

**Dynamik gekoppelter
Elektronen-Kern-Systeme
in Laserfeldern**

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

vorgelegt von

Mirjam Falge
aus Würzburg

Würzburg, 2012

Eingereicht am:
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter:
2. Gutachter:
der Dissertation

1. Prüfer:
2. Prüfer:
3. Prüfer:
im Promotionskolloquium

Tag des Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Einleitung	1
1. Theoretische Grundlagen	5
1.1. Quantendynamik	5
1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung	7
1.3. Die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischen Feldern	10
1.3.1. Klassische Beschreibung des elektromagnetischen Feldes	11
1.3.2. Schrödingergleichung im elektromagnetischen Feld und Dipolübergänge	13
1.3.3. Rabi-Oszillationen	14
1.4. Zeitabhängige Störungstheorie	16
1.5. Erzeugung Hoher Harmonischer	19
1.5.1. Semiklassisches Modell	20
1.5.2. Quantenmechanische Beschreibung	23
1.5.3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen	27
2. Numerische Methoden	33
2.1. Diskretisierung	33
2.2. Der Kurzzeitpropagator	34
2.3. Split-Operator	35
2.4. Berechnung von Eigenzuständen: die Relaxationsmethode	36

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen	39
3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser	40
3.1.1. Modell und Methoden	40
3.1.2. Isotopeneffekt in den HHG-Spektren von H ₂ O und D ₂ O im Vibrationsgrundzustand	45
3.1.3. HHG-Spektren angeregter Schwingungszustände . . .	48
3.1.4. Zusammenfassung	56
3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmo- lekülen	57
3.2.1. Modell	58
3.2.2. Korrelationsfunktionen	60
3.2.3. Isotopeneffekt für angeregte Vibrationszustände . . .	62
3.2.4. Zusammenfassung	64
4. Photoelektronenspektroskopie gekoppelter Elektronen- und Kern- dynamik	65
4.1. Das Shin-Metiu-Modell	66
4.2. Gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik	69
4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten Photoelektronen- spektren	74
4.3.1. Berechnung von Photoelektronenspektren	74
4.3.2. Der Einfluss der Kerndynamik auf das Photoelektro- nenspektrum	78
4.3.3. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren	80
4.4. Einfluss der Kernmasse auf die nicht-adiabatische Dynamik .	90
4.5. Zusammenfassung	95
5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren	99
5.1. Definition der Asymmetrie im Photoelektronenspektrum . .	99
5.2. Asymmetrie im Fall schwacher Kopplung	100
5.2.1. Ungestörte Dynamik	101

5.2.2. Wirkung eines IR-Feldes	106
5.3. Asymmetrie im Fall starker Kopplung	108
5.3.1. Dynamik und Asymmetrien	108
5.3.2. Interferenzeffekte in Photoelektronenspektren	113
5.4. Zusammenfassung	116
6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung	119
6.1. Erweiterung des Shin-Metiu-Modells	120
6.1.1. Zwei-Elektronen-Modell	120
6.1.2. Spinkopplung	121
6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven	122
6.2.1. Symmetrischer Fall	124
6.2.2. Asymmetrischer Fall	129
6.2.3. Spinkopplungs- und Dipolmatrixelemente	132
6.3. Feldfreie Spindynamik	136
6.4. Kontrolle der Spindynamik	139
6.4.1. Der nicht-resonante dynamische Stark-Effekt	141
6.4.2. Minimales Born-Oppenheimer-Modell	143
6.4.3. Erweitertes Born-Oppenheimer-Modell	145
6.4.4. Exakte vibronische Dynamik	146
6.5. Zusammenfassung	149
Zusammenfassung	153
Summary	161
A. Atomare Einheiten	167
B. Strong Field Approximation	169
C. Strong Field Approximation für Moleküle	173
D. Berechnung der Matrixelemente $d(k)$ und $v(k)$	177

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis **180**

Danksagung **189**

Einleitung

Die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist von grundlegender Bedeutung für unser Verständnis elementarer Prozesse in Physik und Chemie. Nicht nur im täglichen Leben, wo unser Gesichtssinn einen wichtigen Teil unserer Wahrnehmung ausmacht, sondern auch in der Wissenschaft spielt Licht und elektromagnetische Strahlung als Licht im erweiterten Sinne eine zentrale Rolle bei der Erforschung des Mikro- und Makrokosmos. Die Licht-Materie-Interaktion nahm bei der Entwicklung der Quantenmechanik eine zentrale Rolle ein. So legte Max Planck im Jahr 1900 mit seiner Beschreibung der Schwarzkörperstrahlung [1], in der er die Annahme einer quantisierten Aufnahme von Energie aus dem Strahlungsfeld machte, den Grundstein zum Verständnis der Atom- und Molekülphysik. Albert Einstein erweiterte diese Idee in seiner Erklärung des photoelektrischen Effektes 1905, in der er die Quantisierung der Energie des Lichtes selbst einführte [2]. Aus der Untersuchung solcher Effekte wie auch der Spektren von Atomen und Molekülen, zu deren Verständnis die klassische Physik nicht ausreicht, entstand in den folgenden Jahrzehnten die Quantenmechanik, die eine gute Beschreibung der auf dieser Größenskala auftretenden Phänomene liefert.

Eine besonders wichtige Errungenschaft für Wissenschaft und Technik entstand auf der Grundlage dieser Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen Licht und Materie Ende der 1950er Jahre: der Laser [3]. Inzwischen ist er in Form von CD-Playern, Laserpointern und Barcodelesegeräten an der Supermarktkasse längst Bestandteil unseres Alltags, aber auch in der naturwissenschaftlichen Forschung stellt er eines der bedeutendsten Werkzeuge dar. Das Akronym für „*light amplification by stimulated emission of*

Einleitung

radiation“ beschreibt sehr schön das dem Laser zu Grund liegende Prinzip. Nach der Anregung des Lasermediums durch Absorption von Licht kommt es durch stimulierte Emission zur Entstehung kohärenter elektromagnetischer Strahlung. Diese Kohärenz sowie die extrem hohen erreichbaren Lichtintensitäten, die sich anders nicht erzeugen lassen, eröffneten völlig neue Möglichkeiten der Untersuchung sowie der Einwirkung von Licht auf Materie. Einen weiteren wichtigen Schritt stellte die Erzeugung ultrakurzer Laserpulse dar, deren Pulslängen im Bereich einiger Femtosekunden liegen. Dies erlaubt es, Prozesse, die auf dieser Zeitskala stattfinden, wie beispielsweise die Bewegung von Kernen innerhalb eines Moleküls sowie chemische Reaktionen in Echtzeit zu verfolgen [4] oder umgekehrt auf diese im Rahmen der Quantenkontrolle mit speziell geformten Laserpulsen Einfluss zu nehmen [5].

Die Forschung mit intensiver Laserstrahlung führte zur Entdeckung neuer physikalischer Phänomene, die nur in sehr starken Feldern auftreten. Hierzu zählen Multiphotonenabsorption und -ionisation sowie „above-threshold ionization“ [6] und die Erzeugung Hoher Harmonischer [7]. Diese Effekte entstehen, wenn die Intensität des Lichtes so hoch ist, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Atom oder Molekül mehr als ein Photon auf einmal absorbiert, einen nicht mehr verschwindenden Wert annimmt. Bei der „above-threshold ionization“ werden mehr Photonen absorbiert als zum Erreichen der Ionisationsschwelle notwendig sind. Das Photoelektronenspektrum zeigt dann Peaks, deren Abstand gerade der Photonenenergie entspricht. Umgekehrt recombiniert bei der Erzeugung Hoher Harmonischer ein solches Photoelektron wieder mit seinem Mutterion, woraus die Emission eines Photons resultiert, dessen Energie ein ganzzahliges Vielfaches der Energie der Laserphotonen ist. Dieser Mechanismus kann selbst wieder zur Erzeugung noch kürzerer Pulse von noch kleinerer Wellenlänge benutzt werden. Ein Ziel in der Entwicklung neuer Laser war es nämlich stets, immer kürzere Wellenlängen und damit höhere Energien zu erreichen. Der erste vorgestellte Laser hatte eine Wellenlänge im roten Spektralbereich und entstand seinerseits nach dem

Vorbild des noch langwelligeren Masers, einem Laser im Mikrowellenbereich. Inzwischen stehen Laser über den gesamten sichtbaren Wellenlängenbereich sowie das Ultraviolette bis hin zur Röntgenstrahlung zu Verfügung. Mit Lasern im XUV- und Röntgenwellenlängenbereich lassen sich Pulsbreiten in Attosekundenlänge erzeugen, was mit sichtbarem Licht von Natur aus unmöglich ist, da schon eine einzelne Periode länger als eine Femtosekunde dauert. Dies öffnete den Weg zur Attophysik, die sich mit Prozessen beschäftigt, die auf der Zeitskala von Attosekunden stattfinden wie beispielsweise die Bewegung von Elektronen in einem Atom. Unter Verwendung solcher Attosekundenpulse gelang es beispielsweise zu beobachten, wie Elektronen von Licht im sichtbaren Wellenlängenbereich in eine erzwungene Schwingung versetzt werden [8–11].

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der theoretischen Untersuchung zweier Themenkomplexe: der Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen und dem Einfluss von gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik auf Ultrakurz-puls-Ionisationsprozesse und Quantenkontrolle. Während bei der Untersuchung der Hohen Harmonischen die Auswirkungen der Kernbewegung auf die Spektren im Mittelpunkt des Interesses stehen, wird bei der Analyse der gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik das Hauptaugenmerk auf die nicht-adiabatischen Effekte gerichtet, die auftreten, wenn Kern- und Elektronenbewegung sich nicht, wie es im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung in der Quantenchemie häufig angenommen wird, voneinander trennen lassen.

Kapitel 1 gibt einen Überblick über die theoretischen Grundlagen, die für das Verständnis der untersuchten physikalischen Phänomene wichtig sind, und in Kapitel 2 werden die numerischen Methoden vorgestellt, die man zur Lösung der für diese Arbeit relevanten quantenmechanischen Gleichungen braucht.

In Kapitel 3 wird der Isotopeneffekt und der Einfluss von Schwingungsanregung auf die Erzeugung Hoher Harmonischer der Isotopenpaare H_2O und D_2O sowie H_2 und D_2 untersucht.

Einleitung

Kapitel 4 befasst sich mit der zeitaufgelösten Photoelektronenspektroskopie bei gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik in einem einfachen Modellsystem und dem Einfluss nicht-adiabatischer Effekte auf solche Spektren. In Kapitel 5 schließt sich die Untersuchung der Asymmetrie von Photoelektronenspektren bezüglich der Richtung des Elektronenimpulses und deren Zusammenhang mit der Dynamik des Systems an.

In Kapitel 6 geht es um die Dynamik und optische Kontrolle des Spinzustandes in einem Modellsystem. Durch die Einführung einer Spinkopplung werden Übergänge zwischen den Spinmultiplizitäten ermöglicht und mit Hilfe eines Kontrollfeldes beeinflusst.

1. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen zusammengefasst, die für das Verständnis der in der vorliegenden Arbeit untersuchten physikalischen Phänomene relevant sind.

1.1. Quantendynamik

In der nicht-relativistischen Quantenmechanik wird der Zustand eines Systems durch seinen Zustandsvektor $|\psi\rangle$ beschrieben, der sich aus der Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

ergibt, wobei \hat{H} den Hamiltonoperator darstellt und E die Gesamtenergie des Systems. Der Hamiltonoperator \hat{H} besteht analog zur Hamiltonfunktion der klassischen Mechanik aus der Summe von kinetischer Energie T und potentieller Energie V des Systems, wobei den klassischen Variablen nach dem Korrespondenz-Prinzip der Quantenmechanik entsprechende Operatoren \hat{T} und \hat{V} zugeordnet werden.

Operatoren und Observablen

Für ein Teilchen mit der Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ im Ortsraum wird nach der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Quantenmechanik das Betragsquadrat der Wellenfunktion als Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\mathbf{x}, t) = |\psi(\mathbf{x}, t)|^2$ gedeutet, dass sich das Teilchen zum Zeitpunkt t am Ort \mathbf{x} aufhält. Da sich das

1. Theoretische Grundlagen

Teilchen mit Sicherheit irgendwo im Raum aufhalten muss, ist

$$\langle \psi(\mathbf{x}, t) | \psi(\mathbf{x}, t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\mathbf{x}, t) \psi(\mathbf{x}, t) d\mathbf{x} = 1, \quad (1.2)$$

d.h. die Wellenfunktion ist auf Eins normiert. Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer messbaren Größe oder Observablen A ist gegeben durch

$$\langle A \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle, \quad (1.3)$$

wobei \hat{A} den ihr zugeordneten Operator darstellt. Die für die vorliegende Arbeit wichtigsten Operatoren sind der Ortsoperator $\hat{\mathbf{x}}$, der im Ortsraum einer einfachen Multiplikation mit den Koordinaten \mathbf{x} entspricht, und der Impulsoperator $\hat{\mathbf{p}}$, der im Ortsraum der Ableitung $\hat{\mathbf{p}} = -i\hbar\nabla$ und im Impulsraum der Multiplikation mit dem Impuls \mathbf{p} entspricht. Hierbei bezeichnet $\hbar = h/(2\pi)$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum.

Die zeitabhängige Schrödingergleichung

Die ursprünglich von Schrödinger formulierte Eigenwertgleichung 1.1 enthält an sich keine Zeitabhängigkeit. Die Zeit kommt erst ins Spiel, wenn man in einer klassischen Näherung den Einfluss einer Umgebung auf das Quantensystem betrachtet, wobei die Umgebung im Vergleich zum beobachteten System viel größer ist, so dass die Wirkung einer Änderung des Zustandes des Quantensystems auf die Umgebung vernachlässigt werden kann. Aus dieser Überlegung ergibt sich die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, welche die zeitliche Entwicklung des Systems festlegt:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H}(t) |\psi(t)\rangle \quad (1.4)$$

mit der Zeit t und dem nun zeitabhängigen Hamiltonoperator $\hat{H}(t)$. Im Folgenden werden in dieser Arbeit, sofern nicht anders angegeben, als Einheitensystem atomare Einheiten (*atomic units*, a.u.) verwendet (siehe Anhang A), in denen unter anderem die Konstante \hbar gleich Eins gesetzt wird und so in der Schrödinger-Gleichung nicht mehr auftritt.

1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Die formale Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für eine gegebene Anfangswellenfunktion $|\psi(t_0)\rangle$ ist

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle \quad (1.5)$$

mit dem Operator $\hat{U}(t, t_0)$, der als Zeitentwicklungsoperator oder Propagator bezeichnet wird. Setzt man Gleichung (1.5) in die Schrödinger-Gleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle, \quad (1.6)$$

ein, ergibt sich folgende Operatorgleichung:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\hat{U}(t, t_0) = \hat{H}(t)\hat{U}(t, t_0) \quad (1.7)$$

Die Lösung für $\hat{U}(t, t_0)$ nimmt (ohne Zeitordnung) die Form

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\int_{t_0}^t \hat{H}(t')dt'} \quad (1.8)$$

an (siehe [12]). Im Falle eines zeitunabhängigen Hamiltonoperators \hat{H} vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}\cdot(t-t_0)}. \quad (1.9)$$

1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

Unter Vernachlässigung der Spin-Bahn-Kopplung besteht der Hamiltonoperator eines Moleküls aus kinetischer Energie der Kerne und Elektronen sowie ihrer potentiellen Energie (siehe [13]):

$$\hat{H}(r, R) = \hat{T}_{nuc}(R) + \hat{T}_{el}(r) + \hat{V}(r, R) \quad (1.10)$$

R bzw. r bezeichnen hier die Koordinatensätze von Kernen bzw. Elektronen, $\hat{T}_{nuc}(R)$ bzw. $\hat{T}_{el}(r)$ die Operatoren für die kinetische Energie der Kerne bzw. Elektronen und $\hat{V}(r, R)$ den Operator der potentiellen Energie. Letzterer

1. Theoretische Grundlagen

beinhaltet die Coulomb-Wechselwirkung zwischen sämtlichen Teilchen. Die Operatoren haben daher folgende Form:

$$\begin{aligned}
 \hat{T}_{nuc}(R) &= -\sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \\
 \hat{T}_{el}(r) &= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \\
 \hat{V}(r, R) &= \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{|r_i - r_j|} + \sum_{\alpha} \sum_{\alpha>\beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} - \sum_i \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|r_i - R_{\alpha}|},
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

wobei die Indizes i und j für die Elektronen stehen, α und β für die Kerne. M_{α} stellt die Kernmasse des Kerns α dar und ∇_{α} bzw. ∇_i den Gradienten bezüglich der jeweiligen Kern- bzw. Elektronenkoordinate. Die vollständige Schrödingergleichung des Moleküls lässt sich damit schreiben als

$$\hat{H}(r, R) \psi(r, R) = E \psi(r, R) \tag{1.12}$$

mit der Gesamtwellenfunktion $\psi(r, R)$ des Moleküls und seiner Gesamtenergie E . Da die Dynamik der Kerne auf Grund ihrer sehr viel größeren Masse meist auf einer anderen Zeitskala stattfindet als die der Elektronen, ist es sinnvoll, Kern- und Elektronenbewegung voneinander zu separieren und die Gesamtwellenfunktion als ein Produkt aus Kern- und elektronischer Wellenfunktion darzustellen. Im adiabatischen Bild wählt man elektronische Wellenfunktionen $\varphi(r, R)$, die sowohl eine Funktion der Elektronen- als auch den Kernkoordinaten sind. Um diese zu erhalten, löst man die elektronische Schrödingergleichung

$$\underbrace{\left\{ \hat{T}_{el}(r) + \hat{V}(r, R) \right\}}_{\hat{H}_{el}} \varphi_n(r, R) = V_n(R) \varphi_n(r, R), \tag{1.13}$$

für eine bestimmte Kernkonfiguration R . Die Eigenenergien $V_n(R)$ des Zustandes mit der Quantenzahl n bezeichnet man auch als Potentialflächen oder für den Fall einer einzigen Kernkoordinate als Potentialkurven. Sie hängen ebenso wie die elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ parametrisch von

1.2. Die Born-Oppenheimer-Näherung

den Kernkoordinaten R ab. Da die elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ einen vollständigen, orthonormalen Basissatz bilden, lässt sich die molekulare Gesamtwellenfunktion in der adiabatischen Basis als folgende Entwicklung schreiben:

$$\psi(r, R) = \sum_{n=1}^{\infty} \chi_n(R) \varphi_n(r, R), \quad (1.14)$$

wobei $\chi_n(R)$ die Kernwellenfunktion im n -ten elektronischen Zustand bezeichnet. Setzt man diesen Ansatz in die Gesamtschrödingergleichung des Moleküls ein, ergibt sich daraus:

$$\left(\hat{T}_{nuc} + \hat{H}_{el} \right) \sum_n \chi_n(R) \varphi_n(r, R) = E \sum_n \chi_n(R) \varphi_n(r, R) \quad (1.15)$$

Durch Ausmultiplizieren und Projektion auf einen elektronischen Eigenzustand $\langle \varphi_m |$ führt dies unter Ausnutzung der Orthonormalität $\langle \varphi_m | \varphi_n \rangle_r = \delta_{nm}$ auf ein System gekoppelter Gleichungen:

$$\begin{aligned} & \left(\hat{T}_{nuc} + V_m(R) \right) \chi_m(R) - \\ & \sum_n \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \chi_n(R) \left\langle \phi_m(r, R) \left| \frac{\partial^2 \phi_n(r, R)}{\partial R_{\alpha}^2} \right\rangle_r - \\ & 2 \sum_n \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \frac{\partial \chi_n}{\partial R_{\alpha}} \left\langle \phi_m(r, R) \left| \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_{\alpha}} \right\rangle_r \right. = E \chi_m(R) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Die Terme, die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_n(r, R)$ nach den Kernkoordinaten R enthalten, werden auch als kinetische Kopplungen bezeichnet und kurz als $T_{mn}^{(j)}$ geschrieben:

$$T_{mn}^{(1)} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} \left\langle \phi_m(r, R) \left| \frac{\partial^2 \phi_n(r, R)}{\partial R_{\alpha}^2} \right\rangle_r \quad (1.17)$$

$$T_{mn}^{(2)} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \left\langle \phi_m(r, R) \left| \frac{\partial \varphi_n}{\partial R_{\alpha}} \right\rangle_r \frac{\partial}{\partial R_{\alpha}} \quad (1.18)$$

Das obige Gleichungssystem nimmt damit die Form

$$\left(\hat{T}_{nuc} + V_m(R) - E \right) \chi_m(R) = - \sum_n \{ T_{mn}^{(1)} + T_{mn}^{(2)} \} \chi_n(R) \quad (1.19)$$

1. Theoretische Grundlagen

an. Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung werden die kinetischen Kopplungen vernachlässigt, d.h. man geht davon aus, dass sich die $\varphi_n(r, R)$ nur langsam mit R ändern und die $T_{mn}^{(j)}$, die als Vorfaktor ohnehin den Kehrwert der Kernmassen aufweisen, dementsprechend vernachlässigbar klein sind [14]. Damit erhält man einen Satz ungekoppelter Differentialgleichungen:

$$\left(\hat{T}_{nuc} + V_m(R)\right) \chi_m(R) = E \chi_m(R) \quad (1.20)$$

Anschaulich entspricht diese Gleichung einer Bewegung der Kernwellenfunktion $\chi_m(R)$ auf dem jeweiligen adiabatischen Potential $V_m(R)$. Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen sind ausgeschlossen. In vielen Fällen liefert die Born-Oppenheimer-Näherung eine ausreichende Beschreibung, allerdings versagt sie, sobald die Ableitungen der elektronischen Wellenfunktionen $\varphi_m(r, R)$ nach R nicht mehr vernachlässigt werden können. Dies ist insbesondere an Stellen der Fall, wo sich Potentialkurven sehr nahe kommen und sogenannte vermiedene Kreuzungen aufweisen. Hier ist die Einbeziehung der kinetischen Kopplungen notwendig, um die Dynamik des Systems korrekt zu beschreiben.

1.3. Die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischen Feldern

Um Moleküle in elektromagnetischen Feldern wie beispielsweise einem Laserfeld zu beschreiben, muss man die Wechselwirkung zwischen Feld und Quantensystem miteinbeziehen. Hierzu erhält der Gesamthamiltonoperator $\hat{H}(t)$ zusätzlich zum Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Systems einen zeitabhängigen Wechselwirkungsterm $\hat{W}(t)$:

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) . \quad (1.21)$$

Exakt lässt sich die Wechselwirkung $\hat{W}(t)$ durch die Quantisierung des elektromagnetischen Feldes darstellen, wie sie in der Quantenelektrodynamik

1.3. Die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischen Feldern

eingeführt wird. Allerdings kann man $\hat{W}(t)$ im Grenzwert für große Photonenzahlen auch gut mit einer rein klassischen Darstellung des elektromagnetischen Feldes nähern.

1.3.1. Klassische Beschreibung des elektromagnetischen Feldes

Die Grundlage der klassischen Elektrodynamik bilden die sogenannten Maxwell'schen Gleichungen. Im Vakuum nehmen sie in differentieller Schreibweise (in SI-Einheiten) folgende Form an:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (1.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.23)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.24)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (1.25)$$

mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} , dem magnetischen Feld \mathbf{B} , der Dielektrizitätskonstanten ϵ_0 und der Permeabilität des Vakuums μ_0 . Aus den Gleichungen 1.24 und 1.25 lässt sich je eine Wellengleichung für \mathbf{E} und \mathbf{B} herleiten:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{und} \quad (1.26)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{mit} \quad c^2 = \frac{1}{\epsilon_0 \mu_0} . \quad (1.27)$$

c stellt die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum dar. Die Lösung dieser Wellengleichungen sind ebene Wellen:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \quad (1.28)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{B}_0 \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t) \quad \text{mit} \quad k = \frac{\omega}{c} .$$

\mathbf{k} bezeichnet hierbei den Wellenvektor, der die Ausbreitungsrichtung der Welle angibt, und \mathbf{E}_0 und \mathbf{B}_0 die Amplitude des elektrischen bzw. magnetischen Feldes. Über die Maxwellgleichungen 1.24 und 1.25 sind \mathbf{E} - und \mathbf{B} -Feld der

1. Theoretische Grundlagen

elektromagnetischen Welle aneinander gekoppelt und erfüllen folgende Beziehung:

$$\omega \mathbf{B} = \mathbf{k} \times \mathbf{E} . \quad (1.29)$$

Das heißt, \mathbf{E} und \mathbf{B} stehen senkrecht aufeinander sowie senkrecht auf der Ausbreitungsrichtung \mathbf{k} , was die Welle als Transversalwelle kennzeichnet. Außerdem resultiert hieraus das Verhältnis von elektrischer zu magnetischer Feldstärke:

$$\frac{|\mathbf{E}_0|}{|\mathbf{B}_0|} = c . \quad (1.30)$$

Die Größenordnungen der Kräfte, die diese Felder auf atomarer Ebene erzeugen, kann man folgendermaßen abschätzen. Die Lorentzkraft, die ein Elektron im 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms durch ein äußeres Magnetfeld erfährt, liegt bei $B \cdot v \approx Bc/137$ und ist damit um ungefähr den Faktor 137 kleiner als die elektrostatische Kraft. Daher kann der Einfluss des magnetischen Feldes für die weitere Betrachtung vernachlässigt werden.

Die potentielle Energie $W(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t)$ eines Systems aus N Ladungen in einem elektrischen Feld $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t)$ ist in Dipolnäherung gegeben durch:

$$W(\mathbf{x}, \mathbf{r}, t) = -\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \cdot \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i = -\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \cdot \boldsymbol{\mu} , \quad (1.31)$$

wobei q_i und \mathbf{r}_i jeweils Ladung und Ort der Ladung i darstellen und $\boldsymbol{\mu}$ das Dipolmoment des Systems. Geht man davon aus, dass die Ausdehnung des Systems, wie dies bei den im Rahmen dieser Arbeit betrachteten Modellen der Fall sein wird, mit einigen Å viel kleiner ist als die Wellenlänge des wechselwirkenden Lichtes, die im sichtbaren Bereich mehrere Hundert Nanometer beträgt, lässt sich die Stärke des \mathbf{E} -Feldes als annähernd konstant über die Größe des Moleküls annehmen, also $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t) \approx \mathbf{E}(t)$, und der Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie mit dem Feld vereinfacht sich zu:

$$W(\mathbf{r}, t) = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{E}(t) \quad \text{mit} \quad \mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t) . \quad (1.32)$$

1.3.2. Schrödingergleichung im elektromagnetischen Feld und Dipolübergänge

Mit den oben beschriebenen Annahmen lässt sich der Wechselwirkungsterm des molekularen Hamiltonoperators in einem elektromagnetischen Feld darstellen als

$$\hat{W}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t) . \quad (1.33)$$

Die Schrödingergleichung des Systems nimmt damit die Form

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 - \hat{\boldsymbol{\mu}} \cdot \mathbf{E}(t)] |\psi(t)\rangle \quad (1.34)$$

an. Die Eigenzustände des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 sind zwar keine Eigenzustände dieser Gleichung mehr, aber der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ lässt sich in der Basis dieser Zustände entwickeln:

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n \sum_v a_{nv}(t) e^{-iE_{nv}t} |\chi_{nv}\varphi_n\rangle . \quad (1.35)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks für das Wellenpaket in die Schrödingergleichung und Projektion auf den Zustand $\langle \chi_{mv'}\varphi_m |$ erhält man ein System gekoppelter Gleichungen

$$i \frac{\partial}{\partial t} a_{mv'}(t) = E_{mv'} a_{mv'}(t) + \sum_n \sum_v a_{nv}(t) \mathbf{E}(t) \cdot \boldsymbol{\mu}_{mv',nv}(t) e^{-i(E_{nv} - E_{mv'})t} \quad (1.36)$$

mit den sogenannten Übergangsdipolmomenten

$$\boldsymbol{\mu}_{mv',nv}(t) = \langle \chi_{mv'}\varphi_m | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \chi_{nv}\varphi_n \rangle . \quad (1.37)$$

Das elektromagnetische Feld koppelt also die verschiedenen vibronischen Zustände miteinander und kann Übergänge zwischen ihnen induzieren. Der Dipoloperator $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ eines Moleküls enthält alle Kern- und Elektronenkoordinaten R und r :

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha} - \sum_i \mathbf{r}_i = \hat{\boldsymbol{\mu}}_{Kern}(R) + \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el}(r) . \quad (1.38)$$

1. Theoretische Grundlagen

Er ist somit eine Funktion der Kern- und Elektronenkonfiguration und lässt sich in einen Kern- und einen elektronischen Anteil $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{Kern}(R)$ und $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{el}(r)$ aufspalten.

