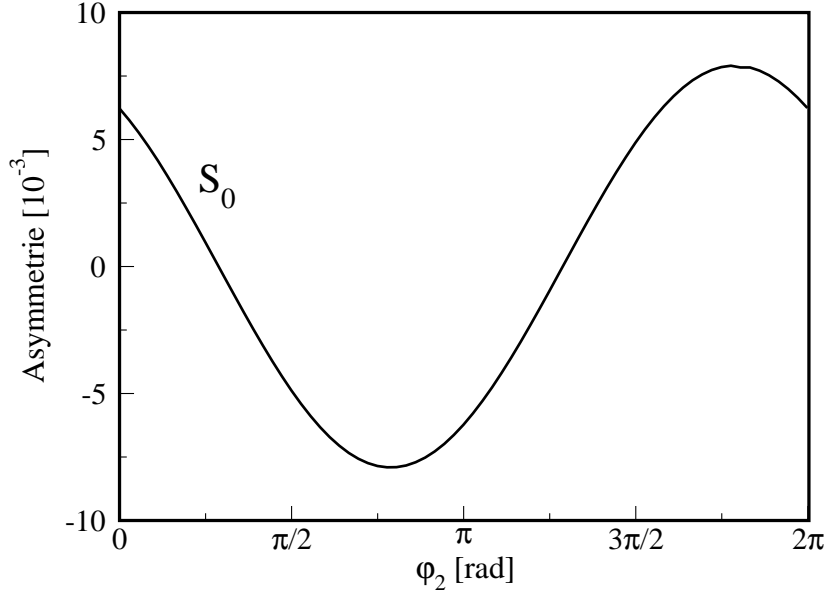


Abbildung 5.46: In dieser Abbildung wird für eine Zeitdifferenz  $T_{21} = 120$  fs demonstriert, dass die Asymmetrie  $S_0$  von der CEP  $\varphi_2$  des zweiten Laserpulses abhängt und man somit für  $S_0$  einen CEP-Effekt nachweisen kann.

auflösen kann und eine Periode für diese Oszillationen erhält, die zu der aus den Gleichungen (5.202a), (5.202b) folgenden Periode  $T = 0.517$  fs passt.

In der Abb. 5.46 ist die Asymmetrie  $S_0$  aufgetragen in Abhängigkeit von der CEP  $\varphi_2$  für den Fall  $T_{21} = 120$  fs, für den die Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{p,u}$  im Zeitraum der Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls bereits im asymptotischen Bereich sind. (Für die Asymmetrie  $S_1$  haben wir als numerisches Ergebnis – wie gemäß den analytischen Betrachtungen im asymptotischen Bereich zu erwarten – den einfachen Zusammenhang  $S_1 = -S_0$  erhalten und darauf verzichtet diesen in der Abb. 5.46 zusätzlich mit aufzutragen.) Man erkennt, dass eine Oszillation der Asymmetrie  $S_0$  mit  $2\pi$ -Periodizität auftritt, wie es aus der Formel (5.202a) auch hervorgeht. Somit ist der per analytischer Rechnung vorhergesagte CEP-Effekt auch für numerische Simulationsergebnisse nachgewiesen.

Wir wollen nun auf eine Idealisierung eingehen, die wir bei der Konstruktion der Potenziale  $V_{1,g}(R)$  und  $V_{1,u}(R)$  unseres Modellsystems in Kap. 5.3.3.1 gemacht haben: Der in Formel (5.153b) gemachte Ansatz  $V_{1,u}(R) = V_{0,u} + 8$  eV führt

dazu, dass die beiden durch den ersten Laserpuls präparierten Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{p,u}$  sich zu jedem Zeitpunkt jeweils im gleichen räumlichen Bereich aufhalten und die gleiche kinetische Energie aufweisen. Dies hat wiederum zur Konsequenz, dass der in die Gleichung (5.202a) eingehende Überlappintegralbetrag  $|I(0)|$  groß wird. Da die Amplitude der Oszillation der Asymmetrie  $S_0$  in der Abb. 5.46 proportional zu  $|I(0)|$  ist, wird diese Amplitude somit auch groß.

Für das  $D_2^+$ -Molekül oder ein anderes Molekül des Types  $A_2^+$  werden die Gleichungen (5.153a) und (5.153b) nicht mehr richtig sein und die Differenz der Potentiale  $V_{1,u}(R)$  und  $V_{0,u}(R)$  wird vor dem asymptotischen Bereich dann nicht mehr ein vom Kernabstand  $R$  unabhängiger Wert sein. Dies wiederum wird den Überlappintegralbetrag  $|I(0)|$  verkleinern, so dass die Amplitude der Oszillation der Asymmetrie  $S_0$  bei einer Variation der CEP  $\varphi_2$  durch diesen Effekt ebenfalls kleiner wird. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wurden Simulationen des Modellsystems erneut für neue Potentiale  $V_{1,u}(R)$  und  $V_{1,g}(R)$  durchgeführt, die im Vergleich zu den zuvor betrachteten Potenzialen für  $V_{1,u}(R)$  und  $V_{1,g}(R)$  um  $\Delta R$  nach außen verschoben sind und somit die Form

$$V_{1,u}(R) = V_{0,u}(R - \Delta R) + 8 \text{ eV}, \quad (5.204a)$$

$$V_{1,g}(R) = V_{0,g}(R - \Delta R) + 8 \text{ eV} \quad (5.204b)$$

annehmen. Für diese Verschiebung  $\Delta R$  haben wir verschiedene Werte, nämlich  $\Delta R = N \times \Delta$  mit  $\Delta = 0.029 \text{ \AA}$  und  $N \in \{0, 2, 4, 8\}$  verwendet. Für diese vier Werte für  $\Delta R$  wurde in der Abb. 5.47 für die Zeitdifferenz  $T_{21} = 120 \text{ fs}$  die Asymmetrie  $S_0$  in Abhängigkeit von der CEP  $\varphi_2$  aufgetragen. Der Fall  $N = 0$  ist hierbei gerade die in der Abb. 5.46 betrachtete Situation ohne eine Verschiebung  $\Delta R$  der Potentiale  $V_{1,u}(R)$ ,  $V_{1,g}(R)$ . Man erkennt aus der Abb. 5.47, dass für eine Zunahme der Verschiebung  $\Delta R$  die Amplitude der Oszillation der Asymmetrie  $S_0$  abnimmt. Dieses Ergebnis kann damit erklärt werden, dass für eine Zunahme von  $\Delta R$  der Überlappintegralbetrag  $|I(0)|$  sich verkleinert, was wie oben erläutert die Oszillationsamplitude von  $S_0$  vermindert. Aus der Abb. 5.47 erkennt man außerdem noch das Detail, dass die Oszillation der Asymmetrie  $S_0$  bei einer Veränderung der Ortsverschiebung  $\Delta R$  eine Phasenverschiebung erfährt. Dieser Zusammenhang kann damit erklärt werden, dass die Ortsverschiebung  $\Delta R$  auch eine Verschiebung der Phase  $\alpha(0)$  des Überlappintegrals  $|I(0)|$  bewirkt.

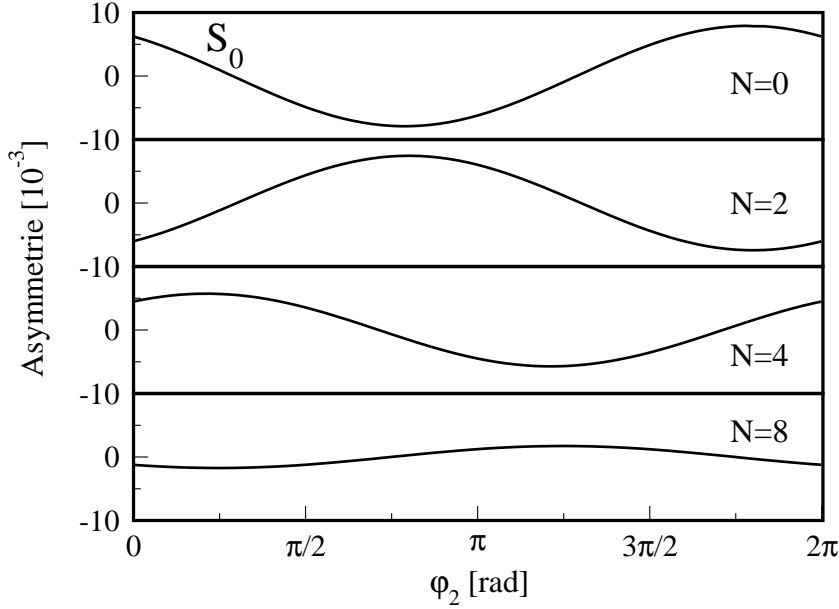


Abbildung 5.47: In dieser Abbildung wird für eine Zeitdifferenz  $T_{21} = 120$  fs gezeigt, wie sich die Oszillationsamplitude der Asymmetrie  $S_0$  verändert, wenn man die Potentiale  $V_{1,u}(R)$  und  $V_{1,g}(R)$  gemäß den Gleichungen (5.204a) und (5.204b) um verschiedene Werte  $\Delta R = N \times \Delta$  verschiebt ( $\Delta = 0.029$  Å). Die Auftragung für  $N = 0$ , für die keine Verschiebung der Potentiale  $V_{1,u}(R)$  und  $V_{1,g}(R)$  vorliegt, ist hierbei gleich der Auftragung von  $S_0$  in Abb. 5.46. Aus Gründen der Übersicht haben wir den Fall  $N = 0$  in der obigen Abbildung noch einmal aufgetragen.

Zur Diskussion der hier gezeigten Simulationsergebnisse sei noch auf folgenden Punkt hingewiesen: In den Quellen [9, 10], in denen Asymmetrien für das  $D_2^+$ -Molekül betrachtet werden, werden die Asymmetrien  $S_p$  in einer normierten Form  $[(\mathcal{P}_{p,+} - \mathcal{P}_{p,-}) / (\mathcal{P}_{p,+} + \mathcal{P}_{p,-})]$  berechnet. Diese normierten Asymmetrien sind wegen  $\mathcal{P}_{p,+} + \mathcal{P}_{p,-} < 1$  dann größer als die hier betrachteten unnormierten Asymmetrien. Dazu geben wir folgendes Beispiel an:

Aus der Formel (5.185a) für die Populationen  $\mathcal{P}_{0,\pm}$  folgt zunächst:

$$\mathcal{P}_{0,+} + \mathcal{P}_{0,-} = \mathcal{P}_{0,g} + \mathcal{P}_{0,u}. \quad (5.205)$$

Für den Fall, dass man Zeitdifferenzen  $T_{21}$  betrachtet, für die der zweite Laserpuls erst dann mit dem Modellsystem wechselwirkt, wenn die Wellenpakete in den ungeraden elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$ ,  $\phi_{1,u}$  sich bereits im asymptotischen Bereich befinden, folgt aus den zu Beginn dieses Kapitels angegebenen

Populationstransferen für die beiden Laserpulse, dass

$$\mathcal{P}_{0,g} = 1.5\% * 6.83\% = 0.10\%, \quad (5.206a)$$

$$\mathcal{P}_{0,u} = 1.9\% - 1.9\% * 6.83\% = 1.77\% \quad (5.206b)$$

gilt. Somit erhält man für den Normierungsfaktor  $(\mathcal{P}_{p,+} + \mathcal{P}_{p,-})^{-1}$  für  $p = 0$ :

$$\frac{1}{\mathcal{P}_{0,+} + \mathcal{P}_{0,-}} = \frac{1}{\mathcal{P}_{0,g} + \mathcal{P}_{0,u}} = 54. \quad (5.207)$$

Wenn man somit anstelle der in den Abb. 5.46 und Abb. 5.47 gezeigten unnormierten Asymmetrien  $S_0$  entsprechende normierte Asymmetrien betrachtet, dann sind diese im Vergleich zu den unnormierten Asymmetrien etwa um einen Faktor 54 größer. So beträgt der größte in Abb. 5.46 auftretende Wert für die unnormierte Asymmetrie  $S_0$  etwa  $7.9 \cdot 10^{-3}$ , die entsprechende normierte Asymmetrie würde hingegen etwa 0.43 betragen. Für unser Modellsystem bedeutet diese normierte Asymmetrie anschaulich, dass für all diejenigen dissoziierten  $D_2^+$ -Moleküle, für die das Elektron sich nach der Dissoziation in einem D-Atom im atomaren Grundzustand befindet, die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron sich beim mobilen Atomkern befindet, um etwa 43 % höher ist, als dass das Elektron sich beim ortsfesten Atomkern aufhält. Eine normierte Asymmetrie  $S_0$  von etwa 43 % würde dementsprechend für im Raum frei bewegliche  $D_2^+$ -Moleküle bedeuten, dass für all diejenigen dissoziierten  $D_2^+$ -Moleküle, für die das Elektron sich nach der Dissoziation in einem D-Atom im Grundzustand befindet, die Wahrscheinlichkeit, dass das Elektron bei dem im Kernschwerpunktsystem nach rechts bewegenden D-Atom befindet, um etwa 43 % höher ist, als dass das Elektron sich bei dem im Kernschwerpunktsystem nach links bewegenden D-Atom befindet.

Abschließend zu der Diskussion der hier vorgestellten numerischen Ergebnisse sei auf Folgendes hingewiesen: Die wesentlichen Eigenschaften des von uns hier benutzten Pulsschemas mit zwei Laserpulsen sind, dass der erste Laserpuls zeitlich sehr kurz und spektral sehr breit und der zweite Laserpuls zeitlich im Prinzip beliebig lang und spektral sehr schmal ist sowie nur eine schwache Intensität aufweist; man kann mit diesem Pulsschema von der CEP des zweiten Laserpulses abhängige und von der CEP des ersten Laserpulses unabhängige Observablen messen. Dieses Pulsschema wurde inzwischen nicht nur – wie hier ausführlich dargestellt – in numerischen Simulationen auf ein an das  $D_2^+$ -Molekül angelehntes Modellsystem angewendet, sondern auch auf ein



Modellsystem mit einem Doppelmuldenpotenzial [77]. Hierbei konnte durch die Wahl der CEP des zweiten Laserpulses auf die Lokalisierung des Systems in einer der beiden Potenzialmulden Einfluss genommen werden.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung

Die im Rahmen dieser Dissertation diskutierten Sachverhalte können in zwei unterschiedliche Themenbereiche aufgeteilt werden:

- \* Die Analyse numerischer Algorithmen zur Berechnung von quantenmechanischen Wellenfunktionen innerhalb zeitabhängiger Störungstheorie
- \* CEP(absolute Phase von Laserpulsen)-Effekte bei der Laseranregung molekularer Systeme

In den Analysen zum ersten Punkt, die auf Betrachtungen in meiner Diplomarbeit basieren und diese fortführen, wurden zwei verschiedene numerische Algorithmen, die in dieser Arbeit als simple und improved algorithm bezeichnet werden, betrachtet. Mit Hilfe der beiden Ansätze wurden Wellenfunktionen eines einfachen Modellsystems mit zwei elektronischen Zuständen für eine Laserpuls-Molekül-Wechselwirkung bestimmt und deren Normabweichung untersucht. Die Motivation der Untersuchungen ist, die zeitliche Entwicklung dieser Normabweichung zu verstehen. Dazu wurden sowohl analytische Berechnungen als auch numerische Simulationsergebnisse herangezogen. Für die analytischen Betrachtungen ist eine Entwicklung der Normabweichung in Ordnungen des elektrischen Feldes grundlegend. Für beide Algorithmen treten zwei verschiedene Typen von Ordnungen auf.

Der erste Typ führt zu einem rein numerischen Beitrag zur Normabweichung, der verschwindet, wenn das Intervall für die numerische Diskretisierung der Zeit gegen Null geht. Für beide Algorithmen wurden Formeln für die analytische Berechnung dieses Beitrags hergeleitet. Eine numerische Kontrolle ergab eine exzellente Übereinstimmung mit den analytisch bestimmten Werten.

Gemäß diesen Formeln skaliert der Beitrag für den simple algorithm näherungsweise linear mit dem Zeitschritt, sein Betrag nimmt mit zunehmender Simulationsdauer monoton zu und wird daher am Ende der Simulation maximal. Für den improved algorithm findet man hingegen eine näherungsweise quadratische Skalierung mit dem Zeitschritt und Oszillationen mit einer Periode, die gleich der halben Oszillationsperiode des elektrischen Feldes des Laserpulses sind. Sofern am Beginn und am Ende der Simulation dieses Feld verschwindet, verschwindet dieser Beitrag am Ende der Simulation für den improved algorithm analytisch exakt. Daher können mit dem improved algorithm durch die Diskretisierung der Zeit verursachte Normabweichungen besser unterdrückt werden als mit dem simple algorithm. Somit ist der improved algorithm dem simple algorithm hinsichtlich dieses Typs der Normabweichung überlegen.

Der zweite Ordnungstyp führt hingegen zu einem Beitrag zur Normabweichung, der damit zusammenhängt, dass die zeitabhängige Störungstheorie grundsätzlich nicht normerhaltend ist und daher unabhängig von der numerischen Implementierung Normabweichungen auftreten. Daher ist dieser Beitrag zur Normabweichung für beide Algorithmen in guter Näherung unabhängig vom Zeitschritt und außerdem für beide Algorithmen näherungsweise gleich.

Sofern man als Startbedingung nur einen der beiden elektronischen Zustände besetzt, treten nur Ordnungen dieses Typs auf, die in gerader Potenz mit dem elektrischen Feld skalieren. Für diese Ordnungen wurde mit analytischen Methoden eine Formel hergeleitet, mit der ihr Verhalten qualitativ beschrieben wird: Verschiedene Ordnungen dieses Typs weisen ein unterschiedliches Vorzeichen auf, was zu Oszillationen der Normabweichung führen kann. Um dies numerisch zu untersuchen, wurde ein Verfahren entwickelt, um die einzelnen Beiträge per Simulation zu bestimmen. Hiermit konnten die per analytischer Rechnung vorhergesagten Vorzeichen und das daraus folgende Auftreten von Oszillationen für die Normabweichung numerisch nachgewiesen werden. Außerdem konnte analytisch gezeigt werden, dass diese für qualitative Aussagen nützliche Formel in einen quantitativ korrekten Ausdruck übergeht, wenn für das Modellsystem ein Zweiniveausystem mit einem dazu resonanten Laserpuls gewählt wird.

Des Weiteren wurde untersucht, wie sich der Beitrag dieses Ordnungstyps zur Normabweichung verändert, wenn als Startbedingung beide elektronischen Zustände besetzt sind. Es konnte sowohl über analytische Betrachtungen als auch

über numerische Rechnungen gezeigt werden, dass in diesem Fall auch Ordnungen des zweiten Typs auftreten können, die in ungerader Potenz mit dem elektrischen Feld skalieren. Außerdem konnte in einer analytischen Rechnung gezeigt werden, dass unabhängig von der Wahl der Startpopulation für ein resonantes Zweiniveausystem diese ungeraden Ordnungen verschwinden. Daher ist für Situationen, in denen die Wechselwirkung des Laserpulses mit einem System ähnlich wie bei einem resonanten Zweiniveausystem abläuft, der Beitrag der ungeraden Ordnungen im Vergleich zum Beitrag der entsprechenden geraden Ordnungen vernachlässigbar klein. Dieser Zusammenhang konnte ebenfalls in einer numerischen Simulation nachgewiesen werden. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass für die numerische Analyse, ob ein Beitrag der ungeraden Ordnungen des zweiten Typs zur Normabweichung auftritt, folgender Sachverhalt genutzt werden kann: Diese Ordnungen unterscheiden sich bezüglich ihrer Eigenschaften bei Veränderung der absoluten Phase des Laserpulses (CEP) von den entsprechenden geraden Ordnungen. Dies stellt einen Anknüpfungspunkt zum zweiten, nachfolgend besprochenen Themenbereich der Arbeit dar.

Der zweite Themenbereich umfasst die Auswirkung der CEP eines Laserpulses auf die Populationen der Zustände eines molekularen Systems. Als einfachstes Modell wurde zunächst ein resonantes Zweiniveausystem behandelt. Die zeitliche Entwicklung der Populationen der beiden Zustände kann für beliebige Fälle analytisch berechnet werden. Für den Spezialfall einer Rechteckfunktion für den zeitlichen Verlauf der Einhüllenden geht diese Lösung in die aus der Lehrbuchliteratur gut bekannte Rabi-Oszillationslösung über.

Es konnte gezeigt werden, dass die Populationen in den beiden Zuständen nur dann von der CEP des Laserpulses abhängen, wenn vor der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem Zweiniveausystem beide Zustände besetzt sind. Die Gültigkeit dieses analytischen Ergebnisses wurde durch Simulationsergebnisse bestätigt.

Als nächster Schritt wurde ein Modellsystem für ein Molekül mit nur zwei elektronischen Zuständen betrachtet. Hierbei wurde für die Molekül-Feld Wechselwirkung davon ausgegangen, dass jede Absorption oder Emission eines Photons zu einer Änderung des elektronischen Zustands führt. Für dieses System ist eine vollständige analytische Lösung der zeitlichen Entwicklung der Populationen in den beiden Zuständen nicht möglich. Man kann aber dennoch analytisch per Transfer der Resultate vom resonanten Zweiniveausystem zeigen, dass auch hier

die CEP des Laserpulses nur dann eine Auswirkung auf diese Populationen haben kann, wenn vor der Wechselwirkung des Laserpulses mit dem System bereits beide elektronischen Zustände besetzt sind. In Ergänzung zu den analytischen Betrachtungen konnte für ein an das  $\text{Na}_2$ -Molekül angelehntes Modellsystem mit zwei elektronischen Zuständen nachgewiesen werden, dass die CEP des Laserpulses einen Einfluss auf die Population in den beiden Zuständen hat.

Eine Problematik ergibt sich daraus, dass in der Regel in einem Molekül, wenn es noch nicht in Wechselwirkung mit äußeren Störungen wie z. B. Laserpulsen getreten ist, nur der elektronische Grundzustand besetzt ist. Denn in diesem Fall sind die Populationen in den beiden elektronischen Zuständen unabhängig von der CEP des Laserpulses.

Ziel der Untersuchungen zum zweiten Themenbereich dieser Arbeit war es, dieses Startpopulationsproblem mit einem neuen Laser-Anregungsschema zu umgehen. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist Observable zu finden, deren Erwartungswerte wie bei den bekannten CEP-Effekten nur von der CEP eines Laserpulses und nicht von CEPs mehrerer Laserpulse abhängen. Insbesondere muss der die CEP tragende Laserpuls kein bezüglich der zeitlichen Länge limitierter Laserpuls hoher Feldstärke oder ein starker bichromatischer Laserpuls sein.

Dafür wurde eine Dissoziationsreaktion für ein vereinfachtes Modellsystem des  $\text{D}_2^+$ -Moleküls untersucht, das auch auf andere Moleküle des  $\text{A}_2^+$ -Typs übertragen werden kann. Ausgehend vom besetzten elektronischen Grundzustand gerader Parität  $\phi_{0,g}$  tritt das Molekül in Wechselwirkung mit einem ersten Anregungspuls. Dieser ist zeitlich so kurz (und dementsprechend spektral breit), dass zwei Wellenpakete in zwei ungeraden, repulsiven elektronischen Zuständen  $\phi_{0,u}$  und  $\phi_{1,u}$  angeregt werden. Diese Wellenpakete bewegen sich anschließend in einen Bereich großer Kernabstände, wo die Potenziale der elektronischen Zustände des Systems nicht mehr vom Kernabstand abhängen.

Da die CEP des ersten Laserpulses nur zu einem globalen Phasenvorfaktor der mit dem ersten Laserpuls präparierten Wellenpakete führt, wirkt sich diese nicht auf mit diesen Wellenpaketen berechnete Erwartungswerte von Observablen aus. Dies ist ein wesentlicher Unterschied zu pump-dump Experimenten, bei denen sich die CEP des pump-Pulses auf die Erwartungswerte von Observablen auswirkt.

Die beiden Wellenpakete werden nach Erreichen des angesprochenen Bereiches

großer Kernabstände durch einen zweiten, schwachen Laserpuls, der im Prinzip zeitlich beliebig lang sein darf und spektral schmal ist, an den elektronischen Grundzustand  $\phi_{0,g}$  sowie an einen weiteren geraden elektronischen Zustand  $\phi_{1,g}$  gekoppelt.

Man kann nun Wahrscheinlichkeiten dafür berechnen, dass das  $D_2^+$ -Molekül (bei fester Orientierung) dissoziiert ist und das Elektron sich im atomaren Grundzustand bei demjenigen Kern befindet, der sich rechts bzw. links vom Schwerpunkt der beiden Kerne aufhält. Die Differenz dieser Wahrscheinlichkeiten ist die Asymmetrie  $S_0$ . Entsprechend kann man die Asymmetrie  $S_1$  berechnen (für diese Asymmetrie befindet sich das Elektron dann in einem angeregten atomaren Zustand).

Es wurde gezeigt, dass diese kanalspezifischen Asymmetrien von der CEP des zweiten Laserpulses abhängen. Die Bedingungen für das Auftreten derartiger CEP-abhängiger Asymmetrien wurden untersucht.

Das beschriebene Anregungsschema kann nicht nur auf Moleküle des  $A_2^+$ -Typs angewendet werden; es ist auch bereits gelungen, für ein System mit einem Doppelmuldenpotenzial mit der CEP des spektral schmalen Laserpulses darauf Einfluss zu nehmen, in welcher der beiden Potenzialmulden Wellenpakete lokalisiert sind.

Es ist somit erstmals dokumentiert worden, dass es möglich ist, einen CEP-Effekt für einen schwachen Laserpuls, der zeitlich beliebig lang und spektral schmal ist, zu erhalten.





# Kapitel 7

## Summary

The issues discussed in this dissertation can be divided into two different topics:

- \* The analysis of numerical algorithms for the calculation of quantum mechanical wave functions within time-dependent perturbation theory
- \* CEP (carrier envelope phase) effects for the laser excitation of molecular systems

In the analysis regarding the first topic, which bases on considerations in my diploma thesis and develops them further, two different numerical algorithms, which in this work are called simple and improved algorithm, were considered. Wave functions were determined by means of these two approaches for a simple model system with two electronic states for a laser pulse-molecule-interaction, and the norm deviation of the wave functions was analysed. The motivation for these investigations is to understand the temporal development of the norm deviations. Therefore both analytical calculations and numerical simulations were performed.

For the analytical calculations an expansion of the norm deviation in orders of the electric field is essential. For both algorithms two different types of orders appear.

The first type leads to a purely numerical contribution to the norm deviation, which disappears when the interval for the numerical discretisation of time approaches zero. Equations for this contribution were derived for both algorithms. A numerical control showed an excellent agreement with the values determined analytically.

According to these equations this contribution approximately scales linearly

with the time step for the simple algorithm; its absolute value increases monotonically, thus, reaching its maximum at the end of the simulation. In contrast, for the improved algorithm, an approximately quadratic scaling with the time step is found and oscillations occur with a period equal to half of the oscillation period of the electric field of the laser pulse. If at the beginning and at the end of the simulation the field disappears, this contribution vanishes analytically exactly for the improved algorithm. Therefore norm deviations caused by the discretisation of time can be suppressed for the improved algorithm more efficiently than for the simple algorithm. Thus the improved algorithm is superior to the simple algorithm regarding to this type of norm deviation.

The second type of orders yields a contribution to the norm deviation which is related to the fact that time-dependent perturbation theory is in general not norm conserving and norm deviations appear no matter how perturbation theory is implemented numerically. Thus, this contribution to the norm deviation is in good approximation independent of the time step and additionally approximately equal for both algorithms.

If the initial condition is such that only a single electronic state is occupied, only orders of this type appear which scale in even power with the electric field. For these orders an equation was derived analytically, by means of which the behaviour of these orders can be described qualitatively: Different orders of this type have a different sign; this can lead to oscillations of the norm deviation. For the numerical investigation, a method was developed to determine the single orders per simulation. In this way, the signs of these orders and the resulting oscillations of the norm deviation could be analysed numerically. This analysis confirmed the analytical predictions. Moreover, it could be shown that this equation, which is appropriate for qualitative considerations, is quantitatively correct if instead of the model system a two level system resonantly interacting with a laser pulse is used.

Furthermore, it was analysed how the contribution of these types of orders to the norm deviation changes if both electronic states are occupied initially. It could be shown both analytically and numerically that for this case orders of the second type which scale in odd powers with the electric field can appear as well. Additionally, an analytical calculation showed that these odd orders, independent of the start populations, disappear for a two level system. Thus, for systems interacting with a laser pulse in a similar way like a resonant two

level system the contribution of the odd orders is very small in comparison to the contribution of the even orders. These findings could also be verified in a numerical simulation. Moreover, we could show for the numerical analysis if a contribution of the odd orders of the second type to the norm deviation appears the following property of these orders is useful: They behave differently for variations of the carrier envelope phase (CEP) of the laser pulse than the corresponding even orders. This different behaviour is a link to the second, subsequently discussed topic of this work.

The second topic is an analysis of the CEP of a laser pulse on the populations of states of molecular systems. A resonant two level system was first discussed as the simplest model. The temporal evolution of the populations can be calculated analytically for arbitrary cases. For the special case of a rectangular pulse-envelope function this solution is equivalent to the Rabi solution of a two level system, which is well-known from textbooks.

It could be shown that the populations in the two states depend on the CEP of the laser pulse only if both states are occupied before the laser pulse starts to interact with the system. This analytical result was verified by simulation results.

The next step was to investigate a model system for a molecule with only two electronic states. This study was performed under the assumption that any absorption or emission of a photon leads to a change of the electronic state. For this system a complete analytical solution for the time-dependent populations is not possible. However, one is able to show analytically by transferring the results for the resonant two level system that the CEP of the laser pulse has an effect on the populations of the molecular system also only if both electronic states are occupied before the laser pulse starts to interact with the system. In addition to the analytical considerations it could be shown for a model system with two electronic states related to the Na<sub>2</sub>-molecule that the CEP of the laser pulse has an influence on the population in the two states.

A problem occurs because usually only the electronic ground state is populated in a molecule if it was not subject to external perturbations like laser pulses. Then the populations in the two electronic states do not depend on the CEP of the laser pulse.

The aim of the investigations for the second topic of this work was to circum-

vent this starting population problem with a new laser excitation scheme. It was shown that it is possible to find observables whose expectation values depend on the CEP of only one laser pulse (like in the well-known CEP effects) but not on the CEPs of several laser pulses. In particular, the laser pulse carrying the CEP does not need to be a strong laser pulse with limited length or a strong, bichromatic laser pulse.

Therefore a dissociation reaction for a simplified model of the  $D_2^+$ -molecule (which can be transferred to other molecules of the  $A_2^+$ -type) was analysed. Starting from the occupied electronic ground state with even parity  $\phi_{0,g}$  the molecule starts to interact with a first excitation pulse. This pulse is temporally as short (and correspondingly spectrally broad) that two wave packets are excited in two odd, repulsive electronic states  $\phi_{0,u}$  and  $\phi_{1,u}$ . Afterwards, these wave packets move towards large nuclear distances, where the potentials of the electronic states of the system do no longer depend on the nuclear distance.

As the CEP of the first laser pulse only leads to a global phase prefactor for the wave packets prepared with the first laser pulse, this CEP does not influence the expectation value of observables calculated for these wave packets. This is an essential difference to pump-dump experiments where the CEP of the pump-pulse has an effect on expectation values of observables.

After reaching the region of large nuclear distances, the two wave packets are coupled with a second, weak laser pulse, which can in principle be temporally arbitrarily long (and thus spectrally narrow), to the electronic ground state  $\phi_{0,g}$  and another even electronic state  $\phi_{1,g}$ .

Then, probabilities can be calculated for the case that (for fixed orientation) the  $D_2^+$ -molecule is dissociated and the electron is located in the atomic ground state at the core being right or left, respectively, from the mass centre of the two cores. The difference of these probabilities is the asymmetry  $S_0$ . Correspondingly one can calculate the asymmetry  $S_1$  (for this asymmetry the electron is located in an excited atomic state).

It was shown that these channel-specific asymmetries depend on the CEP of the second laser pulse. The conditions for the occurrence of such CEP-dependent asymmetries were examined.

The excitation-scheme described above can be applied not only to molecules of the  $A_2^+$ -type: For a system with a double well potential it is possible to influence, by the CEP of the spectrally narrow pulse, the location of wave packets in the two potential wells.

Therefore, it has been documented, for the first time, that it is possible to obtain a CEP-effect for a weak laserpulse, which can be temporally arbitrarily long and spectrally narrow.



## Anhang A

# Wellenfunktion für den simple algorithm

In diesem Anhangsteil wird bewiesen, dass die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S(n, k)$  für alle  $n \in \mathbb{N}$  und alle  $k \in \mathbb{N}_0$  in der geschlossenen Form (4.63) notiert werden kann; diese ist gegeben durch

$$\Psi_S^{(k)}(n) = \left[ \sum_{m=0}^k (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,m)}} \prod_{j=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-j) \nu_{n-j}^{(n,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0).$$

Ein Beweis für einen geschlossenen Ausdruck für die mit dem simple algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_S(n, k)$  wurde bereits im Anhang A von [2] erbracht, allerdings in einer etwas anderen Notation. Es ist jedoch von Relevanz, hier diesen Beweis in der in [50, 60] dargestellten Form nachzuvollziehen, weil im Anhangsteil D dieser Arbeit noch ein analoger Beweis für einen geschlossenen Ausdruck (4.173) für die mit dem improved algorithm berechnete Wellenfunktion  $\Psi_V(n, k)$  gezeigt wird. Es ist für die Nachvollziehbarkeit der Rechnungen im Anhangsteil D sinnvoll, sich zuvor mit dem hier dargelegten entsprechenden Beweis für den simple algorithm zu beschäftigen.

Als Ausgangspunkt für den Beweis von (4.63) benutzen wir die den simple algorithm definierenden Gleichungen (4.50) und (4.52). Mit Hilfe einer iterierten Anwendung der Gleichungen (4.50) und (4.52) berechnen wir zunächst als nützliche Lemmas die folgenden Gleichungen für  $\Psi_S^{(k)}(1)$  und  $\Psi_S^{(0)}(n)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_S^{(k)}(1) &= e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi(0) - i \Delta t \hat{W}(1) \Psi_S^{(k-1)}(1) = \dots \\ &= \sum_{m=0}^k (-i \Delta t)^m \hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi(0) \end{aligned}$$

$$= \left[ \sum_{m=0}^k (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(1,m)}} \prod_{j=0}^0 \left( \hat{W}(1-j) \nu_{1-j}^{(1,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0) \quad (\text{A.1})$$

und

$$\Psi_S^{(0)}(n) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi(n-1, 0) = \dots = e^{-in\hat{H}_0 \Delta t} \Psi(0) \quad (\text{A.2})$$

$$= \left[ \sum_{m=0}^0 (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,m)}} \prod_{j=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-j) \nu_{n-j}^{(n,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0). \quad (\text{A.3})$$

Als Nebenergebnis erkennen wir per Vergleich der Gleichungen (A.2) und (2.175), dass  $\Psi_S^{(0)}(n)$  gleich der Wellenfunktion  $\Psi^{(0)}(n)$  in 0. Ordnung Störungsrechnung ist, sofern man durch die Approximation  $e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \approx \hat{U}_C(\Delta t)$  auftretende numerische Fehler vernachlässigt.

Der eigentliche Beweis von (4.63) wird nun mit vollständiger Induktion und der Induktionshypothese

$$\Psi_S^{(q-p)}(p+1) = \left[ \sum_{m=0}^{q-p} (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(p+1,m)}} \prod_{j=0}^p \left( \hat{W}(p+1-j) \nu_{p+1-j}^{(p+1,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0)$$

für ein  $q \in \mathbb{N}$  und  $p = 0, 1, 2, \dots, q-1$  (A.4)

durchgeführt; d. h. wir zeigen zunächst, dass die obige Gleichung wahr ist für  $q = 1$  und aus der Wahrheit von (A.4) für ein  $q \in \mathbb{N}$  dann die Wahrheit von (A.4) für  $q+1$  folgt.

Für  $p = 0$  und ein willkürliches  $q \in \mathbb{N}$  ist die Induktionshypothese (A.4) wegen (A.1) wahr. Dies impliziert, dass (A.4) wahr ist für  $q = 1$ , womit der Induktionsanfang bereits erledigt ist.

Die Induktionshypothese (A.4) impliziert durch Ersetzen von  $p$  durch  $p+1$  die Gleichung

$$\Psi_S^{(q-p-1)}(p+2) = \left[ \sum_{m=0}^{q-p-1} (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(p+2,m)}} \prod_{j=0}^{p+1} \left( \hat{W}(p+2-j) \nu_{p+2-j}^{(p+2,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0)$$

für ein  $q \in \mathbb{N}$  und  $p = 0, 1, 2, \dots, q-2$ . (A.5)

Wegen (A.3) folgern wir, dass (A.5) für  $p = q-1$  ebenfalls korrekt ist. Mit der Gleichung (4.50) für den simple algorithm erhält man

$$\Psi_S^{(q-p)}(p+2) = e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \Psi_S^{(q-p)}(p+1) - i \Delta t \hat{W}(p+2) \Psi_S^{(q-p-1)}(p+2)$$

für ein  $q \in \mathbb{N}$  und  $p = 0, 1, 2, \dots, q-1$ . (A.6)



Einsetzen von (A.4) und (A.5) in (A.6) führt zu

$$\begin{aligned}
\Psi_S^{(q-p)}(p+2) &= \left[ \sum_{m=0}^{q-p} (-i \Delta t)^m e^{-i\Delta t \hat{H}_0} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+1,m)}} \prod_{j=0}^p \left( \hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+1-j}^{(p+1,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{m=0}^{q-p-1} (-i \Delta t)^{m+1} \hat{W}(p+2) \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+2,m)}} \prod_{j=0}^{p+1} \left( \hat{W}(p+2-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0) \\
&= \left[ \sum_{m=0}^{q-p} (-i \Delta t)^m e^{-i\Delta t \hat{H}_0} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+1,m)}} \prod_{j=0}^p \left( \hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+1-j}^{(p+1,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right. \\
&\quad \left. + \sum_{m=1}^{q-p} (-i \Delta t)^m \hat{W}(p+2) \times \right. \\
&\quad \left. \times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+2,m-1)}} \prod_{j=0}^{p+1} \left( \hat{W}(p+2-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m-1)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0) \tag{A.7}
\end{aligned}$$

$$= \left[ \sum_{m=0}^{q-p} (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+2,m)}} \prod_{j=0}^{p+1} \left( \hat{W}(p+2-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0) \tag{A.8}$$

für ein  $q \in \mathbb{N}$  und  $p = 0, 1, 2, \dots, q-1$ .

In dieser Berechnung haben wir den Zusammenhang berücksichtigt, dass in der sich über drei Zeilen erstreckenden Gleichung (A.7) die Summe über  $\sum_{m=0}^{q-p}$  den Operator  $\hat{W}(p+2)$  nicht enthält und die Summe über  $\sum_{m=1}^{q-p}$  in (A.7) nur Terme enthält, in denen  $\hat{W}(p+2)$  mindestens in erster Ordnung erscheint, um mit diesem Zusammenhang von (A.7) auf (A.8) zu schließen. Nun ersetzen wir in (A.8)  $p$  durch  $p-1$  und erhalten so:

$$\begin{aligned}
\Psi_S^{(q+1-p)}(p+1) &= \left[ \sum_{m=0}^{q+1-p} (-i \Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+1,m)}} \prod_{j=0}^p \left( \hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+1-j}^{(p+1,m)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right] \Psi(0) \\
&\quad \text{für ein } q \in \mathbb{N} \text{ und } p = 1, 2, \dots, q. \tag{A.9}
\end{aligned}$$

Des Weiteren impliziert (A.1), dass (A.9) auch wahr ist für  $p = 0$ . Dies bedeutet, dass wir den Induktionsschritt vollständig durchgeführt haben, weil wir von der Gleichung (A.4) ausgehend eine Gleichung hergeleitet haben, die sich aus (A.4) durch die Substitution  $q \rightarrow q+1$  ergibt. Also ist (A.4) wahr für alle  $q \in \mathbb{N}$ .

Mit den Substitutionen  $n = p+1$  und  $k = q-p$  in der Gleichung (A.4) erhält man dann die Formel (4.63) für die mit dem simple algorithm berechneten Wellenfunktionen  $\Psi_S^{(k)}(n)$ . Damit ist (4.63) bewiesen.



## Anhang B

# Stationärer Ordnungssatz (simple algorithm)

In diesem Anhang wird der stationäre Ordnungssatz (4.80) für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k \geq 2m > 0$  mit bewiesen:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n) = (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,m)}} \prod_{j=1}^n W(j)^2 \nu_j^{(n,m)}.$$

Bevor wir mit dem eigentlichen Beweis von (4.80) beginnen, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Durchführung dieses Beweises nicht beeinträchtigt wird, wenn man gemäß der Diskussion in Fußnote 38 in diesem alle Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  ersetzt. Das hängt damit zusammen, dass sowohl der Operator  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  als auch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  unitär ist (letzteres kann man mit der definierenden Gleichung (4.47) für  $\hat{U}_C(\Delta t)$  leicht nachprüfen). Aufgrund der Unitarität des Operators  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  heben sich bei dem nachfolgenden Beweis von (4.80) für die Berechnung von  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  nämlich alle Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  und  $(e^{-i\hat{H}_0\Delta t})^\dagger = e^{i\hat{H}_0\Delta t}$  gegenseitig auf; ersetzt man  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(t)$ , dann heben sich analog alle Operatoren  $\hat{U}_C(\Delta t)$  und  $\hat{U}_C^\dagger(\Delta t)$  gegenseitig auf. Der Beweis von (4.80) wird nun mit vollständiger Induktion über  $n$  für ein beliebiges  $m$ , dass die Bedingung  $k \geq 2m > 0$  erfüllt, durchgeführt.

Als Induktionsanfang muss (4.80) für den Fall  $n = 1$  bewiesen werden, dafür berechnen wir  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(1)$  direkt mit der definierenden Gleichung für die stationären Ordnungen (4.77):

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(1) = \sum_{j=0}^{2m} \left\langle \psi_S^{(j)}(1) \middle| \psi_S^{(2m-j)}(1) \right\rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j=0}^{2m} \left\langle \Psi(0) \left| e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(1)^j \Delta t^j i^j (-i)^{2m-j} \Delta t^{2m-j} \hat{W}(1)^{2m-j} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right| \Psi(0) \right\rangle \\
&= (-1)^m \Delta t^{2m} W(1)^{2m} \\
&= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(1,m)}} \prod_{j=1}^1 W(1)^{2\nu_j^{(1,m)}} \sqrt{\cdot}. \tag{B.1}
\end{aligned}$$

Dann nehmen wir als Induktionshypothese an, dass alle stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(\eta)$  für  $n \leq \eta \leq 1$  mit einem willkürlich gewählten  $n \in \mathbb{N}$  die Gleichung (4.80) erfüllen und zeigen als Induktionsschritt, dass dies impliziert, dass  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1)$  (4.80) ebenfalls erfüllt. Dafür leiten wir mit (4.77) zunächst her, dass für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1)$  gilt:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) &= \sum_{j=0}^{2m} \left\langle \psi_S^{(j)}(n+1) \left| \psi_S^{(2m-j)}(n+1) \right\rangle \\
&= \sum_{j=0}^{2m} \Delta t^{2m} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n+1,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n+1,2m-j)}} \left\langle \Psi(0) \left| i^j \prod_{q=1}^{n+1} \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n+1,j)}} \right) \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times (-i)^{2m-j} \prod_{p=0}^n \left( \hat{W}(n+1-p)^{\rho_{n+1-p}^{(n+1,2m-j)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{B.2}
\end{aligned}$$

Nun schreiben wir den Operator  $\hat{W}(n+1)$  explizit aus:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{j=0}^{2m} \sum_{g=0}^j \sum_{f=0}^{2m-j} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,j-g)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,2m-j-f)}} (-1)^j \times \\
&\quad \times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n,j-g)}} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n+1)^{g+f} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p)^{\rho_{n-p}^{(n,2m-j-f)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle, \tag{B.3}
\end{aligned}$$

und führen dann die neuen Summenindizes  $s := g + f$  und  $d := j - g$  ein:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,2m-d-s)}} (-1)^j \times \\
&\quad \times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n,d)}} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n+1)^s e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \times \right. \right. \\
&\quad \left. \left. \times \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p)^{\rho_{n-p}^{(n,2m-d-s)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{B.4}
\end{aligned}$$

Nun betrachten wir die Gleichung (B.4) genauer und erkennen, dass in dieser die Dreifachsumme der Form  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  erscheint. Für eine Dreifachsumme in diesen Summationsgrenzen und beliebige Summanden  $\zeta(j, d, s)$  für diese Dreifachsumme gilt die Gleichung

$$\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d} \zeta(j, d, s) = \sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} \sum_{j=d}^{d+s} \zeta(j, d, s). \quad (\text{B.5})$$

Die obige Gleichung (B.5) kann über folgendes Bild visualisiert werden: Wir betrachten alle 3-Tupel  $(j, d, s)$  mit ganzzahligen Werten für  $j, d$  und  $s$ , die sich innerhalb oder auf der Oberfläche der durch die vier Punkte  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 2m)$ ,  $(2m, 0, 2m)$ ,  $(2m, 2m, 0)$  definierten Pyramide befinden. Diese repräsentieren gerade genau diejenigen Kombinationen an Werten für  $j, d$  und  $s$ , die in der Dreifachsumme der Form  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auf der linken Seite von (B.5)

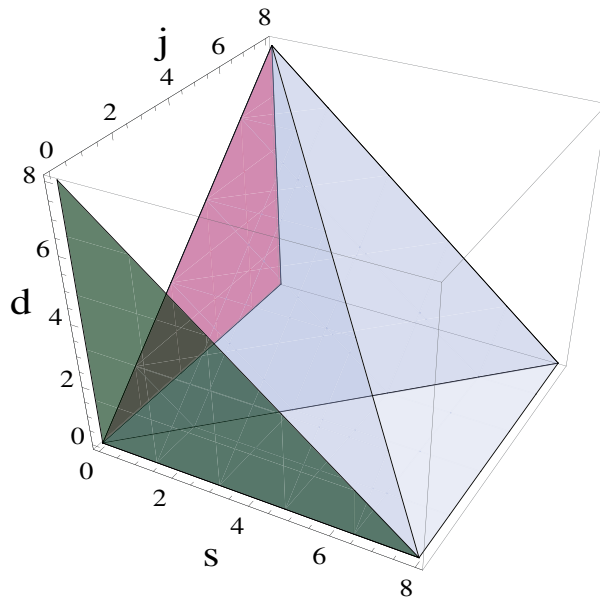


Abbildung B.1: Die Pyramide, die wir für die Visualisierung der Dreifachsumme  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auf der linken Gleichungsseite und von der Dreifachsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} \sum_{j=d}^{d+s}$  auf der rechten Gleichungsseite von (B.5) benutzen, ist hier dargestellt für den Fall  $2m = 8$ . Visualisierung bedeutet, wie im Text beschrieben, dass man alle 3-Tupel  $(j, d, s)$  mit ganzzahligen Werten für  $j, d$  und  $s$  betrachtet, die innerhalb oder auf der Oberfläche dieser durch die vier Punkte  $(0, 0, 0)$ ,  $(0, 0, 8)$ ,  $(8, 0, 8)$ ,  $(8, 8, 0)$  definierten Pyramide liegen. Diese sind gerade genau diejenigen Kombinationen an Werten für  $j, d$  und  $s$ , die in diesen beiden Dreifachsummen  $\sum_{j=0}^8 \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{8-d}$  und  $\sum_{s=0}^8 \sum_{d=0}^{8-s} \sum_{j=d}^{d+s}$  für die Summenindizes  $j, d$  und  $d$  auftreten. Außerdem sind in dieser Abbildung die Projektionen dieser Pyramide auf die  $(j, d)$ -Ebene und die  $(s, d)$ -Ebene abgebildet. Diese Projektionen sind Dreiecke.