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_{mv'}(R) \varphi_m(r, R) | \hat{\boldsymbol{\mu}} | \chi_{nv}(R) \varphi_n(r, R) \rangle_{r,R} = & (1.39) \\
& = \langle \chi_{mv'}(R) \varphi_m(r, R) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{Kern}(R) | \chi_{nv}(R) \varphi_n(r, R) \rangle_{r,R} + \\
& \quad + \langle \chi_{mv'}(R) \varphi_m(r, R) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el}(r) | \chi_{nv}(R) \varphi_n(r, R) \rangle_{r,R} \\
& = \langle \chi_{mv'}(R) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{Kern}(R) \underbrace{\langle \varphi_m(r, R) | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{\delta_{mn}} | \chi_{nv}(R) \rangle_R + \\
& \quad + \langle \chi_{mv'}(R) | \underbrace{\langle \varphi_m(r, R) | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{el}(r) | \varphi_n(r, R) \rangle_r}_{\hat{\boldsymbol{\mu}}_{mn}(R)} | \chi_{nv}(R) \rangle_R \\
& = \delta_{mn} \langle \chi_{mv'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{Kern}(R) | \chi_{nv} \rangle_R + \langle \chi_{mv'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{mn}(R) | \chi_{nv} \rangle_R
\end{aligned}$$

Bei Übergängen zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen ($m \neq n$) ist also das elektronische Übergangsdipolmoment $\hat{\boldsymbol{\mu}}_{mn}(R)$ ausschlaggebend für die Wahrscheinlichkeit des Übergangs, während man mit der Näherung $\langle \chi_{mv'} | \hat{\boldsymbol{\mu}}_{mn}(R) | \chi_{nv} \rangle_R \approx \langle \chi_{mv'} | \chi_{nv} \rangle_R \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_{mn}(R)$ über das Überlappintegral der Kernwellenfunktionen abschätzen kann, in welche Vibrationsniveaus v die Anregung erfolgt.

1.3.3. Rabi-Oszillationen

In einem Zweiniveausystem kann die Kopplung an ein äußeres elektromagnetisches Feld zu einem periodischem Besetzungsaustausch der zwei Niveaus führen. Dieses Phänomen bezeichnet man als Rabi-Oszillationen.

Der zeitabhängige Zustandsvektor eines Zweiniveausystems mit den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$ lässt sich schreiben als:

$$|\psi(t)\rangle = C_1(t)|1\rangle + C_2(t)|2\rangle . \quad (1.40)$$

Bei Wechselwirkung mit einem elektrischen Feld der Form $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$ besteht der Hamiltonoperator aus einem ungestörten Anteil \hat{H}_0 und der äu-

1.3. Die Wechselwirkung von Molekülen und elektromagnetischen Feldern

ßen Störung $\hat{W}(t)$:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{W}(t) = \hat{H}_0 - \mu_{12} E_0 \cos(\omega t) , \quad (1.41)$$

wobei $\mu_{12} = \langle 1 | \hat{\mu} | 2 \rangle$ das Übergangsdipolmoment zwischen den beiden Zuständen darstellt, E_0 die Amplitude und ω die Frequenz des Lichtfeldes. Setzt man den Ansatz 1.40 in die zeitabhängige Schrödingergleichung ein, erhält man für die Koeffizienten folgende Differentialgleichungen:

$$\dot{C}_1(t) = -i\varepsilon_1 C_1(t) + i\mu_{12} E_0 \cos(\omega t) C_2(t) \quad (1.42)$$

$$\dot{C}_2(t) = -i\varepsilon_2 C_2(t) + i\mu_{12} E_0 \cos(\omega t) C_1(t) . \quad (1.43)$$

ε_1 und ε_2 bezeichnen hier die Eigenenergien der Zustände $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Separiert man in den Koeffizienten $C_1(t)$ und $C_2(t)$ den Anteil ab, der mit der jeweiligen Eigenenergie oszilliert

$$C_1(t) = c_1(t) e^{-i\varepsilon_1 t} \quad (1.44)$$

$$C_2(t) = c_2(t) e^{-i\varepsilon_2 t} , \quad (1.45)$$

so vereinfachen sich Differentialgleichungen für die Koeffizienten zu:

$$\dot{c}_1(t) = i\Omega_R \cos(\omega t) c_2(t) e^{-i\Delta\varepsilon t} \quad (1.46)$$

$$\dot{c}_2(t) = i\Omega_R \cos(\omega t) c_1(t) e^{i\Delta\varepsilon t} \quad (1.47)$$

mit dem Energieunterschied $\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ und der Rabi-Frequenz $\Omega_R = \mu_{12} E_0$. Setzt man die komplexe Schreibweise für die Kosinusfunktion

$$\cos(\omega t) = \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (1.48)$$

ein, erhält man damit:

$$\dot{c}_1(t) = \frac{1}{2} i\Omega_R c_2(t) (e^{-i(\Delta\varepsilon-\omega)t} + e^{-i(\Delta\varepsilon+\omega)t}) \quad (1.49)$$

$$\dot{c}_2(t) = \frac{1}{2} i\Omega_R c_1(t) (e^{i(\Delta\varepsilon+\omega)t} + e^{i(\Delta\varepsilon-\omega)t}) . \quad (1.50)$$

Falls die Frequenz des eingestrahnten Lichtes resonant zum Übergang zwischen den beiden Niveaus ist, d.h. $\omega \approx \Delta\varepsilon$, können die schnell oszillierenden

1. Theoretische Grundlagen

Terme $e^{\pm i(\Delta\varepsilon+\omega)t}$ vernachlässigt werden (*rotating wave approximation*). Damit ergibt sich für die Koeffizienten:

$$\dot{c}_1(t) = \frac{1}{2} i\Omega_R c_2(t) e^{-i(\Delta\varepsilon-\omega)t} \quad (1.51)$$

$$\dot{c}_2(t) = \frac{1}{2} i\Omega_R c_1(t) e^{i(\Delta\varepsilon-\omega)t} . \quad (1.52)$$

Angenommen, zu Beginn befindet sich die gesamte Population in Zustand $|1\rangle$, also $c_1(t=0) = 1$ und $c_2(t=0) = 0$, so lässt sich für die Zeitabhängigkeit der Populationen folgende Lösung finden:

$$P_2(t) = |c_2(t)|^2 = \frac{\Omega_R^2}{\Omega^2} \sin^2\left(\frac{\Omega}{2} t\right) \quad (1.53)$$

$$P_1(t) = 1 - P_2(t) \quad (1.54)$$

mit $\Omega = \sqrt{\Omega_R^2 + (\Delta\varepsilon - \omega)^2}$. Die Populationen der beiden Zustände oszillieren also mit der Frequenz Ω . Nach einer Zeit von $t = \frac{\pi}{\Omega}$ erreicht die Population $P_2(t)$ des anfangs unbesetzten Zustandes ein Maximum, dessen Höhe vom Quotienten $\frac{\Omega_R^2}{\Omega^2}$ abhängt.

1.4. Zeitabhängige Störungstheorie

Für den Fall, dass die zeitabhängige Störung $\hat{W}(t)$ klein gegen den ungestörten Hamiltonoperator \hat{H}_0 des Systems ist, lässt sich die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung mit Hilfe der zeitabhängigen Störungstheorie approximativ berechnen [15].

Angenommen, die Störung $\hat{W}(t)$ ist Null für Zeiten $t \leq t_0$ und das System befindet sich somit im ungestörten Zustand mit zugehöriger Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi_0\rangle = \hat{H}_0 |\psi_0\rangle, \quad (1.55)$$

dann ändert sich mit Einschalten der Störung für $t > t_0$ der Zustand des Systems zu $|\psi(t)\rangle$, der die Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = [\hat{H}_0 + \hat{W}(t)] |\psi(t)\rangle \quad (1.56)$$

erfüllt. Die Anfangsbedingung für $|\psi(t)\rangle$ ist hierbei

$$|\psi(t)\rangle = |\psi_0\rangle \quad \text{für } t \leq t_0 \quad (1.57)$$

Um die neue Schrödingergleichung 1.56 mit zeitabhängigem Hamiltonoperator zu lösen, ist es zweckmäßig, die aus \hat{H}_0 resultierende Zeitentwicklung abzuseparieren, indem man vom Schrödinger-Bild in das sogenannte Wechselwirkungs- oder Dirac-Bild übergeht. Die Wellenfunktion $|\psi(t)\rangle_I$ im Wechselwirkungsbild ist definiert als

$$|\psi(t)\rangle_I = e^{i\hat{H}_0 t} |\psi(t)\rangle . \quad (1.58)$$

Für die Bewegungsgleichung im Wechselwirkungsbild ergibt sich daher:

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle_I = \hat{W}_I(t) |\psi(t)\rangle_I \quad (1.59)$$

mit dem Störoperator im Wechselwirkungsbild

$$\hat{W}_I(t) = e^{i\hat{H}_0 t} \hat{W}(t) e^{-i\hat{H}_0 t} . \quad (1.60)$$

Im Gegensatz zur Schrödingergleichung im Schrödinger-Bild lässt sich die Gleichung 1.59 durch Integration über die Zeit lösen:

$$|\psi(t)\rangle_I = |\psi(t_0)\rangle_I - i \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\psi(t')\rangle_I \quad (1.61)$$

mit der Anfangsbedingung $|\psi(t_0)\rangle_I = |\psi_0\rangle$. Diese Integralgleichung ergibt durch iteratives Einsetzen von $|\psi(t')\rangle_I$ folgende Reihenentwicklung:

$$\begin{aligned} |\psi(t)\rangle_I &= |\psi(t_0)\rangle_I + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' \hat{W}_I(t') |\psi(t_0)\rangle_I + \\ &+ \frac{1}{i^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{W}_I(t') \hat{W}_I(t'') |\psi(t_0)\rangle_I + \dots . \end{aligned} \quad (1.62)$$

Mit dieser auch Neumann-Reihe genannten Entwicklung lässt sich die Wellenfunktion $|\psi^{(n)}(t)\rangle$ in beliebiger n -ter Ordnung des Störoperators iterativ

1. Theoretische Grundlagen

berechnen. In 0. Ordnung, was dem ungestörten System entspricht, ergibt sich die bekannte Zeitentwicklung mit dem Propagator:

$$|\psi^{(0)}(t)\rangle = e^{-i\hat{H}_0 t} |\psi_0\rangle . \quad (1.63)$$

Für die vorliegende Arbeit ist insbesondere die Wellenfunktion $|\psi(t)^{(1)}\rangle$ in 1. Ordnung Störungstheorie relevant, die folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} |\psi^{(1)}(t)\rangle &= |\psi^{(0)}(t)\rangle + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') |\psi^{(0)}(t')\rangle \\ &= e^{-i\hat{H}_0 t} |\psi_0\rangle + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') e^{-i\hat{H}_0 t'} |\psi_0\rangle . \end{aligned} \quad (1.64)$$

Übergangswahrscheinlichkeiten und Fermis Goldene Regel

Eine Anwendung der Störungstheorie ist die Beschreibung von Übergängen zwischen Eigenzuständen eines Systems, wie sie beispielsweise durch elektromagnetische Strahlung induziert werden können. Im Rahmen der Störungstheorie 1. Ordnung lassen sich so Übergangswahrscheinlichkeiten von 1-Photonen-Prozessen berechnen.

Sei das System anfangs im Eigenzustand $|\psi(t_0)\rangle = |m\rangle$ des ungestörten Hamiltonoperators \hat{H}_0 , so ist die Wahrscheinlichkeit $P_{nm}(t)$, dass das System unter Einwirkung der Störung $\hat{W}(t)$ in den Eigenzustand $|n\rangle$ übergeht, gegeben als

$$P_{nm}(t) = |\langle n | \psi(t) \rangle|^2 . \quad (1.65)$$

Die Übergangsamplitude $\langle n | \psi(t) \rangle$ ergibt sich in 1. Ordnung Störungstheorie zu:

$$\begin{aligned} \langle n | \psi^{(0)}(t) \rangle &= \langle n | e^{-i\hat{H}_0 t} | m \rangle + \\ &\quad + \frac{1}{i} \int_{t_0}^t dt' \langle n | e^{-i\hat{H}_0(t-t')} \hat{W}(t') e^{-i\hat{H}_0 t'} | m \rangle \\ &= e^{-iE_m t} \delta_{nm} + \frac{1}{i} e^{-iE_n t} \int_{t_0}^t dt' e^{-i(E_m - E_n)t'} \langle n | \hat{W}(t') | m \rangle \end{aligned} \quad (1.66)$$

1.5. Erzeugung Hoher Harmonischer

Hiermit lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit schreiben als:

$$P_{nm}(t) = \left| \int_{t_0}^t dt' e^{-i(E_m - E_n)t'} \langle n | \hat{W}(t') | m \rangle \right|^2. \quad (1.67)$$

Ausgehend von einer harmonischen Störung der Form $\hat{W}(t) = -\mu e^{\pm i\omega t}$, mit der sich die Wechselwirkung mit einem Lichtfeld beschreiben lässt und die zur Emission (positives Vorzeichen) bzw. Absorption (negatives Vorzeichen) eines Photons führt, erhält man somit folgende Übergangswahrscheinlichkeit:

$$P_{nm}(t) = \left[\frac{\sin\left(\frac{1}{2}(\omega_{nm} \pm \omega)t\right)}{\frac{1}{2}(\omega_{nm} \pm \omega)} \right]^2 |\langle n | \mu | m \rangle|^2, \quad (1.68)$$

wobei $E_n - E_m = \omega_{nm}$ die Übergangsfrequenz zwischen den beiden Niveaus $|n\rangle$ und $|m\rangle$ darstellt. Mit der sinc-Approximation der Diracschen Delta-Funktion

$$\delta(\alpha) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin^2(\alpha t)}{\pi \alpha^2 t} \quad (1.69)$$

lässt sich $P_{nm}(t)$ für genügend große Zeiten nähern als

$$P_{nm}(t) = 2\pi t |\langle n | \mu | m \rangle|^2 \delta(\omega_{nm} \pm \omega), \quad (1.70)$$

woraus eine Übergangsrate Γ_{nm} von

$$\Gamma_{nm} = 2\pi |\langle n | \mu | m \rangle|^2 \delta(\omega_{nm} \pm \omega) \quad (1.71)$$

resultiert. Ob und mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Übergang zwischen $|n\rangle$ und $|m\rangle$ stattfindet, hängt also nicht nur vom Übergangsdipolelement $\mu_{nm} = \langle n | \mu | m \rangle$ ab, sondern auch davon, ob die Frequenz ω der äußeren Störung resonant zur Übergangsfrequenz ω_{nm} ist.

1.5. Erzeugung Hoher Harmonischer

Ein Atom oder Molekül kann unter Einwirkung eines kurzen Laserpulses, dessen Feldstärke von vergleichbarer Größenordnung wie die Coulombanziehung auf atomarer Ebene ist, hochenergetische Photonen emittieren, deren Frequenz einem Vielfachen der Frequenz des eingestrahlten Lichtes entspricht. Daher wird dieses Phänomen als Erzeugung Hoher Harmonischer

1. Theoretische Grundlagen

oder auf Englisch *High Harmonic Generation* (kurz HHG) bezeichnet. Als Quelle intensiver, kohärenter Strahlung bis in den XUV-Bereich fand die Erzeugung Hoher Harmonischer nach ihrer Entdeckung Ende der 1980er Jahre schnell ein weites Anwendungsgebiet von Atom- und Molekülspektroskopie bis hin zur Plasmaphysik. In einem einfachen semiklassischen Modell lässt sich die HHG folgendermaßen verstehen. Durch das Laserfeld werden Atome ionisiert. Die Elektronen werden im Laserfeld beschleunigt. Wenn das Laserfeld sein Vorzeichen umkehrt, können einige von ihnen wieder zu ihrem Mutterion zurückkehren und mit ihm unter Emission hochenergetischer Photonen rekombinieren. Je höher die Intensität des Laserfeldes, umso höher ist auch die kinetische Energie, die die Elektronen im Kontinuum erhalten können, und damit auch die Energie, die bei der Rekombination in Form eines Photons frei wird.

Ein typisches Spektrum Hoher Harmonischer ist in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt. Bei Atomen entspricht die Frequenz der Harmonischen aus Symmetriegründen einem ungeradzahligen Vielfachen der Laserfrequenz, bei Molekülen können je nach Symmetrie auch gerade Harmonische auftreten. Für die niedrigsten Harmonischen ist eine starke Intensitätsabnahme zu beobachten, die schnell in eine Plateauregion übergeht, in der die Spektralpeaks alle eine ähnliche Höhe aufweisen. Das Spektrum endet in einem Cut-off, der sich durch einen schnellen Abfall der Peakintensität auszeichnet.

1.5.1. Semiklassisches Modell

Mit einem einfachen semiklassischen Modell, auch *simple man's model* oder *three step model*, das Corkum [16] und Kulander et al. [17] 1993 vorstellten, lassen sich die typischen Elemente eines Hohen Harmonischen Spektrums gut erklären. Der Prozess der Erzeugung Hoher Harmonischer wird hierbei in drei Schritte unterteilt (siehe Abbildung 1.2):

1. **Ionisation** durch das Laserfeld

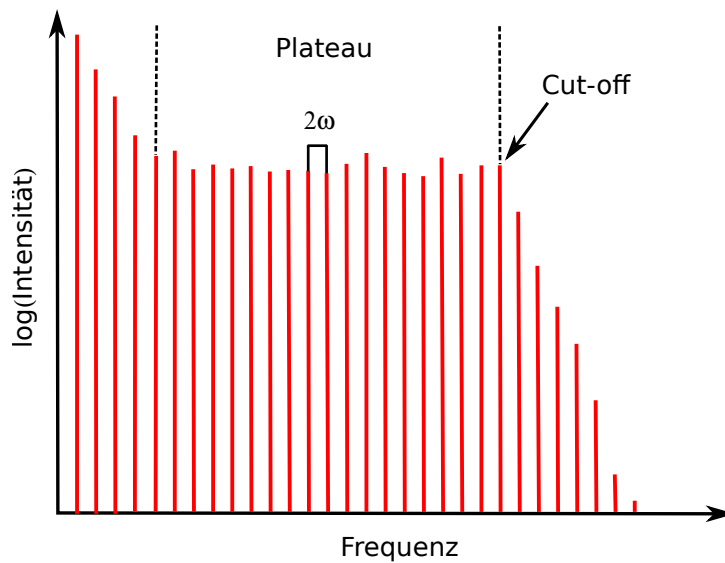


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines hohen harmonischen Spektrums.

2. **Propagation** des freien Elektrons im Laserfeld

3. **Rekombination** mit dem Mutterion unter Emission eines Photons

Ionisation

Bei ausreichend hoher Laserintensität kommt es zu Ionisation. Abhängig vom Ionisationspotential I_p des Atoms oder Moleküls und der elektrischen Feldstärke E_0 und Frequenz ω_L des Laserfeldes geschieht dies entweder durch Tunneln des Elektrons oder Multiphotonenabsorption. Welcher der beiden Prozesse überwiegt, lässt sich über den sogenannten Keldysh-Parameter γ abschätzen [18]:

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (1.72)$$

mit dem ponderomotiven Potential U_p , das der mittleren kinetischen Energie des Elektrons im Laserfeld entspricht und sich aus den Parametern des

1. Theoretische Grundlagen

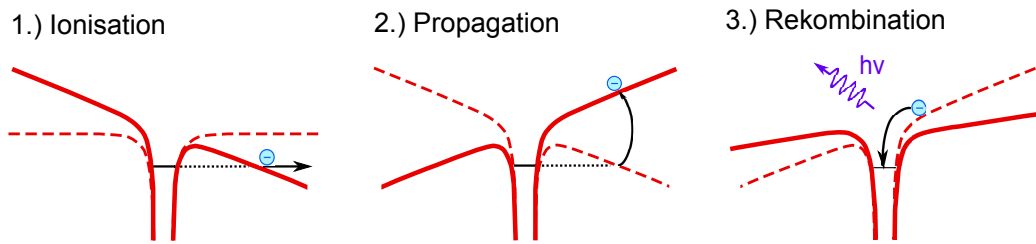


Abbildung 1.2.: HHG als Abfolge aus 1.) Ionisation (durch Tunneln), 2.) Propagation des Elektrons im Laserfeld und 3.) Rekombination unter Emission eines Photons.

eingestrahlt Lichtes zu

$$U_p = \frac{E_0^2}{4m\omega^2} \quad (1.73)$$

ergibt. Für

- $\gamma > 1$ ist die Ionisationsbarriere groß im Vergleich zum Potential des Laserfeldes und es überwiegt die Multiphotonenabsorption.
- $\gamma < 1$ ist die Tunnelionisation der entscheidende Prozess, da die Barriere des Coulombpotentials durch das Laserfeld verkleinert wird, so dass das Elektron leicht ins Kontinuum tunneln kann.

Propagation

Nach der Ionisation bewegt sich das Elektron quasi frei im elektrischen Feld des Lasers, da der Einfluss des Coulombpotentials im Vergleich zum Laserfeld vernachlässigt werden kann. Das Elektron wird zunächst von seinem Mutterion weg- und anschließend, wenn das Feld sein Vorzeichen umkehrt, wieder zurückbeschleunigt. Klassisch gesehen beträgt die Amplitude dieser Bewegung $\frac{E_0}{\omega_L^2}$ und liegt in der Größenordnung einiger Nanometer.

Rekombination

Falls das Elektron wieder zu seinem Mutterion zurückkehrt und mit diesem rekombiniert, wird dabei ein Photon emittiert, dessen Energie sich aus der Größe des Ionisationspotentials I_p sowie der kinetischen Energie des Elektrons zusammensetzt. Klassisch gerechnet beträgt die höchste mögliche Energie des Elektrons ungefähr $3,17 U_p$ und die höchste auftretende Photonenenergie $\hbar\omega_{cut}$ damit

$$\hbar\omega_{cut} = I_p + 3,17 U_p. \quad (1.74)$$

Dies stimmt mit dem in den Spektren beobachteten Cut-off überein.

1.5.2. Quantenmechanische Beschreibung

Aus der quantenmechanischen Betrachtung der vom Laserfeld erzwungenen Schwingung des Systems ergibt sich, dass das Spektrum $S(\omega)$ der Hohen Harmonischen proportional zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Dipolbeschleunigung $\mathbf{a}(t)$ des Systems ist [19–22]:

$$S(\omega) \propto |\tilde{\mathbf{a}}(\omega)|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \mathbf{a}(t) e^{i\omega t} dt \right|^2. \quad (1.75)$$

Die Dipolbeschleunigung $\mathbf{a}(t)$ definiert sich als die zweite Zeitableitung des Dipols $\mathbf{d}(t)$

$$\mathbf{a}(t) = \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{d}(t) \quad (1.76)$$

und die Dipolgeschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ als erste Zeitableitung des Dipols

$$\mathbf{v}(t) = \frac{d}{dt} \mathbf{d}(t). \quad (1.77)$$

Mit den Ableitungsregeln der Fouriertransformation lässt sich $|\tilde{\mathbf{a}}(\omega)|$ folgendermaßen durch die Fouriertransformierten der Dipolgeschwindigkeit $\mathbf{v}(t)$ bzw. des Dipolmoments $\mathbf{d}(t)$ ersetzen:

$$|\tilde{\mathbf{a}}(\omega)| = |\omega \tilde{\mathbf{v}}(\omega)| = |\omega^2 \tilde{\mathbf{d}}(\omega)|. \quad (1.78)$$

1. Theoretische Grundlagen

Dies gilt nur, solange die Fouriertransformation über ein unendliches Zeitintervall durchgeführt wird. Geht man in der Praxis zu endlichen Zeitintervallen über, ist die Berechnung über die Beschleunigung $\tilde{\mathbf{a}}(\omega)$ nicht mehr äquivalent zu der über die Geschwindigkeit $\tilde{\mathbf{v}}(\omega)$ bzw. den Dipol $\tilde{\mathbf{d}}(\omega)$. Im Allgemeinen nimmt die Exaktheit der Ergebnisse von der Beschleunigungs- über die Geschwindigkeits- zur Dipolform ab [23]. Die Dipolbeschleunigung eines Atoms im Laserfeld $\mathbf{E}(t)$ lässt sich mit Hilfe des Ehrenfest'schen Theorems berechnen zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}(t) &= \frac{d^2}{dt} \mathbf{d}(t) = \frac{d^2}{dt} \boldsymbol{\mu}(t) = \frac{d^2}{dt} \langle \psi(t) | \boldsymbol{\mu} | \psi(t) \rangle \\ &= \langle \psi(t) | \nabla V + \mathbf{E}(t) | \psi(t) \rangle \end{aligned} \quad (1.79)$$

Dies setzt aber die Kenntnis der Gesamtwellenfunktion $\psi(t)$ und damit die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung voraus. Für Atome mit mehreren Elektronen oder Moleküle stößt dieses Verfahren somit schnell an die Grenzen der Rechenleistung. Daher verwendet man hierfür meist die sogenannte *Strong Field Approximation*, die im Folgenden vorgestellt wird.

Strong Field Approximation

Die von Lewenstein et al. 1993 vorgestellte *Strong Field Approximation* (kurz: SFA) [24, 25] geht unter der Voraussetzung, dass pro Atom nur ein Elektron mit Koordinate \mathbf{x} zur Entstehung der hohen Harmonischen in einem in x -Richtung polarisierten Laserfeld $\mathbf{E}(t) = E(t) \cdot \mathbf{e}_x$ beiträgt (*Single Electron Approximation*, kurz SEA), von der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{x}, t) = \left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2} + V(\mathbf{x}) - E(t)x \right] \psi(\mathbf{x}, t) \quad (1.80)$$

aus, um das zeitabhängige Dipolmoment $\mathbf{d}(t)$ zu bestimmen. In die Näherung fließen verschiedene Annahmen ein:

1. **Keine internen Resonanzen:** Es wird nur der Grundzustand $|0\rangle$ des Atoms berücksichtigt, d.h. die Intensität des Laserfeldes muss ausreichend hoch sein, sodass interne Resonanzen des Systems keine Rolle spielen.

2. **Schwache Ionisation:** Die Intensität des Laserfeldes muss unterhalb der Ionisationssaturationsgrenze U_{sat} liegen, sodass die Entvölkerung des Grundzustandes vernachlässigt werden kann.

$$U_p < U_{sat} \quad (1.81)$$

3. **Freie Propagation des Elektrons:** Im Kontinuum ist der Einfluss des atomaren Potentials auf das Elektron vernachlässigbar klein, sodass seine Bewegung als freie Propagation im Feld beschrieben werden kann.

Für die weitere Betrachtung wird eine Basis von Impulseigenzuständen $|\mathbf{q}\rangle$ im Kontinuum eingeführt, die neben dem Impulsoperator \hat{p} das atomare Potential $V(\mathbf{x})$ miteinbezieht:

$$[\hat{p} + V(\mathbf{x})] |\mathbf{q}\rangle = \frac{q^2}{2} |\mathbf{q}\rangle . \quad (1.82)$$

Das Übergangsmatrixelement zwischen zwei Kontinuumszuständen kann damit geschrieben werden als

$$\langle \mathbf{q} | \mathbf{x} | \mathbf{q}' \rangle = i \nabla_{\mathbf{q}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + g(\mathbf{q}, \mathbf{q}') , \quad (1.83)$$

wobei der erste Term auf der rechten Seite die freie Bewegung des Teilchens im Laserfeld beschreibt und $g(\mathbf{q}, \mathbf{q}')$ die Streuamplitude des Potentials $V(\mathbf{x})$. Unter Berücksichtigung von Annahme 1 lässt sich die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ ausdrücken als Summe aus dem gebundenen Grundzustand $|0\rangle$ und den Kontinuumszuständen $|q\rangle$:

$$\psi(\mathbf{x}, t) = e^{iI_p} \left(a(t) |0\rangle + \int_0^\infty b(\mathbf{q}, t) |\mathbf{q}\rangle d\mathbf{q} \right) \quad (1.84)$$

mit den jeweiligen zeitabhängigen Amplituden $a(t)$ bzw. $b(\mathbf{q}, t)$. Setzt man diesen Ansatz in die Schrödingergleichung 1.80 ein, so erhält man folgende Differentialgleichung für die Koeffizienten $b(\mathbf{q}, t)$ (ausführliche Herleitung siehe Anhang B):

$$\hbar \frac{\partial b(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = -i \left(\frac{q^2}{2} + I_p \right) b(\mathbf{q}, t) + i E(t) d_x^*(\mathbf{q}) + E(t) \frac{\partial b(\mathbf{q}, t)}{\partial q_x} \quad (1.85)$$

1. Theoretische Grundlagen

Die Koeffizienten $b(\mathbf{q}, t)$ ergeben sich somit zu:

$$b(\mathbf{p}, t) = i \int_0^t dt' E(t') d_x(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t')) \cdot e^{-iS(\mathbf{p}, t', t)} \quad (1.86)$$

mit dem kanonischen Impuls $\mathbf{p} = \mathbf{q} + \mathbf{A}(t)$, dem Vektorpotential $\mathbf{A}(t) = -\int E(t')dt'$ und der Wirkung

$$S(\mathbf{p}, t', t) = \int_{t'}^t \left[\frac{1}{2} (\mathbf{p} - \mathbf{A}(t''))^2 + I_p \right] dt'' . \quad (1.87)$$

Die gesuchte x-Komponente des Dipolmoments lässt sich hieraus berechnen zu

$$\begin{aligned} \langle d_x(t) \rangle &= \langle \psi | -x | \psi \rangle \quad (1.88) \\ &= \int_{t_0}^t dt' \int dp E(t') d_x(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t')) e^{-iS(\mathbf{p}, t', t)} d_x^*(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t)) + \text{c.c.} \end{aligned}$$

In dieser Gleichung finden sich als physikalische Interpretation die drei Prozesse wieder, die nach dem *simple man's model* zur Entstehung der HHG führen. Der Term $E(t')d_x(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t'))$ stellt die Wahrscheinlichkeitsamplitude dar, dass das Elektron zum Zeitpunkt t' einen Übergang ins Kontinuum mit dem kanonischen Impuls \mathbf{p} vollzieht, gibt also den Prozess der Ionisation wieder. Der Phasenfaktor $e^{-iS(\mathbf{p}, t', t)}$ resultiert aus der Propagation des Elektrons im Kontinuum, während der Term $d_x^*(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t))$ die Wahrscheinlichkeit für eine Rekombination zum Zeitpunkt t darstellt.

Auf Grund des schnell oszillierenden Phasenfaktors $e^{-iS(\mathbf{p}, t', t)}$ lässt sich die Integration über p mit Hilfe einer Sattelpunktsnäherung vereinfachen. Hieraus ergibt sich das Dipolmoment zu:

$$\begin{aligned} d_x(t) &= \int_0^t dt' \left(\frac{2\pi}{t-t'} \right)^{3/2} i E(t') \quad (1.89) \\ &\quad \cdot d_x^*(\mathbf{p}_s - \mathbf{A}(t)) d_x(\mathbf{p}_s - \mathbf{A}(t')) e^{-\frac{i}{\hbar}S(\mathbf{p}_s, t', t)} \end{aligned}$$

mit dem Sattelpunktsimpuls \mathbf{p}_s :

$$\nabla_{\mathbf{p}} S(\mathbf{p}, t, t') \Big|_{\mathbf{p}=\mathbf{p}_s} = 0 \Rightarrow \mathbf{p}_s(t, t') = \frac{1}{t-t'} \int_{t'}^t \mathbf{A}(t'') dt'' . \quad (1.90)$$

Da der Ausdruck $\nabla_{\mathbf{p}}S(\mathbf{p}, t, t')$ nichts anderes darstellt als den Ortsunterschied des Elektrons zu den Zeiten t' und t

$$\nabla_{\mathbf{p}}S(\mathbf{p}, t, t') = \mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(t') , \quad (1.91)$$

bedeutet dies physikalisch gesehen, dass nur die Elektronen einen nennenswerten Beitrag zur HHG liefern, die zum Zeitpunkt t der Rekombination wieder an ihren Ausgangsort $\mathbf{x}(t')$, von dem aus sie ins Kontinuum gelangt sind, also ihr Mutterion, zurückkehren.

1.5.3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

Zur Betrachtung von HHG in Molekülen im Rahmen der Starkfeldnäherung (siehe [26–28]) macht man ähnlich Annahmen wie im atomaren Fall:

1. Nur der Grundzustand ist bevölkert.
2. Die Entvölkerung des Grundzustandes ist vernachlässigbar klein.
3. Nur ein Elektron ist an der Entstehung der Hohen Harmonischen beteiligt.
4. Der Einfluss des molekularen Potentials auf das aktive Elektron im Kontinuum kann vernachlässigt werden.

Als Ansatz für die Wellenfunktion des Systems wählt man eine Kombination aus dem neutralen Grundzustand des Moleküls sowie dem einfach ionisierten Zustand:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R, t) = e^{-iE_g t} \left\{ \psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R) + \int d\mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, R, t) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \psi_R^+(\mathbf{r}') \right\} , \quad (1.92)$$

wobei E_g die Grundzustandsenergie des neutralen Moleküls bezeichnet, \mathbf{r} die Koordinate des aktiven Elektrons, \mathbf{r}' die Koordinaten der restlichen Elektronen, R die Kernkonfiguration, \mathbf{p} den Impuls des aktiven Elektrons im Kontinuum, $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R)$ die Grundzustandswellenfunktion des neutralen Moleküls, $\psi_R^+(\mathbf{r}')$ die Grundzustandswellenfunktion des Molekülions und $\phi(\mathbf{p}, R, t)$

1. Theoretische Grundlagen

die Koeffizienten. Die Grundzustandswellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R)$ lässt sich als Produkt aus einem Kern- und einem elektronischen Anteil annehmen:

$$\psi_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R) = \chi_0(R) \cdot \psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') . \quad (1.93)$$

Die Kernwellenfunktion $\chi_0(R)$ erfüllt dabei die Gleichung

$$\left\{ \hat{T}_{nuc} + V_{BO}(R) \right\} \chi_0(R) = E_g \chi_0(R) \quad (1.94)$$

mit der kinetischen Energie der Kerne \hat{T}_{nuc} und dem Born-Oppenheimer-Grundzustandspotential $V_{BO}(R)$. Unter Vernachlässigung der nicht-adiabatischen Kopplungen und der Wirkung des Laserfeldes auf die ionische Wellenfunktion $\psi_R^+(\mathbf{r}')$ erhält man aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung des Systems eine Differentialgleichung für die Koeffizienten $\phi(\mathbf{p}, R, t)$, aus der sich folgende Lösung für das Dipolmoment ergibt (ausführliche Herleitung siehe Anhang C):

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(t) = & -iN_v \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^t dt' \frac{2\pi}{i(t-t')} \int_0^\infty dR \chi_0^*(R) x \quad (1.95) \\ & \cdot \mathbf{d}_{rec}^*[\mathbf{p}_s(t', t) + \mathbf{A}(t), R] e^{-iS(t', t)} \hat{U}^+(t-t') \\ & \cdot d_{ion}[\mathbf{p}_s(t', t) + \mathbf{A}(t'), R, t'] \chi_0(R) . \end{aligned}$$

$\mathbf{p}_s(t', t)$ stellt hier den Sattelpunktsimpuls dar und $S(t', t)$ die Wirkung. Die Matrixelemente für die Ionisation und Rekombination nehmen die Form

$$d_{ion}(\mathbf{p}, R, t) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' [e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi_R^+(\mathbf{r}')]^* \mathbf{E}(t) \mathbf{r} \psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.96)$$

$$\mathbf{d}_{rec}(\mathbf{p}, R) = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' [e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}} \psi_R^+(\mathbf{r}')]^* \mathbf{r} \psi_R(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (1.97)$$

an. Der Propagator $\hat{U}^+(t)$ beschreibt die Entwicklung der molekularen Wellenfunktion im Born-Oppenheimer-Potential $V_{BO}^+(R)$ des Ions:

$$i \frac{\partial \hat{U}^+(t)}{\partial t} = \left[\hat{T}_{nuc} + V_{BO}^+(R) \right] \hat{U}^+(t) . \quad (1.98)$$

Analog zu der von Lewenstein et al. für Atome hergeleiteten Formel lässt sich auch Gleichung 1.95 in die drei Schritte Ionisation, Propagation im Laserfeld und Rekombination aufteilen, wobei neben der Ionisationsamplitude

1.5. Erzeugung Hoher Harmonischer

d_{ion} , der Propagationsphase des Elektrons im Kontinuum $e^{-iS(t',t)}$ und der Rekombinationsamplitude \mathbf{d}_{rec} durch den Propagator $\hat{U}^+(t-t')$ zusätzlich die zeitliche Entwicklung des Moleküliions ins Spiel kommt.

Lässt sich die Abhängigkeit der Matrixelemente d_{ion} und \mathbf{d}_{rec} von R vernachlässigen, vereinfacht sich Gleichung 1.95 zu:

$$\begin{aligned} \mathbf{d}(t) = & -iN_v \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^t dt' \frac{2\pi}{i(t-t')} c(t-t') x \\ & \cdot \mathbf{d}_{rec}^*[\mathbf{p}_s(t',t) + \mathbf{A}(t)] e^{-iS(t',t)} d_{ion}[\mathbf{p}_s(t',t) + \mathbf{A}(t'),t'] \end{aligned} \quad (1.99)$$

mit der Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} c(\tau) &= \int_0^\infty dR \chi_0^*(R) \hat{U}^+(\tau) \chi_0(R) \\ &= \langle \chi_0(R,0) | \chi(R,\tau) \rangle \quad \text{mit } \tau = t - t' . \end{aligned} \quad (1.100)$$

Anschaulich lässt sich dies, wie in Abbildung 1.3(a) dargestellt, verstehen. Mit der Ionisation wird die Kernwellenfunktion $\chi_0(R,0)$ des neutralen Grundzustandes in das Born-Oppenheimer-Potential des ionischen Zustandes versetzt, wo sie sich während der Zeit τ , die vergeht, bis das Elektron wieder rekombiniert, als Wellenpaket entwickelt. Mit der Rekombination wird das propagierte Wellenpaket $\chi(R,\tau)$ auf $\chi_0(R,0)$ projiziert. Die Korrelationsfunktion $c(\tau)$ stellt also den Überlapp zwischen den beiden Kernwellenfunktionen dar. Da $c(\tau)$ maximal gleich Eins sein kann, bedeutet dies, dass die Kernbewegung die Intensität der Hohen Harmonischen verringert.

Um aus den Intensitäten im Spektrum Informationen über die Kerndynamik zu erhalten, lässt sich die Beziehung zwischen der Rekombinationszeit τ des Elektrons und seiner Rückkehrenergie E_r , aus der die Energie des emittierten Photons

$$\hbar\omega = E_r + I_p \quad (1.101)$$

resultiert, ausnutzen. Die Energie E_r wird von der Amplitude des elektrischen Feldes $E(t)$ zum Zeitpunkt der Ionisation bestimmt. Besonders große Rückkehrenergien werden von Elektronen erreicht, die ins Kontinuum tunneln,

1. Theoretische Grundlagen

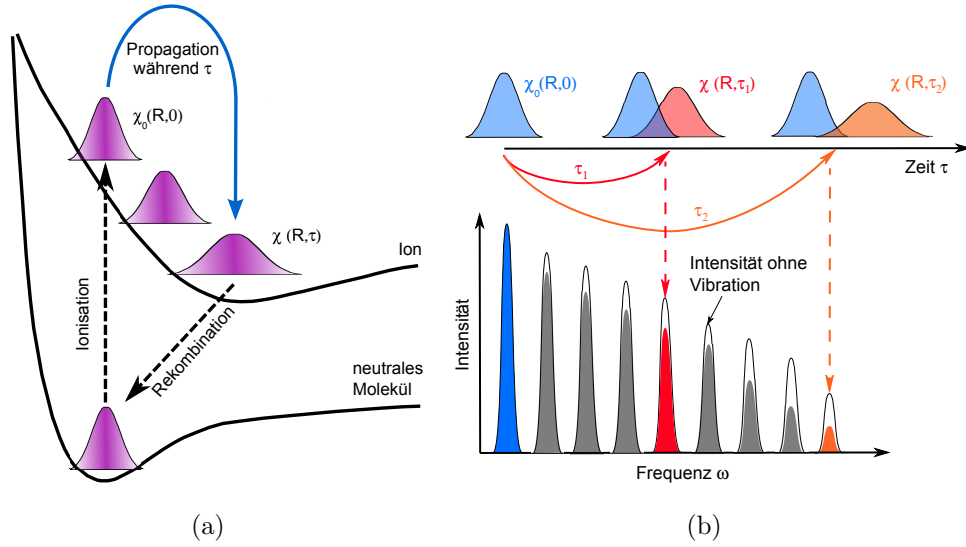


Abbildung 1.3.: (a) Propagation des Kernwellepaketes $\chi(R, t)$ im Potential des Molekülions, (b) Verringerung der Intensität der Hohen Harmonischen unter dem Einfluss der Kernbewegung.

während $E(t)$ groß ist und damit auch die Rückkehrzeit der Elektronen zum Ion lange. Ereignet sich die Ionisation dagegen in der Nähe des Zeitpunktes, zu dem $E(t)$ sein Vorzeichen umkehrt, kann das Elektron in kürzerer Zeit zu seinem Mutterion zurückkehren und hat damit nach einer kurzen Rückkehrzeit auch eine entsprechend kleine Rückkehrenergie E_r . So lässt die Rückkehrenergie E_r den Schluss auf die Rückkehrzeit τ des Elektrons zu. Geht man im einfachen semiklassischen Modell [16] davon aus, dass das Elektron mit einer verschwindenden Anfangsgeschwindigkeit im Kontinuum auftaucht und nur kurze Elektronentrajektorien ($\omega\tau < 4,09$ a.u.) berücksichtigt werden, so kann die Rückkehrzeit τ folgendermaßen als Funktion der Energie E_r gefittet werden [26]

$$\omega\tau = 0,786 [f(E_r/U_p)]^{1,207} + 3,304 [f(E_r/U_p)]^{0,492} \quad (1.102)$$

mit

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \arccos \left(1 - \frac{x}{1,5866} \right) . \quad (1.103)$$

1.5. Erzeugung Hoher Harmonischer

Es lässt sich in guter Näherung annehmen, dass eine Harmonische der Frequenz ω hauptsächlich von einer bestimmten Elektronentrajektorie mit Rückkehrzeit τ hervorgeht, so dass die Intensität I der Harmonischen bei ω proportional zum Betragsquadrat der entsprechenden Korrelationsfunktion $c(\tau)$ ist (siehe Abbildung 1.3(b)):

$$I(\omega(\tau)) \propto |c(\tau)|^2 \quad (1.104)$$

Somit lassen die Intensitäten der Harmonischen im Spektrum Rückschlüsse auf die Bewegung des Kernwellenpaketes im ionischen Potential und damit auf die Kerndynamik zu.

2. Numerische Methoden

In diesem Kapitel werden die numerischen Methoden vorgestellt, die zur Lösung der für diese Arbeit relevanten quantenmechanischen Gleichungen nötig sind.

2.1. Diskretisierung

Da ein Computer nur punktweise Rechenoperationen ausführen kann, also mit diskreten Werten rechnet, muss jedes Problem für seine numerische Lösung diskretisiert werden. Hierzu stellt man kontinuierliche Funktionen $f(x)$ wie etwa Wellenfunktionen und Operatoren als ihre Funktionswerte f_n auf einem Gitter oder Grid (engl. *grid* = Gitter) mit N Stützstellen dar. Dieses Grid besteht aus den Werten x_n der jeweiligen Funktionsvariablen:

$$f_n = f(x_n) \quad \text{mit} \quad x_n = x_0 + n \cdot dx, \quad n \in \{0, 1, 2, \dots, (N - 1)\} \quad (2.1)$$

mit dem Anfangswerte x_0 , dem Endwert $x_{end} = x_0 + (N - 1) \cdot dx$ und der Auflösung dx .

Neben der Zeit t spielen für die hier behandelten Fragestellungen insbesondere der Ort x und der Impuls p als Variablen eine besondere Rolle. Da die Darstellungen einer Funktion in Orts- und Impulsraum über die Fouriertransformation

$$\tilde{\psi}(p) = \frac{1}{2\pi} \int \psi(x) e^{-ipx} dx \quad (2.2)$$

$$\psi(x) = \int \tilde{\psi}(p) e^{ipx} dp \quad (2.3)$$

2. Numerische Methoden

miteinander verbunden sind, wird auch die diskrete Fouriertransformation

$$\tilde{\psi}(p_j) = \frac{1}{2\pi N} \sum_{k=0}^{N-1} \psi(x_k) e^{-ip_j x_k} \quad (2.4)$$

$$\psi(x_k) = \sum_{j=0}^{N-1} \tilde{\psi}(p_j) e^{ip_j x_k} \quad (2.5)$$

benötigt. Legt man die Auflösung dx und Größe $N \cdot dx$ des Ortsgrids fest, so ist damit auch Auflösung dp und Größe $N \cdot dp$ des Impulsgrids bestimmt:

$$dp = \frac{2\pi}{N \cdot dx} \quad \text{und} \quad p_n \in \left\{ -\frac{\pi}{dx}, \dots, \frac{\pi}{dx} \right\} . \quad (2.6)$$

Bei der Wahl der Gridparameter ist damit auf eine sinnvolle Größe und Auflösung im Orts- wie im Impulsraum zu achten.

In der vorliegenden Arbeit wurde für die diskrete Fouriertransformation das Programmpaket “FFTW 3” (**F**astest **F**ourier **T**ransform in the **W**est) verwendet, das unter Ausnutzung der Symmetrien der Fouriertransformation den Rechenaufwand erheblich verkleinert [29].

2.2. Der Kurzzeitpropagator

Wie in Abschnitt 1.1 beschrieben lässt sich der Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ zur Zeit t aus dem zu einem früheren Zeitpunkt t_0 mit Hilfe des Propagators $\hat{U}(t, t_0)$ berechnen:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}(t') dt'} |\psi(t_0)\rangle \quad (2.7)$$

Für die numerische Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung kann $\hat{H}(t)$ für hinreichend kleine Zeitschritte dt als konstant auf dem Intervall $t \rightarrow t + dt$ angenommen werden, sodass sich der Propagator durch einen sogenannten Kurzzeitpropagator $\hat{U}(t + dt, t)$ nähern lässt:

$$\hat{U}(t + dt, t) = e^{-i \int_t^{t+dt} \hat{H}(t') dt'} \approx e^{-i \hat{H}(t) dt} . \quad (2.8)$$

Um also die Wellenfunktion auf einem in N Schritte diskretisierten Zeitintervall von $t_0 \rightarrow t$ zu entwickeln, wendet man ein Produkt der entsprechenden Kurzzeitpropagatoren auf den Anfangszustand $|\psi(t_0)\rangle$ an:

$$|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t, t_0)|\psi(t_0)\rangle = \left(\prod_{n=0}^N \hat{U}(t_n + dt, t_n) \right) |\psi(t_0)\rangle . \quad (2.9)$$

2.3. Split-Operator

Da der Kurzzeitpropagator $e^{-i\hat{H}dt} = e^{-i(\hat{T}+\hat{V})dt}$ neben dem Operator für die potentielle Energie \hat{V} , der im Ortsraum einen multiplikativen Faktor

$$e^{-i\hat{V}dt}\psi(x) = e^{-iV(x)dt}\psi(x) \quad (2.10)$$

an jedem Punkt x darstellt, auch den für die kinetische Energie \hat{T} enthält, welcher im Ortsraum als Ortsableitung erscheint, ist es vorteilhaft, den Propagator in Operatoren aufzuspalten, die jeweils nur \hat{T} oder \hat{V} enthalten. So lässt sich dann auch der Exponentialterm von \hat{T} durch Fouriertransformation der Wellenfunktion $\psi(x)$ als Multiplikation berechnen:

$$e^{-i\hat{T}dt} \frac{1}{2\pi} \int \psi(x) e^{-ipx} dx = e^{-i\hat{T}dt} \tilde{\psi}(p) = e^{-i\frac{p^2}{2m}dt} \tilde{\psi}(p) . \quad (2.11)$$

Für die Exponentialfunktion einer Summe zweier Operatoren \hat{A} und \hat{B} gilt allgemein [12]:

$$e^{\lambda(\hat{A}+\hat{B})} = e^{\lambda\hat{A}} \cdot e^{\lambda\hat{B}} \cdot e^{-\frac{\lambda}{2}[\hat{A},\hat{B}]} . \quad (2.12)$$

Da \hat{T} und \hat{V} im Allgemeinen nicht miteinander vertauschen, also $[\hat{T}, \hat{V}] \neq 0$, lässt sich der Exponentialterm $e^{-i(\hat{T}+\hat{V})dt}$ nicht einfach separieren. Wie sich mit der Definition der Operatorexponentialfunktion

$$e^{-i\hat{H}dt} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-idt)^n}{n!} \hat{H}^n \quad (2.13)$$

zeigen lässt, macht die einfache Aufspaltung in ein Produkt aus zwei Exponentialfunktionen einen Fehler in 2. Ordnung in dt :

$$e^{-idt(\hat{T}+\hat{V})} = e^{-idt\hat{T}} \cdot e^{-idt\hat{V}} + \mathcal{O}(dt^2) . \quad (2.14)$$

2. Numerische Methoden

Dies erfordert in der Praxis sehr kleine Zeitschritte dt , um eine ausreichende Exaktheit zu gewährleisten. Einen um eine Ordnung kleineren Fehler erreicht man mit folgender Aufspaltung [30]:

$$e^{-idt(\hat{T}+\hat{V})} = e^{-\frac{1}{2}idt\hat{V}} \cdot e^{-idt\hat{T}} \cdot e^{-\frac{1}{2}idt\hat{V}} + \mathcal{O}(dt^3) . \quad (2.15)$$

Zwar macht dies N zusätzliche Multiplikationen notwendig, aber durch den Fehler in 3. Ordnung in dt kann der verwendete Zeitschritt wesentlich größer gewählt werden. Allerdings lässt sich dieses Verfahren nur anwenden, wenn der Hamiltonoperator keine Terme enthält, in denen gleichzeitig \hat{x} und \hat{p} auftauchen wie beispielsweise beim Drehimpuls.

Diese Überlegungen führen zu dem Propagationsschema für die Zeitentwicklung, wie es in vorliegender Arbeit verwendet wurde:

$$\psi(x, t_n + dt) = e^{-\frac{1}{2}idt\hat{V}} (\text{FT}^{-1}) e^{-idt\hat{T}} (\text{FT}) e^{-\frac{1}{2}idt\hat{V}} \psi(x, t_n) . \quad (2.16)$$

Die Propagation mit dem Anteil der kinetischen Energie bildet hierbei den mittleren Schritt, um die Anzahl der Fouriertransformationen zu verringern, da für weitere Analysen meist die Wellenfunktion im Ortsraum herangezogen wird.

2.4. Berechnung von Eigenzuständen: die Relaxationsmethode

Zur Berechnung der Eigenfunktionen eines quantenmechanischen Systems eignet sich die sogenannte Relaxationsmethode [31]. Vom Prinzip her gleicht sie der Split-Operator-Methode, nur dass der reelle Zeitschritt dt im Propagator durch einen imaginären $-idt$ ersetzt wird, weswegen das Verfahren auch als imaginäre Propagation bezeichnet wird. Die Anwendung dieses imaginären Propagators auf eine beliebige Startwellenfunktion $\psi(t)$ ergibt:

$$\begin{aligned} \psi(t + dt) &= e^{-\hat{H}dt} \psi(t) \\ &= e^{-\hat{H}dt} \sum_n \langle \varphi_n | \psi \rangle \varphi_n = \sum_n e^{-E_n dt} \langle \varphi_n | \psi(t) \rangle \varphi_n . \end{aligned} \quad (2.17)$$

2.4. Berechnung von Eigenzuständen: die Relaxationsmethode

Wie man in der Entwicklung nach Eigenfunktionen φ_n des Hamiltonoperators \hat{H} sehen kann, werden in jedem Propagationsschritt die Zustände φ_n , aus denen sich ψ zusammensetzen lässt, entsprechend ihrer Eigenenergie mit einem Faktor $e^{-E_n dt}$ gedämpft. Zustände mit höherer Energie werden damit stärker gedämpft als solche mit niedrigerer und der Grundzustand, der sich gerade durch die niedrigste Energie auszeichnet, am schwächsten. Wendet man die imaginäre Propagation oft genug an, bleibt irgendwann nur noch der Grundzustand übrig. Falls, was für unendlich häufige Anwendung des Propagators eintritt, ψ dem Grundzustand φ_0 entspricht, so gilt:

$$\begin{aligned} \langle \psi(t+dt) | \psi(t+dt) \rangle &= \langle e^{-\hat{H}dt} \psi(t) | e^{-\hat{H}dt} \psi(t) \rangle & (2.18) \\ &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \langle e^{-E_0 dt} \psi(t) | e^{-E_0 dt} \psi(t) \rangle . \end{aligned}$$

Das Betragsquadrat der Norm der Wellenfunktion ändert sich dann in jedem Zeitschritt um den gleichen Faktor

$$\frac{\langle \psi(t+dt) | \psi(t+dt) \rangle}{\langle \psi(t) | \psi(t) \rangle} = e^{-2E_0 dt} . \quad (2.19)$$

Dies lässt sich in der Praxis als Konvergenzkriterium nutzen, indem man für jeden Zeitschritt die Normänderung mit der des vorigen vergleicht. Bleibt diese annähernd konstant bzw. unterschreitet einen vorgegeben Schwellwert, so ist die Wellenfunktion mit entsprechender Genauigkeit in den Grundzustand relaxiert.

Ein höherer Eigenzustand φ_m lässt sich mit dieser Methode berechnen, indem man in jedem Propagationsschritt die $m - 1$ schon gefundenen niedrigeren aus ψ herausprojiziert:

$$\psi' = \psi - \sum_{n=0}^{m-1} \langle \varphi_n | \psi \rangle \psi_n . \quad (2.20)$$

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

Nach der Entdeckung der Hohen Harmonischen lag zunächst die Erzeugung Hoher Harmonischer mit Atomen im Blickpunkt des Interesses. Insbesondere Edelgase dienen auch heute noch als Quelle für hochfrequente, kohärente Strahlung zur Erzeugung von Attosekundenpulsen. In den letzten Jahren ermöglichte jedoch auch die Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen und ihr theoretisches Verständnis viele interessante Anwendungen.