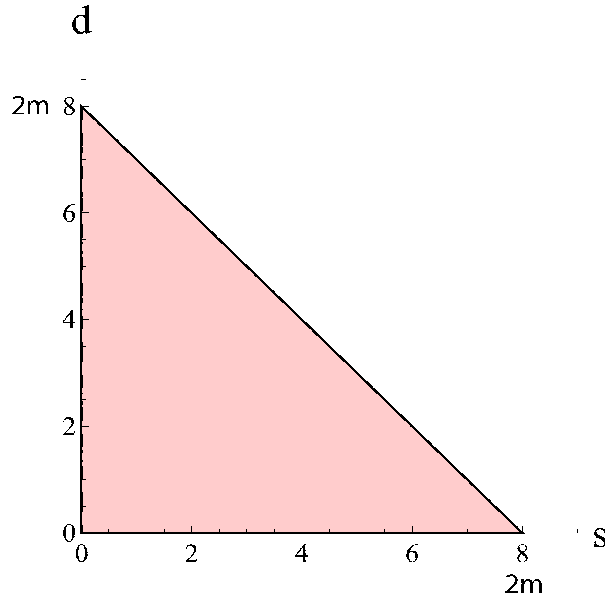


Abbildung B.2: Das Dreieck, das wir für die Visualisierung der äußeren Doppelsumme  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j$  über  $j$  und  $d$  auf der linken Seite von (B.5) benutzen, wird hier gezeigt für  $2m = 8$ . Wir erhalten dieses Dreieck durch die Projektion der Pyramide in Abb. B.1 auf die  $(j, d)$ -Ebene.

auftreten. Genau diese 3-Tupel  $(j, d, s)$  repräsentieren aber ebenfalls genau diejenigen Kombinationen an Werten für  $j, d$  and  $s$ , die in der Dreifachsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} \sum_{j=d}^{d+s}$  auf der rechten Seite von (B.5) für die Summationsindizes auftreten. Also sind die Dreifachsummen auf beiden Gleichungsseiten von (B.5) identisch. Diese Pyramide wird in Abb. B.1 für  $2m = 8$  gezeigt. Diese Visualisierung kann folgendermaßen näher erklärt werden:

Für die Visualisierung der Dreifachsumme auf der linken Seite von (B.5) ist es hilfreich zuerst die Projektion der Pyramide auf die  $j - d$ -Ebene gedanklich nachzuvollziehen; diese ist ein Dreieck, das in Abb. B.2 für  $2m = 8$  gezeigt wird: Genau diejenigen 2-Tupel  $(j, d)$  mit ganzzahligen Werten für  $j$  und  $d$ , die innerhalb oder auf dem Rand dieses Dreiecks liegen, repräsentieren diejenigen Kombinationen für  $j$  und  $d$ , die in der Zweifachsumme  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j$  enthalten sind. Man kombiniert dieses Resultat nun mit einer Analyse, welche Werte für  $s$  für ein vorgegebenes 2-Tupel  $(j, d)$ , das innerhalb oder auf dem Rand des in Abb. B.2 gezeigten Dreiecks liegt, zu solchen 3-Tupeln  $(j, d, s)$  führen, die zu Punkten innerhalb oder auf dem Rand der in Abb. B.1 gezeigten Pyramide gehören. Das so erhaltene Ergebnis zeigt dann, dass alle 3-Tupel  $(j, d, s)$ , die innerhalb oder auf der Oberfläche dieser Pyramide liegen, gerade diejeni-

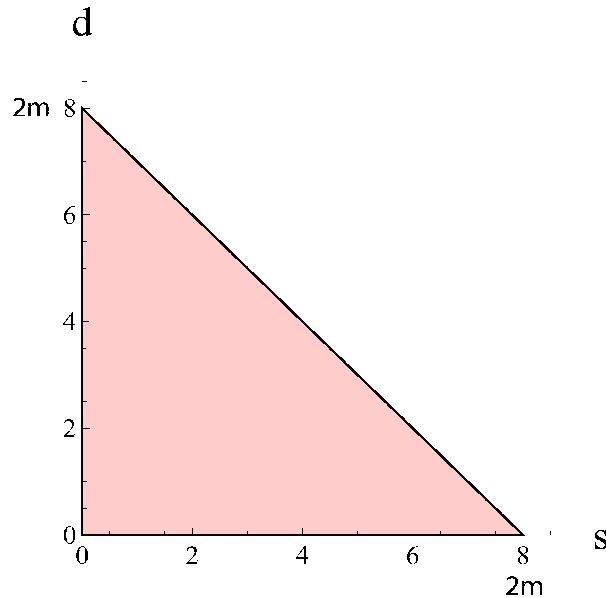


Abbildung B.3: Das Dreieck, das wir für die Visualisierung der äußeren Doppelsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s}$  über  $s$  und  $d$  auf der rechten Seite von (B.5) benutzen, wird hier gezeigt für  $2m = 8$ . Wir erhalten dieses Dreieck durch die Projektion der Pyramide in Abb. B.1 auf die  $(s, d)$ -Ebene.

gen Kombinationen für  $j, d$  und  $s$  repräsentieren, die in der Dreifachsumme  $\sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auf der linken Seite von (B.5) enthalten sind. In analoger Weise geht man für die Visualisierung der Dreifachsumme auf der rechten Gleichungsseite von (B.5) vor: Dafür betrachtet man zunächst die Projektion der Pyramide auf die  $s-d$ -Ebene; diese ist ein Dreieck, das in Abb. B.3 für  $2m = 8$  gezeigt wird: Genau diejenigen 2-Tupel  $(s, d)$  mit ganzzahligen Werten für  $s$  und  $d$ , die innerhalb oder auf dem Rand dieses Dreiecks liegen, repräsentieren die Kombinationen für  $s$  and  $d$ , die in der Zweifachsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s}$  enthalten sind. Man kombiniert dieses Resultat nun mit einer Analyse, welche Werte für  $j$  für ein vorgegebenes 2-Tupel  $(s, d)$ , das innerhalb oder auf dem Rand des in Abb. B.3 gezeigten Dreiecks liegt, zu 3-Tupeln  $(j, d, s)$  führen, die zu Punkten innerhalb oder auf dem Rand der in Abb. B.1 gezeigten Pyramide gehören. Das so erhaltene Ergebnis zeigt dann, dass alle 3-Tupel  $(j, d, s)$ , die innerhalb oder auf der Oberfläche dieser Pyramide liegen, gerade diejenigen Kombinationen für  $j, d$  und  $s$  repräsentieren, die in der Dreifachsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} \sum_{j=d}^{d+s}$  auf der rechten Seite von (B.5) enthalten sind.

In der Gleichung (B.4) haben die Summanden  $\zeta(j, d, s)$  in der Dreifachsumme

über  $j, d$  und  $s$  die spezielle Form

$$\zeta(j, d, s) = (-1)^j \phi(d, s); \quad (\text{B.6})$$

außerdem kann man leicht zeigen, dass die beiden folgenden Gleichungen wahr sind:

$$\sum_{j=p}^q (-1)^j = (-1)^p \delta_{(q-p) \bmod 2, 0}, \quad (\text{B.7a})$$

$$\sum_{j=p}^q (-1)^j = (-1)^q \delta_{(q-p) \bmod 2, 0}. \quad (\text{B.7b})$$

In den folgenden Berechnungen werden wir sowohl (B.7a) als auch (B.7b) verwenden. Wenn für eine Funktion  $\zeta(j, d, s)$  die Gleichung (B.6) gültig ist, kann man mit (B.5) und (B.7a) folgende Umformung durchführen:

$$\begin{aligned} \sum_{j=0}^{2m} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d} (-1)^j \phi(d, s) &= \sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) \\ &= \sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=0}^{2m-s} (-1)^d \delta_{s \bmod 2, 0} \phi(d, s) \\ &= \sum_{r=0}^m \sum_{d=0}^{2m-2r} (-1)^d \phi(d, 2r). \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

Mit (B.8) können wir nun (B.4) in der folgenden Weise umformen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r=0}^m \sum_{d=0}^{2m-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}}(n, d)} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}}(n, 2m-d-2r)} (-1)^d \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n, d)} \right) e^{i\hat{H}_0 \Delta t} W(n+1)^{2r} \times \right. \right. \\ &\left. \left. \times e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p) \rho_{n-p}^{(n, 2m-d-2r)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Da  $W(n+1)^{2r}$  mit allen Operatoren kommutiert, kann man (B.9) weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n+1) &= \sum_{r=0}^m (-1)^r \Delta t^{2r} W(n+1)^{2r} \times \\ &\times \left[ (-1)^{m-r} \Delta t^{2(m-r)} \sum_{d=0}^{2(m-r)} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}}(n, d)} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}}(n, 2(m-r)-d)} (-1)^d \times \right. \end{aligned}$$



$$\begin{aligned}
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n,d)} \right) \times \right. \right. \\
& \left. \left. \times \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p) \rho_{n-p}^{(n,2(m-r)-d)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \\
& = \sum_{r=0}^m (-1)^r \Delta t^{2r} W(n+1)^{2r} \mathcal{N}_S^{(k,2(m-r))}(n). \tag{B.10}
\end{aligned}$$

Wir nutzen nun die Induktionsannahme, indem wir für die Terme  $\mathcal{N}_S^{(k,2(m-r))}(n)$  in (B.10) die rechte Gleichungsseite von (4.80) einsetzen und folgern, dass (4.80) wahr ist für  $n+1$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) & = \sum_{r=0}^m (-1)^r \Delta t^{2r} W(n+1)^{2r} (-1)^{m-r} \Delta t^{2(m-r)} \times \\
& \quad \times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n,m-r)}} \prod_{j=1}^n W(j)^2 \nu_j^{(n,m-r)} \\
& = (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n+1,m)}} \prod_{j=1}^{n+1} W(j)^2 \nu_j^{(n+1,m)}. \tag{B.11}
\end{aligned}$$

Damit haben wir den Induktionsschluss durchgeführt, und (4.80) ist somit bewiesen.  $\square$



## Anhang C

# Destruktionssatz (simple algorithm)

In diesem Anhangsteil beschäftigen wir uns mit dem Beweis des Destruktionssatzes für die oszillierenden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  für den simple algorithm.

Bevor wir mit dem eigentlichen Beweis des Destruktionssatzes für den simple algorithm beginnen, sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Erbringung dieses Beweises nicht dadurch beeinträchtigt wird, wenn man gemäß der Diskussion in Fußnote 38 bei diesem Beweis alle Operatoren  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  ersetzt. Die Argumentation, warum dies die Beweisbarkeit des Destruktionssatzes für den simple algorithm nicht beeinträchtigt, erfolgt in analoger Weise wie die entsprechende Argumentation zu diesem Punkt im Anhang B.

Als Ausgangspunkt für den Beweis des Destruktionssatzes setzen wir in (4.99) die Substitution  $n \rightarrow n + 1$  ein und erhalten so:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) &= \Delta t^{2m} \sum_{j=2m-k}^k \sum_{\bar{p}(n+1,j)} \sum_{\bar{p}(n+1,2m-j)} (-1)^{m-j} \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{n+1} \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n+1,j)} \right) \prod_{p=0}^n \left( \hat{W}(n+1-p) \rho_{n+1-p}^{(n+1,2m-j)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned}$$

Diese Gleichung wird nun in der gleichen Weise transformiert wie in Anhang B die Gleichung (B.2) in (B.4) transformiert wird. Auf diese Weise erhält man:

$$\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1) = (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{j=2m-k}^k \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d} \sum_{\bar{p}(n,d)} \sum_{\bar{p}(n,2m-d-s)} (-1)^j \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n,d)}} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n+1)^s e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \times \right. \right. \\
& \left. \left. \times \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p)^{\rho_{n-p}^{(n,2m-d-s)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{C.1}
\end{aligned}$$

Nun analysieren wir (C.1) und erkennen, dass in dieser die Dreifachsumme der Form  $\sum_{j=2m-k}^k \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auftritt. Für eine Dreifachsumme mit diesen Summationsgrenzen gilt – wie wir im folgenden noch zeigen werden – für beliebige Summanden  $\zeta(j, d, s)$  die Gleichung

$$\sum_{j=2m-k}^k \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d} \zeta(j, d, s) = \sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} \zeta(j, d, s); \tag{C.2}$$

damit können wir die Formel (C.1) in folgendes Zwischenergebnis umformen:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_S^{(k, 2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} (-1)^j \times \\
& \times \sum_{\mathcal{P}_p^{(n,d)}} \sum_{\mathcal{P}_p^{(n, 2m-d-s)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n,d)}} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n+1)^s e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \times \right. \right. \\
& \left. \left. \times \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p)^{\rho_{n-p}^{(n, 2m-d-s)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{C.3}
\end{aligned}$$

Die Gleichung (C.2) kann über folgendes Bild visualisiert werden: Wir betrachten einen Polyeder, der aus der im Anhang B betrachteten Pyramide (diese Pyramide ist in Abb. B.1 für  $2m = 8$  abgebildet) resultiert, indem mit den beiden Ebenen  $j = 2m - k$  und  $j = k$  Teilvolumina von dieser Pyramide abgetrennt werden. Dieser Polyeder ist in Abb. C.1 abgebildet. Die Visualisierung von (C.2) erfolgt nun derart, indem man erkennt, dass erstens alle 3-Tupel  $(j, d, s)$ , die innerhalb oder auf der Oberfläche des genannten Polyeders liegen, gerade alle die Kombinationen für die Summationsvariablen  $j, d$  und  $s$  repräsentieren, die in der Dreifachsumme der Form  $\sum_{j=2m-k}^k \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auf der linken Gleichungsseite von (C.2) auftreten. Da zweitens für die Dreifachsumme der Form  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)}$  auf der rechten Seite der Gleichung (C.2) auch gerade genau diese zum Polyeder gehörenden 3-Tupel  $(j, d, s)$  auftreten, sind diese beiden Summen identisch. Diese Visualisierung kann man auf folgende Weise noch genauer erklären: Die Visualisierung der Dreifachsumme auf der linken Seite von (C.2) ist trivial, denn man kann leicht durch Vergleich

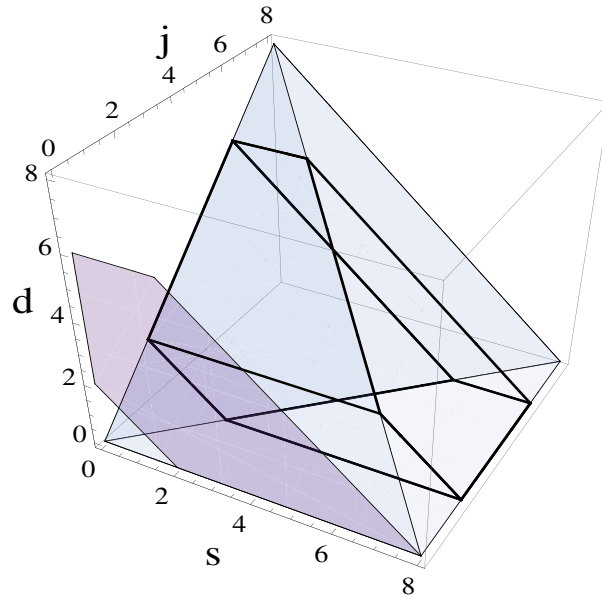


Abbildung C.1: Der aus der in Abb. B.1 gezeigten Pyramide resultierende Polyeder, den wir für die Visualisierung der Dreifachsumme in den Summationsgrenzen  $\sum_{j=2m-k}^k \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2m-d}$  auf der linken Seite von (C.2) sowie für die Visualisierung der Dreifachsumme in den Summationsgrenzen  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)}$  auf der rechten Seite von (C.2) nutzen, ist in der obigen Abbildung für die Werte  $2m = 8$  and  $k = 6$  gezeigt (die Kanten des Polyeders sind hierbei fettgezeichnet). Außerdem ist in die obige Abbildung die Projektion dieses Polyeders auf die  $(s, d)$ -Ebene eingezeichnet.

der linken Gleichungsseiten von (B.5) und (C.2) erkennen, dass das Abtrennen von Teilvolumina der Pyramide durch die Ebenen  $j = 2m - k$  und  $j = k$  nur zu einer Änderung der Summationsgrenzen der äußeren  $j$ -Summe führt. Die Visualisierung der rechten Seite von (C.2) ist hingegen komplizierter: Dafür ist es zunächst sinnvoll die Projektion des Polyeders auf die  $(s, d)$ -Ebene zu betrachten; diese Projektion ist in der Darstellung des Polyeders in Abb. C.1 eingezeichnet und wird in der Abb. C.2 gezeigt. Man erkennt über die genannte Projektion des Polyeders, dass alle 2-Tupel  $(s, d)$ , die innerhalb oder auf dem Rand dieser Projektion sind, gerade alle diejenigen Kombinationen für  $s$  und  $d$  repräsentieren, die in einer Zweifachsumme mit den Summationsgrenzen  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)}$  auftreten. Des Weiteren bestimmt man nun, welchen Wert die untere Summationsgrenze  $j_{\min}$  für die innerste Summe über  $j$  auf der rechten Seite von (C.2) für ein bestimmtes 2-Tupel  $(s, d)$  innerhalb oder auf dem Rand des in Abb. C.2 gezeigten Polygons hat: Wegen der geometrischen Form des in Abb. C.1 gezeigten Polyeders gilt, dass für  $d \leq 2m - k$  dann  $j_{\min} = 2m - k$  gilt; hingegen gilt für  $d > 2m - k$  dann  $j_{\min} = d$  (die-

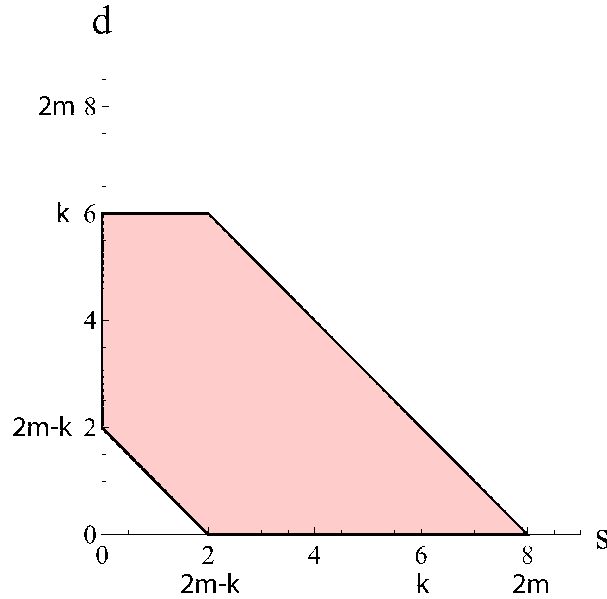


Abbildung C.2: Das Polygon, das wir für die Visualisierung der äußeren Doppelsumme  $\sum_{s=0}^{2m} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min(2m-s, k)}$  über  $s$  und  $d$  auf der rechten Seite von (C.2) nutzen, wird hier für  $2m = 8$  und  $k = 6$  gezeigt. Man erhält dieses Polygon durch eine Projektion des in Abb. C.1 gezeigten Pyramidenstumpfes auf die  $(s, d)$ -Ebene.

se Fallunterscheidung ist in Abb. C.3 illustriert). Die Bestimmung der oberen Summationsgrenze  $j_{max}$  erfordert eine folgende Fallunterscheidung: Für ein bestimmtes 2-Tupel  $(s, d)$  innerhalb oder auf dem Rand des in Abb. C.2 gezeigten Polygons gilt, dass wegen der geometrischen Form des in Abb. C.1 gezeigten Polyeders für  $d + s \leq k$  dann  $j_{max} = d + s$  gilt; hingegen gilt für  $d + s > k$  dann  $j_{max} = k$  (diese Fallunterscheidung ist in Abb. C.4 illustriert). Aus diesen Betrachtungen zur Bestimmung der Summationsgrenzen  $j_{min}$  und  $j_{max}$  folgt dann, dass die innerste Summe über  $j$  auf der rechten Seite von (C.2) die Form  $\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)}$  annimmt.

Durch ein Betrachten von (C.3) erkennt man, dass in der dort erscheinenden Dreifachsumme über  $s$ ,  $d$  und  $j$  die in (C.1) als  $\zeta(j, d, s)$  bezeichneten Summanden dieser Dreifachsumme wieder die spezielle Form  $(-1)^j \phi(d, s)$  gemäß Gleichung (B.6) annehmen. Deshalb können für die Berechnung der innersten Summe über  $j$  in dieser Dreifachsumme die beiden Gleichungen (B.7a) und (B.7b) angewendet werden; wegen der Fallunterscheidungen für die obere und untere Summationsgrenze  $j_{max}$  bzw.  $j_{min}$  muss für diese Berechnung der innersten Summe über  $j$  auf der rechten Seite von (C.2) jedoch eine Fallunterscheidung mit vier Fällen gemacht werden. Wir bezeichnen diese vier Fälle nun als  $A_{n+1}$ ,

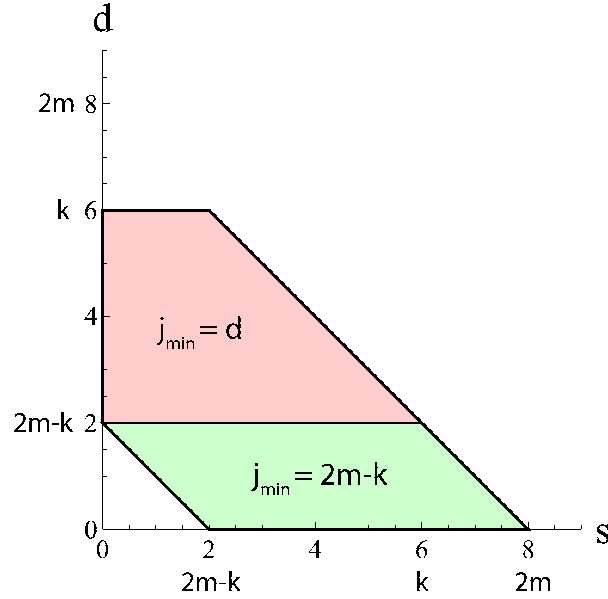


Abbildung C.3: Der Wert der unteren Summationsgrenze  $j_{\min}$  für die innerste Summe über  $j$  bei der Dreifachsumme auf der rechten Seite von (C.2) hängt von den Werten der Summationsvariablen  $s$  und  $d$  für die beiden äußeren Summen dieser Dreifachsumme und außerdem von den Parametern  $2m$  und  $k$  ab: Für  $d < 2m - k$  gilt  $j_{\min} = 2m - k$  und für  $d \geq 2m - k$  gilt  $j_{\min} = d$ . Die beiden Flächen in der  $(s, d)$ -Ebene, die abgrenzen, welcher der beiden Fälle für die  $j_{\min}$ -Berechnung vorliegt, können aus der geometrischen Form des in Abb. C.1 gezeigten Polyeders hergeleitet werden und sind in dieser Abbildung für die Parameterwerte  $2m = 8$  und  $k = 6$  gezeichnet.