So konnten in linearen Molekülen Interferenzeffekte der einzelnen Atome als Streuzentren nachgewiesen werden, die stark von der Ausrichtung des Moleküls im Laserfeld abhängen. Für einfache Fälle wie H_2 und H_2^+ ist der Einfluss der molekularen Ausrichtung auf die HHG-Spektren gut erklärt [32, 33]. Da HHG von der Elektronenstruktur des Moleküls abhängt, können damit auch Molekülorbitale tomographisch rekonstruiert werden, wie dies als Erstes für das HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) von N_2 gelang [34]. Gerade diese Sensitivität des Hohen Harmonischen Signals auf die elektronische Struktur und damit auf die Änderung der Atompositionen im Molekül ermöglicht auch Einblicke in die Schwingungsvorgänge eines Moleküls, was das Thema dieses Kapitels der vorliegenden Arbeit ist.

Damit der Einfluss der Molekülschwingung auf das HHG-Spektrum beobachtbar ist, sollte die Vibrationsperiode in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die Rekombinationszeiten der Elektronen, die zum HHG-Spektrum beitragen. Dies ist der Fall für Moleküle mit relativ leichten Komponenten wie Wasserstoffatomen und damit kurzen Vibrationsperioden wie beispiels-

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

weise H_2 und H_2O , die in dieser Arbeit untersucht werden. Ein weiterer Vorteil der Wasserstoffatome ist die Existenz des stabilen schwereren Isotops Deuterium. Aufgrund des großen Massenverhältnisses von ungefähr 1:2 für das Isotopenpaar H-D sollten Isotopeneffekte am besten zu beobachten sein. Vergleicht man zum Beispiel die HHG-Spektren von H_2 und D_2 , so unterscheiden diese sich in ihren Peakintensitäten aufgrund der längeren Schwingungsdauer von D_2 . Für H_2 und D_2 ebenso wie für CH_4 und CD_4 wurde dies experimentell und theoretisch gezeigt [26, 35, 36]. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Isotopeneffekt im HHG-Spektrum von Wasser untersucht. Des Weiteren wird der Einfluss von Schwingungsanregungen auf die HHG-Effizienz und den Isotopeneffekt in H_2O und D_2O sowie H_2 und D_2 beleuchtet [37].

3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser

3.1.1. Modell und Methoden

Für die Berechnung der HHG-Spektren der Wassermoleküle H_2O und D_2O wird im Folgenden die in Abschnitt 1.5.2 besprochene Starkfeldnäherung für Moleküle in der Geschwindigkeitsdarstellung verwendet. Das HHG-Spektrum $S(\omega)$ lässt sich aus der Dipolgeschwindigkeit berechnen zu:

$$S(\omega) = \omega^2 \left| \int_0^T v_d(t) e^{i\omega t} dt \right|^2, \quad (3.1)$$

wobei T die Länge des eingestrahlten Laserpulses angibt, ω die Frequenz der Hohen Harmonischen und $v_d(t)$ die Dipolgeschwindigkeit. Definiert man die Molekülebene des Wassermoleküls als (x, y) -Ebene, so hat das Molekül ein nicht-bindendes Elektronenpaar im $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms. Da dieses Orbital das HOMO von H_2O darstellt, kann man annehmen, dass die Ionisation aus diesem Orbital erfolgt. Somit können die Dynamik der Kerne und die des aktiven, nicht-bindenden Elektrons als voneinander entkoppelt

3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser

betrachtet werden und die Abhängigkeit der Ionisations- und Rekombinationsamplituden von der Kernkonfiguration ist vernachlässigbar. Hiermit lässt sich die Dipolgeschwindigkeit analog zur vereinfachten Starkfeldnäherung 1.99 schreiben als:

$$v_d(t) = -\frac{2i}{(2\pi)^3} \int_0^t dt' \left[\frac{2\pi}{\epsilon + i(t-t')} \right]^{3/2} c(t-t') v^*(k_1) \quad (3.2)$$

$$\cdot e^{-iS(t',t)} E(t') d(k_2) + c.c.$$

mit den Wellenvektoren

$$k_1 = p_s(t', t) + A(t), \quad k_2 = p_s(t', t) + A(t'), \quad (3.3)$$

die jeweils den Sattelpunktsimpuls $p_s(t', t)$ und das Vektorpotential A zum Zeitpunkt der Rekombination t bzw. der Ionisation t' enthalten. Das elektrische Feld $E(t)$ ist linear in z -Richtung polarisiert, weswegen für alle vektoriellen Größen wie $p_s(t', t)$, $A(t)$ und $v_d(t)$ die Komponenten in andere als die z -Richtung verschwinden. Der Parameter ϵ dient dazu, um numerische Probleme an der Singularität $t = t'$ zu verhindern, und wurde auf den Wert $\epsilon = 1$ a.u. gesetzt. Das Wirkungsintegral $S(t, t')$ enthält im molekularen Fall zusätzlich den Wert der Eigenenergie E_{vib} des jeweiligen Vibrationszustandes:

$$S(t, t') = \int_{t'}^t \left\{ \frac{(p_s(t, t') + A(t''))^2}{2} - E_{vib} \right\} dt'' . \quad (3.4)$$

Die Matrixelemente für den Dipol $d(k)$ bzw. die Dipolgeschwindigkeit $v(k)$ sind unter Annahme eines Übergangs von der gebundenen elektronischen Wellenfunktion $\varphi(\mathbf{r})$ im Molekül zu ebenen Wellen im Kontinuum gegeben durch:

$$d(k) = \int d^3r e^{-ikz} z \varphi(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

$$v(k) = -k \int d^3r e^{-ikz} \varphi(\mathbf{r}) . \quad (3.6)$$

Wie bereits erwähnt wird hier davon ausgegangen, dass die Ionisation aus dem p_z -Orbital des Sauerstoffatoms erfolgt. Dies ist dadurch gerechtfertigt,

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

dass die erste Ionisationsbande von Wasser bei einer Ionisationsenergie von $I_p = 0,46$ a.u. (12,6 eV) [38] auftritt, was gerade dem Entfernen eines Elektrons aus dem $1b$ -Molekülorbital entspricht [39], das aus dem $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms besteht. Die Annahme, dass keine Rotation stattfindet und das Wassermolekül in einer fixen Orientierung so ausgerichtet ist, dass das p_z -Orbital in Richtung des Laserfeldes zeigt, die Polarisationsrichtung also senkrecht zur Molekülebene steht, vereinfacht die Berechnung der Matrixelemente dahingehend, dass sich ein analytischer Ausdruck für diese ergibt. Außerdem ist für diese Orientierung mit der größten HHG-Effizienz zu rechnen, wie eine Betrachtung der Matrixelemente $d(k)$ und $v(k)$ ergibt. Die elektronische Wellenfunktion für das $2p_z$ -Orbital des Sauerstoffatoms lässt sich nach Slater [40] schreiben als

$$\varphi(\mathbf{r}) = N z e^{-ar} \quad (3.7)$$

mit dem Parameter $a = 2,275$ a.u. und der Normierungskonstanten $N = \sqrt{a^5/\pi}$. Damit lassen sich die Matrixelemente für Dipol und Dipolgeschwindigkeit durch Integration berechnen (ausführliche Rechnung siehe Anhang D) und nehmen folgende Form an:

$$d(k) = 32 \sqrt{\pi} \frac{a^{7/2} (a^3 - 5ak^2)}{(a^2 + k^2)^4} \quad (3.8)$$

$$v(k) = 32\sqrt{\pi} i \frac{a^{7/2} k^2}{(a^2 + k^2)^3} . \quad (3.9)$$

Kerndynamik

Wie in Abschnitt 1.5.3 erläutert beeinflusst die Kerndynamik das HHG-Spektrum über die Korrelationsfunktion

$$c(\tau) = \langle \chi(R, 0) | U^+(\tau) | \chi(R, 0) \rangle . \quad (3.10)$$

Um die Schwingung des Wassermoleküls zu beschreiben, werden hier nur zwei Schwingungsfreiheitsgrade (R_1, R_2), die den Bindungslängen zwischen dem O- und den beiden H- bzw. D-Atomen entsprechen, berücksichtigt. Der

3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser

Bindungswinkel γ dagegen wird auf den festen Wert $\gamma = 104^\circ$ eingefroren, der den Gleichgewichtswinkel für H_2O bzw. D_2O im elektronischen Grundzustand darstellt. Die Geometrie des Molekülions H_2O^+ unterscheidet sich nur geringfügig durch etwas größere O-H-Bindungslängen und einen Bindungswinkel von $\gamma = 110^\circ$ von der des neutralen Moleküls. Daher wird hier die Änderung des Bindungswinkels vernachlässigt und auch für H_2O^+ ein Winkel von $\gamma = 104^\circ$ angenommen.

Als Kernwellenfunktion $\chi(R, 0)$ zum Startzeitpunkt werden die Eigenfunktionen $\chi_j(R)$ des elektronischen Grundzustandes des neutralen Moleküls verwendet, die mit Hilfe der Relaxationsmethode berechnet werden. Hierfür sowie für den Propagator $U^+(\tau)$, für dessen Anwendung auf die Wellenfunktion die Split-Operator-Methode verwendet wird, braucht man den jeweiligen Hamiltonoperator. Aufgrund des großen Massenunterschiedes zwischen dem Sauerstoffatom und den H- bzw. D-Atomen stellt es eine zulässige Näherung dar, den Schwerpunkt des Systems mit dem Ort des O-Atoms gleichzusetzen. Unter dieser Annahme besitzt der Hamiltonoperator für das neutrale Molekül die Form

$$H_0(R_1, R_2) = -\frac{1}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} \right\} + V_0(R_1, R_2) \quad (3.11)$$

bzw. für das Ion

$$H_+(R_1, R_2) = -\frac{1}{2m} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial R_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial R_2^2} \right\} + V_+(R_1, R_2) . \quad (3.12)$$

Die Kernmasse m entspricht der des jeweils vorhandenen Wasserstoffisotops, also entweder $m_H = 1836,15$ a.u. oder $m_D = 3670,48$ a.u.

Die Potentialfläche $V_0(R_1, R_2)$ des elektronischen Grundzustandes des neutralen Wassermoleküls lässt sich gut in Form von zwei gekoppelten Morse-Potentialen beschreiben:

$$V_0(R_1, R_2) = D \left(1 - e^{-\beta(R_1 - R_0)}\right)^2 + D \left(1 - e^{-\beta(R_2 - R_0)}\right)^2 \quad (3.13)$$

$$- \frac{A(R_1 - R_0)(R_2 - R_0)}{1 + e^{(R_1 - R_0)(R_2 - R_0)}}$$

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

mit den Werten $D = 0,2092$ a.u., $\beta = 1,1327$ a.u., $R_0 = 1,82$ a.u. und $A = 0,00676$ a.u. für die Parameter [41]. Die Potentialfläche des Ions im Grundzustand wird nach [42] mit einem Polynom angesetzt als

$$V_+(R_1, R_2) = \sum_{i=0}^6 \sum_{j=0}^6 C_{ij} q_1^i q_2^j + \Delta V \quad (3.14)$$

mit $q_1 = 1 - \frac{R_{eq}}{R_1}$ bzw. $q_2 = 1 - \frac{R_{eq}}{R_2}$ und den Koeffizienten C_{ij} , die in Tabelle 3.1 aufgeführt sind. Der Gleichgewichtsabstand R_{eq} hat für den ionischen Zustand den Wert $R_{eq} = 1,8911153$ a.u. und ΔV ist so gewählt, dass der Abstand der Potentialflächen von Ion und neutralem Molekül für einen senkrechten Übergang von dem neutralen Gleichgewichtsabstand R_0 aus gerade I_p beträgt. Die Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes von H_2O und H_2O^+ sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

C_{00} :	-75,888455	C_{31} :	-0,005833
C_{11} :	0,006837	C_{32} :	0,000963
C_{20} :	0,746040	C_{40} :	-0,261132
C_{21} :	0,002530	C_{41} :	0,002827
C_{22} :	0,001575	C_{50} :	-0,077210
C_{30} :	-0,232770	C_{60} :	0,035389

Tabelle 3.1.: Koeffizienten für das Potential von H_2O^+ . Die C_{ij} sind symmetrisch, d.h. $C_{ij} = C_{ji}$. Alle nicht in der Tabelle aufgeführten C_{ij} haben den Wert Null.

Pulsform

Als Einhüllende des Laserpulses wurde im Folgenden für alle Spektren ein Trapezpuls verwendet, dessen Intensität über zwei optische Zyklen linear ansteigt, über vier Zyklen konstant bleibt und wieder über zwei Zyklen linear abfällt.

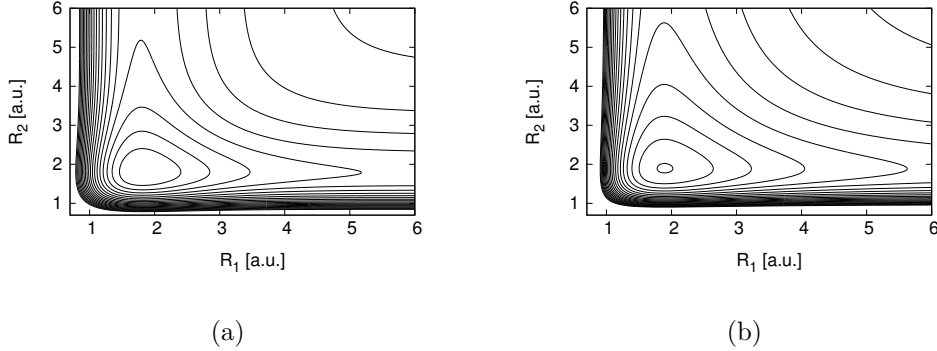


Abbildung 3.1.: Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes von (a) H_2O und (b) H_2O^+ . Die Höhenlinien geben jeweils einen Energieunterschied von 0,05 a.u. an, wobei das Energieminimum für H_2O bei 0 und für H_2O^+ bei 1,47 a.u. liegt.

3.1.2. Isotopeneffekt in den HHG-Spektren von H_2O und D_2O im Vibrationsgrundzustand

Zunächst werden die HHG-Spektren von H_2O und D_2O untersucht, die sich mit dem Vibrationsgrundzustand χ_0 des elektronischen Grundzustandes des neutralen Moleküls als Anfangszustand ergeben. Die hierfür relevante Korrelationsfunktion ist

$$c_0(t) = \langle \chi_0 | U^+(t) | \chi_0 \rangle . \quad (3.15)$$

Vergleicht man $|c_0(t)|^2$ von H_2O und D_2O miteinander, fällt auf, dass sie sich in den ersten Femtosekunden nur wenig voneinander unterscheiden (siehe Abbildung 3.2). Bildet man daraus das Verhältnis $|c_0^D|^2/|c_0^H|^2$, bleibt dieses für diesen Zeitraum nahezu konstant bei 1 (siehe Abbildung 3.2).

Dies spiegelt sich auch in den HHG-Spektren wieder. Die Spektren für eine Laserwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und Intensität $I = 1,0 \cdot 10^{15}$ W/cm² sehen sich für H_2O und D_2O im Vergleich sehr ähnlich (siehe Abbildung 3.3). Für diese Feldparameter ist der Cut-Off im Spektrum bei einer Energie von

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

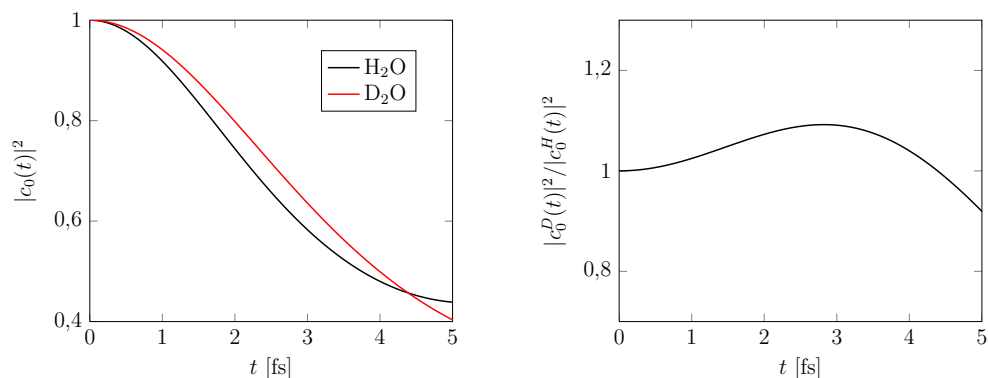


Abbildung 3.2.: Betragsquadrat der Korrelationsfunktionen $c_0(t)$ von H_2O und D_2O im Vergleich (links) und ihr Verhältnis $|c_0^D|^2/|c_0^H|^2$ (rechts).

$E_{cut} = 7,4$ a.u. zu erwarten, womit die Länge des Plateaus und der Cut-Off der hier berechneten Spektren gut übereinstimmen. Dieser Wert von E_{cut} entspricht einer Rückkehrzeit des Elektrons von $\tau = 2,3$ fs. Dass die Kerndynamik in diesem Zeitintervall keinen großen Einfluss auf die Spektren hat, zeigt sich auch darin, dass die Spektren von H_2O und D_2O dem Spektrum, das sich unter Vernachlässigung der Kerndynamik ergibt, gleichen (siehe Abbildung 3.3).

Errechnet man das Verhältnis der Peakintegrale, so bleibt auch dieses über das gesamte Spektrum nahe der Eins. Wie in Abschnitt 1.5.3 erläutert sollte die Peakintensität ungefähr dem Betragsquadrat der Korrelationsfunktion proportional sein. In Abbildung 3.4 ist zu sehen, dass das Verhältnis der Peakintegrale D_2O zu H_2O dem Verhältnis der Betragsquadrate der Korrelationsfunktionen folgt.

Der geringe Einfluss der Kerndynamik auf das HHG-Spektrum von Wasser lässt sich damit erklären, dass sich die Geometrie des neutralen Moleküls wenig von der des Ions unterscheidet. Dies rührt daher, dass das HOMO, das hauptsächlich zur Ionisation beitragen sollte, nicht-bindenden Charakter hat. Die strukturelle Ähnlichkeit ist in dem hier verwendeten Modell noch ausgeprägter, da die Änderung des Bindungswinkels durch die Ionisation ver-

3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser

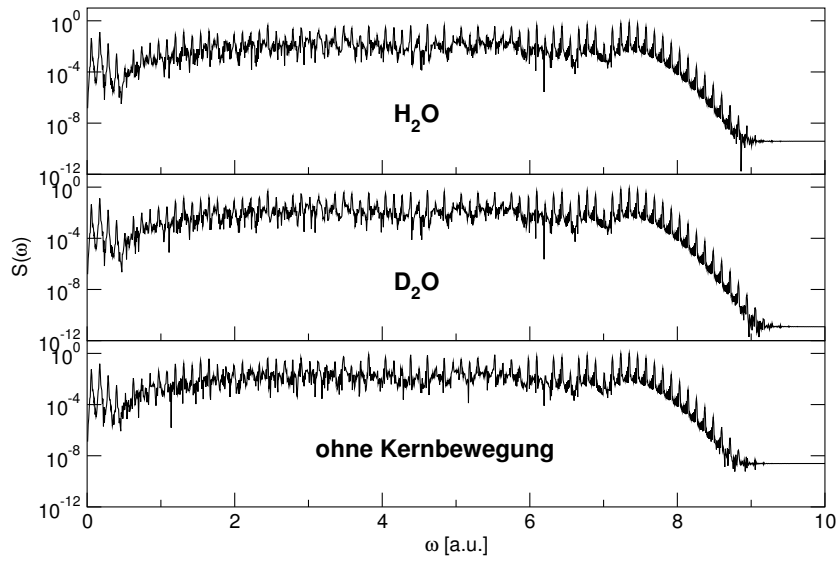


Abbildung 3.3.: HHG-Spektren von H_2O , D_2O und ohne Einbeziehung der Kerndynamik für $\lambda = 800$ nm und $I = 1,0 \cdot 10^{15}$ W/cm².

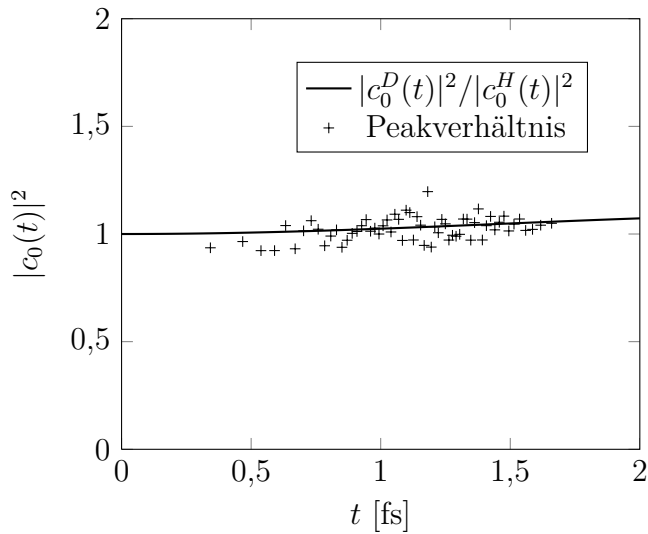


Abbildung 3.4.: Vergleich zwischen dem Betragsquadrat der Korrelationsfunktion $|c_0^D(t)|^2 / |c_0^H(t)|^2$ und dem Verhältnis der Peakintegrale des Spektrums von D_2O zu denen von H_2O .

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

nachlässigt wird. So haben die Potentialflächen $V_0(R_1, R_2)$ und $V_+(R_1, R_2)$ mit 1,82 a.u. bzw. 1,89 a.u. sehr ähnliche Gleichgewichtsbindungsängen und auch eine ähnliche Form um diese Gleichgewichtsposition herum. Dies hat zur Folge, dass die Vibrationseigenfunktion χ_0 , sobald sie sich durch die Ionisation im Potential $V_+(R_1, R_2)$ wiederfindet, nur wenig Dynamik mit kleiner Amplitude entlang der Achse der symmetrischen Streckschwingung zeigt. Dementsprechend nimmt die Autokorrelationsfunktion $c_0(t)$ über die ersten Femtosekunden nach der Ionisation nicht drastisch ab. Ihr Betrag $|c_0(t)|$ fällt von seinem Anfangswert von 1 in 5 fs auf ungefähr 0,66 ab, was noch eine relativ hohe Korrelation darstellt. Der Einfluss der Kernmasse auf die Korrelationsfunktion ist aufgrund der geringen Kernbewegung ebenfalls klein, woraus ein ähnlicher Verlauf der Korrelationsfunktionen $|c_0^H(t)|$ und $|c_0^D(t)|$ resultiert. Anders als es bei den Molekülen H_2/D_2 oder in noch stärkerem Maße bei CH_4/CD_4 , wo sich die Bindungswinkel bei Ionisation stark ändern, der Fall ist, sollte für H_2O/D_2O im Schwingungsgrundzustand also kein nennenswerter Isotopeneffekt zu erwarten sein. Wie sich dies für angeregte Schwingungszustände verhält, wird im Folgenden untersucht.

3.1.3. HHG-Spektren angeregter Schwingungszustände

Um das HHG-Spektrum $S_j(\omega)$ eines Schwingungszustandes j zu bestimmen, werden die Korrelationsfunktion

$$c_j(t) = \langle \chi_j | U^+(t) | \chi_j \rangle \quad (3.16)$$

und die Eigenenergie E_j des Zustandes im Wirkungsintegral

$$S(t, t') = \int_{t'}^t \left\{ \frac{(p_s(t, t') + A(t''))^2}{2} - E_j \right\} dt'' \quad (3.17)$$

benötigt. Die Eigenfunktionen χ_j und Eigenenergien E_j lassen sich, wie schon erwähnt, analog zum Vibrationsgrundzustand jeweils mit Hilfe der Relaxationsmethode bestimmen.

Korrelationsfunktionen

In Abbildung 3.5 sind die Betragsquadrate der Korrelationsfunktionen $c_j(t)$ für die ersten zehn Vibrationszustände von H_2O dargestellt. Während der Verlauf der Korrelationsfunktion des ersten angeregten Zustandes in den ersten Femtosekunden dem des Grundzustandes ähnelt, ist bei den höher angeregten Zuständen ein deutlicher Abfall der Korrelationsfunktion zu beobachten. Am ausgeprägtesten ist dieser beim Zustand mit der Vibrationsquantenzahl $j = 9$.

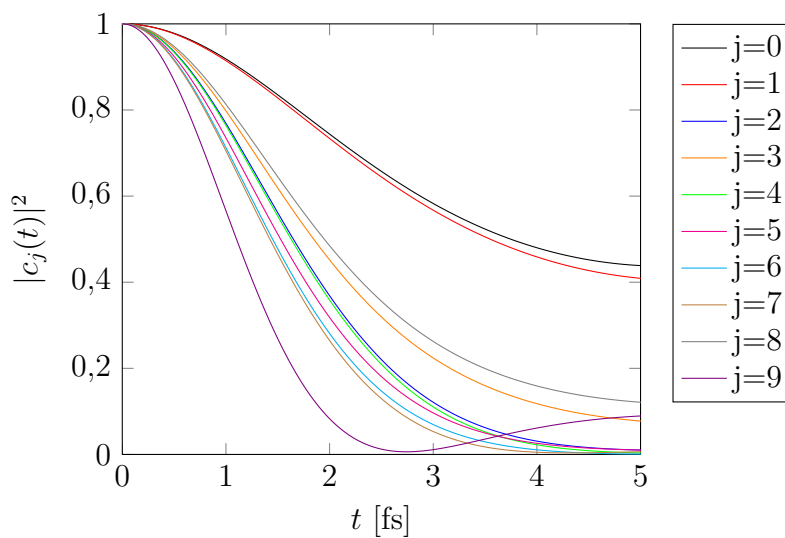


Abbildung 3.5.: Betragsquadrat der Korrelationsfunktionen für die ersten zehn Vibrationszustände von H_2O .

Auch die Verhältnisse $|c_j^D(t)|^2/|c_j^H(t)|^2$ steigen für Schwingungszustände mit $j > 1$ deutlich über die Eins an (siehe Abbildung 3.6), insbesondere der Zustand mit $j = 9$ fällt auch hier durch einen besonders großen Anstieg des Verhältnisses auf.

Vergleicht man die $|c_j^D(t)|^2/|c_j^H(t)|^2$ für den Zeitpunkt $t = 2$ fs (siehe Abbildung 3.7), so zeigt sich auch hier, dass die Werte für den ersten angeregten und den Grundzustand nahe bei Eins und sehr ähnlich sind, während die für

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

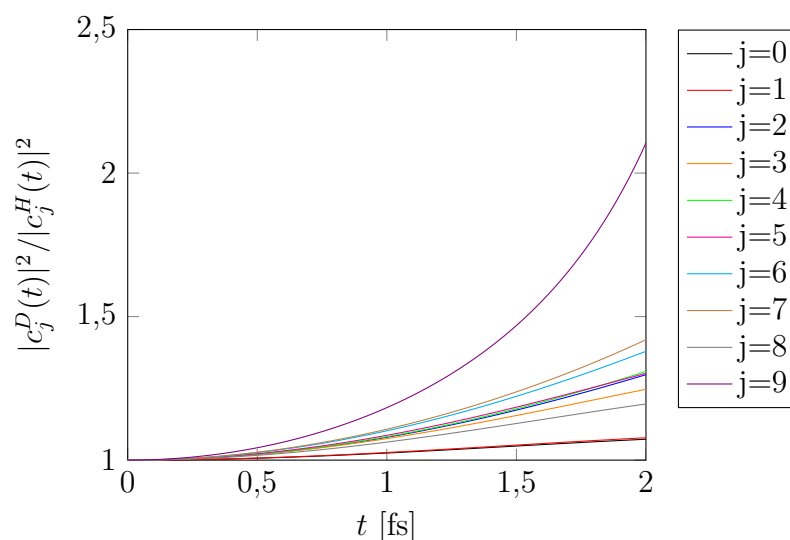


Abbildung 3.6.: Verhältnisse der Korrelationsfunktionen für die ersten zehn Vibrationszustände.

$j = 2$ bis $j = 8$ alle ungefähr im Bereich von 1,2 bis 1,4 liegen. Der Wert für $j = 9$ liegt sogar bei über 2. Die Korrelationsfunktionen zeigen für angeregte Vibrationszustände mit $j > 1$ also einen Isotopeneffekt.

Um dieses Verhalten besser zu verstehen, bietet sich eine Betrachtung der Eigenfunktionen selbst an. Wie in Abbildung 3.8 zu sehen, unterscheiden sich die χ_j in ihrer Symmetrie und Knotenstruktur. Der erste angeregte Zustand besitzt eine Knotenlinie entlang der Winkelhalbierenden. Bei einer Bewegung entlang der Richtung der symmetrischen Streckschwingung sollte die Änderung der Korrelation daher im Vergleich kleiner ausfallen als bei einer Wellenfunktion, die senkrecht dazu eine Knotenlinie aufweist wie zum Beispiel χ_2 . Dies ist auch der Fall. Bei den Vibrationseigenfunktionen mit $j > 1$ ergibt sich aus ihrer Knotenstruktur ein schneller Verlust an Korrelation, da sich der Überlapp mit der Anfangswellenfunktion rasch verkleinert, sobald sich die Wellenfunktion von ihrem Ausgangsort wegbewegt. Zusätzlich gewinnen die Wellenpakete in ihrer Dynamik eine Phase, die die Abnahme der Korrelationsfunktion mitbestimmt. Der unterschiedliche zeitliche Verlauf der

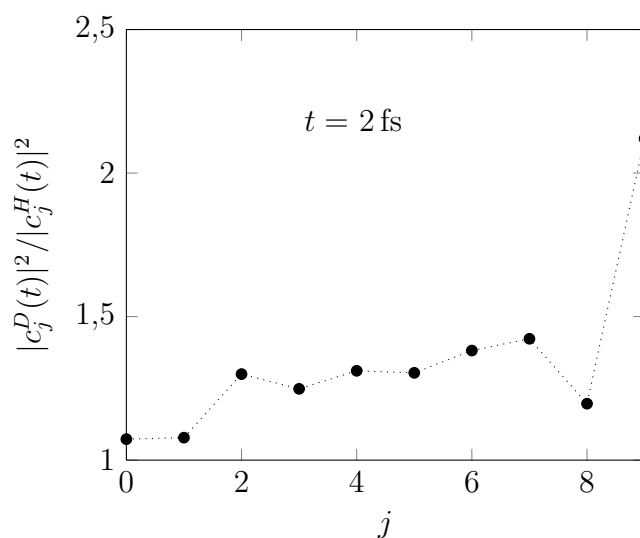


Abbildung 3.7.: Wert des Verhältnisses $|c_j^D(t)/c_j^H(t)|^2$ für $t = 2$ fs für die ersten zehn Vibrationszustände.

Korrelationsfunktionen $c_j(t)$ lässt sich also gut aus der räumlichen Struktur der Eigenfunktionen χ_j erklären.

Das beschriebene Verhalten der Korrelationsfunktionen für angeregte Schwingungszustände und der darin sichtbare Isotopeneffekt legt insbesondere zwei interessante Aspekte für die Untersuchung der HHG-Spektren nahe. Erstens sollte sich aus der Tatsache, dass sich die Korrelationsfunktionen für verschiedene Schwingungszustände in ihrem zeitlichen Verlauf unterscheiden, eine Abhängigkeit der Spektren von der jeweiligen Vibrationsquantenzahl j ergeben. Zweitens sollte für $j > 1$ ein ausgeprägter Isotopeneffekt in den Spektren von H_2O und D_2O zu beobachten sein.

Abhängigkeit der Peakintensitäten vom Schwingungszustand

Um die Abhängigkeit der Peakintensitäten in HHG-Spektrum von H_2O und D_2O zu untersuchen, bietet es sich an, die Peakintensitäten $S_j(\omega_n)$ der angeregten Schwingungszustände mit der des Grundzustandes $S_0(\omega_n)$ für verschiedene Hohe Harmonische der Ordnung n und ihre entsprechenden Fre-

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

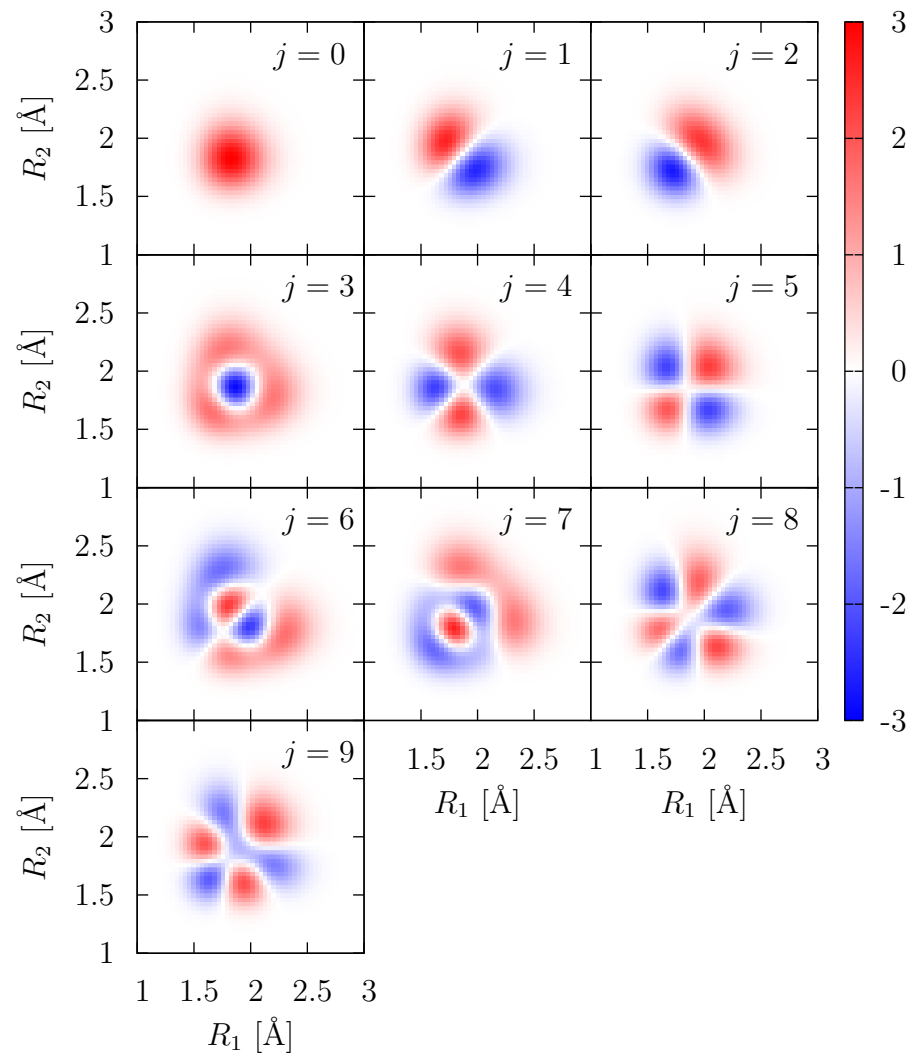


Abbildung 3.8.: Vibrationseigenfunktionen von H₂O.

3.1. Erzeugung Hoher Harmonischer in Wasser

quenzen ω_n zu vergleichen. Als Peakintensität wurde hierbei auch das Integral $\sigma_j(\omega_n)$ über den jeweiligen Peak verwendet. Das Verhältnis

$$R_j(\omega_n) = \frac{\sigma_j(\omega_n)}{\sigma_0(\omega_n)} \quad (3.18)$$

charakterisiert den Einfluss des Schwingungszustandes auf die Intensität der Hohen Harmonischen n . Da die Intensität der Harmonischen n wiederum proportional zu $|c_j(\tau_n)|^2$ sein sollte, ist zu erwarten, dass gilt

$$R_j(\omega_n) \approx \frac{|c_j(\tau_n)|^2}{|c_0(\tau_n)|^2} , \quad (3.19)$$

wobei τ_n die Rückkehrzeit des Elektrons, die der Frequenz ω_n entspricht, darstellt. Um diesen Zusammenhang zu zeigen, werden aus dem HHG-Spektrum für eine Wellenlänge $\lambda = 800$ nm und Intensität $I = 0,5 \cdot 10^{15}$ W/cm² die zwei Harmonischen mit $n = 39$ und $n = 69$ ausgewählt (siehe Abbildung 3.9). Während der Peak der Ordnung 39 in der Mitte des Plateaus liegt, befindet sich der der Ordnung 69 nahe am Cut-Off des Spektrums.

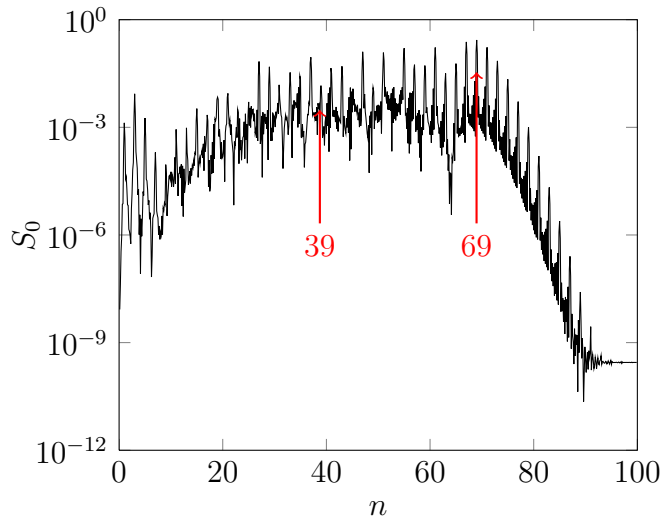


Abbildung 3.9.: HHG-Spektrum von H₂O im Vibrationsgrundzustand für $\lambda = 800$ nm und $I = 0,5 \cdot 10^{15}$ W/cm².

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

Nach Gleichung (1.102) ergeben sich für diese Peaks Rückkehrzeiten von $\tau_{39} = 1,15$ fs und $\tau_{69} = 1,69$ fs. In Abbildung 3.10 sind die Werte von $R_j(\omega_n)$ im Vergleich zu denen des Verhältnisses der Betragsquadrate der Korrelationsfunktion zu sehen. Für den Peak $n = 39$ folgt $R_j(\omega_n)$ der Tendenz, die die Korrelationsfunktion vorgibt, während für $n = 69$ die Werte von $R_j(\omega_n)$ mit denen von $|c_j(\tau_n)|^2/|c_0(\tau_n)|^2$ sowohl für H_2O als auch für D_2O sehr gut übereinstimmen. Dies liegt zum einen an der größeren Peakintensität der Harmonischen mit $n = 69$ als auch daran, dass ihr eine längere Rückkehrzeit τ_n entspricht und damit auch der Unterschied in den Korrelationsfunktionen ausgeprägter ist als für $n = 39$. Insbesondere für $n = 69$ tritt auch hier schon der Isotopeneffekt zu Tage. Da die Vibrationsbewegung von D_2O auf Grund der größeren Masse der Deuteriumatome langsamer ist, nimmt auch die Korrelationsfunktion weniger schnell ab als für das leichtere Isotop H_2O . Die Abhängigkeit der Peakhöhe von der Vibrationsquantenzahl j ist für H_2O etwas stärker ausgeprägt als für D_2O .

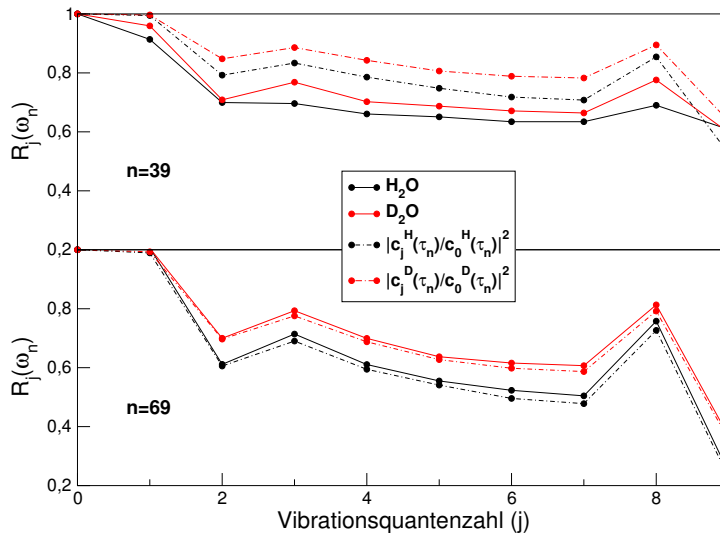


Abbildung 3.10.: Vergleich von $R_j(\omega_n)$ mit dem Verhältnis der Korrelationsfunktionen für die Hohen Harmonischen $n = 39$ und $n = 69$ von H_2O und D_2O .

Isotopeneffekt für höher angeregte Vibrationszustände

Um den Isotopeneffekt im Spektrum des Vibrationszustandes j zu charakterisieren, betrachtet man das Verhältnis σ_j^D/σ_j^H der integrierten Peakintensitäten von D_2O zu H_2O . Dieses sollte wieder dem Verhältnis $|c_j^D(\tau_n)|^2/|c_j^H(\tau_n)|^2$ der Korrelationsfunktionen entsprechen. Wie aus Abbildung 3.6 zu ersehen, ist der Isotopeneffekt der Korrelationsfunktion für $j = 9$ und $j = 7$ am ausgeprägtesten. In Abbildung 3.11 sind als Beispiele die Werte dieser beiden Zustände für eine Laserwellenlänge von $\lambda = 800$ nm und eine Intensität von $I = 1,0 \cdot 10^{15}$ W/cm² im Vergleich dargestellt. Das Verhältnis der Peakintensitäten folgt hier sehr gut dem der Korrelationsfunktionen. Dieses Verhalten zeigt sich auch für alle anderen hier berechneten Vibrationszustände. Die Spektren der angeregten Zustände mit $j > 1$ weisen also einen deutlichen Isotopeneffekt auf, der umso ausgeprägter ausfällt, je höher die Ordnung der Harmonischen ist.

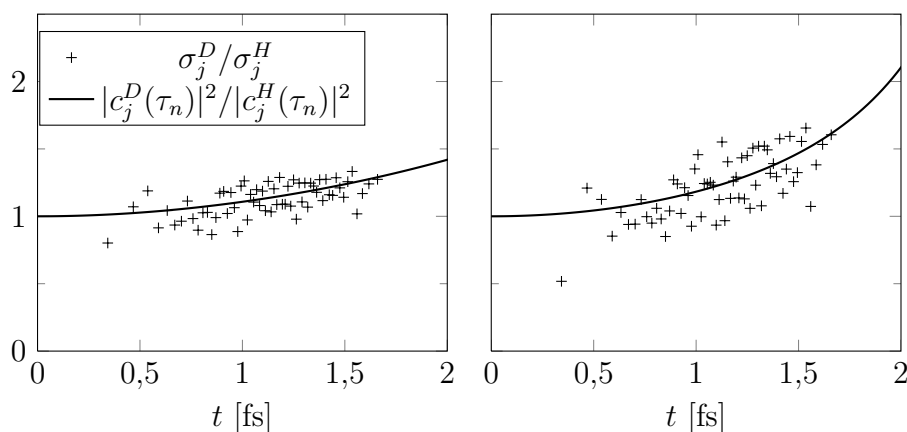


Abbildung 3.11.: Vergleich der Verhältnisse $|c_j^D(\tau_n)|^2/|c_j^H(\tau_n)|^2$ und σ_j^D/σ_j^H aus den HHG-Spektren für $\lambda = 800$ nm und $I = 1,0 \cdot 10^{15}$ W/cm².

Dies lässt sich auch im Vergleich der Harmonischen verschiedener Ordnung beobachten. Wie im vorherigen Abschnitt werden wieder die Harmonischen der Ordnungen $n = 39$ und $n = 69$ der HHG-Spektren für eine Wellenlänge $\lambda = 800$ nm und Intensität $I = 0,5 \cdot 10^{15}$ W/cm² betrachtet. In Abbil-

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

dung 3.12 sind die jeweiligen Verhältnisse von D₂O zu H₂O der integrierten Peakhöhe $\sigma_j(\omega_n)$ und des entsprechenden Betragsquadrates der Korrelationsfunktion dargestellt. Für $n = 69$ stimmen die Werte des Peakintensitätsverhältnisses wieder sehr gut mit denen, die sich aus der Korrelationsfunktion ergeben, überein. Während sie für $n = 39$ zwar eine vergleichbare Größe aufweisen, ist die Abhängigkeit von der Quantenzahl hier nicht so stark ausgeprägt und weicht für die beiden Verhältnisse leicht voneinander ab. Die bessere Übereinstimmung für $n = 69$ lässt sich wie bereits ausgeführt mit der größeren Peakintensität und der längeren Rückkehrzeit τ_n begründen.

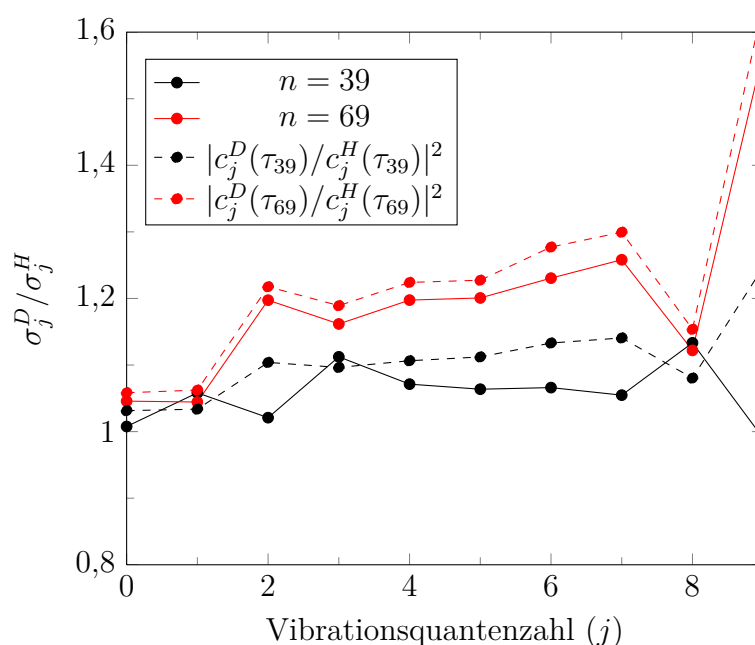


Abbildung 3.12.: Verhältnisse von Peakhöhe und Korrelationsfunktion für die Harmonischen $n = 39$ und $n = 69$.

3.1.4. Zusammenfassung

Insgesamt lässt sich aus den hier vorgestellten Ergebnissen schließen, dass die Kerndynamik für Wasser im Schwingungsgrundzustand keinen nennenswer-

3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmolekülen

ten Einfluss auf die Erzeugung Hoher Harmonischer besitzt und damit auch kein Isotopeneffekt in den Spektren auftritt. Dies zeigt sich darin, dass die Spektren von H_2O und D_2O nahezu identisch zu dem Spektrum des Modells mit eingefrorener Kerngeometrie sind. Anders verhält es sich bei höher angeregten Schwingungszuständen. Einerseits hängen dann die Peakintensitäten des HHG-Spektrums von der Vibrationsquantenzahl des Ausgangszustandes ab, andererseits weisen die Spektren von H_2O und D_2O einen deutlichen Isotopeneffekt auf. Die Abhängigkeit der Peakintensitäten von der Schwingungsanregung lässt sich aus der Geometrie und Dynamik der Schwingungseigenfunktionen erklären und stimmt gut mit dem Verhalten überein, das aus dem Verlauf der entsprechenden Korrelationsfunktionen zu erwarten ist. Je höher die Ordnung des Harmonischen Peaks, umso stärker tritt die Abhängigkeit vom Schwingungszustand hervor, da die Rückkehrzeiten der Elektronen, die hauptsächlich zu dem Peak beitragen, länger sind und die Unterschiede in der Dynamik damit an Einfluss gewinnen. Dies gilt auch für den Isotopeneffekt. Dieser ist mit einem Wert von ungefähr 1,6 im Peakverhältnis von D_2O zu H_2O für den höchsten hier berechneten Vibrationszustand $j = 9$ für die Peaks nahe am Cut-Off des Spektrums am größten. Hierfür tritt auch der größte Unterschied zur Peakintensität des Grundzustandsspektrums auf.

3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmolekülen

Wie bereits eingangs erwähnt wurde für das Isotopenpaar H_2/D_2 in den HHG-Spektren experimentell ein Isotopeneffekt festgestellt und theoretisch erklärt [26, 35, 36]. Diese Betrachtungen gehen vom Schwingungsgrundzustand des Wasserstoffmoleküls aus. Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Intensität der HHG-Peaks und damit auch der Isotopeneffekt für Wasser von der Schwingungsanregung des Moleküls beeinflusst wird. Im Folgenden soll untersucht werden, wie sich eine Schwingungsanregung auf die

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

HHG-Spektren und den darin auftretenden Isotopeneffekt beim Wasserstoffmolekül auswirkt.

3.2.1. Modell

Für die Berechnung der HHG-Spektren von H₂ und D₂ wird wieder die Starkfeldnäherung in Geschwindigkeitsdarstellung verwendet. Das Spektrum $S_j(\omega)$ des j -ten angeregten Vibrationszustandes ergibt sich aus der Dipolgeschwindigkeit, die analog zu Gleichung (1.94) folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned}
 V_{D,j}(t) = & -2i \cdot \int_{-\infty}^t dt' e^{-iS(t,t')} \left[\frac{2\pi}{\epsilon + i(t-t')} \right]^{3/2} \\
 & \cdot \int_0^\infty dR \chi_j^*(R) \mathbf{v}_{rec}^*[\mathbf{p}_s(t',t) + \mathbf{A}(t), R] \hat{U}_R(t-t') \\
 & \cdot d_{ion}[\mathbf{p}_s(t',t) + \mathbf{A}(t'), R, t'] \chi_j(R) + \text{c.c.}
 \end{aligned} \tag{3.20}$$

Um die Ionisations- und Rekombinationsamplitude $d_{ion}(\mathbf{p}, R, t)$ und $\mathbf{v}_{rec}(\mathbf{p}, R)$ zu berechnen, wählt man für die Wellenfunktion $\psi^+(\mathbf{r}, R)$ des Wasserstoffmolekülions und die des neutralen Moleküls $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ den Ansatz

$$\psi^+(\mathbf{r}, R) = N(R) \cdot \left(e^{-|\mathbf{r}-\frac{1}{2}\mathbf{R}|} + e^{-|\mathbf{r}+\frac{1}{2}\mathbf{R}|} \right) \tag{3.21}$$

$$\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) = \psi^+(\mathbf{r}_1, R) \cdot \psi^+(\mathbf{r}_2, R) \tag{3.22}$$

mit den Elektronenkoordinaten $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ bzw. \mathbf{r} , der Kernverbindungsachse \mathbf{R} , deren Länge R dem Kernabstand entspricht, und mit der Normierungskonstanten

$$N(R) = \left[2\pi \left(1 + e^{-R} \frac{1}{3} (R^2 + 3R + 3) \right) \right]^{-1/2}. \tag{3.23}$$

Da die Ortswellenfunktion $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R)$ symmetrisch bezüglich Elektronenaustausch ist, muss die zugehörige Spinwellenfunktion antisymmetrisch sein, d.h. die beiden Elektronen müssen sich in der Spinquantenzahl unterscheiden. Für die Matrixelemente der Ionisations- und Rekombinationsamplitude

3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmolekülen

ergibt sich damit

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_{rec}(\mathbf{p}, R) &= \mathbf{p} \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \cdot \frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \psi^+(\mathbf{r}_2, R) \quad (3.24) \\ &= \frac{N\mathbf{p}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{16\pi}{(1+p^2)^2} \cdot \cos\left(\mathbf{p} \cdot \frac{1}{2}\mathbf{R}\right) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} d_{ion}(\mathbf{p}, R, t) &= \int d\mathbf{r}_1 \int d\mathbf{r}_2 \left[\frac{e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}_1}}{(2\pi)^{3/2}} \psi^+(\mathbf{r}_2, R) \right]^* \quad (3.25) \\ &\quad \cdot \mathbf{E}(t) \cdot \mathbf{r} \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) \\ &= -\frac{8\pi i \mathbf{E}(t) N}{(2\pi)^{3/2}} \left(\frac{8}{(1+p^2)^3} \cos\left(\frac{\mathbf{p}\mathbf{R}}{2}\right) \mathbf{p} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{(1+p^2)^2} \sin\left(\frac{\mathbf{p}\mathbf{R}}{2}\right) \mathbf{R} \right). \end{aligned}$$

Die Matrixelemente $d_{ion}(\mathbf{p}, R, t)$ und $\mathbf{v}_{rec}(\mathbf{p}, R)$ weisen über die Terme, in denen das Skalarprodukt $\mathbf{p} \cdot \mathbf{R}$ auftaucht, eine Abhängigkeit von der Ausrichtung der Molekülachse \mathbf{R} im Laserfeld auf, in dessen Richtung der Impuls \mathbf{p} des Elektrons zeigt. Der Einfachheit halber wird hier nur eine senkrechte Ausrichtung der Molekülachse zum Laserfeld betrachtet. Für $\mathbf{p} \perp \mathbf{R}$ vereinfachen sich die Matrixelemente damit zu

$$\mathbf{v}_{rec}(\mathbf{p}, R) = \frac{N\mathbf{p}}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{16\pi}{(1+p^2)^2} \quad (3.26)$$

und

$$d_{ion}(\mathbf{p}, R, t) = -\frac{8\pi i \mathbf{E}(t) N}{(2\pi)^{3/2}} \cdot \frac{8}{(1+p^2)^3} \mathbf{p}. \quad (3.27)$$

Da die gesamte R -Abhängigkeit dieser beiden Ausdrücke in der Normierungskonstante $N(R)$ steckt, ist es für die weitere Betrachtung zweckmäßig die Matrixelemente in

$$\mathbf{v}_{rec} = N(R) \cdot \tilde{\mathbf{v}}_{rec} \quad \text{und} \quad d_{ion} = N(R) \cdot \tilde{d}_{ion} \quad (3.28)$$

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

aufzuspalten. Für die Dipolgeschwindigkeit ergibt sich hiermit:

$$V_{D,j}(t) = -2i \cdot \int_{-\infty}^t dt' e^{-iS(t,t')} \left[\frac{2\pi}{\epsilon + i(t-t')} \right]^{3/2} \quad (3.29)$$

$$\cdot \tilde{\mathbf{v}}_{rec}^*[\mathbf{p}_s(t', t) + \mathbf{A}(t)] \cdot \tilde{\mathbf{d}}_{ion}[\mathbf{p}_s(t', t) + \mathbf{A}(t'), t'] \cdot c_j(t-t') + \text{c.c.}$$

mit der Korrelationsfunktion

$$c_j(t) = \int_0^\infty dR \chi_j^*(R) N(R) \hat{U}_R(t) N(R) \chi_j(R) . \quad (3.30)$$

Für den Propagator $\hat{U}_R(t)$ bzw. die Berechnung der Eigenfunktionen $\chi_j(R)$ benötigt man die Hamiltonoperatoren von H_2^+ bzw. H_2 . Für das neutrale Molekül hat dieser die Form

$$H_0(R) = -\frac{1}{m} \frac{d^2}{dR^2} + V_0(R) \quad (3.31)$$

bzw. für das Ion

$$H_+(R) = -\frac{1}{m} \frac{d^2}{dR^2} + V_+(R) , \quad (3.32)$$

wobei m der Kernmasse des jeweils vorhandenen Wasserstoffisotops entspricht, also entweder $m_H = 1836,15$ a.u. bzw. $m_D = 3670,48$ a.u. für H_2 bzw. D_2 . Als Potentiale für das neutrale Molekül bzw. das Ion werden die in [43] vorgestellten verwendet (siehe Abbildung 3.13).