$B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  sowie  $D_{n+1}$  und definieren diese in der folgenden Weise:

$A_{n+1}$ :  $d < 2m - k$  und  $d + s \leq k$ :

$$\begin{aligned} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} (-1)^j \phi(d, s) &= \sum_{j=2m-k}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) \\ &= (-1)^k \delta_{(d+s+k) \bmod 2, 0} \phi(d, s). \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

$B_{n+1}$ :  $d < 2m - k$  und  $d + s > k$ :

$$\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} (-1)^j \phi(d, s) = \sum_{j=2m-k}^k (-1)^j \phi(d, s) = (-1)^k \phi(d, s). \quad (\text{C.5})$$

$C_{n+1}$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s > k$ :

$$\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} (-1)^j \phi(d, s) = \sum_{j=d}^k (-1)^j \phi(d, s) = (-1)^k \delta_{(k-d) \bmod 2, 0} \phi(d, s). \quad (\text{C.6})$$

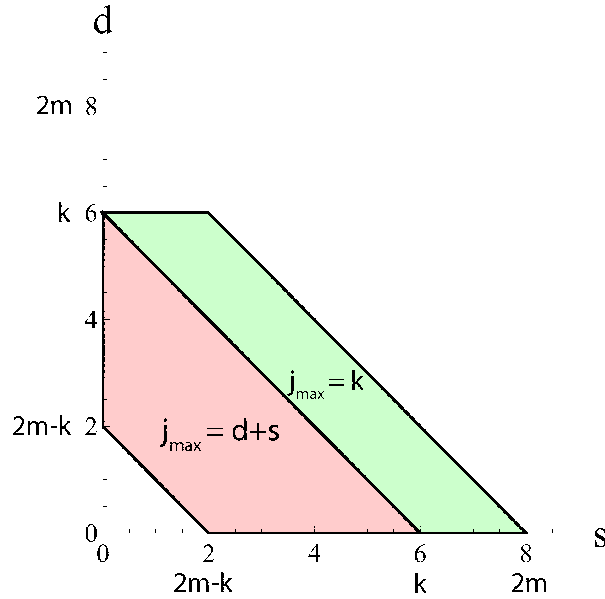


Abbildung C.4: Der Wert der höheren Summationsgrenze  $j_{min}$  für die innerste Summe über  $j$  bei der Dreifachsumme auf der rechten Seite von (C.2) hängt von den Werten der Summationsvariablen  $s$  und  $d$  für die beiden äußeren Summen dieser Dreifachsumme und außerdem von den Parametern  $2m$  und  $k$  ab: Für  $d + s \leq k$  gilt  $j_{max} = d + s$  und für  $d + s > k$  gilt  $j_{max} = k$ . Die beiden Flächen in der  $(s, d)$ -Ebene, die abgrenzen, welcher der beiden Fälle für die  $j_{max}$ -Berechnung vorliegt, können aus der geometrischen Form des in Abb. C.1 gezeigten Polyeders hergeleitet werden und sind in dieser Abbildung für die Parameterwerte  $2m = 8$  und  $k = 6$  gezeichnet.

$D_{n+1}$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s \leq k$ :

$$\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k)} (-1)^j \phi(d, s) = \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) = (-1)^d \delta_{s \bmod 2, 0} \phi(d, s). \quad (\text{C.7})$$

In Abb. C.5 sind die verschiedenen Flächen in der  $(s, d)$ -Ebene markiert, die man den vier verschiedenen Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  und  $D_{n+1}$  für die Parameterwerte  $2m = 8$  und  $k = 6$  zuordnen kann. In der Gleichung (C.3) erscheint vor der Dreifachsumme ein von den Summationsvariablen  $s$ ,  $d$  und  $j$  unabhängiger Vorzeichenfaktor  $(-1)^m$ , der in die Funktion für die Summanden  $\zeta(j, d, s)$  der Dreifachsumme in (C.3) hineingezogen werden kann. Dieser Faktor ist dann in den obigen Gleichungen zu den vier Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  und  $D_{n+1}$  zwar nicht explizit ausgeschrieben, aber in der Funktion  $\phi(d, s)$  enthalten. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts kann man dann aus den Formeln (C.4), (C.5) und (C.6) folgern, dass die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (C.3), die man den Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  zuordnen kann und die nach Aus-



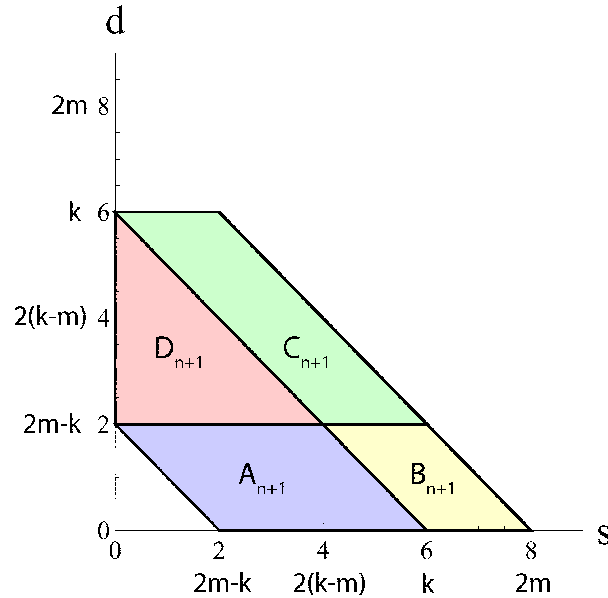


Abbildung C.5: Die korrespondierenden Flächen innerhalb des in Abb. C.2 gezeigten Polygons zu den vier im Text diskutierten Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  und  $D_{n+1}$  werden in dieser Abbildung für die Parameterwerte  $2m = 8$  und  $k = 6$  gezeigt. (Bei Punkten auf den Flächengrenzen, die man über diese Abbildung nicht eindeutig einem der vier Fälle  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  und  $D_{n+1}$  zuordnen kann, muss man sich überlegen, welcher der angrenzenden Flächen bzw. Fälle man diese Punkte zuschlägt. Durch die Definition der vier Fälle im Text wird eine eindeutige Wahl für diese Grenzpunkte getroffen, die deshalb so ausgefallen ist, weil die Berechnungen damit erleichtert werden.)

wertung der  $j$ -Summe mit den zu den Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  gehörenden Gleichungen (C.4), (C.5) sowie (C.6) noch übrig bleiben, alle proportional zu einem Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  sind. Damit haben wir gezeigt, dass diese zu den Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  gehörenden Terme den Destruktionssatz erfüllen. Es bleibt also nur noch zu zeigen, dass die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (C.3), die man dem Fall  $D_{n+1}$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s \leq k$ , zuordnen kann, den Destruktionssatz auch erfüllen.

Für die Lösung dieses Problems ist es praktikabel die Summe über alle Terme auf der rechten Seite von (C.3), die zum Fall  $D_{n+1}$  gehören, als  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n+1)$  zu bezeichnen. In dieser Notation bedeutet der tiefgestellte Index  $T_{n+1}$ , dass die mit dem simple algorithm simulierte Zeitspanne  $T$  gleich  $(n+1)\Delta t$  ist. Das Argument  $(n+1)$  weist hingegen darauf hin, dass die Fallunterscheidung mit den vier Fällen  $A_{n+1}$ ,  $B_{n+1}$ ,  $C_{n+1}$  und  $D_{n+1}$ , die uns zu dem Term  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n+1)$  geführt hat, aus einer Analyse des Ausdrucks auf der rechten Seite von (C.1) resultiert – und in diesem Ausdruck auf der rechten Seite von (C.1) wird der

Wechselwirkungsoperator  $\hat{W}(n+1)$  für den  $(n+1)$ -ten Zeitschritt explizit ausgeschrieben (man beachte dazu die Umformung von (4.99) hin zu (C.1)).

Die Herleitung einer Formel für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n+1)$  aus dem Term (C.3) für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1)$  erfolgt nun, indem man die Summationsgrenzen für die Summen über  $s$  und  $d$  in (C.3) so ändert, dass man nur noch alle diejenigen 2-Tupel  $(s, d)$  für die Summationsvariablen  $s$  und  $d$  berücksichtigt, die zum Fall  $D_{n+1}$  gehören. Diese 2-Tupel  $(s, d)$  liegen alle in der Fläche und auf dem Rand des in Abb. C.4 zum Fall  $D_{n+1}$  gehörenden Dreiecks. Da dieses Dreieck mit den Geraden  $s = 0$ ,  $d = 2m - k$  und  $d = k - s$  konstruiert werden kann, summiert man über alle 2-Tupel  $(s, d)$  mit ganzzahligem  $s$  und ganzzahligem  $d$  für die Fläche und den Rand dieses Dreiecks, indem man für die Doppelsumme über  $s$  und  $d$  die Form  $\sum_{s=0}^{2(k-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-s}$  ansetzt.

Damit erhält man für den Term  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n+1)$  folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{s=0}^{2(k-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-s} (-1)^d \delta_{s \bmod 2, 0} \times \\ &\times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(n,2m-d-s)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n,d)} \right) e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n+1)^s e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right. \right. \\ &\times \left. \left. \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p) \rho_{n-p}^{(n,2m-d-s)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Der Faktor  $\delta_{s \bmod 2, 0}$  sorgt dafür, dass alle Terme mit ungeradem  $s$  in (C.8) verschwinden. Wir substituieren deshalb die Summationsvariable  $s$  durch  $2r$  und berücksichtigen außerdem, dass wegen (2.139) der Term  $W(n+1)^{2r}$  mit allen Operatoren kommutiert. Damit erhält man:

$$\begin{aligned} D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r=0}^{k-m} W(n+1)^{2r} \sum_{d=2m-k}^{k-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}(n,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(n,2(m-r)-d)}} (-1)^d \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^n \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n,d)} \right) \prod_{p=0}^{n-1} \left( \hat{W}(n-p) \rho_{n-p}^{(n,2(m-r)-d)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

Als nächsten Schritt benennen wir die Summationsvariable  $d$  in  $j$  um, und wir schreiben den Operator  $\hat{W}(n)$  in der selben Weise explizit aus, wie wir dies in den Gleichungen (B.4) und (C.1) für den Operator  $\hat{W}(n+1)$  getan haben:

$$D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n+1) = (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r=0}^{k-m} W(n+1)^{2r} \left[ \sum_{j=2m-k}^{k-2r} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2(m-r)-d} (-1)^j \times \right.$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n-1,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n-1,2(m-r)-d-s)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{n-1} \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n-1,d)} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n)^s \times \right. \right. \\
& \left. \left. \times e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \prod_{p=0}^{n-2} \left( \hat{W}(n-1-p) \rho_{n-1-p}^{(n-1,2(m-r)-d-s)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \right]. \quad (\text{C.10})
\end{aligned}$$

Dann betrachten wir die Gleichung (C.10) und erkennen, dass dort eine Dreifachsumme in den Summationsgrenzen  $\sum_{j=2m-k}^{k-2r} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2(m-r)-d}$  erscheint. Für eine Dreifachsumme in dieser Form mit einem Summanden  $\zeta(j, d, s)$  gilt die Gleichung:

$$\begin{aligned}
& \sum_{j=2m-k}^{k-2r} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{2(m-r)-d} \zeta(j, d, s) = \\
& = \sum_{s=0}^{2(m-r)} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min[2(m-r)-s, k-2r]} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} \zeta(j, d, s). \quad (\text{C.11})
\end{aligned}$$

Die Gleichung (C.11) ist intuitiv einleuchtend, denn sie ergibt sich aus (C.2), indem man dort die Variablen  $k$  durch  $k - 2r$  und  $2m$  durch  $2(m - r)$  in den oberen Summationsgrenzen ersetzt. Man kann als Kontrolle für die Richtigkeit von (C.11) auch wieder eine Visualisierung vornehmen, die in ähnlicher Weise wie die Visualisierung von (C.2) erfolgt. In der unten stehenden Fußnote sind die geometrischen Körper, die man für diese Visualisierung betrachten muss, angegeben.<sup>85</sup>

$$\begin{aligned}
D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n+1) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r=0}^{k-m} W(n+1)^{2r} \times \\
& \left\{ \sum_{s=0}^{2(m-r)} \sum_{d=\max(2m-k-s, 0)}^{\min[2(m-r)-s, k-2r]} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} (-1)^j \times \right. \\
& \left. \times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n-1,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(n-1,2(m-r)-d-s)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{n-1} \left( e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(n-1,d)} \right) e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(n)^s \times \right. \right.
\end{aligned}$$

<sup>85</sup>Man kann sich überlegen, dass die Visualisierung der Dreifachsummen in (C.11) über  $s, j$  und  $d$  zu einem Polyeder führt, der mit der Notation  $P(s, j, d)$  für einen Punkt mit folgenden acht Eckpunkten beschrieben werden kann:  $A(2m - k, 2m - k, 0)$ ,  $B(2m - 2r, 2m - k, 0)$ ,  $C(k - 2r, 2m - k, 2m - k)$ ,  $D(0, 2m - k, 2m - k)$ ,  $E(0, k - 2r, k - 2r)$ ,  $F(2m - k, k - 2r, k - 2r)$ ,  $G(k - 2r, k - 2r, 0)$ ,  $H(2m - 2r, k - 2r, 0)$ . Man kann sich des Weiteren überlegen, dass dieser Polyeder konstruiert werden kann, indem man von dem Polyeder für die Visualisierung der Dreifachsummen in (C.2) (dieses Polyeder ist in Abb. C.1 dargestellt) mit der durch  $j = k - 2r$  definierten Ebene sowie der Ebene, in der die drei Punkte  $P_1(2(m-r), 0, 0)$ ,  $P_2(2(m-r), 2(m-r), 0)$  und  $P_2(0, 2(m-r), 2(m-r))$  liegen, Teilvolumina abschneidet. Für den Spezialfall  $r = 0$

$$\times e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \prod_{p=0}^{n-2} \left( \hat{W}(n-1-p)^{\rho_{n-1-p}^{(n-1,2(m-r)-d-s)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right) \left| \Psi(0) \right\rangle. \quad (\text{C.12})$$

Da die Summanden in der Dreifachsumme über  $s$ ,  $j$  und  $d$  in (C.12) wieder in der Form  $(-1)^j \phi(d, s)$  geschrieben werden können, bestimmen wir mit (B.7a) und (B.7b) in einer vierfachen Fallunterscheidung die Resultate für die Auswertung der Summe über  $j$  auf der rechten Seite von (C.11) für  $\zeta(j, d, s) = (-1)^j \phi(d, s)$ , wobei wir die vier Fälle jetzt als  $A_n$ ,  $B_n$ ,  $C_n$  und  $D_n$  bezeichnen:

$A_n$ :  $d < 2m - k$  und  $d + s \leq k - 2r$ :

$$\begin{aligned} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} (-1)^j \phi(d, s) &= \sum_{j=2m-k}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) = \\ &= (-1)^k \delta_{(d+s+k) \bmod 2, 0} \phi(d, s). \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

$B_n$ :  $d < 2m - k$  und  $d + s > k - 2r$ :

$$\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} (-1)^j \phi(d, s) = \sum_{j=2m-k}^{k-2r} (-1)^j \phi(d, s) = (-1)^k \phi(d, s). \quad (\text{C.14})$$

$C_n$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s > k - 2r$ :

$$\begin{aligned} \sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} (-1)^j \phi(d, s) &= \sum_{j=d}^{k-2r} (-1)^j \phi(d, s) = \\ &= (-1)^k \delta_{(k-d) \bmod 2, 0} \phi(d, s). \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

$D_n$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s \leq k - 2r$ :

$$\sum_{j=\max(2m-k, d)}^{\min(d+s, k-2r)} (-1)^j \phi(d, s) = \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) = (-1)^d \delta_{s \bmod 2, 0} \phi(d, s). \quad (\text{C.16})$$

In Analogie zu der Argumentation zu den “ $(n+1)$ -Fällen”, erscheint in der Gleichung (C.12) vor der Dreifachsumme ein dementsprechend von den Summationsvariablen  $s$ ,  $d$  und  $j$  unabhängiger Vorzeichenfaktor  $(-1)^m$ , der in die geht der den Dreifachsummen in (C.11) zugeordnete Polyeder, wie zu erwarten, wieder in den in Abb. C.1 gezeigten Polyeder über. Für die Visualisierung der beiden äußeren Summen über  $s$  und  $d$  auf der rechten Seite von Gleichung (C.11) ist die Projektion des zu den Dreifachsummen in (C.11) zuhörigen Polyeders auf die  $(s, d)$ -Ebene nützlich; man erhält dann ein Polygon, das mit der Notation  $P'(s, d)$  für die Projektion eines Punktes  $P(s, j, d)$  auf die  $(s, d)$ -Ebene die fünf Eckpunkte  $A'(2m-k, 0)$ ,  $D'(0, 2m-k)$ ,  $E'(0, k-2r)$ ,  $F'(2m-k, k-2r)$  und  $B'(2m-2r, 0)$  hat. Dieses Polygon kann man auch aus dem in Abb. C.2 gezeigten Polygon konstruieren, indem man von diesem mit den beiden Geraden  $d = k - 2r$  und  $d = 2(m-r) - s$  Teilflächen abschneidet.

Funktion für die Summanden  $\zeta(j, d, s)$  der Dreifachsumme in (C.11) hineingezogen werden kann. Dieser Faktor ist dann in den obigen Gleichungen zu den vier Fällen  $A_n, B_n, C_n$  und  $D_n$  zwar nicht explizit ausgeschrieben, aber in der Funktion  $\phi(d, s)$  enthalten. Unter Berücksichtigung dieses Aspekts kann man dann aus den Formeln (C.13), (C.14) und (C.15) folgern, dass die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (C.12), die man den Fällen  $A_n, B_n, C_n$  zuordnen kann und die nach Auswertung der  $j$ -Summe mit den zu den Fällen  $A_n, B_n, C_n$  gehörenden Gleichungen (C.13), (C.14) sowie (C.15) noch übrig bleiben, alle proportional zu einem Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  sind. Damit haben wir gezeigt, dass diese zu den Fällen  $A_n, B_n, C_n$  gehörenden Terme den Destruktionssatz erfüllen. Es bleibt also nur noch zu zeigen, dass die Terme auf der rechten Seite von Gleichung (C.12), die man dem Fall  $D_n$ :  $d \geq 2m - k$  und  $d + s \leq k - 2r$ , zuordnen kann, den Destruktionssatz auch erfüllen.

Es ist sinnvoll die Summe über alle Terme auf der rechten Seite von (C.12), die die Bedingung für den Fall  $D_n$  erfüllen, in unseren folgenden Berechnungen als  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n)$  zu bezeichnen. Denn die Simulationszeitspanne ist für den Ausdruck  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n)$  gleich  $T = (n + 1)\Delta t$ , und der Term  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n)$  resultiert aus einer Fallunterscheidung, die wir wegen einer Umformung der Gleichung (C.10) gemacht haben, in der der Operator  $\hat{W}(n)$  explizit ausgeschrieben wurde. Welche Summanden in den Summen über die Summationsvariablen  $s$  und  $d$  auf der rechten Seite von Gleichung (C.12) einen Beitrag zum Ausdruck  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n)$  liefern, kann man sich auf folgende Weise überlegen:

In der Gleichung (C.8) für den Ausdruck  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n + 1)$  nehmen die in dieser Gleichung (C.8) erscheinenden Summationsgrenzen für die Doppelsumme über die Summationsvariablen  $s$  und  $d$  die Form  $\sum_{s=0}^{2(k-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-s}$  an. Da man von der Gleichung (C.2) auf die Gleichung (C.11) durch die Substitution von  $k$  durch  $k - 2r$  und  $m$  durch  $m - r$  in den oberen Summationsgrenzen der Summen über  $s, d$  und  $j$  in (C.2) kommt, müssen für die zu dem Ausdruck (C.8) für  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n + 1)$  analoge Gleichung für  $D_{T_{n+1}, S}^{(k, 2m)}(n)$  dann die Summationsgrenzen der Doppelsumme über  $s$  und  $d$  dann die Form  $\sum_{s=0}^{2(k-r-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-2r-s}$  annehmen. Diesen Zusammenhang kann man sich in Analogie zur Herleitung

von (C.8) auch über eine geometrische Betrachtung überlegen.<sup>86</sup> Damit erhält man für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n)$ :

$$\begin{aligned}
D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r=0}^{k-m} W(n+1)^{2r} \times \\
&\times \left[ \sum_{s=0}^{2(k-r-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-2r-s} (-1)^d \delta_{s \bmod 2, 0} \times \right. \\
&\times \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(n-1,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(n-1,2(m-r)-d-s)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{n-1} \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n-1,d)}} \right) e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n)^s \times \right. \right. \\
&\times \left. \left. e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \prod_{p=0}^{n-2} \left( \hat{W}(n-p-1)^{\rho_{n-p-1}^{(n-1,2(m-r)-d-s)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \right]. \quad (\text{C.17})
\end{aligned}$$

Nun führt man folgende Variablenumbenennungen durch: Wir bezeichnen  $r$  als  $r_{n+1}$ , und  $d$  als  $j$ . Außerdem ersetzt man wegen des Faktors  $\delta_{s \bmod 2, 0}$  in (C.17) noch  $s$  durch  $2r_n$ . Des Weiteren berücksichtigen wir noch, dass wegen (2.139) der Faktor  $W(n)^{2r_n}$  mit allen anderen Operatoren vertauscht. Mit diesen Überlegungen erhält man für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n)$ :

$$\begin{aligned}
D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \sum_{r_{n+1}=0}^{k-m} W(n+1)^{2r_{n+1}} \sum_{r_n=0}^{k-r_{n+1}-m} W(n)^{2r_n} \times \\
&\times \left[ \sum_{j=2m-k}^{k-2(r_{n+1}+r_n)} (-1)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(n-1,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(n-1,2(m-r_{n+1}-r_n)-j)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{n-1} \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \times \right. \right. \right. \\
&\times \left. \left. \hat{W}(q)^{\nu_q^{(n-1,j)}} \right) \prod_{p=0}^{n-2} \left( \hat{W}(n-p-1)^{\rho_{n-p-1}^{(n-1,2(m-r_{n+1}-r_n)-j)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \right]. \quad (\text{C.18})
\end{aligned}$$

<sup>86</sup>Die geometrische Überlegung für die Bestimmung der Summationsgrenzen in der Doppelsumme über  $s$  und  $d$  in Gleichung (C.17) für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(n)$  erfolgt so:

Für alle zum Fall  $D_n$  gehörenden Terme in (C.12) bilden die Summationsindices  $s$  und  $d$  2-Tupel  $(s, d)$ , die folgende Bedingungen erfüllen müssen: Sie müssen erstens auf dem am Ende von Fußnote 85 erwähnten Polygon  $A'D'E'F'B'$  liegen und zweitens die für den Fall  $D_n$  geltenden Bedingungen  $d \geq 2m - k$  und  $d \leq k - 2r - s$  erfüllen. Diese 2-Tupel  $(s, d)$  liegen dann alle in der Fläche oder auf dem Rand eines Dreiecks, das mit den drei Geraden  $s = 0$ ,  $d = 2m - k$  und  $d = k - 2r - s$  konstruiert wird. Man summiert über alle 2-Tupel  $(s, d)$  mit ganzzahligem  $s$  und ganzzahligem  $d$  für die Fläche und den Rand dieses Dreiecks, indem man für die Doppelsumme über  $s$  und  $d$  die Form  $\sum_{s=0}^{2(k-r-m)} \sum_{d=2m-k}^{k-2r-s}$  ansetzt.

Nun vergleichen wir (C.9) mit (C.18) und erkennen, dass wir die Folgerung von (C.9) zu (C.18) iterieren können. Deshalb erhalten wir mit der Abkürzung

$$\Sigma_p = \begin{cases} 0, & (p \geq n+2) \\ \sum_{q=p}^{n+1} r_q, & (p \in \{2, \dots, n+1\}) \end{cases} \quad (\text{C.19})$$

einen allgemeinen Ausdruck für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(a)$  for  $a = 2, 3, \dots, n+1$ :

$$\begin{aligned} D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(a) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \times \\ &\times \sum_{r_{n+1}=0}^{k-\Sigma_{n+2}-m} W(n+1)^{2r_{n+1}} \sum_{r_n=0}^{k-\Sigma_{n+1}-m} W(n)^{2r_n} \dots \sum_{r_a=0}^{k-\Sigma_{a+1}-m} W(a)^{2r_a} \\ &\times \left[ \sum_{j=2m-k}^{k-2\Sigma_a} (-1)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(a-1,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(a-1,2(m-\Sigma_a)-j)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^{a-1} \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(a-1,j)} \right) \right. \right. \\ &\times \left. \left. \prod_{p=0}^{a-2} \left( \hat{W}(a-1-p) \rho_{a-1-p}^{(a-1,2(m-\Sigma_a)-j)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.20})$$

Die Idee, mit dem nun der Destruktionssatz bewiesen wird, ist folgende: Wenn man für einen Term  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(a)$  für einen beliebigen Wert  $a = 2, 3, \dots, n+1$  zeigen kann, dass alle zu diesem Term  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(a)$  beitragenden Bracket-Terme, die nach dem Ausführen der Summe über  $j$  in (C.20) noch verbleiben, proportional sind zu einem globalen Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$ , dann ist der Destruktionssatz bewiesen. Der Grund dafür ist, dass wegen der Resultate aus den obigen Fallunterscheidungen aus dem Beweis dieser Aussage für den Term  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(a)$  dann die Wahrheit der analogen Aussage für die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{k,2m}(n+1)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  folgt – und diese analoge Aussage für die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{k,2m}(n+1)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  ist der Destruktionssatz.