3.2.2. Korrelationsfunktionen

Wie sich aus Gleichung (3.29) schließen lässt, sollten auch hier wieder die Intensität der Harmonischen bei ω_n proportional zum Betragsquadrat der Korrelationsfunktion zur entsprechenden Zeit τ_n sein. In Abbildung 3.14 sind die Betragsquadrate der Korrelationsfunktion $|c_j(t)|^2$ für die ersten vier Schwingungszustände von H_2 dargestellt. Wie man sieht, fallen die Korrelationsfunktionen von H_2 wesentlich schneller ab als die von H_2O , was sich aus der schnelleren Vibrationsbewegung von H_2 ergibt. Ähnlich wie für das Wassermolekül nehmen auch für H_2 die $c_j(t)$ mit höheren Vibrationsquantenzahlen j stärker ab als die des Schwingungsgrundzustandes. Auf Grund

3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmolekülen

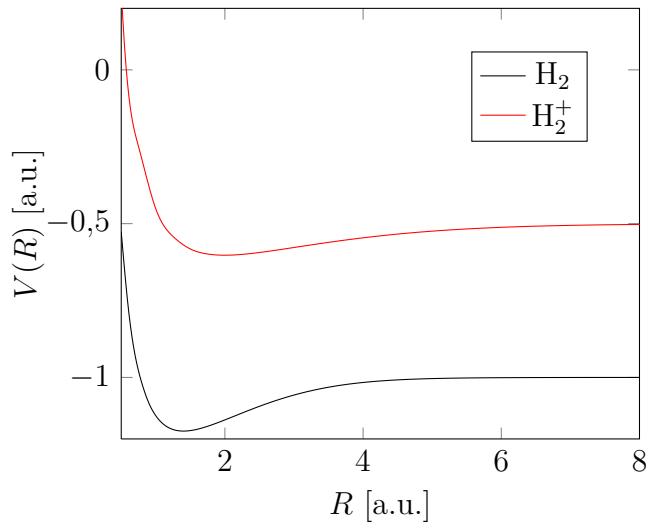


Abbildung 3.13.: Grundzustandspotentialkurven von H₂ und H₂⁺.

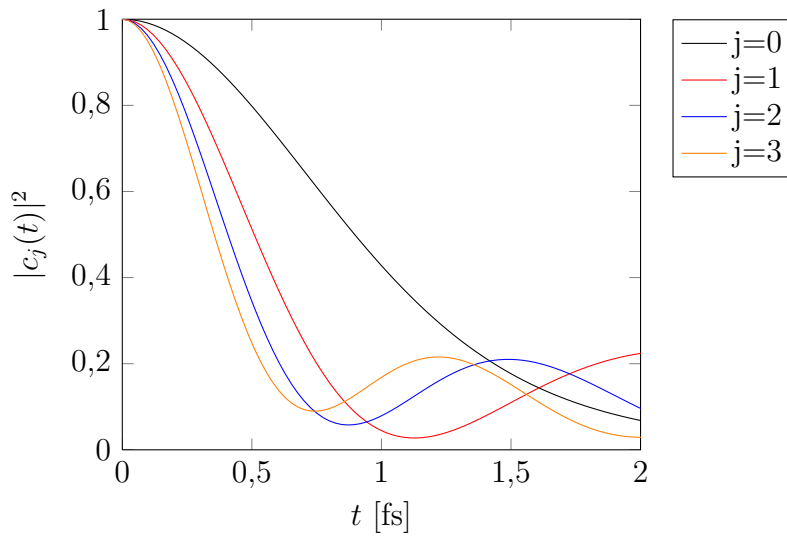


Abbildung 3.14.: Betragsquadrat der Korrelationsfunktionen für die ersten vier Schwingungszustände von H₂.

3. Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen

der schnellen Vibrationsbewegung des Wasserstoffmoleküls ist der Isotopeneffekt für H_2/D_2 auch im Schwingungsgrundzustand stark ausgeprägt. Wie in Abbildung 3.15 zu sehen, steigt das Verhältnis $|c_0^{D_2}(t)|^2 / |c_0^{H_2}(t)|^2$ innerhalb der ersten 2 fs auf einen Wert von ungefähr 1,5 an. Für die $c_j(t)$ mit $j > 0$ fällt dieser Anstieg anfangs noch wesentlich größer aus und das Verhältnis erreicht sogar Werte von über 2, fällt jedoch je nach Vibrationsquantenzahl j schnell wieder ab und sinkt auf einen minimalen Wert von ungefähr 0,5.

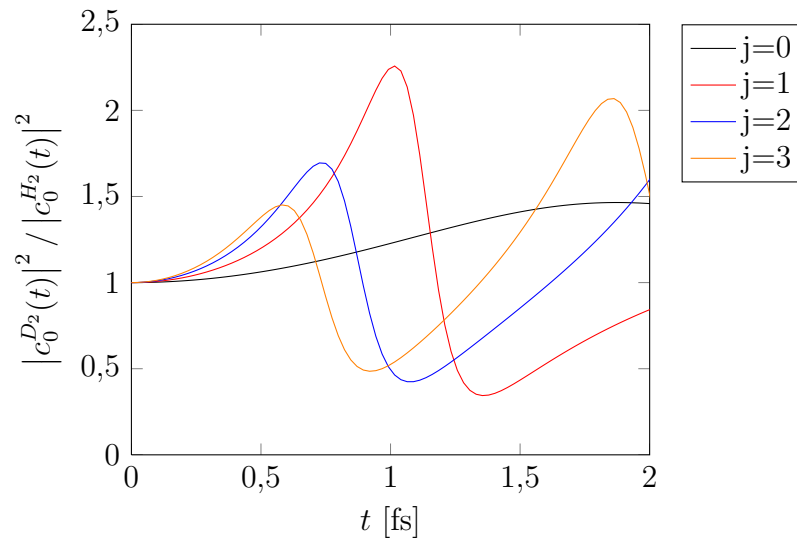


Abbildung 3.15.: Verhältnisse der Betragsquadrate der Korrelationsfunktionen für die ersten vier Schwingungszustände von D_2 zu H_2 .

3.2.3. Isotopeneffekt für angeregte Vibrationszustände

Um den Isotopeneffekt in den HHG-Spektren des Wasserstoffmoleküls zu charakterisieren, betrachtet man das Verhältnis $\sigma_j^{D_2}/\sigma_j^{H_2}$ der integrierten Peakintensitäten von D_2 zu H_2 und vergleicht es mit dem Verhältnis der Betragsquadrate der Korrelationsfunktionen $|c_0^{D_2}(t)|^2 / |c_0^{H_2}(t)|^2$. In Abbildung 3.16 sind die Verhältnisse für die ersten vier Schwingungszustände dargestellt, wobei für die Berechnung der Spektren eine Laserintensität $I = 5,0 \cdot 10^{14} \text{ W/cm}^2$

3.2. Hohe Harmonische in schwingungs-angeregten Wasserstoffmolekülen

und eine Wellenlänge $\lambda = 800$ nm verwendet wurde. Für den Grund- und den ersten angeregten Zustand stimmen die aus dem Spektrum bestimmten Werte recht gut mit denen aus der Korrelationsfunktion erwarteten überein. Für $j = 2$ treten schon größere Abweichungen auf und für $j = 3$ ist insbesondere für Zeiten $t < 1$ fs nicht erkennbar, dass die Peakverhältnisse dem Verlauf von $|c_0^{D_2}(t)|^2 / |c_0^{H_2}(t)|^2$ folgen.

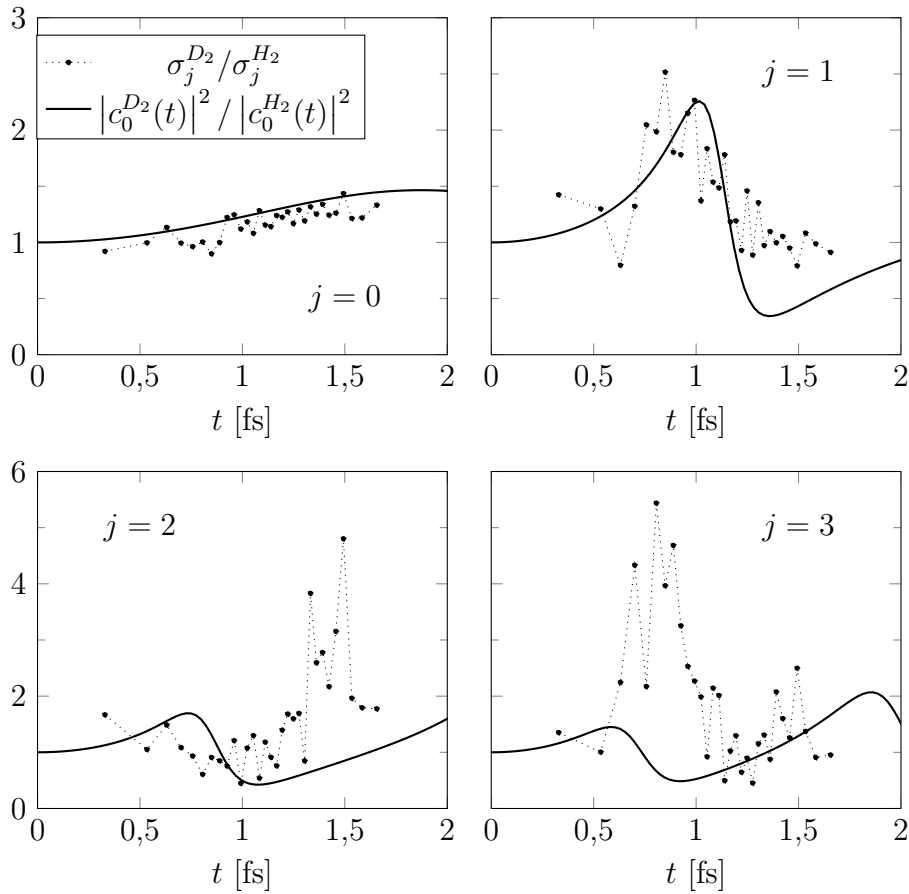


Abbildung 3.16.: Vergleich der Verhältnisse $|c_0^{D_2}(t)|^2 / |c_0^{H_2}(t)|^2$ und $\sigma_j^{D_2} / \sigma_j^{H_2}$ aus dem HHG-Spektren für $\lambda = 800$ nm und $I = 5,0 \cdot 10^{14}$ W/cm².

3.2.4. Zusammenfassung

Anders als beim Wassermolekül tritt beim Wasserstoffmolekül in den HHG-Spektren des Vibrationsgrundzustandes ein deutlicher Isotopeneffekt auf. Dies liegt daran, dass sich bei H_2/D_2 die Gleichgewichtsbindungslänge und Form des Potentials des neutralen Moleküls stärker von denen des Ions unterscheiden als bei $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Für höher angeregte Vibrationszustände ist auch beim Wasserstoffmolekül eine ausgeprägte Abhängigkeit des Isotopeneffektes von der Schwingungsquantenzahl j zu beobachten. Die Peakverhältnisse von D_2 zu H_2 in den HHG-Spektren steigen für $j = 3$ sogar auf einen Wert von 5 an, was erheblich über den Verhältnissen des Vibrationsgrundzustandes $j = 0$ liegt, die sich zwischen 1 und 1,5 bewegen. Allerdings weichen für $j > 1$ die aus den Spektren berechneten Peakverhältnisse von den aus den Korrelationsfunktionen zu erwartenden ab. An dieser Stelle scheint die Näherung, dass die Intensität eines HHG-Peaks proportional zum Betragsquadrat der Korrelationsfunktion der entsprechenden Rückkehrzeit τ ist, nicht mehr zu gelten. Dies kann schon dadurch der Fall sein, dass die Zuordnung von einer Harmonischen bei ω zu genau einer Rückkehrzeit τ der kurzen Trajektorie nicht mehr zulässig ist, da der Fehler durch Vernachlässigung der langen Trajektorien zum Tragen kommt. An dieser Stelle bedarf diese einfache theoretische Annahme einer entsprechenden Erweiterung.

4. Photoelektronenspektroskopie gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

In diesem Kapitel geht es um die Untersuchung des Einflusses von gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik auf Photoelektronenspektren (kurz: PES). Hierzu werden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren in einem Modellsystem berechnet, das eine Parametrisierung der Wechselwirkungsstärke zwischen Elektron und Kern ermöglicht. Da zeitaufgelöste Photoelektronenspektroskopie verwendet werden kann, um Aufschluss über die Kerndynamik in Molekülen zu erhalten [44–46], ist sie auch geeignet, um die Kopplung zwischen der Elektronen- und Kerndynamik zu untersuchen. Allerdings bringt die numerisch exakte Lösung der Schrödingergleichung auch für kleine Moleküle auf Grund der hohen Dimensionalität des Problems einen erheblichen Rechenaufwand mit sich. Daher wird hier ein einfaches, auf eine Dimension beschränktes Modellsystem verwendet, das von Shin und Metiu zur Beschreibung nicht-adiabatischer Effekte im Ladungstransport in Kristallen vorgestellt wurde [47, 48]. An Hand der innerhalb dieses Modells berechneten zeitaufgelösten Photoelektronenspektren wird der Einfluss der Kopplung zwischen Elektronen- und Kerndynamik charakterisiert [49].

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

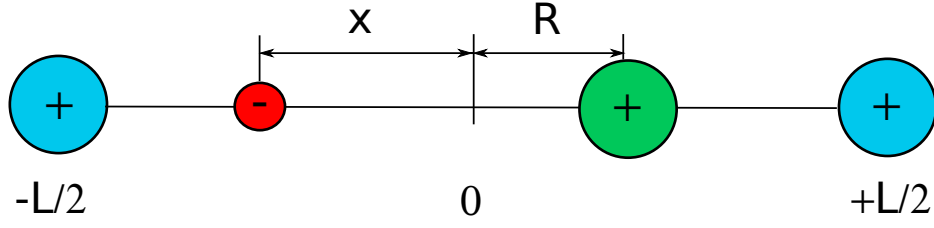


Abbildung 4.1.: Die Teilchengeometrie im Shin-Metiu-Modell.

4.1. Das Shin-Metiu-Modell

Im Shin-Metiu-Modell bewegen sich ein Elektron mit Koordinate x und ein Kern mit Koordinate R in einer Dimension im Feld zweier zusätzlicher Kerne mit fester Position bei $\pm L/2$ (siehe Abbildung 4.1). Der Hamiltonoperator des Systems hat damit die Form:

$$H_0 = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(x, R) , \quad (4.1)$$

wobei \hat{p} bzw. \hat{P} für den Impulsoperator des Elektrons bzw. des beweglichen Kern stehen und M für die Kernmasse. Das Potential $V(x, R)$ wird folgendermaßen parametrisiert:

$$V(x, R) = \frac{1}{|L/2 - R|} + \frac{1}{|L/2 + R|} - \frac{\text{erf}(|L/2 - x|/R_f)}{|L/2 - x|} - \frac{\text{erf}(|L/2 + x|/R_f)}{|L/2 + x|} - \frac{\text{erf}(|R - x|/R_c)}{|R - x|} , \quad (4.2)$$

wobei erf die Fehlerfunktion bezeichnet. Die Kernladungszahlen wurden hier für alle drei Kerne auf Eins gesetzt. Für den Abstand der festen Kerne voneinander wurde für alle Simulationen der Wert $L = 10 \text{ \AA}$ gewählt und für den Abschirmparameter R_f zwischen dem Elektron und den festen Kernen $R_f = 1,5 \text{ \AA}$. Über den Parameter R_c lässt sich die Stärke der Kopplung zwischen Elektron und beweglichem Kern einstellen. Die Lösung der elektronischen Schrödingergleichung

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2} + V(x, R) \right\} \varphi_n(x, R) = V_n(R) \varphi_n(x, R) \quad (4.3)$$

liefert die Potentialkurven $V_n(R)$ und Eigenfunktionen $\varphi_n(x, R)$ zum jeweiligen elektronischen Eigenzustand $|n\rangle$. Je nach Wahl des Parameters R_c ergeben sich verschiedene Sätze von Potentialkurven [50]. Da die Kerndynamik im elektronischen Zustand $|n\rangle$ in der Born-Oppenheimer-Näherung durch den Hamiltonoperator

$$H^n = \frac{\hat{P}^2}{2M} + V_n(R) \quad (4.4)$$

bestimmt wird, ist der Verlauf der $V_n(R)$ ausschlaggebend dafür, wie gut die Näherung mit der exakten Dynamik übereinstimmt. Kommen sich die $V_n(R)$ an bestimmten Punkten energetisch sehr nahe und stellen damit im adiabatischen Bild vermiedene Kreuzungen dar, kann die Born-Oppenheimer-Näherung die Dynamik des Systems für gewöhnlich nicht korrekt wiedergeben. Um den Einfluss der auftretenden nicht-adiabatischen Kopplungen zu charakterisieren, werden im Folgenden drei verschiedene Stärken des Abschirmparameters R_c verwendet, die gerade den Unterschied zwischen starker und schwacher Elektron-Kern-Kopplung des elektronischen Grundzustandes mit dem ersten angeregten Zustand darstellen (siehe Abbildung 4.2).

$R_c = 1,5 \text{ \AA}$: Für einen Wert von $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ liegt eine schwache Kopplung zwischen Elektronen- und Kerndynamik vor. Die Potentialkurven der ersten beiden elektronischen Zustände sind energetisch gut voneinander getrennt und weisen keine Kreuzungspunkte auf. In diesem Fall sollte die Born-Oppenheimer-Näherung anwendbar sein, wie man auch an der Form der Eigenfunktion $\varphi_0(x, R)$ sieht (siehe Abbildung 4.3), die keine großen Werte der Ableitung $\frac{\partial \varphi_0}{\partial R}$ aufweist.

$R_c = 2,0 \text{ \AA}$: In diesem Fall liegt eine Kopplung mittlerer Stärke vor. Bei $R = 0$ kommen sich die Potentialkurven der ersten beiden elektronischen Zustände bis auf einen Energieabstand von $0,17 \text{ eV}$ nahe. Hier sollten die nicht-adiabatischen Kopplungen schon an Einfluss auf die Dynamik des Systems gewinnen.

$R_c = 2,5 \text{ \AA}$: Für diesen Wert von R_c liegt eine starke Kopplung vor. Bei $R = 0$ weisen die Potentialkurven der ersten beiden elektronischen Zustän-

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

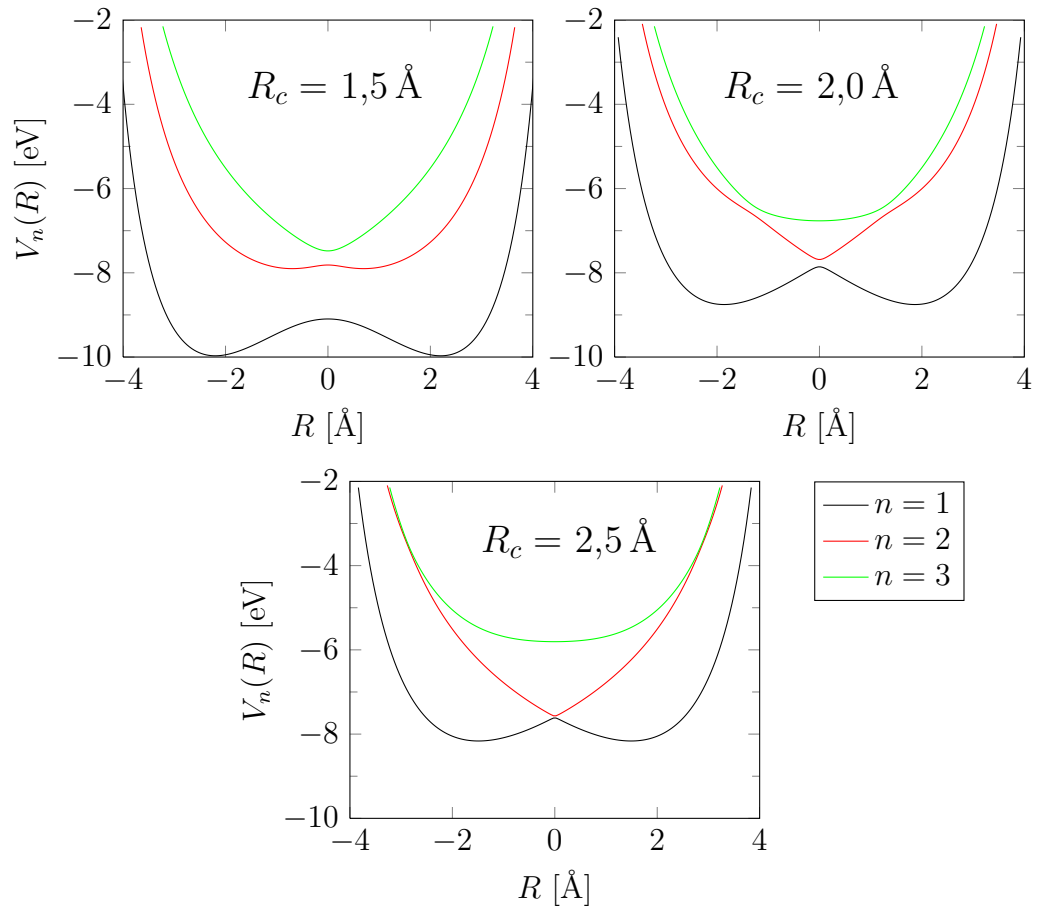


Abbildung 4.2.: Potentialkurven der ersten drei elektronischen Zustände $|n\rangle$ für verschiedene Werte von R_c .

de eine vermiedene Kreuzung auf. Der energetische Unterschied der beiden Zustände beträgt hier nur 0,05 eV. In diesen Fall lässt sich eine ausgeprägte nicht-adiabatische Dynamik erwarten, wie auch die Abhängigkeit der Eigenfunktion $\varphi_0(x, R)$ von der Kernkoordinate nahelegt. Deren Maximum wechselt bei $R = 0$ recht abrupt von negativen zu positiven x -Werten (siehe Abbildung 4.3).

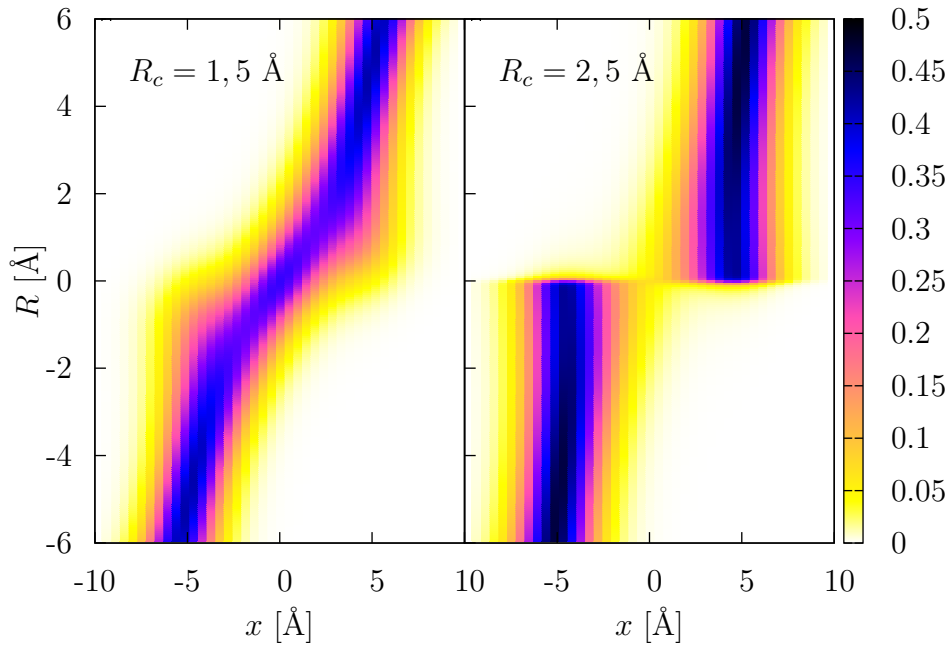


Abbildung 4.3.: Eigenfunktionen $\varphi_0(x, R)$ des elektronischen Grundzustandes für schwache Kopplung $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ (links) und starke Kopplung $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ (rechts).

4.2. Gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik

Für die drei vorgestellten Fälle von schwacher ($R_c = 1,5 \text{ \AA}$), mittlerer ($R_c = 2,0 \text{ \AA}$) und starker Kopplung ($R_c = 2,5 \text{ \AA}$) wird nun die Dynamik eines Wellenpaketes im ersten angeregten elektronischen Zustand untersucht. Die

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

Startwellenfunktion

$$\psi(x, R, t = 0) = N_0 e^{-\beta_R(R-R_0)^2} \varphi_1(x, R) \quad (4.5)$$

mit der Normierungskonstante N_0 , dem Parameter $\beta_R = 7,14 \text{ \AA}^{-2}$ und dem Gleichgewichtsabstand R_0 ist gerade so gewählt, dass die Kernwellenfunktion der Grundzustandseigenfunktion des elektronischen Grundzustandes beschränkt auf negative Werten von R entspricht, also so als hätte eine instantane und vollständige Anregung aus dem Grund- in den ersten angeregten Zustand stattgefunden. Die Werte von R_0 sind hierbei $R_0 = -2,18 \text{ \AA}$ für schwache, $R_0 = -1,86 \text{ \AA}$ für mittlere und $R_0 = -1,50 \text{ \AA}$ für starke Kopplung. Um die Dynamik dieser Wellenpakete und dabei auftretende nicht-adiabatische Prozesse zu untersuchen, betrachtet man die zeitabhängige Kerndichte

$$\rho(R, t) = \int dx |\psi(x, R, t)|^2 \quad (4.6)$$

sowie die Population

$$P_n(t) = \int dR |\chi_n(R, t)|^2 \quad (4.7)$$

im elektronischen Zustand $|n\rangle$ mit dem zugehörigen Kernwellenpaket

$$\chi_n(R, t) = \langle \varphi_n(x, R) | \psi(x, R, t) \rangle_x . \quad (4.8)$$

Die Kerndichten $\rho(R, t)$ beginnen für alle drei Fälle bei den entsprechenden Werten von R im Negativen und bewegen sich zunächst in positive Richtung, da auch das Potential des ersten angeregten Zustandes an den Stellen R_0 jeweils in positive Richtung hin abfällt. Unterschiede in der Dynamik werden sichtbar, nachdem die Wellenpakete $R = 0$ überquert haben.

Für den Fall der schwachen Kopplung ($R_c = 1,5 \text{ \AA}$) läuft, wie in Abbildung 4.4 zu sehen, die Kerndichte in positive Richtung über die niedrige Potentialbarriere bei $R = 0$ im ersten angeregten Zustand, um nach ungefähr 40 fs bei $R \approx +2,2 \text{ \AA}$ ihren Umkehrpunkt zu erreichen. Ein kleinerer Anteil der Kerndichte zweigt schon nach etwa 20 fs in negative Richtung ab. In der Populationsdynamik (siehe Abbildung 4.4) wird klar, dass dieser Anteil dem Teil der Population entspricht, der in den 2. angeregten Zustand

4.2. Gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik

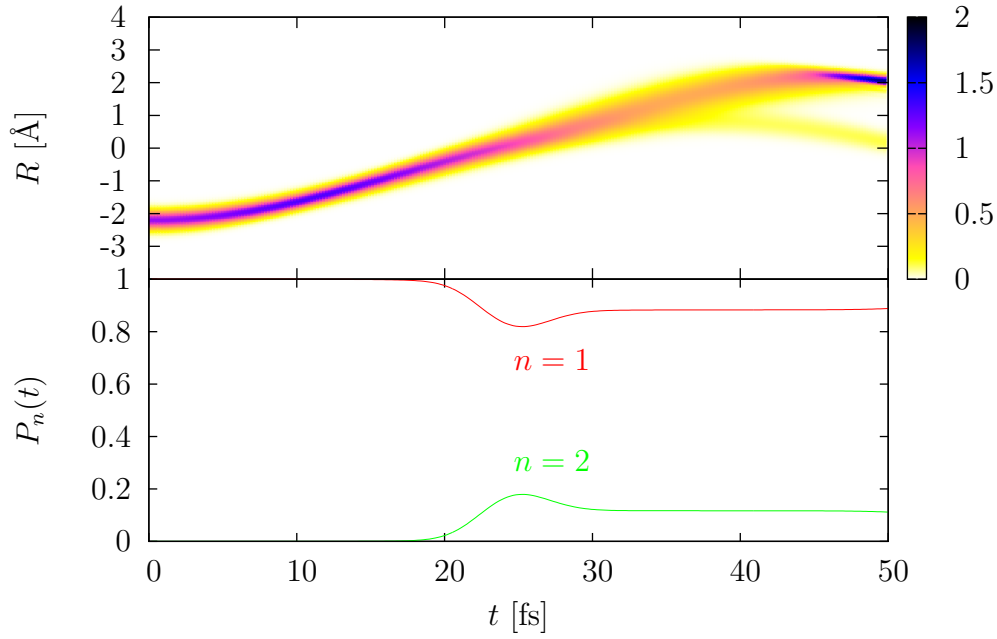


Abbildung 4.4.: Dynamik von Kerndichte $\rho(t)$ (oben) und Population (unten) für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$.