Wir berechnen nun mit (C.20) den Term  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2)$ :

$$\begin{aligned} D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2) &= (-1)^m \Delta t^{2m} \times \\ &\times \sum_{r_{n+1}=0}^{k-\Sigma_{n+2}-m} W(n+1)^{2r_{n+1}} \sum_{r_n=0}^{k-\Sigma_{n+1}-m} W(n)^{2r_n} \dots \sum_{r_2=0}^{k-\Sigma_3-m} W(2)^{2r_2} \times \\ &\times \sum_{j=2m-k}^{k-2\Sigma_2} \left[ (-1)^j \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(1,j)}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{p}(1,2(m-\Sigma_2)-j)}} \left\langle \Psi(0) \left| \prod_{q=1}^1 \left( e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(q) \nu_q^{(1,j)} \right) \right. \right. \\ &\times \left. \left. \prod_{p=0}^0 \left( \hat{W}(1-p) \rho_{1-p}^{(1,2(m-\Sigma_2)-j)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \right) \right| \Psi(0) \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

Außerdem ist es offensichtlich, dass

$$\begin{aligned} \nu_1^{(1,j)} &= j, & \rho_1^{(1,2(m-\Sigma_2)-j)} &= 2(m-\Sigma_2) - j \\ \implies \nu_1^{(1,j)} + \rho_1^{(1,2(m-\Sigma_2)-j)} &= 2(m-\Sigma_2) \end{aligned} \quad (\text{C.22})$$

gilt. Damit können wir für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2)$  folgendes Zwischenresultat herleiten:

$$\begin{aligned} D_{2,2m,S}^{(T_{n+1},k)} &= (-1)^m \Delta t^{2m} \times \\ &\times \sum_{r_{n+1}=0}^{k-\Sigma_{n+2}-m} W(n+1)^{2r_{n+1}} \sum_{r_n=0}^{k-\Sigma_{n+1}-m} W(n)^{2r_n} \dots \sum_{r_2=0}^{k-\Sigma_3-m} W(2)^{2r_2} \times \\ &\times W(1)^{2(m-\Sigma_2)} \sum_{j=2m-k}^{k-2\Sigma_2} (-1)^j. \end{aligned} \quad (\text{C.23})$$

Anschließend führen wir mit (B.7a) die Summe über  $j$  aus und erhalten als Endresultat für  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2)$ :

$$\begin{aligned} D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2) &= (-1)^{k-m} \Delta t^{2m} \sum_{r_{n+1}=0}^{k-\Sigma_{n+2}-m} W(n+1)^{2r_{n+1}} \times \\ &\times \sum_{r_n=0}^{k-\Sigma_{n+1}-m} W(n)^{2r_n} \dots \sum_{r_2=0}^{k-\Sigma_3-m} W(2)^{2r_2} W(1)^{2(m-\Sigma_2)}. \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

Man erkennt aus (C.24), dass  $D_{T_{n+1},S}^{(k,2m)}(2)$  proportional zu einem Vorzeichenfaktor  $(-1)^{k-m}$  ist; dies bedeutet – wie zuvor diskutiert – dass wir für die oszillierende Ordnung  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n+1)$ ,  $k < 2m \leq 2k$  den Destruktionssatz beweisen haben; also gilt, dass für diese Ordnung alle sich nicht gegenseitig weghebenden Bracket-Terme  $\langle \Psi(0) | \dots | \Psi(0) \rangle$  proportional zu  $(-1)^{k-m}$  sind.<sup>87</sup>  $\square$

<sup>87</sup>Dieser Beweis funktioniert natürlich in analoger Weise auch für  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$ ,  $k < 2m \leq 2k$ .



## Anhang D

# Wellenfunktion für den improved algorithm

In diesem Anhangsteil wird die Formel (4.173) für  $\Psi_V^{(k)}(n)$ ,

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(n) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}}(n+1,m)} \frac{\hat{W}(n) \nu_{n+1}^{(n+1,m)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-j) \nu_{n+1-j}^{(n+1,m)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\nu_{n+1-j}^{(n+1,m)},0}\right)}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned}$$

für die Zeitschritte  $n \in \{2, 3, \dots\}$  und für die Störungsordnungen  $k \in \mathbb{N}_0$  sowie die Formel (4.174) für  $\Psi_V^{(k)}(n=1)$

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(1) &= \sum_{m=0}^k (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}}(2,m)} \frac{\hat{W}(1) \nu_2^{(2,m)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_2^{(2,m)}}} \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(2,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned}$$

für die Störungsordnungen  $k \in \mathbb{N}_0$  bewiesen.

Man kann leicht erkennen, dass beide Gleichungen (4.173) und (4.174) für  $k=0$  zu

$$\Psi_V^{(0)}(n) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t} \quad (\text{D.1})$$

führen:

Denn für  $k = 0$  geht die Gleichung (4.173) über in

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(n) &= \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(n+1,0)}}} \frac{\hat{W}(n)^{\nu_{n+1}^{(n+1,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,0)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-j)^{\nu_{n+1-j}^{(n+1,0)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{n+1-j}^{(n+1,0)} - 1\right) \binom{1-\delta_{\nu_{n+1-j}^{(n+1,0)},0}}{1}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,0)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,0)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0), \end{aligned}$$

und die Vektorkomponenten  $\vec{\nu}_x^{(n+1,0)}$ ,  $x = 1, 2, \dots, n+1$  sind alle gleich Null.

Daraus folgt

$$\Psi_V^{(k)}(n) = e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \left[ \prod_{j=1}^{n-1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \right] \Psi(0) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t} \Psi(0). \quad (\text{D.2})$$

Mit einer analogen Argumentation zeigt man, dass (4.174) für  $k = 0$  zu  $\Psi_V^{(0)}(1) = e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  führt.

Da bereits am Ende von Kap. 4.3.3.1 erläutert wurde, dass  $\Psi_V^{(0)}(n) = e^{-in\hat{H}_0\Delta t}$  gilt, sind die Gleichungen (4.173) und (4.174) somit für  $k = 0$  wahr.

Wir beweisen nun zunächst (4.174). Als ersten Schritt dafür formen wir (4.174) für alle  $k \in \mathbb{N}$  um: In der kombinatorischen Summe über  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,m)}}}$  in (4.174) führen wegen des Faktors  $\left( \delta_{\nu_1^{(2,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right)$ , der für  $\nu_1^{(2,m)} \geq 2$  verschwindet, für alle  $m \geq 1$  nur die beiden Vektoren  $\vec{\nu}^{(2,m)} = (0, m)^T$  und  $\vec{\nu}^{(2,m)} = (1, m-1)^T$  zu Summanden, die von Null verschieden sind. Damit erhält man aus (4.174) für alle  $k \in \mathbb{N}$  für  $\Psi_V^{(k)}(1)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k)}(1) &= \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \sum_{m=1}^k (-i\Delta t)^m \times \right. \\ &\times \left. \frac{\hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \hat{W}(1)^{m-1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(0)}{2^m} \right] \Psi(0). \quad (\text{D.3}) \end{aligned}$$

Die Wahrheit der Formel (D.3) für alle  $k \in \mathbb{N}$  wird nun bewiesen. Dieser Beweis wird aus folgendem Grund durchgeführt:

Da (D.3) für alle  $k \in \mathbb{N}$  zu (4.174) äquivalent ist und für  $k = 0$  die Wahrheit der Gleichung (4.174) bereits bekannt ist, folgt aus der Wahrheit der Formel (D.3) für alle  $k \in \mathbb{N}$  dann auch die Wahrheit von (4.174) für alle  $k \in \mathbb{N}_0$ .

Der Beweis für (D.3) für alle  $k \in \mathbb{N}$  wird nun per vollständiger Induktion über die Störungsordnungen  $k$  mit den den improved algorithm definierenden Gleichungen (4.162) und (4.164) aus Kap. 4.3.3.1 durchgeführt:

Für den Induktionsanfang berechnen wir mit (4.162) und (4.164) zunächst  $\Psi_V^{(1)}(1)$ . Man erhält

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(1)}(1) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi(0) - \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(1)\Psi_V^{(0)}(1) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)\Psi(0) \right] \\ &= \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \frac{\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2} \right] \Psi(0), \end{aligned} \quad (\text{D.4})$$

was der zu beweisenden Formel (D.3) für  $k = 1$  entspricht. Nun gehen wir als Induktionsannahme von der Wahrheit der Gleichung (D.3) für ein  $k \in \mathbb{N}$  aus und berechnen mit Hilfe dieser Annahme und (4.162) die Wellenfunktion für  $\Psi_V^{(k+1)}(1)$ :

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(k+1)}(1) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi(0) - \frac{i\Delta t}{2} \left[ \hat{W}(1)\Psi_V^{(k)}(1) + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)\Psi(0) \right] \\ &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi(0) - \frac{i\Delta t}{2} \left\{ \left[ \hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\Psi(0) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{m=1}^k (-i\Delta t)^m \frac{\hat{W}(1)^{m+1}e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2^m} \right] \Psi(0) + \right. \\ &\quad \left. + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)\Psi(0) \right\} \\ &= \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} - i\Delta t \frac{\hat{W}(1)e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2} + \right. \\ &\quad \left. + \underbrace{\sum_{m=1}^k (-i\Delta t)^{m+1} \frac{\hat{W}(1)^{m+1}e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2^{m+1}}}_{= \sum_{m=2}^{k+1} (-i\Delta t)^m \frac{\hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \hat{W}(1)^{m-1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2^m}} \right] \Psi(0) \\ &= \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \sum_{m=1}^{k+1} (-i\Delta t)^m \frac{\hat{W}(1)^m e^{-i\hat{H}_0\Delta t} + \hat{W}(1)^{m-1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}\hat{W}(0)}{2^m} \right] \Psi(0). \end{aligned} \quad (\text{D.5})$$

Die Gleichung (D.3) geht in die obige Gleichung (D.5) über, wenn man  $k$  durch  $k + 1$  substituiert. Damit ist der Induktionsschluss erfolgt und (D.3) für alle  $k \in \mathbb{N}$  bewiesen. Somit ist der Beweis von (4.174) für alle  $k \in \mathbb{N}_0$  abgeschlossen. Wir kommen nun zum Beweis der Formel (4.173). Dieser Beweis erfolgt so, dass wir per vollständiger Induktion die Wahrheit der folgenden Formel

$$\Psi_V^{(q-p)}(p+1) = \sum_{m=0}^{q-p} (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\hat{V}}^{(p+2,m)}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\nu_{p+2}^{(p+2,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+2}^{(p+2,m)}}} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j) \nu_{p+2-j}^{(p+2,m)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \binom{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)} - 1}{1 - \delta_{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)}, 0}} \right] \times \\
& \times \left( \delta_{\nu_1^{(p+2,m)}, 0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+2,m)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \quad (\text{D.6})
\end{aligned}$$

für  $q \in \mathbb{N}$  und  $p = 1, 2, \dots, q$

beweisen. Um den Notationsaufwand in den nachfolgenden Rechnungen zu reduzieren, definieren wir die Menge  $\mathbb{N}_1$  als alle natürlichen Zahlen außer 1. Der folgende Induktionsbeweis weist die Besonderheit auf, dass man für den Induktionsschluss als Induktionsannahme sowohl die Wahrheit der Vorgängeraussage als auch der Vorvorgängeraussage annehmen muss, um auf die Wahrheit der Nachfolgeraussage schließen zu können. Die Vorgängeraussage ist in diesem Induktionsbeweis die Wahrheit der Gleichung (D.6) für ein bestimmtes  $q \in \mathbb{N}_1$ , das wir im folgenden als  $\tilde{q}$  bezeichnen. Die Vorvorgängeraussage ist entsprechend die Wahrheit von (D.6) für  $q = \tilde{q} - 1$ , und die Nachfolgeraussage ist die Wahrheit von (D.6) für  $q = \tilde{q} + 1$ .<sup>88</sup> Deshalb muss als Induktionsanfang die Wahrheit von (D.6) für  $q = 1$  und für  $q = 2$  nachgewiesen werden, damit der Induktionsbeweis korrekt ist.

Für  $q = 1$  ist (D.6) wahr, denn dafür muss gezeigt werden, dass  $\Psi_V^{(0)}(2)$  mit Gleichung (4.173) korrekt berechnet wird – diese Aussage ist bereits bewiesen, weil gemäß den Betrachtungen zu Beginn dieses Anhangsteils alle Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(0)}(n)$  für  $n \in \mathbb{N}_1$  mit (D.6) korrekt berechnet werden.

Für die Wahrheit von (D.6) für  $q = 2$  muss gezeigt werden, dass  $\Psi_V^{(1)}(2)$  und  $\Psi_V^{(0)}(3)$  mit (D.6) korrekt berechnet werden. Dass dies für  $\Psi_V^{(0)}(3)$  der Fall ist, kann man sich mit der gleichen Argumentation für die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(0)}(2)$  überlegen. Dass  $\Psi_V^{(1)}(2)$  wiederum mit (D.6) korrekt berechnet wird, wurde bereits in Kap. 4.3.2.3 als Anwendungsbeispiel für die Formel (4.173) bewiesen. Somit ist auch bewiesen, dass (D.6) für  $q = 2$  wahr ist.

Für den Induktionsschluss betrachten wir nun die Gleichung (D.6) für das in der Induktionsannahme ausgewählte  $q = \tilde{q} \in \mathbb{N}_1$ . Diese Gleichung wird nun auf folgende Weise umgeschrieben: Wir substituieren die Variable  $p$  in dieser Gleichung durch  $p + 1$ , so dass der erlaubte Wertebereich für  $p$  durch diese Sub-

<sup>88</sup>Dadurch, dass ein ganzzahliges  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  vorausgesetzt wurde, ist sichergestellt, dass  $\tilde{q}$  und  $\tilde{q} - 1$  natürliche Zahlen sind. Dies ist wegen der Wertemenge  $\mathbb{N}$  für  $q$  in der Gleichung (D.6) notwendig, damit die Definition der Vorgängeraussage und der Vorvorgängeraussage im Text sinnvoll ist.

stitution übergeht in  $p = 0, 1, \dots, q - 1$ , und erhalten so folgende Gleichung:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2) &= \sum_{m=0}^{\tilde{q}-p-1} (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{p}(p+3,m)}} \frac{\hat{W}(p+2)^{\nu_{p+3}^{(p+3,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+3}^{(p+3,m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{p+1} \frac{\hat{W}(p+2-j)^{\nu_{p+3-j}^{(p+3,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{p+3-j}^{(p+3,m)}-1\right)\left(1-\delta_{\nu_{p+3-j}^{(p+3,m)},0}\right)}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(p+3,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+3,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 0, 1, \dots, \tilde{q} - 1$ .

Als nächsten Schritt berechnen wir die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2)$  mit Hilfe von Gleichung (4.162) für das in der Induktionsannahme ausgewählte  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und für die  $p$ -Werte  $p = 0, 1, \dots, \tilde{q} - 1$ . Damit erhält man:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2) &= e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1) \\ &\quad - \frac{i\Delta t}{2} \left[ e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(p+1) \Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1) + \hat{W}(p+2) \Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2) \right] \end{aligned}$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 0, 1, \dots, \tilde{q} - 1$ . (D.8)

Die in der obigen Gleichung (D.8) erscheinenden Funktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1)$ ,  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1)$  und  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2)$  sind für alle in (D.8) auftretenden Werte für  $p$  bekannt:

Die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1)$  sind für  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  durch die Induktionsannahme – genauer gesagt: durch die Annahme der Wahrheit der Vorgängeraussage – bekannt. Für den Spezialfall  $p = 0$  kann die zugehörige Wellenfunktion  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1) = \Psi_V^{(\tilde{q})}(1)$  über die bereits bewiesene Gleichung (4.174) berechnet werden.

Die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1)$  sind für  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  durch die Induktionsannahme – genauer gesagt: durch die Annahme der Wahrheit der Vorvorgängeraussage – bekannt. Für den Spezialfall  $p = 0$  kann man die Wellenfunktion  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1) = \Psi_V^{(\tilde{q}-1)}(1)$  über die bereits bewiesene Gleichung (4.174) berechnen.

Die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2)$  sind für alle in (D.8) auftretenden Werte für  $p$  durch die aus der Induktionsannahme gefolgerte Gleichung (D.7) bekannt.

Wir werden nun aus (D.8) die Gleichung

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}+1-p)}(p+1) &= \sum_{m=0}^{\tilde{q}+1-p} (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{p}(p+2,m)}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\nu_{p+2}^{(p+2,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+2}^{(p+2,m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)}-1\right)\left(1-\delta_{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m)},0}\right)}} \right] \times \\ &\times \left( \delta_{\nu_1^{(p+2,m)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+2,m)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{D.9})$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} + 1$

folgern, die dem Beweis der oben erwähnten Nachfolgeraussage entspricht. Dafür machen wir zunächst eine Fallunterscheidung, indem wir die Gleichung (D.8) zunächst für die  $p$ -Werte  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  und danach für den Spezialfall  $p = 0$  betrachten. Aufgrund der obigen Erläuterungen kann man für die  $p$ -Werte  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  aus der Gleichung (D.8) durch Einsetzen der aus der Induktionsannahme folgenden Terme für die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1)$ ,  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1)$  und  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2)$  folgenden Ausdruck für  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2)$  herleiten:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2) &= \sum_{m_1=0}^{\tilde{q}-p} (-i\Delta t)^{m_1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{p}(p+2,m_1)}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\nu_{p+2}^{(p+2,m_1)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+2}^{(p+2,m_1)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m_1)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{p+2-j}^{(p+2,m_1)}-1\right)\left(1-\delta_{\nu_{p+2-j}^{(p+2,m_1)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\nu_1^{(p+2,m_1)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+2,m_1)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\ &+ \sum_{m_2=0}^{\tilde{q}-p-1} (-i\Delta t)^{m_2+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{p}(p+2,m_2)}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\rho_{p+2}^{(p+2,m_2)}+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\rho_{p+2}^{(p+2,m_2)}+1}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)^{\rho_{p+2-j}^{(p+2,m_2)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\rho_{p+2-j}^{(p+2,m_2)}-1\right)\left(1-\delta_{\rho_{p+2-j}^{(p+2,m_2)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\rho_1^{(p+2,m_2)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(p+2,m_2)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\ &+ \sum_{m_3=0}^{\tilde{q}-p-1} (-i\Delta t)^{m_3+1} \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{\theta}(p+3,m_3)}} \frac{\hat{W}(p+2)^{\theta_{p+3}^{(p+3,m_3)}+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\theta_{p+3}^{(p+3,m_3)}+1}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{p+1} \frac{\hat{W}(p+2-j)^{\theta_{p+3-j}^{(p+3,m_3)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\theta_{p+3-j}^{(p+3,m_3)}-1\right)\left(1-\delta_{\theta_{p+3-j}^{(p+3,m_3)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\theta_1^{(p+3,m_3)},0} + \frac{\delta_{\theta_1^{(p+3,m_3)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned}$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} - 1$ .

(D.10)

Hierbei wurden im obigen Ausdruck in den für  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+1)$ ,  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+1)$  und  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p-1)}(p+2)$  eingesetzten Termen die in (D.6) auftretende Summationsvariable  $m$  und der im kombinatorischen Summensymbol auftretende Vektor  $\vec{\nu}$  jeweils mit anderen Symbolen bezeichnet, weil dies die weiteren Betrachtungen erleichtern wird. Die obige Gleichung (D.10) werden wir mit Hilfe der folgenden Gleichung weiter umformen, die wir zunächst notieren und dann beweisen werden:

$$\begin{aligned}
& \sum_{m_1=0}^{\tilde{q}-p} (-i\Delta t)^{m_1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}(p+2, m_1)}} \frac{\hat{W}(p+1) \nu_{p+2}^{(p+2, m_1)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+2}^{(p+2, m_1)}}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j) \nu_{p+2-j}^{(p+2, m_1)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\nu_{p+2-j}^{(p+2, m_1)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\nu_{p+2-j}^{(p+2, m_1)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\nu_1^{(p+2, m_1)}, 0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+2, m_1)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\
& + \sum_{m_2=0}^{\tilde{q}-p-1} (-i\Delta t)^{m_2+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}(p+2, m_2)}} \frac{\hat{W}(p+1) \rho_{p+2}^{(p+2, m_2)+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\rho_{p+2}^{(p+2, m_2)+1}}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j) \rho_{p+2-j}^{(p+2, m_2)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\rho_{p+2-j}^{(p+2, m_2)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\rho_{p+2-j}^{(p+2, m_2)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\rho_1^{(p+2, m_2)}, 0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(p+2, m_2)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) = \\
& = \sum_{m_4=0}^{\tilde{q}-p} (-i\Delta t)^{m_4} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\zeta(p+2, m_4)}} \frac{\hat{W}(p+1) \zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)}, 0}\right)}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j) \zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)} - 1\right) \left(1 - \delta_{\zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\zeta_1^{(p+2, m_4)}, 0} + \frac{\delta_{\zeta_1^{(p+2, m_4)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\
& \text{für ein } \tilde{q} \in \mathbb{N}_1 \text{ und } p = 1, 2, \dots, \tilde{q} - 1. \tag{D.11}
\end{aligned}$$

Man erkennt, dass (D.11) eine Gleichung ist, mit der man die beiden Summen über die Summationsvariablen  $m_1$  und  $m_2$  in (D.10) in nur noch einer Summe über die Summationsvariable  $m_4$  zusammenfassen kann. Man kann die Gleichung (D.11) nun derart beweisen, indem man zeigt, dass bestimmte Terme auf der linken Gleichungsseite<sup>89</sup> von (D.11) gleich bestimmten Termen auf der rechten Gleichungsseite<sup>90</sup> von (D.11) sind. Diese Zuordnung stellt eine Bijektion dar, und alle Terme auf beiden Gleichungsseiten von (D.11) werden bei dieser Zuordnung berücksichtigt, so dass man daraus auf die Wahrheit von (D.11) schließen kann.

<sup>89</sup>Die "linke Gleichungsseite" sind die ersten vier Zeilen in (D.11).

<sup>90</sup>Die "rechte Gleichungsseite" sind die letzten zwei Zeilen in (D.11).

Wir machen bei dieser Zuordnung zunächst eine Fallunterscheidung zwischen Termen, in denen der Operator  $\hat{W}(p+1)$  auftritt, und Termen, bei denen dies nicht der Fall ist. Dabei beginnen wir diese Fallunterscheidung mit Termen, die den Operator  $\hat{W}(p+1)$  nicht enthalten:

Wir betrachten einen Summanden auf der rechten Seite von Gleichung (D.11) mit bestimmten Werten für die Summationsvariablen  $m_4$  und  $\vec{\zeta}^{(p+2, m_4)}$ , wobei für die Vektorkomponente  $\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)} = 0$  gilt, so dass dieser Summand den Operator  $\hat{W}(p+1)$  nicht enthält. Man kann aus (D.11) erkennen, dass dieser Summand dann gleich dem Summanden in der Summe über  $m_1$  auf der linken Gleichungsseite von (D.11) ist, für den  $m_1 = m_4$  und  $\vec{\nu}^{(p+2, m_1)} = \vec{\zeta}^{(p+2, m_4)}$  (und daraus folgend dann auch  $\nu_{p+2}^{(p+2, m_1)} = 0$ ) gilt. Man kann leicht erkennen, dass man diese Zuordnung von Summanden, die den Operator  $\hat{W}(p+1)$  nicht enthalten, in eindeutiger Weise umkehren kann und diese Zuordnung somit bijektiv ist.

Nun betrachten wir alle Terme, die den Operator  $\hat{W}(p+1)$  enthalten. Wir betrachten dafür einen Summanden auf der rechten Seite von Gleichung (D.11) mit einem bestimmten Wert für die Summationsvariable  $m_4$ , der größer als 0 sein soll,<sup>91</sup> und einem bestimmten Vektor  $\vec{\zeta}^{(p+2, m_4)}$ , wobei für die Vektorkomponente  $\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)} \neq 0$  gilt, so dass dieser Summand den Operator  $\hat{W}(p+1)$  enthält. Man kann aus (D.11) erkennen, dass dieser Summand dann einem bestimmten Paar von Summanden auf der linken Seite von (D.11) zugeordnet werden kann, denn er ist gleich der Summe über dieses Paar von Summanden. Um dies zu zeigen, betrachten wir die Summe aus ...

... dem Summanden in der Summe über  $m_1$  auf der linken Gleichungsseite von (D.11), für den  $m_1 = m_4$  und  $\vec{\nu}^{(p+2, m_1)} = \vec{\zeta}^{(p+2, m_4)}$  (und daraus folgend dann auch  $\nu_{p+2}^{(p+2, m_1)} \neq 0$ ) gilt, und ...

... dem Summanden in der Summe über  $m_1$  auf der linken Gleichungsseite von (D.11), für den  $m_2 = m_4 - 1$  und

$$\vec{\rho}^{(p+2, m_2)} = \left( \zeta_1^{(p+2, m_4)}, \zeta_2^{(p+2, m_4)}, \dots, \zeta_{p+1}^{(p+2, m_4)}, \zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)} - 1 \right)^T \quad (\text{D.12})$$

<sup>91</sup>Ein Summand auf der rechten Seite von Gleichung (D.11) mit  $m_4 = 0$  kann den Operator  $\hat{W}(p+1)$  nicht enthalten, deshalb wird im Text  $m_4 > 0$  gefordert.



gilt.

Man erhält für die Summe über dieses Summandenpaar auf der linken Gleichungsseite von (D.11):

$$\begin{aligned}
& (-i\Delta t)^{m_4} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \frac{\hat{W}(p+1)\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)}}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)}-1\right)\left(1-\delta_{\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},0} + \frac{\delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\
& + (-i\Delta t)^{m_4} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \frac{\hat{W}(p+1)\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)}}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)}-1\right)\left(1-\delta_{\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},0} + \frac{\delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) = \\
& = (-i\Delta t)^{m_4} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \frac{\hat{W}(p+1)\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)}-1}} \times \\
& \times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)}-1\right)\left(1-\delta_{\zeta_{p+2-j}^{(p+2,m_4)},0}\right)}} \right] \left( \delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},0} + \frac{\delta_{\zeta_1^{(p+2,m_4)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0).
\end{aligned} \tag{D.13}$$

Berücksichtigt man, dass für  $\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)} \neq 0$  dann  $\delta_{\zeta_{p+2}^{(p+2,m_4)},0} = 0$  ist, so erkennt man aus (D.13), dass das Resultat für die Summe über das erwähnte Summandenpaar – wie behauptet – gleich dem zugehörigen Summanden auf der rechten Seite von (D.11) ist, also kann dieser Summand auf der rechten Seite von (D.11) dem betrachteten Paar von Summanden auf der linken Seite von (D.11) zugeordnet werden. Auch diese Abbildung ist bijektiv, denn eine eindeutige Umkehrung dieser Abbildung ist auf folgende Weise möglich: Man betrachtet auf der linken Gleichungsseite von (D.11) ein Summandenpaar bestehend aus einem Summanden in der Summe über  $m_1$  mit einem bestimmten Wert für die Summationsvariablen  $m_1$  und  $\vec{\nu}^{(p+2,m_1)}$ , wobei  $m_1$  die Bedingung  $m_1 > 0$  und die Vektorkomponente  $\nu_{p+2}^{(p+2,m_1)}$  die Bedingung  $\nu_{p+2}^{(p+2,m_1)} \neq 0$  erfüllt, und einem Summanden in der Summe über  $m_2$  mit  $m_2 = m_1 - 1$ , für den der Vektor  $\vec{\rho}^{(p+2,m_2)}$  gleich

$$\vec{\rho}^{(p+2,m_2)} = \left( \nu_1^{(p+2,m_1)}, \nu_2^{(p+2,m_1)}, \dots, \nu_{p+1}^{(p+2,m_1)}, \nu_{p+2}^{(p+2,m_1)} - 1 \right)^T \tag{D.14}$$

ist; dann ist die Summe über diese beiden Summanden gleich dem Summanden auf der rechten Seite von (D.11) mit  $m_4 = m_1$  und  $\vec{\zeta}^{(p+2, m_4)} = \vec{\nu}^{(p+2, m_1)}$ .

Mit dieser Fallunterscheidung haben wir alle Terme auf beiden Gleichungsseiten von (D.11) erfasst, damit ist die Wahrheit von (D.11) erwiesen.

Nun setzen wir (D.11) in (D.10) ein und erhalten so:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2) &= \sum_{m_3=0}^{\tilde{q}-p-1} (-i\Delta t)^{m_3+1} \sum_{\mathcal{P}_{\tilde{\theta}^{(p+3, m_3)}}} \frac{\hat{W}(p+2)^{\theta_{p+3}^{(p+3, m_3)}+1} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\theta_{p+3}^{(p+3, m_3)}+1}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{p+1} \frac{\hat{W}(p+2-j)^{\theta_{p+3-j}^{(p+3, m_3)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\theta_{p+3-j}^{(p+3, m_3)}-1\right)\left(1-\delta_{\theta_{p+3-j}^{(p+3, m_3)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\theta_1^{(p+3, m_3)}, 0} + \frac{\delta_{\theta_1^{(p+3, m_3)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \\ &+ \sum_{m_4=0}^{\tilde{q}-p} (-i\Delta t)^{m_4} e^{-i\hat{H}_0\Delta t} \sum_{\mathcal{P}_{\zeta^{(p+2, m_4)}}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)}-1\right)\left(1-\delta_{\zeta_{p+2}^{(p+2, m_4)}, 0}\right)}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)^{\zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)}-1\right)\left(1-\delta_{\zeta_{p+2-j}^{(p+2, m_4)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\zeta_1^{(p+2, m_4)}, 0} + \frac{\delta_{\zeta_1^{(p+2, m_4)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{D.15})$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} - 1$ .

Wir werden als nächsten Schritt zeigen, dass dieser Ausdruck für  $\Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2)$  in folgende Formel umgeschrieben werden kann:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}-p)}(p+2) &= \sum_{m_5=0}^{\tilde{q}-p} (-i\Delta t)^{m_5} \sum_{\mathcal{P}_{\sigma^{(p+3, m_5)}}} \frac{\hat{W}(p+2)^{\sigma_{p+3}^{(p+3, m_5)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\sigma_{p+3}^{(p+3, m_5)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^{p+1} \frac{\hat{W}(p+2-j)^{\sigma_{p+3-j}^{(p+3, m_5)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\left(\sigma_{p+3-j}^{(p+3, m_5)}-1\right)\left(1-\delta_{\sigma_{p+3-j}^{(p+3, m_5)}, 0}\right)}} \right] \left( \delta_{\sigma_1^{(p+3, m_5)}, 0} + \frac{\delta_{\sigma_1^{(p+3, m_5)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{D.16})$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} - 1$ .

Die Begründung dafür erfolgt über eine ähnliche Argumentation wie beim Beweis für (D.11); wir zeigen wieder, dass bestimmte Terme in Gleichung (D.15) gleich bestimmten Termen in (D.16) sind. Diese Zuordnung stellt wieder eine Bijektion dar, und alle Terme in beiden Gleichungen (D.15) und (D.16) werden bei dieser Zuordnung berücksichtigt, so dass aus (D.15) dann (D.16) folgt. Bei dieser Zuordnung wird erneut eine Fallunterscheidung gemacht, und zwar zwischen Termen, die den Operator  $\hat{W}(p+2)$  enthalten, und Termen, für die dies nicht zutrifft. Wir beginnen diese Fallunterscheidung mit Termen, die den

Operator  $\hat{W}(p+2)$  nicht enthalten:

Wir betrachten einen Summanden auf der rechten Seite von Gleichung (D.16) mit einem bestimmten Wert für die Summationsvariablen  $m_5$  und  $\bar{\sigma}^{(p+3, m_5)}$ , wobei für die Vektorkomponente  $\sigma_{p+3}^{(p+3, m_5)} = 0$  gilt, so dass dieser Summand den Operator  $\hat{W}(p+2)$  nicht enthält. Man kann aus (D.15) erkennen, dass dieser Summand dann gleich dem Summanden auf der rechten Gleichungsseite von (D.15) in der Summe über  $m_4$  für  $m_4 = m_5$  und  $\zeta_x^{(p+2, m_4)} = \sigma_x^{(p+3, m_5)}$  mit  $x = 1, \dots, p+2$  ist. Man kann leicht erkennen, dass diese Zuordnung von Summanden, die den Operator  $\hat{W}(p+2)$  nicht enthalten, bijektiv ist.

Nun untersuchen wir alle Terme, die den Operator  $\hat{W}(p+2)$  enthalten. Dazu betrachten wir einen Summanden auf der rechten Gleichungsseite von (D.16) mit einem bestimmten Wert für die Summationsvariable  $m_5 > 0$  und  $\bar{\sigma}^{(p+3, m_5)}$ , wobei für die Vektorkomponente  $\sigma_{p+3}^{(p+3, m_5)} \neq 0$  gilt, so dass dieser Summand den Operator  $\hat{W}(p+2)$  enthält.<sup>92</sup> Man kann aus (D.15) erkennen, dass dieser Summand dann gleich dem Summanden auf der rechten Gleichungsseite von (D.15) in der Summe über  $m_3$  für  $m_3 = m_5 - 1$  und

$$\bar{\theta}^{(p+3, m_3)} = \left( \sigma_1^{(p+3, m_5)}, \sigma_2^{(p+3, m_5)}, \dots, \sigma_{p+2}^{(p+3, m_5)}, \sigma_{p+3}^{(p+3, m_5)} - 1 \right)^T \quad (\text{D.17})$$

ist. Man kann leicht sehen, dass diese Zuordnung von Summanden, die den Operator  $\hat{W}(p+2)$  enthalten, bijektiv ist.

Mit dieser Fallunterscheidung haben wir alle Terme auf den rechten Gleichungsseiten von (D.15) und (D.16) erfasst; damit ist bewiesen, dass (D.16) aus (D.15) folgt.

Als Zwischenresultat haben wir somit aus der Gleichung (D.8) für die  $p$ -Werte  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  die Gleichung (D.16) gefolgert. Man kann sich überlegen, dass man aus (D.8) die Gleichung (D.16) auch für  $p = 0$  folgern kann. Der einzige Unterschied zwischen der Herleitung von (D.16) aus (D.8) für die Fälle  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  und  $p = 0$  ist hierbei, dass man für  $p = 0$  in (D.8) für die Wellenfunktionen  $\Psi_V^{(\tilde{q})}(1)$  und  $\Psi_V^{(\tilde{q}-1)}(1)$  den bereits bewiesenen Ausdruck aus Gleichung (4.174) anstelle des Ausdrucks aus (D.6) einsetzen muss; man kann

<sup>92</sup>Ein Summand in Gleichung (D.16) mit  $m_5 = 0$  kann den Operator  $\hat{W}(p+2)$  nicht enthalten, deshalb wird im Text  $m_5 > 0$  gefordert.

jedoch durch ein erneutes Betrachten der Herleitung von (D.16) aus (D.8) für die  $p$ -Werte  $p = 1, \dots, \tilde{q} - 1$  leicht nachvollziehen, dass trotz dieses Unterschiedes die Gleichung (D.16) aus (D.8) für  $p = 0$  mit der gleichen Vorgehensweise hergeleitet werden kann.

Des Weiteren folgt aus der Diskussion zu (D.1), dass die Gleichung (D.16) auch für  $p = \tilde{q}$  wahr ist, denn für  $p = \tilde{q}$  führt (D.16) zu  $\Psi_V^{(0)}(p+2) = e^{-i\hat{H}_0(p+2)\Delta t}$ . Somit kann der in (D.16) angegebene Definitionsbereich  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} - 1$  für  $p$  ausgedehnt werden auf  $p = 0, 1, 2, \dots, \tilde{q}$ . Wir substituieren nun unter Berücksichtigung dieses erweiterten Definitionsbereichs  $p = 0, 1, 2, \dots, \tilde{q}$  für  $p$  in (D.16) den Parameter  $p$  durch  $p-1$  und benennen danach in dieser Gleichung die Summationsvariablen  $m_5$  und  $\vec{\sigma}^{(p+3, m_5)}$  in  $m$  bzw.  $\vec{\nu}^{(p+2, m_5)}$  um, was auf folgendes Resultat führt:

$$\begin{aligned} \Psi_V^{(\tilde{q}+1-p)}(p+1) &= \sum_{m=0}^{\tilde{q}+1-p} (-i\Delta t)^m \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(p+2, m)}}} \frac{\hat{W}(p+1)^{\nu_{p+2}^{(p+2, m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{\nu_{p+2}^{(p+2, m)}}} \times \\ &\times \left[ \prod_{j=1}^p \frac{\hat{W}(p+1-j)^{\nu_{p+2-j}^{(p+2, m)}} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{\binom{\nu_{p+2-j}^{(p+2, m)}}{1} \binom{1-\delta_{\nu_{p+2-j}^{(p+2, m)}, 0}}{1}} \right] \left( \delta_{\nu_1^{(p+2, m)}, 0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(p+2, m)}, 1}}{2} \hat{W}(0) \right) \Psi(0) \end{aligned} \quad (\text{D.18})$$

für ein  $\tilde{q} \in \mathbb{N}_1$  und  $p = 1, 2, \dots, \tilde{q} + 1$ .

Man erkennt, dass (D.18) die für den Induktionsschluss herzuleitende Gleichung (D.9) ist; somit ist der Induktionsbeweis abgeschlossen, und (D.6) ist wahr.

Substituiert man in (D.6)  $n = p+1$  und  $k = p-q$ , dann erkennt man, dass aus der Wahrheit von (D.6) die Wahrheit der Gleichung (4.173) für alle ganzzahligen  $n \geq 2$  und  $k \geq 0$  folgt. Damit ist (4.173) für alle  $n \in \{2, 3, \dots\}$  und alle Störungsordnungen  $k \in \mathbb{N}_0$  bewiesen, was zu zeigen war.

## Anhang E

# Stationärer Ordnungssatz (improved algorithm)

In diesem Anhangsteil wird der stationäre Ordnungssatz (4.184) für die geraden stationären Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$ ,  $k \geq 2m > 0$

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n) = (-1)^m \frac{\Delta t^{2m}}{2^{2m}} W(n)^{2(m-1)} (W(n)^2 - W(0)^2)$$

und der stationäre Ordnungssatz (4.194) für die ungeraden stationären Ordnungen<sup>93</sup>  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$ ,  $k \geq 2m - 1 > 0$

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n) = 0$$

bewiesen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der in diesem Anhangsteil durchgeführte Beweis von (4.184) und (4.194) in analoger Weise durchgeführt werden kann, wenn man den Operator  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  überall, wo er in diesem Anhangsteil auftritt, durch  $\hat{U}_C(\Delta t)$  ersetzt. Die Argumentation dafür, warum die Substitution von  $\hat{U}_C(\Delta t)$  für  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  die Durchführung der Beweise in diesem Anhangsteil nicht beeinträchtigt, erfolgt analog zu der entsprechenden Argumentation im Anhang B.

Die Formeln (4.184) bzw. (4.194) stellen also auch für die numerische Anwendung des Operators  $e^{-i\hat{H}_0\Delta t}$  mit dem complete algorithm ein exaktes Resultat für die geraden bzw. ungeraden stationären Entwicklungsordnungen für den improved algorithm da.

---

<sup>93</sup>In Formel (4.194) in Kap. 4.3.3.4.3 ist die Größe  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}$  mit einem kontinuierlichen Zeitargument als  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(T+t_0, \Delta t)$  notiert, hier verwenden wir die Notation  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  mit der diskreten Zeitschrittsnummer  $n$ .

Wir beginnen den Beweis der beiden Gleichungen (4.184) und (4.194), indem wir diese zunächst für den Spezialfall  $n = 1$  beweisen. Mit Hilfe von (4.179) erhalten wir für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$  mit einem ganzzahligen  $p$  mit  $k \geq p > 0$  und beliebiger Parität:

$$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) = \sum_{j=0}^p \left\langle \psi_V^{(j)}(1) \middle| \psi_V^{(p-j)}(1) \right\rangle. \quad (\text{E.1})$$

Wir setzen nun (4.181) in die obige Formel ein und formen den daraus resultierenden Ausdruck für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$  mit  $i^j(-i)^{p-j} = (-i)^p(-1)^j$  um. Dies führt zu:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= (-i \Delta t)^p \sum_{j=0}^p \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(2,j)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(2,p-j)}}} (-1)^j \times \\ &\quad \times \left\langle \Psi(0) \middle| \left( \delta_{\nu_1^{(2,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(2,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(1)^{\nu_2^{(2,j)}}}{2^{\nu_2^{(2,j)}}} \times \right. \\ &\quad \left. \frac{\hat{W}(1)^{\rho_2^{(2,p-j)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2^{\rho_2^{(2,p-j)}}} \left( \delta_{\rho_1^{(2,p-j)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(2,p-j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \middle| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.2})$$

Nun wird die Gleichung (E.2) in analoger Weise umgeformt wie im Anhang B die Gleichung (B.2) in (B.4) umgeformt wurde. Hierbei entspricht der Term  $2m$  in der Gleichung (B.2) dem Parameter  $p$  in (E.2), was damit zusammenhängt, dass die Gleichung (B.2) ein Ausdruck für die geraden Ordnungen  $\mathcal{N}_S^{(k,2m)}(n)$  ist, während (E.2) ein Ausdruck für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$  mit beliebiger Parität von  $p$  ist. Damit erhält man für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= (-i \Delta t)^p \sum_{j=0}^p \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{p-d} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,d)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-d-s)}}} (-1)^j \times \\ &\quad \times \left\langle \Psi(0) \middle| \left( \delta_{\nu_1^{(1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(1)^s e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2^s} \times \right. \\ &\quad \left. \times \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-d-s)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-d-s)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \middle| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.3})$$

Für die weitere Umformung von (E.3) ziehen wir ins Kalkül, dass die Gleichung (B.5) im Anhang B gültig bleibt, wenn man  $2m$  durch ein  $p$  beliebiger Parität ersetzt. Damit erhält man:

$$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) = (-i \Delta t)^p \sum_{s=0}^p \sum_{d=0}^{p-s} \sum_{j=d}^{d+s} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,d)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-d-s)}}} (-1)^j \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \frac{e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(1)^s e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^s} \right. \right. \\
& \times \left. \left. \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-d-s)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-d-s)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.4}
\end{aligned}$$

Wir erkennen, dass die Dreifachsumme in (E.4) über die Summationsvariablen  $s, d, j$  die Form  $\sum_{s=0}^p \sum_{d=0}^{p-s} \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s)$  mit einer von der Summationsvariable  $j$  unabhängigen Funktion  $\phi(d, s)$  annimmt, so dass der Summationsindex  $j$  in die Summanden dieser Dreifachsumme nur über einen Vorzeichenfaktor  $(-1)^j$  eingeht. Im Anhang B wurde für ein gerades  $p = 2m$  eine derartige Dreifachsumme bereits analysiert, und für diese die Gleichung (B.8) hergeleitet. Wir betrachten nun, was sich verändert, wenn man in dieser Herleitung  $2m$  durch ein  $p$  beliebiger Parität ersetzt. Dafür zeigen wir, dass man für eine Dreifachsumme der Form  $\sum_{s=0}^p \sum_{d=0}^{p-s} \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s)$  mit Hilfe von (B.7a) und der Abrundungsfunktion, definiert durch [78]

$$\lfloor x \rfloor := \max \{y \in \mathbb{Z} | y \leq x\}, \tag{E.5}$$

folgenden Ausdruck herleiten kann:

$$\begin{aligned}
\sum_{s=0}^p \sum_{d=0}^{p-s} \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \phi(d, s) &= \sum_{s=0}^p \sum_{d=0}^{p-s} (-1)^d \delta_{s \bmod 2,0} \phi(d, s) \\
&= \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \sum_{d=0}^{p-2r} (-1)^d \phi(d, 2r). \tag{E.6}
\end{aligned}$$

Mit (E.6) können wir nun die Gleichung (E.4) weiter umformen:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \sum_{d=0}^{p-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,d)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-d-2r)}}} (-1)^d \times \\
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \frac{e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(1)^{2r} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2^{2r}} \right. \right. \\
& \times \left. \left. \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-d-2r)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-d-2r)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.7}
\end{aligned}$$

Man nutzt nun die Eigenschaft (2.139) geradzahlgiger Potenzen des Wechselwirkungsoperators  $\hat{W}(n)$  aus und nennt die Summationsvariable  $d$  in  $j$  um:

$$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) = (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(1)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,j)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-j-2r)}}} (-1)^j \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(1,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(1,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right. \\
& \times \left. \left. \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-j-2r)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-j-2r)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \quad (\text{E.8})
\end{aligned}$$

Nun wird die Gleichung (E.8) in folgender Weise umgeformt: In den kombinatorischen Summen  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,j)}}}$  und  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-j-2r)}}}$  haben die Summationsvektoren  $\vec{\nu}^{(1,j)}$  bzw.  $\vec{\rho}^{(1,p-j-2r)}$  nur eine Komponente  $\nu_1^{(1,j)}$  bzw.  $\rho_1^{(1,p-j-2r)}$ . Wegen (4.61) dürfen diese Komponenten nur einen Wert annehmen, nämlich

$$\nu_1^{(1,j)} = j, \quad \rho_1^{(1,p-j-2r)} = p - j - 2r.$$

Damit kann man die kombinatorischen Summen  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\nu}^{(1,j)}}}$  und  $\sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}^{(1,p-j-2r)}}}$  in (E.8) auswerten und erhält:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(1)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} (-1)^j \times \\
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{j,0} + \frac{\delta_{j,1}}{2} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{p-j-2r,0} + \frac{\delta_{p-j-2r,1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \quad (\text{E.9})
\end{aligned}$$

Mit den leicht nachvollziehbaren Gleichungen

$$\delta_{j,0} + \frac{\delta_{j,1}}{2} \hat{W}(0) = \frac{1}{2^j} \left( \delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0) \right), \quad (\text{E.10a})$$

$$\delta_{p-j-2r,0} + \frac{\delta_{p-j-2r,1}}{2} \hat{W}(0) = \left( \delta_{p-j-2r,0} + \delta_{p-j-2r,1} \hat{W}(0) \right) \frac{1}{2^{p-j-2r}} \quad (\text{E.10b})$$

kann man in (E.9) alle Faktoren, die ganzzahlige Potenzen von  $\frac{1}{2}$  sind, zusammenfassen:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(1)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} (-1)^j \times \\
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \frac{1}{2^j} \left( \delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{p-j-2r,0} + \delta_{p-j-2r,1} \hat{W}(0) \right) \frac{1}{2^{p-j-2r}} \right| \Psi(0) \right\rangle \\
&= \left( -\frac{i \Delta t}{2} \right)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} W(1)^{2r} \sum_{j=0}^{p-2r} (-1)^j \times \\
& \times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{p-j-2r,0} + \delta_{p-j-2r,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \quad (\text{E.11})
\end{aligned}$$

Man erkennt aus (E.11), dass alle Summanden in der Doppelsumme über  $r$  und  $j$  mit  $j \geq 2$  gleich Null sind, weil der Term  $\delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0)$  für derartige



Summanden Null wird. Für alle verbleibenden Summanden mit  $j = 0$  oder  $j = 1$  gilt, dass diese ebenfalls Null sind, falls für die Summationsvariable  $r$  die Ungleichung  $p - 2r \geq 3$  erfüllt ist, weil dann der Term  $\delta_{p-j-2r,0} + \delta_{p-j-2r,1} \hat{W}(0)$  gleich Null wird. Deshalb können nur Summanden in (E.11) einen Beitrag zu  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$  liefern, bei denen die Werte für die Summationsvariablen  $r$  und  $j$  die Ungleichungen

$$j \leq 1, \quad 2r \geq p - 2 \quad (\text{E.12})$$

erfüllen.<sup>94</sup>

Für die weitere Berechnung von  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(1)$  wird nun eine Fallunterscheidung für  $p$  gerader und ungerader Parität gemacht. Wir beginnen diese mit  $p$  gerader Parität ( $p = 2m$ ). Für diese gilt:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(1) &= \frac{(-1)^m \Delta t^{2m}}{2^{2m}} \sum_{r=0}^m \sum_{j=0}^{2m-2r} (-1)^j W(1)^{2r} \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{2m-j-2r,0} + \delta_{2m-j-2r,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \quad (\text{E.13}) \end{aligned}$$

Wir beschreiben Tupel der Summationsvariablen  $r$  und  $j$  in (E.13) als  $(r, j)$ . Wegen (E.12) können nur die Summanden in (E.13), die zu den Tupeln  $(m-1, 0)$ ,  $(m-1, 1)$  und  $(m, 0)$  gehören, ungleich Null sein. Wertet man damit die Doppelsumme in (E.13) aus, dann erhält man:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,2m)}(1) &= \frac{(-1)^m \Delta t^{2m}}{2^{2m}} \times \\ &\times \left[ W(1)^{2(m-1)} \underbrace{\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{0,0} + \delta_{0,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{2,0} + \delta_{2,0} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle}_{=0} \right. \\ &- W(1)^{2(m-1)} \underbrace{\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{1,0} + \delta_{1,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{1,0} + \delta_{1,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle}_{=W(0)^2} \\ &\left. + W(1)^{2m} \underbrace{\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{0,0} + \delta_{0,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{0,0} + \delta_{0,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle}_{=1} \right] \end{aligned}$$

<sup>94</sup>Dass derartige Summanden ungleich Null sein **können**, bedeutet nicht, dass sie auch tatsächlich ungleich Null sein **müssen**. Wie die folgende Rechnung zeigt, sind die Ungleichungen (E.12) aber dennoch nützlich, um die Anzahl der Summanden in der Doppelsumme über  $r$  und  $j$  in (E.11), die man bei deren Auswertung berücksichtigen muss, zu reduzieren.

$$= \frac{(-1)^m \Delta t^{2m}}{2^{2m}} W(1)^{2(m-1)} (W(1)^2 - W(0)^2). \quad (\text{E.14})$$

Dies ist das nach (4.184) zu erwartende Resultat für gerade stationäre Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  für  $n = 1$ .