übergeht, wenn das Wellenpaket die symmetrische Konfiguration bei $R = 0$ passiert. Dieser Anteil von ca. 10 % wird im Potential $V_2(R)$ früher und bei kleineren Werten von R reflektiert, da das Potential steiler ansteigt als das des 1. angeregten Zustandes.

Im Fall der mittleren Kopplung von $R_c = 2,0 \text{ \AA}$ ergibt sich ein ähnliches Bild für die Kerndichte $\rho(t)$ (siehe Abbildung 4.5). Zunächst bewegt sich die Dichte geschlossen in positive Richtung und, nachdem sie über $R = 0$ gelaufen ist, spaltet sie sich in zwei Anteile, von denen einer bei größeren R -Werten reflektiert wird als der andere. Im Bild der Potentialkurven (siehe Abbildung 4.2) fällt auf, dass sich die Potentialkurve $V_1(R)$ des elektronischen Zustandes $|1\rangle$ sowohl der von $|0\rangle$ bei $R \approx \pm 1,2 \text{ \AA}$ stark nähert, als auch der von $|2\rangle$ bei $R = 0$. Hieraus lässt sich nicht eindeutig sagen, zu welchen elektronischen Zuständen die beiden Zweige der Kerndichte gehören.

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

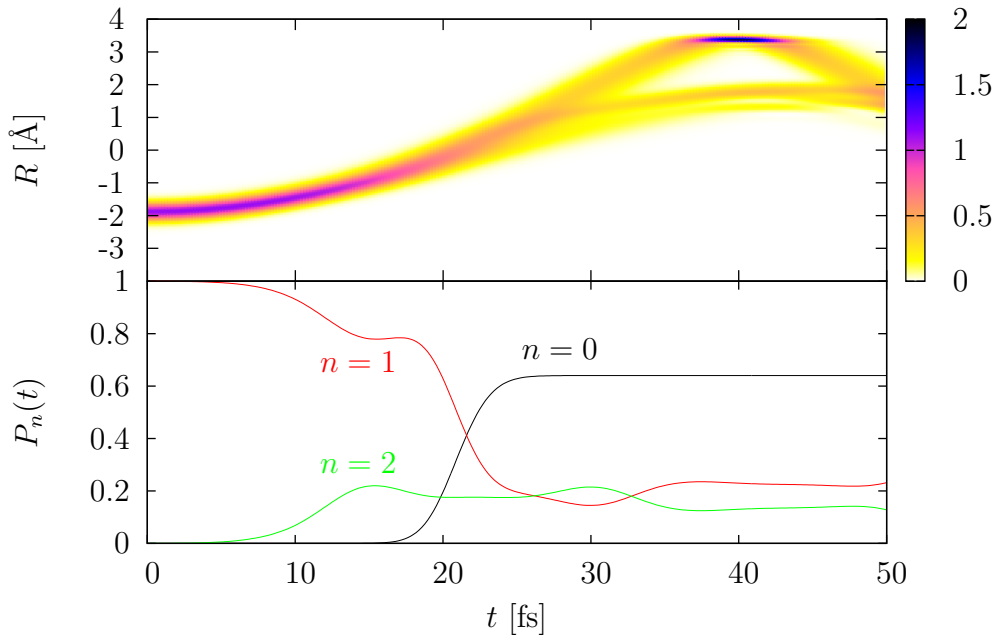


Abbildung 4.5.: Dynamik von Kerndichte $\rho(t)$ (oben) und Population (unten) für $R_c = 2,0 \text{ \AA}$.

Um dies herauszufinden, ist ein Blick auf die Populationsdynamik notwendig (siehe Abbildung 4.5). Hier wird klar, dass nach 10 fs ein Anteil von etwa 20 % in den 2. angeregten Zustand übergeht, während nach 20 fs, wenn die Kerndichte über $R = 0$ läuft, ein Populationstransfer in den Grundzustand stattfindet. Dort sammelt sich mit etwas über 60 % ein Großteil der Population. Der größere Zweig der Kerndichte $\rho(t)$, der bis $R \approx 3 \text{ \AA}$ läuft, bevor er umkehrt, gehört also zu dem Anteil, der in den Grundzustand übergegangen ist. Dies erklärt sich einerseits aus der Populationsdynamik, andererseits legt der Umkehrpunkt, der vom Betrag her größer ist als der Startpunkt, nahe, dass sich dieser Teil der Kerndichte auf einer energetisch niedriger liegenden Potentialkurve bewegt. Der schwächere Zweig von $\rho(t)$, der bei kleineren Werten von R reflektiert wird, gehört dementsprechend zu den Kernwellenpaketen in den Zuständen $|1\rangle$ und $|2\rangle$. Der Fall mittlerer Kopplung weist also

einen starken nicht-adiabatischen Charakter in seiner Dynamik auf.

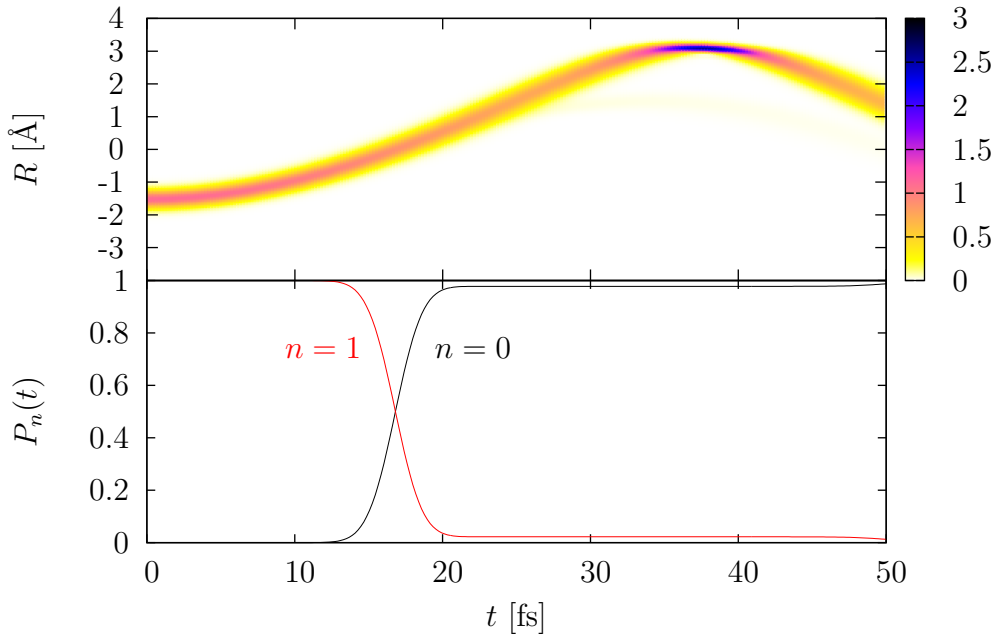


Abbildung 4.6.: Dynamik von Kerndichte $\rho(t)$ (oben) und Population (unten) für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$.

Für den Fall starker Kopplung ($R_c = 2,5 \text{ \AA}$) bleibt die Kerndichte $\rho(t)$ anders als in den beiden vorigen Fällen über den betrachteten Zeitraum hinweg gut lokalisiert und spaltet sich nicht auf, bis auf einen ganz kleinen Anteil, der in der Dynamik der Kerndichte schwach zu erkennen ist (siehe Abbildung 4.6). Der Umkehrpunkt bei $R \approx 3 \text{ \AA}$ und die vermiedene Kreuzung der Potentialkurven von $|0\rangle$ und $|1\rangle$ bei $R = 0$ legen die Annahme nahe, dass sich das Wellenpaket auf einem diabatischen Potential bewegt, das bei negativen Werten von R dem des 1. angeregten Zustandes entspricht und bei positiven dem des Grundzustandes. Dies findet sich in der Populationsdynamik bestätigt (siehe Abbildung 4.6). Nach ungefähr 10 fs beginnt ein Populationstransfer von $|1\rangle$ nach $|0\rangle$, der bis zum Zeitpunkt von $t = 20 \text{ fs}$ zu einer fast vollständigen Inversion der Populationen führt. 97% der Population befindet

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

sich danach im Grundzustand.

Die drei vorgestellten Fälle reichen also von einer beinahe adiabatischen Dynamik, die sich für den Fall der schwachen Kopplung größtenteils auf einen elektronischen Zustand beschränkt, bis hin zu einer stark nicht-adiabatischen Dynamik für die starke Kopplung, bei der es zu einer diabatischen Bewegung auf zwei Potentialkurven mit fast vollständigem Populationsaustausch kommt.

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

Im Folgenden wird untersucht, wie sich die im letzten Abschnitt vorgestellten unterschiedlichen Typen von gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren widerspiegeln. Um den Einfluss nicht-adiabatischer Effekte zu charakterisieren, werden die Photoelektronenspektren mit zwei verschiedenen Methoden berechnet: der numerisch exakten Propagation der Wellenfunktion, die alle nicht-adiabatischen Effekte beinhaltet, und einem Born-Oppenheimer-Ansatz in 1. Ordnung Störungstheorie, der diese komplett vernachlässigt.

4.3.1. Berechnung von Photoelektronenspektren

Durch Einwirkung eines starken Laserpulses können Elektronen in Molekülen von ihrem Kern getrennt werden und ins Kontinuum gelangen, wo sie sich als freie Elektronen bewegen. Die Impuls- bzw. Energieverteilung dieser Photoelektronen ermöglicht Einblicke in Bindungsstruktur und Dynamik des Moleküls. In unserem Fall bezeichnet $\psi_+(p, R, t)$ die Wellenfunktion des ionisierten Systems. Das Photoelektronenspektrum $\sigma(p, T)$ ist daher gegeben durch

$$\sigma(p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\psi_+(p, R, t)|^2 \quad (4.9)$$

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

bzw. in Abhängigkeit der Photoelektronenenergie $E_p = \frac{p^2}{2}$

$$\sigma(E_p, T) = \int dp' \sigma(p', T) \delta\left(E_p - \frac{p'^2}{2}\right), \quad (4.10)$$

wobei T die Delay-Zeit des ionisierenden Laserpulses darstellt. Für die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Photoelektronenspektren wurden zwei verschiedene Methoden zur Bestimmung von $\psi_+(p, R, t)$ verwendet: die numerisch exakte Propagation der Wellenfunktion und ein Ansatz in 1. Ordnung Störungstheorie.

Berechnung mit numerisch exakter Propagation

Die numerisch exakte Berechnung der Dynamik der Wellenfunktion $\psi(x, R, t)$ lässt sich wie in Abschnitt 2.2 vorgestellt mit Hilfe des Kurzzeitpropagators umsetzen. Dabei stößt man jedoch auf das Problem, dass das Grid im Ortsraum sehr groß sein müsste, um einen Ionisationsprozess korrekt beschreiben zu können, da sich das von den Kernen getrennte Elektron im Kontinuum ungehindert von diesen wegbewegt. Um die Schwierigkeit eines derartig großen Ortsgrids zu umgehen, definiert man einen Abstand x_{cut} , ab dem das Elektron als frei angenommen und damit der Einfluss des Potentials $V(x, R)$ auf das Elektron vernachlässigt werden kann. Die Wechselwirkung mit dem Laserfeld wird nicht wie sonst üblich über das elektrische Feld $E(t)$, sondern über sein Vektorpotential

$$A(t) = - \int_{-\infty}^t dt' E(t') \quad (4.11)$$

definiert als

$$W(\hat{p}, \hat{P}, t) = \left(\hat{p} - \frac{1}{M} \hat{P} \right) A(t) . \quad (4.12)$$

Da für $|x| > x_{cut}$ der Hamiltonoperator

$$H_{ion} = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V_+(R) + W(t) \quad (4.13)$$

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

keinen Ortsoperator bezüglich der Elektronenkoordinate x enthält, kann die Propagation der Wellenfunktion in diesem Bereich für die Elektronenkoordinate rein in der Impulsdarstellung $\psi(p, R, t)$ stattfinden. Eine Transformation in den Ortsraum ist nicht mehr nötig. Um den Schritt der Ionisation numerisch umzusetzen, wird die Wellenfunktion nach jedem Propagationsschritt mit einer Abschneidefunktion $w(x)$ multipliziert, die folgendermaßen definiert ist:

$$\begin{aligned} w(x) &= 1 \text{ für } |x| \leq x_{cut} \\ w(x) &= \cos^2(\beta_c(|x| - x_{cut})) \text{ für } |x| > x_{cut} . \end{aligned} \quad (4.14)$$

In den Simulationen wurde $x_{cut} = 100 \text{ \AA}$ gewählt und β_c gerade so bestimmt, dass $w(x)$ an den Endpunkten $x_{end} = \pm 240 \text{ \AA}$ des Grids den Wert Null annimmt. Die Anzahl der Gridpunkt betrug 1024 für die x -Koordinate und 256 für die R -Koordinate. Die Wellenfunktion $\psi(x, R, t)$ wird also in zwei Teile aufgespalten:

$$\begin{aligned} \psi(x, R, t) &= \{\psi(x, R, t) \cdot w(x)\} + \{\psi(x, R, t) \cdot (1 - w(x))\} \\ &= \psi_A(x, R, t) + \psi_+(x, R, t) , \end{aligned} \quad (4.15)$$

wobei $\psi_A(x, R, t)$ die Wellenfunktion im Bereich $|x| \leq x_{cut}$ bezeichnet und $\psi_+(x, R, t)$ den ionisierten Anteil im Bereich $|x| > x_{cut}$. Für jeden Zeitschritt wird der neu ionisierte Anteil $\psi_+(x, R, t)$ in den Impulsraum Fouriertransformiert und auf die bereits in früheren Zeitschritten ionisierte Wellenfunktion kohärent addiert. Erreicht die Norm von $\psi_+(x, R, t)$ nach Ende des Pulses einen konstanten Wert, so kann die Propagation beendet und das Photoelektronenspektrum als

$$\sigma(p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\psi_+(p, R, t)|^2 \quad (4.16)$$

berechnet werden.

Berechnung mit Störungstheorie

Der zweite Ansatz zur Berechnung der Photoelektronenspektren verwendet Störungstheorie 1. Ordnung, um die ionische Wellenfunktion zu bestimmen. Hierzu wird die Dynamik des Systems in der Born-Oppenheimer-Näherung beschrieben als Bewegung eines Kernwellenpaketes $\chi_n(R, t)$, das sich im elektronischen Zustand $|n\rangle$ nach der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \chi_n(R, t) = H^n \chi_n(R, t) \quad (4.17)$$

entwickelt, wobei H_n den Hamiltonoperator des jeweiligen Zustandes bezeichnet. Die Ionisation wird in 1. Ordnung Störungstheorie behandelt, woraus sich die Wellenfunktion $\psi_+^{(1)}$ zu

$$\psi_+^{(1)}(E_p, R, t) = -i \int_{-\infty}^t dt' U_+(t-t') W_{+n}(t'-T) \chi_n(R, t') \quad (4.18)$$

ergibt. $U_+(t)$ stellt hierbei den Propagator des Hamiltonoperators im ionischen Zustand

$$H_+ = \frac{\hat{p}^2}{2M} + V_+(R) + E_p \quad (4.19)$$

mit der ionischen Potentialfläche

$$V_+(R) = \frac{1}{|L/2 - R|} + \frac{1}{|L/2 + R|} \quad (4.20)$$

dar. Der Wechselwirkungsterm

$$W_{+n}(t-T) = -\mu_{+n}(E_p, R) \cdot E(t-T) \quad (4.21)$$

enthält das Übergangsdipolmoment μ_{+n} vom elektronischen Zustand $|n\rangle$ in den ionischen Zustand und das elektrische Feld $E(t-T)$. Eine gängige Näherung für μ_{+n} , die sogenannte Condon-Näherung besteht darin, dass man die Abhängigkeit des Dipolmomentes von p und R vernachlässigt und konstant als $\mu_{+n} = 1$ ansetzt. Als Puls wurde hier ein Gaußpuls der Form

$$E(t-T) = e^{-\beta(t-T)^2 - i\omega t} \quad (4.22)$$

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

mit Breite β und Frequenz ω verwendet. Die Impulsverteilung der Photoelektronen kann nach Ende des Pulses aus

$$\sigma^{BO}(E_p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR \left| \psi_+^{(1)}(E_p, R, t) \right|^2 \quad (4.23)$$

berechnet werden. Für die durchgeführten Simulationen wurde E_p auf einem Bereich von 0 eV bis 10 eV in 500 Werte unterteilt und R auf einem Intervall von -6 \AA bis $+6 \text{ \AA}$ in 256 Werte.

4.3.2. Der Einfluss der Kerndynamik auf das Photoelektronenspektrum

Bevor die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Photoelektronenspektren vorgestellt und untersucht werden, lohnt sich zunächst eine eingehende Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Kerndynamik und Energieverteilung der Photoelektronen, die der in [51] vorgestellten folgt.

Die ionischen Wellenfunktion $\psi_+(t)$ lässt sich entwickeln in den orthonormalen Eigenzuständen $|E'_p\rangle$ des freien Elektrons und ionisierten Restsystems:

$$\psi_+(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dE'_p |E'_p\rangle \chi_+(E'_p, R, t) \quad (4.24)$$

mit den Kernwellenfunktionen $\chi(E'_p, R, t)$. Das Photoelektronenspektrum in Abhängigkeit der Energie ergibt sich durch Projektion einer bestimmten Energie E_p auf den Zustandsvektor:

$$\sigma(E_p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle E_p | \psi_+(t) \rangle|^2 = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\chi_+(E_p, R, t)|^2 . \quad (4.25)$$

Mit Hilfe der Störungstheorie 1. Ordnung lässt sich der Anteil $\chi_{+,n}(E_p, R, t)$ von $\chi_+(E_p, R, t)$, der durch Ionisation aus dem elektronischen Zustand $|n\rangle$ hervorgeht, berechnen zu

$$\chi_{+,n}(E_p, R, t) = \int_{-\infty}^t dt' U_{+,E_p}(t-t') \mu_{+,n} E(t'-T) \chi_n(R, t') , \quad (4.26)$$

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

wobei $\mu_{+,n}$ das Dipolmatrixelement des Übergangs von $|n\rangle$ in den ionisierten Zustand darstellt und $E(t' - T)$ das elektrische Feld des Laserpulses mit der Delay-Zeit T . Weiterhin bezeichnet $U_{+,E_p}(t - t')$ den Propagator im ionischen Zustand. Die Gesamtkernwellenfunktion $\chi_+(E_p, R, t)$ ergibt sich durch Summation über die verschiedenen Anteile $\chi_{+,n}(E_p, R, t)$:

$$\chi_+(E_p, R, t) = \sum_n \chi_{+,n}(E_p, R, t) . \quad (4.27)$$

Nimmt man für den Laserpuls eine Einhüllende $f(t - T)$ und eine Frequenz ω an und für die Wellenfunktion $\chi_n(R, t')$ eine Zeitentwicklung mit dem Propagator $U_n(t)$, so lässt sich Gleichung (4.26) umschreiben zu:

$$\begin{aligned} \chi_{+,n}(E_p, R, t) &= \int_{-\infty}^t dt' U_{+,E_p}(t - t') \mu_{+,n} f(t' - T) \\ &\cdot e^{-i\omega(t'-T)} U_n(t' - T) \chi_n(R, T) . \end{aligned} \quad (4.28)$$

Unter der Voraussetzung, dass der Laserpuls so kurz ist, dass sich das Kernwellenpaket $\chi_n(R, t)$ während seiner Dauer nicht stark bewegt, verändert sich die kinetische Energie des Wellenpaketes während des Übergangs näherungsweise nicht und kann vernachlässigt werden. Die auftretenden Propagatoren vereinfachen sich damit folgendermaßen:

$$\begin{aligned} U_{+,E_p}(t) &= e^{-i[T+V_+(R)+E_p]t} \approx e^{-i[V_+(R)+E_p]t} \\ U_n(t) &= e^{-i[T+V_n(R)]t} \approx e^{-iV_n(R)t} \end{aligned} \quad (4.29)$$

mit den Potentialkurven $V_+(R)$ des ionischen Zustandes bzw. $V_n(R)$ des elektronischen Zustandes $|n\rangle$. Innerhalb dieser Näherung ergibt sich die Wellenfunktion $\chi_{+,n}(E_p, R, t)$ zu

$$\begin{aligned} \chi_{+,n}(E_p, R, t) &= U_{+,E_p}(t) \mu_{+,n} \chi_n(R, T) \\ &\cdot \int_{-\infty}^t dt' e^{i(V_+(R)+E_p)t'} f(t' - T) e^{-i\omega(t'-T)} e^{-iV_n(R)(t'-T)} \end{aligned} \quad (4.30)$$

oder mit der Variablensubstitution $t'' = t' - T$

$$\chi_{+,n}(E_p, R, t) = U_{+,E_p}(t) \mu_{+,n} \chi_n(R, T) e^{i(V_+(R)+E_p)T} F(R, E) \quad (4.31)$$

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

mit

$$F(R, E_p) = \int_{-\infty}^{t-T} dt'' f(t'') e^{i(V_+(R)-V_n(R)-(\omega-E_p))t''} . \quad (4.32)$$

Der Term $F(R, E_p)$ wird mit durch die Form $f(t)$ der Einhüllenden des Pulses bestimmt. Für einen Gaußpuls

$$f(t) = e^{-\beta t^2} \quad (4.33)$$

beispielsweise ergibt sich das Integral für $t \rightarrow \infty$ zu

$$\begin{aligned} F(R, E_p) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-\beta t^2 + i(V_+(R)-V_n(R)-(\omega-E_p))t} \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-[(V_+(R)-V_n(R)-(\omega-E_p))]^2/(4\beta)} . \end{aligned} \quad (4.34)$$

Das Photoelektronenspektrum lässt sich damit schreiben als

$$\begin{aligned} \sigma(E_p, T) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\chi_+(E_p, R, t)|^2 \\ &= \sum_n \int dR |\mu_{+,n} \cdot \chi_n(R, T)|^2 \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} e^{-[(V_+(R)-V_n(R)-(\omega-E_p))]^2/(4\beta)} . \end{aligned} \quad (4.35)$$

Wie sich aus diesem Zusammenhang ersehen lässt, tritt das Maximum im Photoelektronenspektrum für Ionisation aus dem Zustand $|n\rangle$ bei der Energie $E_{p,n}^{max}(\langle R \rangle_T)$ auf, die über die Differenzpotentiale $D_n(\langle R \rangle_T) = V_+(\langle R \rangle_T) - V_n(\langle R \rangle_T)$ am Ort $\langle R \rangle_T$ des Zentrums des Wellenpaketes $\chi_n(R, T)$ zur Zeit T bestimmt ist:

$$E_{p,n}^{max}(\langle R \rangle_T) = \omega - D_n(\langle R \rangle_T) . \quad (4.36)$$

Somit lässt sich aus den Photoelektronenspektren verschiedener Delay-Zeiten T bei Kenntnis der Differenzpotentiale $D_n(R)$ die Dynamik der Kernwellenpakete $\chi_n(R, t)$ rekonstruieren.

4.3.3. Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren

Um den Einfluss der gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik und dabei auftretender nicht-adiabatischer Effekte auf das Photoelektronenspektrum zu

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

untersuchen, wurden im Rahmen dieser Arbeit zeitaufgelöste Photoelektronenspektren für die drei in Abschnitt 4.2 vorgestellten Kopplungsfälle mit den dort angegebenen Anfangsbedingungen berechnet. Hierzu wurde als Ionisationspuls ein Gaußpuls mit 4 fs Halbwertsbreite, einer Intensität von $I = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 60 \text{ nm}$ gewählt. Dies entspricht einer Photonenenergie von 20,67 eV, was ausreicht, um das System durch Absorption eines einzelnen Photons zu ionisieren. Die Delay-Zeiten T der Photoelektronenspektren erstrecken sich über ein Intervall von 2,42 fs bis 48,80 fs in Abständen von je 0,484 fs. Die Zeitschrittweite dt für die Propagation beträgt für die exakte Propagation 0,0078 fs und im störungstheoretischen Fall 0,005 fs.

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, ist das Maximum im Photoelektronenspektrum $\sigma(E_p, T)$, das von der Ionisation aus dem Zustand $|n\rangle$ herrührt, bei der Energie ε_n zu finden, die mit dem Zentrum $\langle R \rangle_T$ des Wellenpaketes $\chi_n(R, T)$ zum Zeitpunkt T folgendermaßen zusammenhängt:

$$\varepsilon(R) := E_{p,n}^{max}(\langle R \rangle_T) = \omega - D_n(\langle R \rangle_T) . \quad (4.37)$$

Aus der Photonenenergie ω und den Differenzpotentialen $D_n(R)$ lässt sich also im Spektrum ablesen, bei welchen Werten von R und in welchem elektronischen Zustand sich das Wellenpaket zur Zeit T befindet. In Abbildung 4.7 ist dieser auch als Reflexionsprinzip [51] bekannte Zusammenhang am Beispiel des Falles der starken Kopplung veranschaulicht. Die Kerndichte, die hauptsächlich auf einem Zweig lokalisiert bleibt, bewegt sich vom 1. angeregten Zustand ab $R = 0$ in den Grundzustand. Zu Beginn befindet sich die Kerndichte bei $R = -1,5 \text{ \AA}$. Das Maximum taucht in den mit exakter Propagation berechneten Spektren $\sigma(E_p, T)$ bei etwa 8 eV auf, was dem Wert von ε_1 bei $R = -1,5 \text{ \AA}$ entspricht. Mit zunehmender Zeit wandert $\rho(R, t)$ in positive R -Richtung und wechselt an der Potentialkreuzung in den energetisch niedriger liegenden Zustand $|0\rangle$, was sich im Photoelektronenspektrum $\sigma(E_p, T)$ darin widerspiegelt, dass sich auch hier das Maximum zu niedrigeren Energie verschiebt. Am Umkehrpunkt, den das Wellenpaket bei $R =$

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

3 \AA etwa zur Zeit $t = 37 \text{ fs}$ erreicht, ist auch das Maximum von $\sigma(E_p, T)$ an seinem kleinsten Wert angelangt, der gerade 5 eV beträgt, was mit dem Werte von ε_0 an der Stelle $R = 3 \text{ \AA}$ korreliert. Im Spektrum fällt neben dem intensiven Hauptzweig, der die eben beschriebene Bewegung ausführt, ein weit weniger intensiver zweiter Ast auf, der für ungefähr $T = 20 \text{ fs}$ wieder zu höheren Energien abzweigt. Dieser entspricht dem kleinen Anteil von etwa 3% der Population, der sich im 1. angeregten Zustand bewegt. Im Spektrum $\sigma(E_p, T)$ lässt sich schön verfolgen, wie dieser Zweig entlang der Werte von ε_1 verläuft. Die Dynamik des Systems lässt sich also aus dem zeitaufgelösten Photoelektronenspektrum ablesen.