Als nächster Schritt wird (E.11) für ungerade Parität von  $p$ , d. h.  $p = 2m - 1$ , ausgewertet. Daraus folgt

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(1) &= \left(-\frac{i \Delta t}{2}\right)^{2m-1} \sum_{r=0}^{m-1} \sum_{j=0}^{2m-1-2r} (-1)^j W(1)^{2r} \times \\ &\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{j,0} + \delta_{j,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{2m-1-j-2r,0} + \delta_{2m-1-j-2r,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

Wir beschreiben Tupel der Summationsvariablen  $r$  und  $j$  in (E.15) in Analogie zu der Betrachtung von (E.13) wieder als  $(r, j)$ . Aus den Ungleichungen (E.12) folgt, dass nur diejenigen Summanden in (E.15), die zu den Tupeln  $(m-1, 0)$ ,  $(m-1, 1)$  gehören, ungleich Null sein können. Wertet man damit die Doppelsumme in (E.15) über  $r$  und  $j$  aus, dann erhält man:

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(1) &= \left(-\frac{i \Delta t}{2}\right)^{2m-1} W(1)^{2(m-1)} \times \\ &\quad \left[ \underbrace{\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{0,0} + \delta_{0,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{1,0} + \delta_{1,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle}_{=\langle \Psi(0) | \hat{W}(0) | \Psi(0) \rangle} \right. \\ &\quad \left. - \underbrace{\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{1,0} + \delta_{1,1} \hat{W}(0) \right) \left( \delta_{0,0} + \delta_{0,1} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle}_{=\langle \Psi(0) | \hat{W}(0) | \Psi(0) \rangle} \right] \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{E.16})$$

Dies ist das nach (4.194) zu erwartende Resultat für ungerade stationäre Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n)$  für  $n = 1$ .

Mit den Resultaten (E.14) und (E.16) ist damit der stationäre Ordnungssatz für stationäre Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  mit beliebiger Parität für  $p$  für den Spezialfall  $n = 1$  bewiesen. Nun betrachten wir den allgemeineren Fall  $n \neq 1$ : Mit Hilfe von (4.179) kann man eine zu (E.1) analoge Formel für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  mit einem ganzzahligen  $p$  mit  $k \geq p > 0$  und beliebiger Parität herleiten:

$$\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) = \sum_{j=0}^p \left\langle \psi_V^{(j)}(n) \left| \psi_V^{(p-j)}(n) \right. \right\rangle. \quad (\text{E.17})$$

In diese Formel wird nun (4.180) eingesetzt. Den daraus resultierenden Ausdruck für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  formt man noch mit  $i^j(-i)^{p-j} = (-i)^p(-1)^j$  um, was zu folgendem Ausdruck führt:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{j=0}^p \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\nu}^{(n+1,j)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\rho}^{(n+1,p-j)}}} (-1)^j \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n+1,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n+1,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \left[ \prod_{w=1}^{n-1} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w)^{\nu_{w+1}^{(n+1,j)}}}{2 \left( \nu_{w+1}^{(n+1,j)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\nu_{w+1}^{(n+1,j)},0} \right)} \right] \right. \right. \\
&\times \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n)^{\nu_{n+1}^{(n+1,j)}} \hat{W}(n)^{\rho_{n+1}^{(n+1,p-j)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2^{\nu_{n+1}^{(n+1,j)}} 2^{\rho_{n+1}^{(n+1,p-j)}}} \times \\
&\times \left. \left[ \prod_{v=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-v)^{\rho_{n+1-v}^{(n+1,p-j)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \left( \rho_{n+1-v}^{(n+1,p-j)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\rho_{n+1-v}^{(n+1,p-j)},0} \right)} \right] \left( \delta_{\rho_1^{(n+1,p-j)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n+1,p-j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.18}
\end{aligned}$$

Man kann sich nun überlegen, dass man die Gleichung (E.18) in analoger Weise umformen kann, wie auch zuvor aus der Gleichung (E.2) die Gleichung (E.8) hergeleitet wurde. Mit dieser Vorgehensweise erhält man dann für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\nu}^{(n,j)}}} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\rho}^{(n,p-j-2r)}}} (-1)^j \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \times \right. \\
&\times \left[ \prod_{w=1}^{n-1} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w)^{\nu_{w+1}^{(n,j)}}}{2 \left( \nu_{w+1}^{(n,j)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\nu_{w+1}^{(n,j)},0} \right)} \right] \times \\
&\times \left[ \prod_{v=1}^{n-1} \frac{\hat{W}(n-v)^{\rho_{n+1-v}^{(n,p-j-2r)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \left( \rho_{n+1-v}^{(n,p-j-2r)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\rho_{n+1-v}^{(n,p-j-2r)},0} \right)} \right] \times \\
&\times \left. \left( \delta_{\rho_1^{(n,p-j-2r)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n,p-j-2r)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.19}
\end{aligned}$$

Nun wird eine Fallunterscheidung gemacht: Wir betrachten zunächst die Fälle  $n = 3, 4, \dots$  und danach den Spezialfall  $n = 2$ . Die Gleichung (E.19) kann für  $n = 3, 4, \dots$  mit der gleichen Methode, mit der im Anhang B aus der Gleichung (B.2) die Gleichung (B.3) hergeleitet wird, umgeschrieben werden. Man erhält

so:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{g=0}^j \sum_{f=0}^{p-2r-j} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}}(n-1,j-g)} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}}(n-1,p-j-2r-f)} (-1)^j \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,j-g)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,j-g)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \left[ \prod_{w=1}^{n-2} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w)^{\nu_{w+1}^{(n-1,j-g)}}}{2 \left( \nu_{w+1}^{(n-1,j-g)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,j-g)},0} \right)} \right] \times \\
&\times \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n-1)^g \hat{W}(n-1)^f e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2^{(g-1)(1-\delta_{g,0})} 2^{(f-1)(1-\delta_{f,0})}} \times \\
&\times \left[ \prod_{v=1}^{n-2} \frac{\hat{W}(n-1-v)^{\rho_{n-v}^{(n-1,p-j-2r-f)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \left( \rho_{n-v}^{(n-1,p-j-2r-f)} - 1 \right) \left( 1 - \delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-j-2r-f)},0} \right)} \right] \times \\
&\times \left\langle \left( \delta_{\rho_1^{(n-1,p-j-2r-f)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n-1,p-j-2r-f)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.20}
\end{aligned}$$

Wenn man in entsprechender Weise die Gleichung (E.19) für den Spezialfall  $n = 2$  umformt, dann erhält man einen ähnlichen Ausdruck wie (E.20):

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(2) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(2)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{g=0}^j \sum_{f=0}^{p-2r-j} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{v}}(1,j-g)} \sum_{\mathcal{P}_{\vec{\rho}}(1,p-j-2r-f)} (-1)^j \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,j-g)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,j-g)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(1)^g \hat{W}(1)^f e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2^{(g-1)(1-\delta_{g,0})} 2^{(f-1)(1-\delta_{f,0})}} \times \\
&\times \left\langle \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-j-2r-f)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-j-2r-f)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.21}
\end{aligned}$$

Die Formel (E.21) unterscheidet sich jedoch durch ein Detail von (E.20): Die Produkte über die Variablen  $w$  und  $v$ , die in (E.20) in der dritten und fünften Zeile dieser Gleichung auftreten, sind in (E.21) nicht vorhanden. Trotz dieses Unterschiedes können die folgenden Umformungen für die Formel (E.20), die für  $n = 3, 4, \dots$  gilt, in analoger Weise auch für die Formel (E.21), die für  $n = 2$  gilt, durchgeführt werden.

Zunächst ersetzen wir in (E.20) in Analogie zur Umformung von (B.3) in (B.4) die Summationsvariablen  $g$  und  $f$  durch  $s = g + f$  und  $d = j - g$ . Dann verschieben wir die Position, an der der Vorzeichenfaktor  $(-1)^j$  auftritt, von

der ersten in die vierte Gleichungszeile und führen für die Terme in dieser Zeile noch eine leicht nachvollziehbare Umformung durch. Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{d=0}^j \sum_{s=j-d}^{p-2r-d} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{p}(n-1,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{p}(n-1,p-2r-s-d)}} \\
&\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \left[ \prod_{w=1}^{n-2} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w)^{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}}}{2 \binom{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}-1}{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}} \binom{1-\delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,d)},0}}{1-\delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,d)},0}}} \right] \times \\
&\times e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n-1)^s e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} (-1)^j \frac{1}{2^{(j-d-1)(1-\delta_{j-d,0})} 2^{(s-j+d-1)(1-\delta_{s-j+d,0})}} \times \\
&\times \left[ \prod_{v=1}^{n-2} \frac{\hat{W}(n-1-v)^{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \binom{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}-1}{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}} \binom{1-\delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)},0}}{1-\delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)},0}}} \right] \times \\
&\times \left( \delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-s-d)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-s-d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \left| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.22}
\end{aligned}$$

Nun wird ausgenutzt, dass die Gleichung (B.5) im Anhang B gültig bleibt, wenn man  $2m$  durch ein  $p-2r \geq 0$  beliebiger Parität ersetzt. Wir ersetzen in (B.5) deshalb  $2m$  durch  $p-2r$ , wenden die resultierende Gleichung auf (E.22) an und verschieben dann das Summationssymbol für die Summation über  $j$  vor die Terme, die in der vierten Zeile von (E.22) stehen. Damit erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{s=0}^{p-2r} \sum_{d=0}^{p-2r-s} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{p}(n-1,d)}} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{p}(n-1,p-2r-s-d)}} \\
&\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \left[ \prod_{w=1}^{n-2} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w)^{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}}}{2 \binom{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}-1}{\nu_{w+1}^{(n-1,d)}} \binom{1-\delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,d)},0}}{1-\delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,d)},0}}} \right] \times \\
&\times e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(n-1)^s e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \frac{1}{2^{(j-d-1)(1-\delta_{j-d,0})} 2^{(s-j+d-1)(1-\delta_{s-j+d,0})}} \times \\
&\times \left[ \prod_{v=1}^{n-2} \frac{\hat{W}(n-1-v)^{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \binom{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}-1}{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)}} \binom{1-\delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)},0}}{1-\delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-s-d)},0}}} \right] \times \\
&\times \left( \delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-s-d)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-s-d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \left| \Psi(0) \right\rangle. \tag{E.23}
\end{aligned}$$

Wir betrachten die in der vierten Zeile von Formel (E.23) auftretende Summe über  $j$ , die wir im folgenden als  $J(d, s)$  definieren:

$$J(d, s) := \sum_{j=d}^{d+s} (-1)^j \frac{1}{2^{(j-d-1)(1-\delta_{j-d,0})} 2^{(s-j+d-1)(1-\delta_{s-j+d,0})}}. \quad (\text{E.24})$$

Diese Größe werden wir nun näher analysieren. Dazu teilen wir die in (E.24) in der Summe über  $j$  auftretenden Summanden in drei verschiedene Typen ein:

Der erste Summandentyp tritt auf für  $j = d$  und für beliebige Werte für  $s$ . Er ist gleich  $\frac{(-1)^d}{2^{(s-1)(1-\delta_{s,0})}}$ .

Der zweite Summandentyp tritt für  $j = d + s$  auf, falls  $s \neq 0$  ist (für  $s = 0$  wird dieser Summandentyp schon durch den ersten Summandentyp für  $j = d$  berücksichtigt). Er ist gleich  $\frac{(-1)^{d+s}}{2^{(s-1)}}$ .

Der dritte Summandentyp tritt auf für  $j \in \{d+1, d+2, d+s-1\}$ , falls  $s \neq 0$  und  $s \neq 1$  (falls  $s = 0$ , tritt nur der erste Summandentyp auf, falls  $s = 1$ , treten nur die ersten beiden Summandentypen auf). Die Summe über alle Summanden, die zum dritten Summandentyp gehören, können wir mit Gleichung (B.7a) berechnen:

$$\begin{aligned} \sum_{j=d+1}^{d+s-1} (-1)^j \frac{1}{2^{(j-d-1)(1-\delta_{j-d,0})} 2^{(s-j+d-1)(1-\delta_{s-j+d,0})}} &= \sum_{j=d+1}^{d+s-1} (-1)^j \frac{1}{2^{s-2}} \\ &= (-1)^{d+1} \delta_{(s-2) \bmod 2,0} \frac{1}{2^{s-2}} \\ &= (-1)^{d+1} \delta_{s \bmod 2,0} \frac{1}{2^{s-2}}. \end{aligned} \quad (\text{E.25})$$

Mit Hilfe der obigen Einteilung der Summanden in (E.24) wird nun  $J(d, s)$  berechnet, dabei berücksichtigen wir über Faktoren der Form  $(1 - \delta_{s,x})$ ,  $x \in \{0, 1\}$ , dass der zweite bzw. dritte Summandentyp für  $s = 0$  bzw.  $s = 0$  und  $s = 1$  nicht auftritt:

$$\begin{aligned} J(d, s) &= \frac{(-1)^d}{2^{(s-1)(1-\delta_{s,0})}} + (1 - \delta_{s,0}) \frac{(-1)^{d+s}}{2^{(s-1)}} + \\ &\quad + (1 - \delta_{s,0})(1 - \delta_{s,1}) (-1)^{d+1} \delta_{s \bmod 2,0} \frac{1}{2^{s-2}}. \end{aligned} \quad (\text{E.26})$$

Da offensichtlich gilt:

$$(1 - \delta_{s,1}) \delta_{s \bmod 2,0} = \delta_{s \bmod 2,0},$$

können wir damit (E.26) noch etwas vereinfachen und erhalten:

$$J(d, s) = \frac{(-1)^d}{2^{(s-1)(1-\delta_{s,0})}} + (1 - \delta_{s,0}) \frac{(-1)^{d+s}}{2^{(s-1)}} + (1 - \delta_{s,0})(-1)^{d+1} \delta_{s \bmod 2,0} \frac{1}{2^{s-2}}. \quad (\text{E.27})$$

Nun machen wir für die Berechnung von  $J(d, s)$  eine Fallunterscheidung für  $s = 0$  und  $s \neq 0$ . Für  $s = 0$  folgt aus (E.27):

$$J(d, 0) = (-1)^d. \quad (\text{E.28})$$

Da  $s$  eine ganzzahlige Summationsvariable ist, folgt aus (E.27) für  $s \neq 0$ :

$$\begin{aligned} J(d, s \neq 0) &= \frac{(-1)^d}{2^{s-1}} + \frac{(-1)^{d+s}}{2^{s-1}} + \frac{(-1)^{d+1}}{2^{s-2}} \delta_{s \bmod 2,0} \\ &= \frac{(-1)^d}{2^{s-1}} \left[ (1 - (-1)^s) - 2 \delta_{s \bmod 2,0} \right] = 0. \end{aligned} \quad (\text{E.29})$$

Die beiden Gleichungen (E.28) und (E.29) kann man nun in einem Ausdruck für  $J(d, s)$  zusammenfassen:

$$J(d, s) = (-1)^d \delta_{s,0}. \quad (\text{E.30})$$

Der Ausdruck (E.30) kann nun für die in der vierten Zeile von (E.23) auftretende Summe über  $j$ , die in (E.24) als  $J(d, s)$  definiert wurde, eingesetzt werden. Wegen des in (E.30) auftretenden Kronecker-Deltas  $\delta_{s,0}$  kann man anschließend die Summe über  $s$  leicht ausführen und erhält dann für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$ :

$$\begin{aligned} \mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{d=0}^{p-2r} \sum_{\vec{\nu}^{(n-1,d)}} \sum_{\vec{\rho}^{(n-1,p-2r-d)}} \\ &\left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,d)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \times \right. \right. \\ &\times \left[ \prod_{w=1}^{n-2} \frac{e^{i\hat{H}_0 \Delta t} \hat{W}(w) \nu_{w+1}^{(n-1,d)}}{2 \binom{\nu_{w+1}^{(n-1,d)} - 1}{1} \binom{1 - \delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,d)},0}}{1}} \right] \times \\ &\times e^{i\hat{H}_0 \Delta t} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t} (-1)^d \times \\ &\times \left[ \prod_{v=1}^{n-2} \frac{\hat{W}(n-1-v) \rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-d)} e^{-i\hat{H}_0 \Delta t}}{2 \binom{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-d)} - 1}{1} \binom{1 - \delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-d)},0}}{1}} \right] \times \\ &\times \left. \left( \delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-d)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-d)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \rangle. \end{aligned} \quad (\text{E.31})$$

Die beiden Exponentialfunktionen  $e^{\pm i\hat{H}_0\Delta t}$  in der vierten Zeile von (E.31) heben sich gegenseitig auf. Verschiebt man dann noch den in der vierten Gleichungszeile von (E.31) auftretenden Vorzeichenfaktor  $(-1)^d$  in die erste Gleichungszeile und benennt die Summationsvariable  $d$  in  $j$  um, dann erhält man:

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\nu}}(n-1,j)} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\rho}}(n-1,p-2r-j)} (-1)^j \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(n-1,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(n-1,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \left[ \prod_{w=1}^{n-2} \frac{e^{i\hat{H}_0\Delta t} \hat{W}(w) \nu_{w+1}^{(n-1,j)}}{2 \binom{\nu_{w+1}^{(n-1,j)} - 1}{\nu_{w+1}^{(n-1,j)}} \binom{1 - \delta_{\nu_{w+1}^{(n-1,j)},0}}{1}} \right] \times \\
&\times \left[ \prod_{v=1}^{n-2} \frac{\hat{W}(n-1-v) \rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-j)} e^{-i\hat{H}_0\Delta t}}{2 \binom{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-j)} - 1}{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-j)}} \binom{1 - \delta_{\rho_{n-v}^{(n-1,p-2r-j)},0}}{1}} \right] \times \\
&\times \left\langle \left( \delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-j)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(n-1,p-2r-j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \rangle. \tag{E.32}
\end{aligned}$$

Vergleicht man die Gleichung (E.32) mit der Gleichung (E.19), dann erkennt man, dass (E.32) aus (E.19) hervorgeht, wenn man in (E.19) überall mit Ausnahme des Faktors  $W(n)^{2r}$  in der ersten Zeile dieser Gleichung  $n$  durch  $n-1$  ersetzt. Insbesondere enthalten die Produkte über  $w$  und  $v$  in der dritten und vierten Zeile dieser Gleichungen für (E.19)  $n-1$  Faktoren, für (E.32) hingegen nur noch  $n-2$  Faktoren. Führt man den Rechenweg, der für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  von der Gleichung (E.19) zur Gleichung (E.32) geführt hat, von Gleichung (E.19) ausgehend insgesamt  $(n-1)$ -mal nacheinander aus, dann erhält man für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$ :

$$\begin{aligned}
\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n) &= (-i \Delta t)^p \sum_{r=0}^{\lfloor \frac{p}{2} \rfloor} \frac{W(n)^{2r}}{2^{2r}} \sum_{j=0}^{p-2r} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\nu}}(1,j)} \sum_{\mathcal{P}_{\bar{\rho}}(1,p-2r-j)} (-1)^j \times \\
&\times \left\langle \Psi(0) \left| \left( \delta_{\nu_1^{(1,j)},0} + \frac{\delta_{\nu_1^{(1,j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right. \right\rangle \times \\
&\times \left\langle \left( \delta_{\rho_1^{(1,p-2r-j)},0} + \frac{\delta_{\rho_1^{(1,p-2r-j)},1}}{2} \hat{W}(0) \right) \right| \Psi(0) \rangle. \tag{E.33}
\end{aligned}$$

Hierbei verschwinden bei der letzten Iteration des Rechenwegs von (E.19) zu (E.32) die in diesen Gleichungen in der dritten und vierten Zeile erscheinenden Produkte über  $v$  und  $w$ , weil man im letzten Iterationsschritt den letzten Faktor aus diesen Produkten herauszieht und verrechnet. Für den Spezialfall



$n = 2$  wird (E.33) bereits nach einem einzigen Iterationsschritt erreicht, weil für  $n = 2$  die Produkte über  $v$  und  $w$  in der dritten und vierten Zeile von (E.19) nur einen Faktor enthalten und diese Produkte bei der Umformung von (E.19) mit  $n = 2$  hin zu (E.21) verschwinden.

Vergleicht man nun den für  $n = 2, 3, \dots$  gültigen Ausdruck (E.33) für  $\mathcal{N}_V^{(k,p)}(n)$  mit der Formel (E.8) für  $n = 1$ , dann erkennt man, dass (E.8) in (E.33) übergeht, wenn man die skalare Größe  $W(1)^{2r}$  durch  $W(n)^{2r}$  ersetzt. Daraus folgt wiederum, dass man die Gleichung (E.14) für gerade  $p = 2m$  und  $n = 1$  und die Gleichung (E.16) für ungerade  $p = 2m - 1$  und  $n = 1$  auf  $n = 2, 3, \dots$  übertragen kann, indem man die Größe  $W(1)^2$  durch  $W(n)^2$  ersetzt. Deshalb gilt für alle  $n \in \mathbb{N}$  und gerade  $p = 2m$

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n) = (-1)^m \frac{\Delta t^{2m}}{2^{2m}} W(n)^{2(m-1)} (W(n)^2 - W(0)^2), \quad (\text{E.34})$$

und für alle  $n \in \mathbb{N}$  und ungerade  $p = 2m - 1$  gilt

$$\mathcal{N}_V^{(k,2m-1)}(n) = 0. \quad (\text{E.35})$$

Da (E.34) gleich der Gleichung (4.184) für gerade stationäre Ordnungen  $\mathcal{N}_V^{(k,2m)}(n)$  und (E.35) gleich der Gleichung (4.184) für die ungeraden stationären Ordnungen ist, haben wir damit den stationären Ordnungssatz für gerade und ungerade stationäre Ordnungen bewiesen.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. H. Zewail. *Femtochemistry: Atomic-scale dynamics of chemical bond using ultrafast lasers (nobel lecture)*, Angewandte Chemie (Int. Ed.), **39**, S. 2586 (2000)
- [2] K. Renziehausen. *Diplomarbeit: Untersuchungen zur Konvergenz von einem Algorithmus der zeitabhängigen Störungstheorie mit Anwendungen auf laserinduzierte molekulare Transferprozesse*. Universität Würzburg, Würzburg (2008)
- [3] K. Renziehausen, P. Marquetand and V. Engel. *On the divergence of time-dependent perturbation theory applied to laser-induced molecular transitions*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **42**, S. 195402 (2009)
- [4] L. Chuntunov, A. Fleischer, Z. Amitay. *Weak-field multiphoton femtosecond coherent control in the single-cycle regime*, Optics Express, **19**, S. 6865 (2011)
- [5] G. G. Paulus, F. Grasbon, H. Walther, P. Villorresi, M. Nisoli, S. Stagira, E. Priori, S. De Silvestri. *Absolute-phase phenomena in photoionisation with few-cycle laser pulses*, Nature, **414**, S. 182 (2001)
- [6] A. Apolonski, P. Dombi, G. G. Paulus, M. Kakehata, R. Holzwarth, T. Udem, C. Lemell, K. Torizuka, J. Burgdörfer, T. W. Hänsch, F. Krausz. *Observation of light-phase-sensitive photoemission from a metal*, Phys. Rev. Lett., **92**, S. 073902 (2004)
- [7] G. G. Paulus, F. Lindner, H. Walther, A. Baltuska, E. Goulielmakis, M. Lezius, F. Krausz. *Measurement of the phase of few-cycle laser pulses*, Phys. Rev. Lett., **91**, S. 253004 (2003)
- [8] M. Kress, T. Löffler, M. D. Thomson, R. Dörner, H. Gimpel, K. Zrost, T. Ergler, R. Moshhammer, U. Morgner, J. Ullrich, H. G. Roskos. *Determi-*

- nation of the carrier-envelope phase of few-cycle laser pulses with terahertz-emission spectroscopy*, Nat. Phys., **2**, S. 327 (2007)
- [9] M. F. Kling, C. Siedschlag, A. J. Verhoef, J. I. Khan, M. Schultze, T. Uphues, Y. Ni, M. Uiberacker, M. Drescher, F. Krausz, M. J. J. Vrakking. *Control of electron localization in molecular dissociation*, Science, **312**, S. 246 (2006)
- [10] M. F. Kling, C. Siedschlag, I. Znakovskaya, A.J. Verhoef, S. Zherebtsov, F. Krausz, M. Lezius, M.J.J. Vrakking. *Strong field control of electron localisation during molecular dissociation*, Mol. Phys., **106**, S. 455 (2008)
- [11] C. R. Calvert, R. B. King, W. A. Bryan, W. R. Newell, J. F. McCann, J. B. Greenwood, I. D. Williams. *Multi-pulse scheme for enhancing electron localization through vibrational wavepacket manipulation*, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., **43**, S. 011001 (2010)
- [12] T. Rathje, A. M. Sayler, S. Zeng, P. Wustelt, H. Figger, B. D. Esry, G. G. Paulus. *Coherent control at its most fundamental: Carrier-envelope-phase-dependent electron localization in photodissociation of a  $H_2^+$  molecular ion beam target*, Phys. Rev. Lett., **111**, S. 093002 (2013)
- [13] V. Roudnev, B.D. Esry. *General theory of carrier-envelope phase effects*, Phys. Rev. Lett., **99**, S. 220406 (2007)
- [14] K. S. Kang, K. Kim, Jae-hawn Lee, Jisu Lee, C. M. Kim, C. H. Nam. *Carrier-envelope-phase-dependent above-threshold ionization of xenon observed with multi-cycle laser pulses*, Optics Express, **22**, S. 3684 (2014)
- [15] G. Sansone, C. Vozzi, S. Stagira, M. Pascolini, L. Poletto, P. Villoresi, G. Tondello, S. De Silvestri, M. Nisoli. *Observation of carrier-envelope phase phenomena in the multi-optical-cycle regime*, Phys. Rev. Lett., **92**, S. 113904 (2004)
- [16] X. Zhao, J. Chen, P. Fu, X. Liu, Z.-C. Yan, B. Wang. *Carrier-envelope effect in a long laser pulse with tens of optical cycles*, Phys. Rev. A, **87**, S. 043411 (2013)
- [17] P. Lan, E. J. Takahashi, K. Liu, Y. Fu, K. Midorikawa. *Carrier envelope phase dependence of electron localization in the multicycle regime*, New J. Phys., **15**, S. 063023 (2013)

- [18] P. K. Jha, Y. V. Rostovtsev, H. Li, V. A. Sautenkov, M. O. Scully. *Experimental observation of carrier-envelope-phase effects by multicycle pulses*, Phys. Rev. A, **83**, S. 033404 (2011)
- [19] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 1, Klassische Mechanik* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 7. Auflage, Korrigierter Nachdruck (2005)
- [20] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 2, Analytische Mechanik* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5. Auflage (2002)
- [21] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 3, Elektrodynamik* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 6. Auflage, Korrigierter Nachdruck (2003)
- [22] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/1, Quantenmechanik - Grundlagen* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 6. Auflage (2004)
- [23] W. Nolting. *Grundkurs Theoretische Physik 5/2, Quantenmechanik - Methoden und Anwendungen* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 5. Auflage (2004)
- [24] W. Demtröder. *Experimentalphysik 2, Elektrizität und Optik* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, korrigierter Nachdruck (2002)
- [25] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3, Atome, Moleküle und Festkörper* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, korrigierter Nachdruck (2004)
- [26] B.H. Bransden, C.J. Joachain. *Physics of atoms and molecules*, Pearson Education Limited, Harlow, 2. Auflage (2003)
- [27] P. Meystre, M.S. III. *Elements of quantum optics*, Springer, Berlin, 2. Auflage (1991)
- [28] M. O. Scully, M. S. Zubairy. *Quantum optics*, Cambridge University Press, Cambridge (1997)
- [29] P. Marquetand. *Vectorial properties and laser control of molecular dynamics*, Dissertation am Institut für Physikalische Chemie, Würzburg (2007)

- [30] H.J. Korsch. *Mathematische Ergänzungen zur Einführung in die Physik, 2. Auflage*, Binomiverlag, Hannover (2002/03)
- [31] L.S. Schulman. *Techniques and applications of path integration*, Wiley, New York (1996)
- [32] I.Mills et al., *Quantities, units and symbols in physical chemistry; 2nd edition*, Blackwell Science Ltd, Cambridge (1993)
- [33] E. Condon, *A theory of intensity distribution in band systems*, Phys. Rev., **28**, S. 1182 (1926)
- [34] Sean M. Carroll. *Lecture notes on general relativity*, arXiv:gr-qc/9712019v1 (1997)
- [35] E. Fermi, *Nuclear physics*, University of Chicago Press (1950)
- [36] U. Kiencke, H. Jäkel, *Signale und Systeme, 2., überarbeitete und erweiterte Auflage*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München (2002)
- [37] P. Busch. *The time-energy uncertainty relation*, arXiv:quant.ph/0105049v3 (2007)
- [38] L. Mandelstam, I.G. Tamm, *Energy and time in quantum mechanics*, J. Phys. (USSR), **9**, S. 249 (1945)
- [39] I.N.Bronstein, K.A. Semendjajew, G. Musiol, H.Mühlig. *Taschenbuch der Mathematik, 5., überarbeitete und erweiterte Auflage*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main (2000, 2001)
- [40] W. Demtröder, M. Stock. *Molecular constants and potential curves of Na<sub>2</sub> from laser-induced fluorescence*, J. Mol. Spec., **55**, S. 476 (1975)
- [41] M.E. Kaminsky. *New spectroscopic constants and RKR potential for the A <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state of Na<sub>2</sub>*, J. Chem. Phys., **66**, S. 4951 (1977); Errata siehe **73**, S. 3520 (1980)
- [42] R. Kosloff, H. Tal-Ezer. *A direct relaxation method for calculating eigenfunctions and eigenvalues of the Schrödinger equation on a grid*, Chem. Phys. Lett., **127**, S.223 (1986)
- [43] L. Allen, J. H. Eberly. *Optical resonance and two-level atoms*, Dover Publications, Mineola (1987) [Korr. Nachdruck, Originalpublikation im Jahr

- 1975 bei Wiley als Band XXVIII der Reihe “Interscience monographs and texts in physics and astronomy”]
- [44] D. J. Tannor. *Introduction to quantum Mechanics: A time-dependent perspective*, University Science Books, Sausalito (2007)
- [45] S. L. McCall, E. L. Hahn. *Self-induced transparency*, Phys. Rev., **183**, S. 457 (1969)
- [46] R. W. Ziolkowski, J. M. Arnold, D. M. Gogny. *Ultrafast pulse interactions with two-level atoms*, Phys. Rev. A, **52**, S. 3082 (1995)
- [47] N. F. Scherer, A. J. Ruggiero, M. Du, G. R. Fleming. *Time resolved dynamics of isolated molecular systems studied with phase locked femtosecond pulse pairs*, J. Chem. Phys., **93**, S. 856 (1990)
- [48] N. F. Scherer, R. J. Carlson, A. Matro, M. Du, A. J. Ruggiero, V. Romero-Rochin, J. A. Cina, G. R. Fleming, S. A. Rice. *Fluorescence-detected wave packet interferometry: Time resolved molecular spectroscopy with sequences of femtosecond phase-locked pulses*, J. Chem. Phys., **95**, S. 1487 (1991)
- [49] H. Metiu, V. Engel. *Coherence, transients, and interference in photodissociation with ultrashort pulses*, J. Opt. Soc. Am. B, **7**, S. 1709 (1990)
- [50] K. Renziehausen. *On the divergence of time-dependent perturbation theory applied to laser-induced molecular transitions: Analytical calculations for the simple algorithm*, arXiv:1204.0680v3 [math-ph], (2012).  
Hinweis: Dies ist ein ausführlicher Preprint von [51], in dem die Inhalte aus [51] und darüber hinaus noch weiteres Material zu finden sind.
- [51] K. Renziehausen. *On the divergence of time-dependent perturbation theory applied to laser-induced molecular transitions: Analytical calculations for the simple algorithm*, J. Phys. Math., **4**, S. 120501 (2012)
- [52] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, H.-D. Meyer, N. Lipkin, O. Roncero, R. Kosloff. *A comparison of different propagation schemes for the time dependent Schrödinger equation*, J. Comput. Phys., **94**, S. 59 (1991)
- [53] J. Stoer, R. Burlirsch. *Introduction to numerical analysis*, Springer Verlag, New York, 2nd ed. (1993)

- [54] R. Kosloff. *Propagation methods for quantum molecular dynamics*, Ann. Rev. Phys. Chem., **45**, S. 145 (1994)
- [55] H. Tal-Ezer, R. Kosloff, C. Cerjan. *Low-order polynomial approximation of propagators for the time-dependent Schrödinger equation*, J. Comput. Phys., **100**, S. 179 (1992)
- [56] B. C. Hall. *Lie groups, Lie algebras and representations*, Springer Verlag, New York (2003)
- [57] J.A. Fleck Jr., J.A. Morris, M.D. Feit. *Time-dependent propagation of high energy laser beams through the atmosphere*, Appl. Phys., **10**, S. 129 (1976)
- [58] M.D.Feit, J.A. Fleck Jr., A.Steiger. *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method*, J. Comput. Phys., **47**, S. 412 (1982)
- [59] M.D.Feit, J.A. Fleck Jr., A.Steiger. *Solution of the Schrödinger equation by a spectral method II: Vibrational energy levels of triatomic molecules*, J. Chem. Phys., **78**, S. 301 (1983)
- [60] S. C. Galleguillos Kempf. *Bachelorarbeit: Untersuchung zur Konvergenz von Algorithmen der zeitabhängigen Störungstheorie*, Universität Würzburg, Würzburg (2010)
- [61] A.Büchter, H.-W- Henn. *Elementare Stochastik, Eine Einführung in die Mathematik der Daten und des Zufalls, 2.überarbeitete und erweiterte Auflage*, Spinger-Verlag, Berlin, Heidelberg (2005, 2007)
- [62] T. Baumert, V. Engel, C. Röttgermann, W. T. Strunz, G. Gerber. *Femtosecond pump-probe study of the spreading and recurrence of a vibrational wave packet in Na<sub>2</sub>*, Chem. Phys. Lett., **191**, S. 639 (1992)
- [63] R. W. Robinett. *Quantum wave packet revivals*, Phys. Rep., **392**, S. 1 (2004)
- [64] I. Sh. Averbukh, N. F. Perelman. *Fractional revivals: Universality in the long-term evolution of quantum wave packets beyond the correspondence principle dynamics*, Phys. Lett. A, **200**, S. 449 (1989)
- [65] W. Kinzel, G. Reents. *Physics by computer*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg (1998)



- [66] T. Baumert, V. Engel, C. Meier, G. Gerber. *High laser field effects in multiphoton ionization of Na<sub>2</sub>, experiment and quantum calculations*, Chem. Phys. Lett., **200**, S. 488 (1992)
- [67] K. Renziehausen, K. Hader, W. Jakubetz, V. Engel. *Weak-field, multiple-cycle carrier envelope phase effects in laser excitation*, Chem. Phys. Chem., **14**, S. 1464 (2013)
- [68] K. Hader, V. Engel. *Fragment momentum distributions obtained from coupled electron-nuclear dynamics*, J. Chem. Phys., **136**, S. 104306 (2012)
- [69] S. Shin, H. Metiu. *Nonadiabatic effects on the charge transfer rate constant: A numerical study of a simple model system*, J. Chem. Phys., **102**, S. 9285 (1995)
- [70] P. Van der Donk, F. B. Yousif, J. B. A. Mitchell, A. P. Hickman. *Dissociative recombination of H<sub>2</sub><sup>+</sup>*, Phys. Rev. Lett., **67**, S. 43 (1991)
- [71] H. Hus, F. Yousif, C. Noren, A. Sen, J. B. A. Mitchell. *Dissociative recombination of electrons with H<sub>2</sub><sup>+</sup> in low vibrational states*, Phys. Rev. Lett., **60**, S. 1006 (1988)
- [72] F. B. Yousif, J. B. A. Mitchell. *Recombination and excitation of HeH<sup>+</sup>*, Phys. Rev. A, **40**, S. 4318 (1989)
- [73] M. Larsson. *Dissociative recombination with ion storage rings*, Annu. Rev. Phys. Chem., **48**, S. 151 (1997)
- [74] Z. Amitay, A. Baer, M. Dahan, J. Levin, Z. Vager, D. Zajfman, L. Knoll, M. Lange, D. Schwalm, R. Wester, A. Wolf, I. F. Schneider, A. Suzor-Weiner. *Dissociative recombination of vibrationally excited HD<sup>+</sup>: State-selective experimental investigation*, Phys. Rev. A, **60**, S. 3769 (1999)
- [75] D. S. Murphy, J. McKenna, C. R. Calvert, I. D. Williams, J. F. Cann. *Ultrafast coherent control and quantum encoding of molecular vibrations in D<sub>2</sub><sup>+</sup> using intense laser pulses*, New J. Phys., **9**, S. 260 (2007)
- [76] S. J. Orfanidis. *Introduction to signal processing*, <http://eceweb1.rutgers.edu/%7EOrfanidi/intro2sp/orfanidis-i2sp.pdf> (2010).  
Hinweis: Die angegebene Quelle ist eine überarbeitete Online-Version von: S. J. Orfanidis. *Introduction to signal processing*, Prentice-Hall (1996)

- [77] K. Hader, K. Renziehausen, V. Engel. *Carrier envelope phase effects induced by weak multicycle pulses: Localized quantum dynamics in double well potentials*, Chem. Phys. Lett. **579**, S. 23 (2013)
- [78] R. L. Graham, D. E. Knuth, O. Patashnik, *Concrete mathematics: A foundation for computer science (2nd editon)*, Addison Wesley, Reading in Massachusetts (1994)

# Publikationsverzeichnis

1. K. Renziehausen  
*Diplomarbeit: Untersuchungen zur Konvergenz von einem Algorithmus der zeitabhängigen Störungstheorie mit Anwendungen auf laserinduzierte molekulare Transferprozesse*  
Universität Würzburg, Würzburg (2008)
2. J. Seibt, K. Renziehausen, D. V. Voronine, V. Engel  
*Probing the geometry dependence of molecular dimers with 2D-vibronic spectroscopy*  
J. Chem. Phys. **130**, S. 134318 (2009)
3. K. Renziehausen, P. Marquetand, V. Engel  
*On the divergence of time-dependent perturbation theory applied to laser-induced molecular transitions*  
J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **42**, S. 195402 (2009)
4. J. Seibt, T. Winkler, K. Renziehausen, V. Dehm, F. Würthner, H.-D. Meyer, V. Engel  
*Vibronic transitions and quantum dynamics in molecular oligomers: A theoretical analysis with an application to aggregates of perylene bisimides*  
J. Phys. Chem. **113**, S. 13457 (2009)
5. A. Schubert, K. Renziehausen, V. Engel  
*Mapping of quantum phases by two-dimensional vibronic spectroscopy of wave-packet revivals*  
Phys. Rev. A **82**, S. 013419 (2010)
6. K. Renziehausen  
*On the divergence of time-dependent perturbation theory applied to laser-*

*induced molecular transitions: Analytical calculations for the simple algorithm*

J. Phys. Math. **4**, S. 120501 (2012)

Hinweis: Einen ausführlichen Preprint zu dieser Publikation mit zusätzlichem Material findet man auf arXiv:1204.0680v3 [math-ph], (2012).

7. K. Renziehausen, K. Hader, W. Jakubetz, V. Engel

*Weak-field, multiple-cycle carrier envelope phase effects in laser excitation*  
ChemPhysChem **14**, S. 1464 (2013)

8. K. Hader, K. Renziehausen, V. Engel

*Carrier envelope phase effects induced by weak multicycle pulses: Localized quantum dynamics in double well potentials*

Chem. Phys. Lett. **579**, S. 23 (2013)

9. C. Brüning, K. Renziehausen, V. Engel

*On the parameterization of vibronic Hamiltonians for molecular aggregates using absorption line-shapes as an input*

J. Chem. Phys. **139**, S. 054303 (2013)

# Danksagung

Bei der Forschung zu dieser Dissertation haben mich viele Menschen unterstützt, denen ich danken möchte:

- \* Meinem Doktorvater Prof. Dr. Volker Engel möchte ich hier dafür danken, dass er mich stets unterstützt und sich gerne für fachliche Diskussionen mit mir Zeit genommen hat. Insbesondere möchte ich ihm auch dafür meinen Dank aussprechen, dass er mir bei meiner Forschungsarbeit große Freiräume gelassen hat und ich deshalb sogar alleine ein Paper veröffentlichen konnte.
- \* Ich danke meinen Kollegen im AK Engel, nämlich Dr. Robert Kritzer, Dr. Alexander Schubert, Dr. Mirjam Falge, Christoph Brüning, Kilian Hader, Jost Henkel, Martin Keß und Johannes Wehner für die gute Stimmung in unserem Team. Im Besonderen gilt mein Dank den Systemadministratoren Dr. Robert Kritzer und Christoph Brüning für die Unterstützung bei Hard- und Softwareproblemen. Außerdem möchte ich mich bei Johannes Wehner dafür bedanken, dass er mich bei der Durchführung der Simulationen zum  $\text{Na}_2$ -Molekül-Modellsystem unterstützt hat, und bei Kilian Hader möchte ich mich dafür bedanken, dass er die Simulationen zum  $\text{D}_2^+$ -Molekül-Modellsystem durchgeführt hat. Dr. Mirjam Falge danke ich für die langjährige freundschaftliche Unterstützung in allen Lebenslagen.
- \* In der Zeit vom November 2008 bis April 2011 hat der AK Engel zusammen mit dem Arbeitskreis von Prof. Ingo Fischer im zweiten Stock des Hauptgebäudes des Instituts für Physikalische Chemie am Campus Hubland Süd gearbeitet, ich möchte mich beim gesamten AK Fischer für die schöne gemeinsame Zeit dort bedanken.
- \* In der Zeit danach hat der AK Engel dann mit dem Arbeitskreis von Prof. Bernd Engels im neuen Theoriegebäude auf dem Campus Hubland

Nord gearbeitet; auch hier hat sich schnell eine schöne Atmosphäre im Haus eingestellt. Hierbei denke ich besonders gerne an die gemeinsamen Ausflüge der AKs Engel und Engels sowie an das Skiseminar des AK Engels zurück, an dem ich mehrfach teilgenommen habe.

- \* Ich danke Prof. Dr. Tobias Brixner und Prof. Dr. Patrick Nürnberger dafür, dass ich durch ein Praktikum unter Ihrer Betreuung im Jahr 2005 die Laserspektroskopie kennen gelernt habe, was dazu geführt hat, dass ich mich bei meiner Diplom- und meiner Doktorarbeit für das Themengebiet der theoretischen Erforschung der Wechselwirkung von Laserpulsen mit Molekülen entschieden habe. Ich bedanke mich an dieser Stelle auch dafür, dass ich an einem Skiseminar des AK Brixner im Jahr 2012 teilnehmen konnte und dort einen Vortrag zu CEP-Effekten halten konnte, wobei ich von Prof. Dr. Brixner und Prof. Dr. Nürnberger hilfreiches Feedback bekommen habe.
- \* Außerdem möchte ich mich bei Prof. Dr. Patrick Nürnberger noch dafür bedanken, dass ich mit ihm seit dieser Praktikumszeit viele fachliche Diskussionen geführt habe, an denen ich viel Freude hatte, und er mich aufgrund seiner breiten Literaturkenntnis auf nützliche Quellen für diese Arbeit hingewiesen hat. Des Weiteren möchte ich mich für seinen Ratschlag bedanken, wie man sich von der Universität Würzburg und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) Publikationsgebühren finanzieren lassen kann.
- \* Ich möchte mich bei Prof. Dr. Werner Jakubetz (Universität Wien, Österreich) für die Diskussionen und Hinweise zu Interferenzeffekten, bei denen die Differenz der CEPs von zwei Laserpulsen in eine Observable eingeht, und zu CEP-Effekten, bei denen die CEP eines Laserpulses in eine Observable eingeht, bedanken.
- \* Ich danke Sarah Carroll Galleguillos Kempf dafür, dass sie mich im Rahmen der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit bei meinen Forschungen zu Normabweichungen unterstützt hat, die bei der Anwendung von Algorithmen auftreten, die auf der zeitabhängigen Störungstheorie beruhen. Außerdem danke ich Dr. Gunther Dirr (Institut für Mathematik, Universität Würzburg) dafür, dass er mich auf Literatur hingewiesen hat, die für mich bei diesen Forschungen hilfreich war.

- \* Ich bedanke mich bei unserer Sekretärin Uschi Rüppel für ihre Unterstützung. Insbesondere möchte ich ihr dafür danken, dass sie dafür gesorgt hat, dass trotz meines hohen Verbrauches an Bleistiften, Radiergummis und Ringblöcken stets genug Nachschub zur Verfügung stand...
- \* Mein Dank gilt auch dem Freistaat Bayern für die finanzielle Unterstützung durch ein Stipendium nach dem Bayerischen Eliteförderungsgesetz sowie Prof. Dr. Bernd Engels für die Aufnahme ins GRK 1221/2.
- \* Last but not least möchte ich mich bei meiner Frau Eva dafür bedanken, dass sie in der nicht immer einfachen Zeit, während derer ich abends noch lange in der Universität an dieser Arbeit geschrieben habe und sie mich oft nicht sehen konnte, liebevoll zu mir gehalten hat.