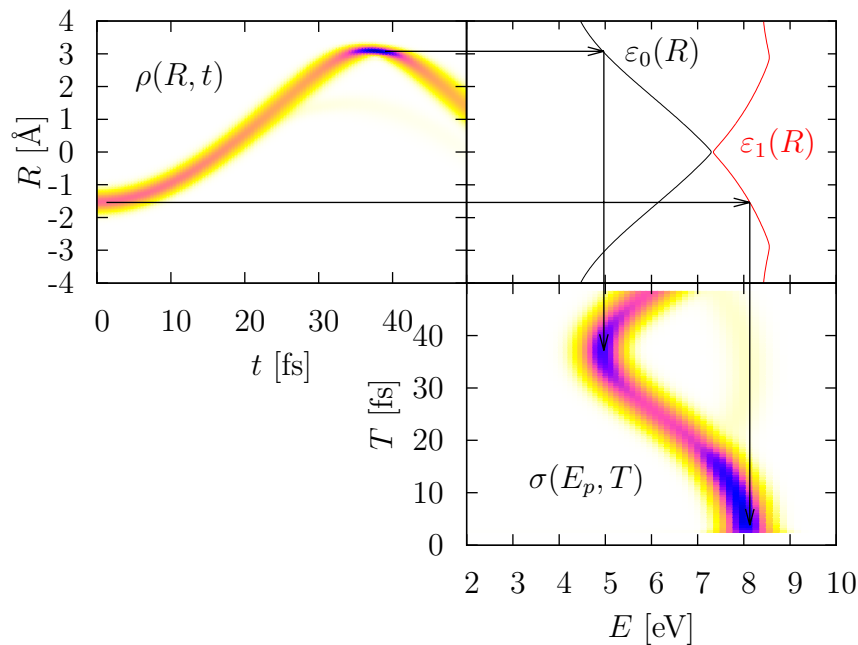


Abbildung 4.7.: Das Reflexionsprinzip für den Fall starker Kopplung ($R_c = 2,5 \text{ \AA}$): Dynamik der Kerndichte $\rho(R, t)$ (links oben), mögliche Photoelektronenenergien $\varepsilon_n(R)$ entsprechend Gleichung (4.37) (rechts oben) und Photoelektronenspektrum $\sigma(E_p, T)$ (rechts unten).

Nicht-adiabatische Effekte

Im Vergleich der Photoelektronenspektren $\sigma(E_p, T)$, die mit exakter numerischer Propagation berechnet sind, zu den Spektren $\sigma^{BO}(E_p, T)$, die sich aus einer Behandlung der Dynamik in der adiabatischen Näherung und der Ionisation in 1. Ordnung Störungstheorie ergeben, zeigt sich, wo nicht-adiabatische Effekte in der gekoppelten Elektronen-Kern-Bewegung auftreten.

Für den Fall der schwachen Kopplung $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ bewegt sich die Kerndichte $\rho(R, t)$, wie in Abschnitt 4.2 dargestellt, für den betrachteten Zeitraum ungefähr im Bereich von $+2 \text{ \AA}$ bis -2 \AA . Die entsprechenden Werte von $\varepsilon_1(R)$ variieren hierfür von 6,4 eV bis 7,0 eV (siehe Abbildung 4.8). Die Maxima der beiden Spektren $\sigma(E_p, T)$ und $\sigma^{BO}(E_p, T)$ treten in diesen Energiebereichen auf.

Allerdings fallen beim direkten Vergleich der beiden Spektren vor allem zwei Dinge auf. Erstens zweigt im exakten Spektrum $\sigma(E_p, T)$ für eine Zeit von etwa $t = 25 \text{ fs}$ ein schwächerer Ast zu höheren Energien hin ab, der in $\sigma^{BO}(E_p, T)$ komplett fehlt. Energetisch passt dieser Zweig im Spektrum zu den Werten von $\varepsilon_2(R)$. Dies ist von der Populationsdynamik her zu erwarten, da ein kleiner Anteil von etwa 10% der Population, nachdem das Wellenpaket $R = 0$ überquert hat, in den elektronischen Zustand $|2\rangle$ übergeht. Dass dieser zweite Zweig im Spektrum in $\sigma^{BO}(E_p, T)$ nicht auftritt, ist also verständlich, da für die Berechnung von $\sigma^{BO}(E_p, T)$ die Kerndynamik auf den Zustand $|1\rangle$ beschränkt bleibt und diesen nicht-adiabatischen Übergang nicht beschreiben kann. Zweitens fällt auf, dass sich der Intensitätsverlauf in den Spektren stark unterscheidet. Während sich in $\sigma^{BO}(E_p, T)$ die Peakintensität des Maximums kaum verändert, nimmt sie für das exakte $\sigma(E_p, T)$ zu höheren Energien hin sichtbar ab. Dies liegt in der Condon-Näherung für das Übergangsdipolmoment μ_{+n} begründet, das in der Berechnung von $\sigma^{BO}(E_p, T)$ als konstant angenommen wird. Auch wenn dies eine sehr gängige Näherung darstellt, scheint für den vorliegenden Fall die Vernachlässi-

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

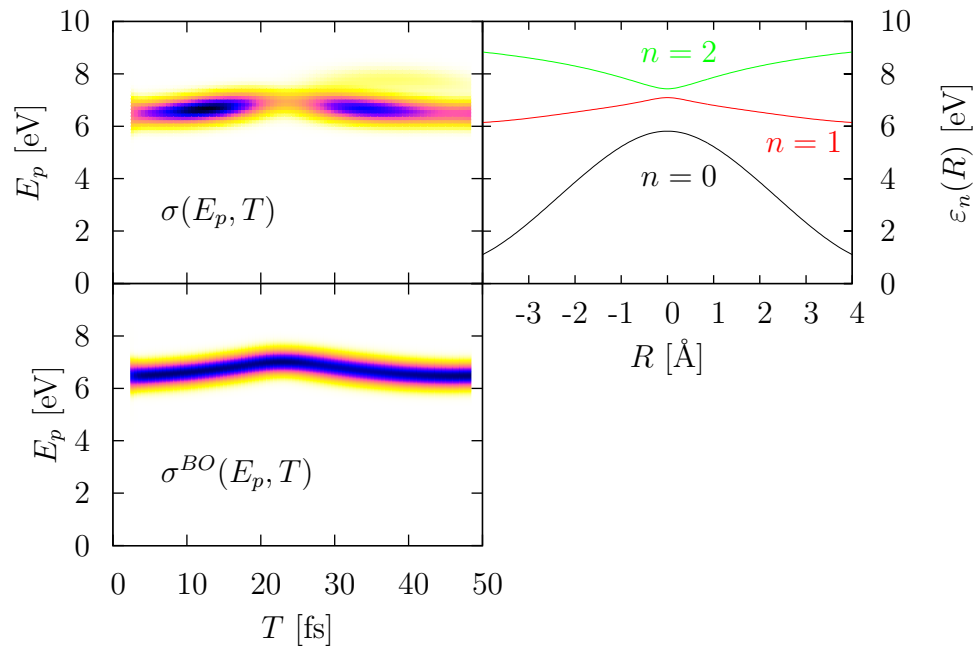


Abbildung 4.8.: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ aus der exakten (links oben) und der adiabatischen Rechnung (links unten) sowie die Differenz $\varepsilon_n(R)$ zwischen Photonenenergie und Differenzpotential (rechts oben).

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

gung der Abhängigkeit des Übergangsdipolmoments von p bzw. E_p und R zu größeren Abweichungen von der exakten Rechnung zu führen. Um dies zu prüfen, lässt sich $\mu_{+n}(p, R)$ näherungsweise darstellen als:

$$\mu_{+n}(p, R) = \int dx \varphi_n(x, R)(-x) e^{ipx} . \quad (4.38)$$

Hierbei wird die Wellenfunktion des freien Elektrons als ebene Welle beschrieben. Das energieabhängige Dipolmoment $\mu_{+n}(E_p, R)$ ergibt sich aus der Summe der beiden zugehörigen Impulswerte $\pm p$:

$$\begin{aligned} \mu_{+n}(E_p, R) &= \mu_{+n}(p, R) + \mu_{+n}(-p, R) \\ &= 2\Re \left(\int dx \varphi_n(x, R)(-x) e^{ipx} \right) . \end{aligned} \quad (4.39)$$

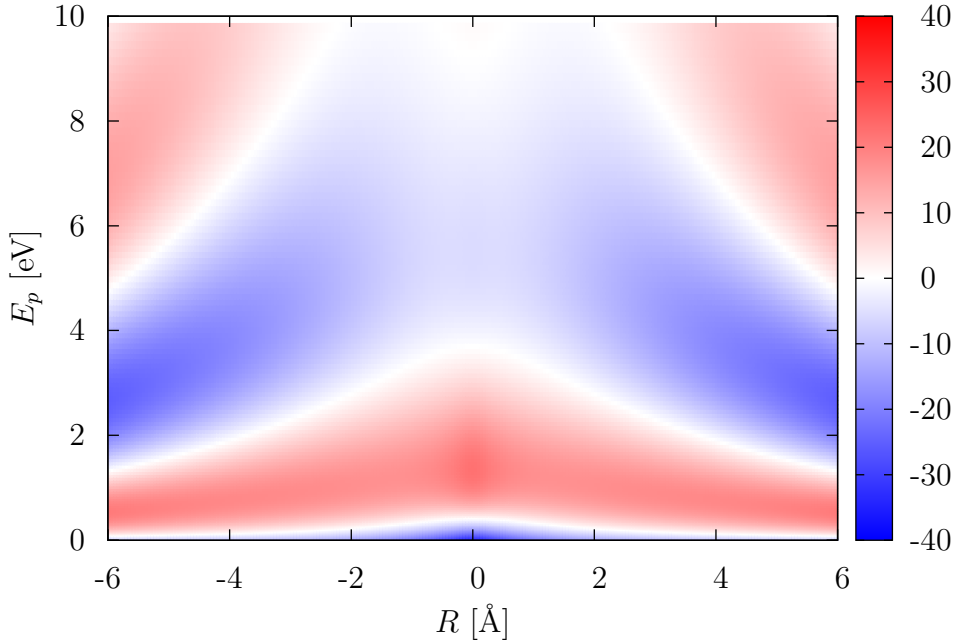


Abbildung 4.9.: Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes $\mu_{+n}(E_p, R)$ von Photoelektronenenergie E_p und Kernposition R .

In Abbildung 4.9 ist die Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes von Photoelektronenenergie E_p und Kernposition R dargestellt. Für den Energiebereich des betrachteten Spektrums von ungefähr 6 eV bis 7 eV lässt sich

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

erkennen, dass $\mu_{+n}(E_p, R)$ im relevanten Ortsbereich für Werte um $R = 0$ ein Minimum besitzt, was sich im Spektrum darin widerspiegeln sollte, dass die Intensität des Photoelektronensignals abnimmt, wenn sich das Wellenpaket dieser Stelle nähert. Dies geschieht für Zeiten zwischen ungefähr 20 fs bis 30 fs. Im exakten Spektrum $\sigma(E_p, T)$ tritt entsprechend für diese Zeiten eine Intensitätsabnahme auf. Bezieht man $\mu_{+n}(E_p, R)$ in die störungstheoretische Berechnung des Spektrums mit ein, ergibt sich für dieses $\sigma_\mu^{BO}(E_p, T)$ eine ähnliche Intensitätsmodulation wie für $\sigma(E_p, T)$ (siehe Abbildung 4.10). Die Condon-Näherung führt in diesem Fall also zu falschen Intensitäten im zeitaufgelösten Photoelektronenspektrum.

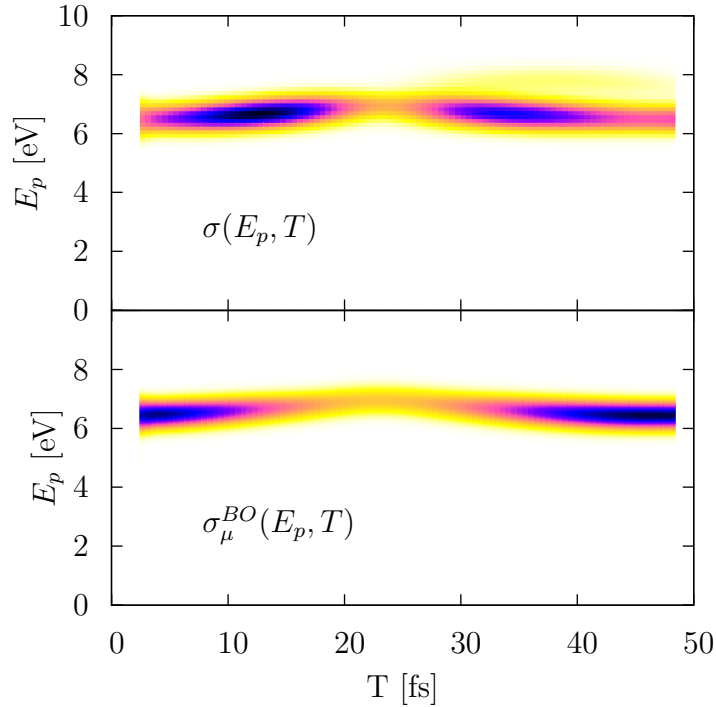


Abbildung 4.10.: Vergleich der Photoelektronenspektren $\sigma(E_p, T)$ aus exakter Rechnung mit $\sigma_\mu^{BO}(E_p, T)$ aus dem adiabatischen Ansatz unter Berücksichtigung der Abhängigkeit von $\mu_{+n}(E_p, R)$ von Photoelektronenenergie E_p und Kernposition R .

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

Für den Fall mittlerer Kopplung von $R_c = 2,0 \text{ \AA}$ sind die Photoelektronenspektren $\sigma(E_p, T)$ und $\sigma^{BO}(E_p, T)$ in Abbildung 4.11 gezeigt. Anfangs befindet sich das Maximum beider Spektren bei gleichen Werten von knapp unter 8 eV, was den Energien für eine Ionisation aus dem elektronischen Zustand $|1\rangle$ entspricht, in dem sich die Wellenfunktion zu Beginn befindet. Ab etwa $t = 15 \text{ fs}$ verschieben sich die Maxima zu leicht kleineren Energien Richtung 7 eV, da hier das Wellenpaket in den Bereich von R zwischen -1 \AA und 0 kommt, wo auch $\varepsilon_1(R)$ auf etwa 7 eV abnimmt. Ab diesem Zeitpunkt beginnen die beiden Spektren $\sigma(E_p, T)$ und $\sigma^{BO}(E_p, T)$ sich zu unterscheiden.

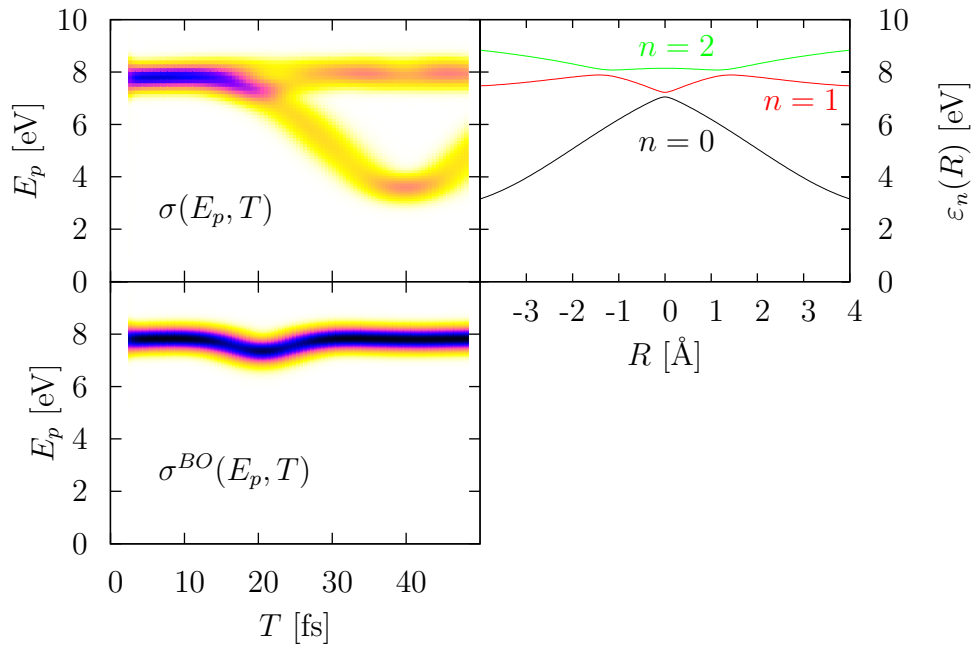


Abbildung 4.11.: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren für $R_c = 2,0 \text{ \AA}$ aus der exakten (links oben) und der adiabatischen Rechnung (links unten) sowie die Differenz $\varepsilon_n(R)$ zwischen Photonenergie und Differenzpotential (rechts oben).

Im Spektrum $\sigma^{BO}(E_p, T)$ aus der adiabatischen Rechnung wandert das Maximum nach $t = 20 \text{ fs}$ wieder Richtung größerer Energien E_p um die 8 eV, die

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

den Werten von $\varepsilon_1(R)$ folgen. Dies erklärt sich daraus, dass die Dynamik des Wellenpaketes auf $|1\rangle$ beschränkt ist. Das exakte $\sigma(E_p, T)$ dagegen zeigt ein völlig anderes Verhalten. Für $t = 20$ fs verzweigt sich das Spektrum in zwei ähnlich große Äste mit stark unterschiedlichen Energien. Der eine läuft ähnlich wie bei $\sigma^{BO}(E_p, T)$ zu höheren Energien von $E_p \approx 8$ eV und gehört somit zu den Anteilen der Population, die in $|1\rangle$ bleiben bzw. nach $|2\rangle$ übergegangen sind, da $\varepsilon_1(R)$ und $\varepsilon_2(R)$ in dem Bereich, in dem sich die Kerndichte $\rho(R, t)$ in diesen beiden Zustände bewegt, ähnlich groß sind. Der andere Ast läuft in Richtung niedrigerer Energien und nimmt für $t = 40$ fs seinen kleinsten Wert von $E_p \approx 3,5$ eV an. Dies passt zu einer Bewegung auf der Potentialkurve des Grundzustandes, da der Anteil von $\rho(R, t)$, der nach $|0\rangle$ übergeht, seinen Umkehrpunkt bei $R = 3 \text{ \AA}$ für $t = 40$ fs erreicht und $\varepsilon_0(R)$ für diesen Wert von R bei einer Energie von $E_p = 4$ eV liegt. Für diesen Fall unterscheiden sich die Spektren aus exakter und Born-Oppenheimer-Dynamik erheblich, da die Dynamik starke nicht-adiabatische Eigenschaften aufweist.

Die Spektren $\sigma(E_p, T)$ und $\sigma^{BO}(E_p, T)$ für den Fall starker Kopplung von $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Zu Anfang stimmen beide gut überein, bis etwa zum Zeitpunkt $t = 15$ fs das Wellenpaket die Position $R = 0$ überquert. Während $\sigma^{BO}(E_p, T)$ anschließend wieder zu höheren Energien um 8 eV zurückläuft, wie von einer auf $|1\rangle$ beschränkten Dynamik zu erwarten ist, zweigt der Großteil von $\sigma(E_p, T)$ zu niedrigeren E_p ab, die einer Bewegung auf der Potentialkurve des Grundzustandes $|0\rangle$ entsprechen. Dies stimmt mit der Betrachtung der gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik überein, aus der sich ein fast vollständiger Populationsübertrag von $|1\rangle$ nach $|0\rangle$ ergibt, was einer Bewegung auf dem diabatischen Potential entspricht. Der zweite, wesentlich schwächere Zweig in $\sigma(E_p, T)$ verläuft wie in $\sigma^{BO}(E_p, T)$ und gehört zu dem kleinen Anteil der Population, der in $|1\rangle$ verbleibt.

Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass wie erwartet die aus der exakten Propagation berechneten Spektren mit denen aus dem störungstheore-

4.3. Nicht-adiabatische Effekte in zeitaufgelösten PES

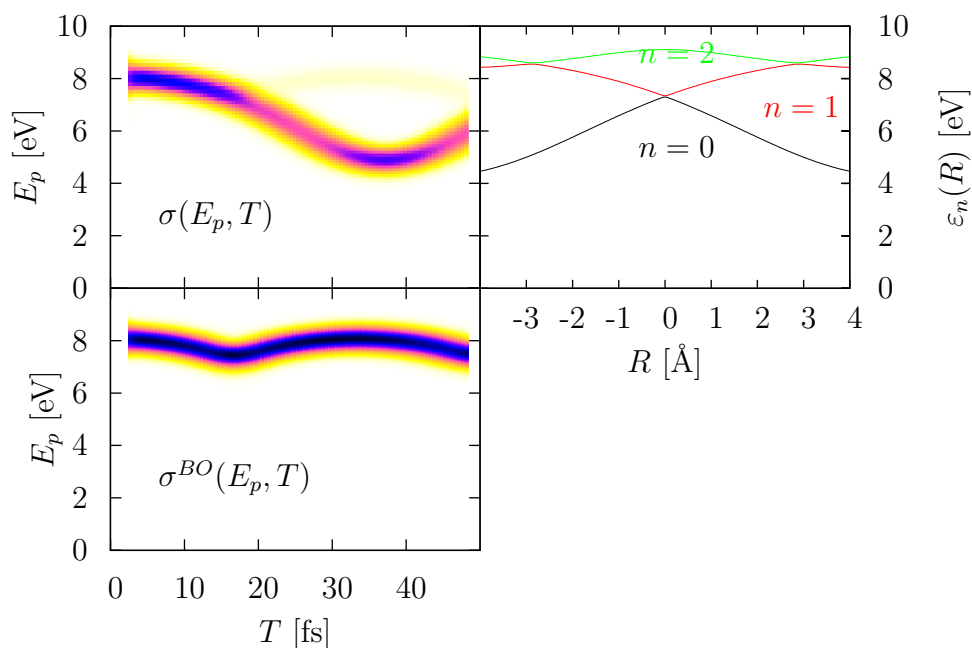


Abbildung 4.12.: Zeitaufgelöste Photoelektronenspektren für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ aus der exakten (links oben) und der adiabatischen Rechnung (links unten) sowie die Differenz $\varepsilon_n(R)$ zwischen Photonenenergie und Differenzpotential (rechts oben).

tischen Ansatz im Rahmen einer adiabatischen Dynamik erhaltenen für den Fall der schwachen Kopplung am besten übereinstimmen. Im Fall der mittleren und starken Kopplung spielen nicht-adiabatische Effekte eine bedeutende Rolle, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung keine ausreichende Beschreibung der Dynamik und der Photoelektronenspektroskopie liefert. Außerdem zeigt sich für den Fall der schwachen Kopplung, dass die Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes von Kernposition und Photoelektronenenergie wesentlich für die korrekte Wiedergabe der Intensität des Photoelektronensignals ist, da die Condon-Näherung zu erheblichen Intensitätsabweichungen vom numerisch exakt berechneten Spektrum führt.

4.4. Einfluss der Kernmasse auf die nicht-adiabatische Dynamik

Wie im vorigen Abschnitt anschaulich gezeigt, versagt die adiabatische Näherung für starke Elektron-Kern-Kopplung bei der Beschreibung der Dynamik. Dies liegt daran, dass die kinetischen Kopplungen nicht vernachlässigbar sind. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich eine Veränderung der Kernmasse, von der die kinetischen Kopplungselemente T_{mn} abhängen, auf die Effizienz nicht-adiabatischer Übergänge und damit auch auf die Photoelektronenspektren des Systems auswirkt.

Im Fall der starken Elektron-Kern-Kopplung von $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ kommt es, wie gezeigt, zu einem fast vollständigen Populationsübertrag zwischen Grund- und erstem angeregten elektronischen Zustand, wenn ein Wellenpaket, das in $|1\rangle$ startet, über die Region der vermiedenen Kreuzung bei $R = 0$ läuft. Die für einen nicht-adiabatischen Übergang verantwortlichen kinetischen Kopplungselemente T_{mn} zwischen zwei Zuständen $|m\rangle$ und $|n\rangle$ sind gegeben durch:

$$T_{mn} = T_{mn}^{(1)}(R) \frac{\partial}{\partial R} + \frac{1}{2} T_{mn}^{(2)}(R) \quad (4.40)$$

$$= -i T_{mn}^{(1)}(R) \hat{P} + \frac{1}{2} T_{mn}^{(2)}(R) \quad (4.41)$$

mit den Kopplungselementen j -ter Ordnung

$$T_{mn}^{(j)}(R) = \frac{1}{M} \int dx \varphi_m(x, R) \frac{\partial^j}{\partial R^j} \varphi_n(x, R) \quad (4.42)$$

für $j = \{1, 2\}$. T_{mn} hängt also über beide Summanden von der Kernmasse M ab. Während der zweite Term einfach mit $\frac{1}{M}$ skaliert, hängt der erste Term neben dem Faktor $\frac{1}{M}$ im Kopplungselement 1. Ordnung auch noch indirekt über den Kernimpuls P von der Kernmasse ab, da letztere die Dynamik des Systems beeinflusst. In Abbildung 4.13 sind die Kopplungselemente 1. und 2. Ordnung zwischen dem Grund- und erstem angeregten elektronischen Zustand für den hier im Weiteren zu untersuchenden Fall $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ und eine Kernmasse von $M = 2000$ a.u. dargestellt. Wie schon aus dem Verlauf

4.4. Einfluss der Kernmasse auf die nicht-adiabatische Dynamik

der Potentialkurven anzunehmen, besitzen die $T_{mn}^{(j)}(R)$ nahe $R = 0$ nichtverschwindende Werte.

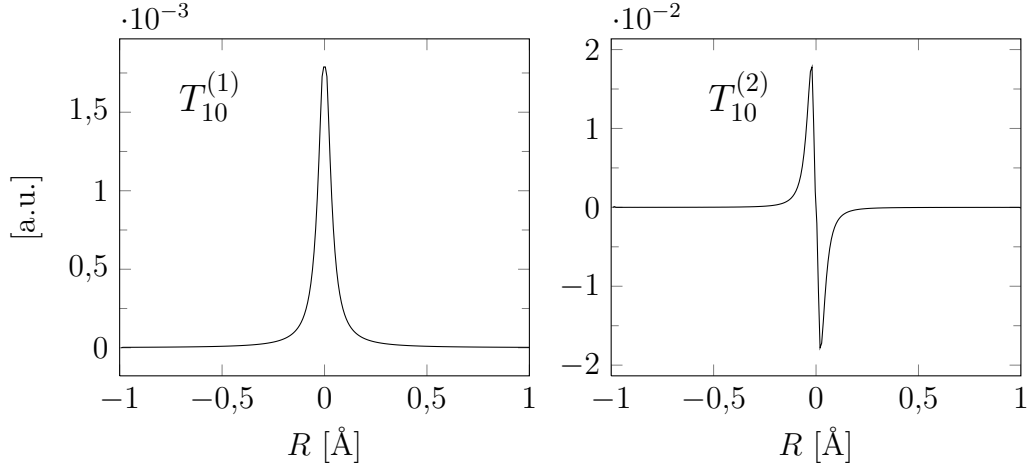


Abbildung 4.13.: Kinetische Kopplungselemente $T_{10}^{(1)}$ 1. Ordnung (links) und $T_{10}^{(2)}$ 2. Ordnung (rechts) für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ und $M = 2000 \text{ a.u.}$

Um den Einfluss der Kernmasse auf die nicht-adiabatischen Effekte der Dynamik zu untersuchen, wird als Startwellenpaket

$$\psi(x, R, t = 0) = N_0 e^{-\beta_R(R-R_0)^2} \varphi_0(x, R) \quad (4.43)$$

mit $\beta_R = 7,12 \text{ \AA}^{-2}$ und $R_0 = -3,0 \text{ \AA}$ gewählt. Die Dynamik beginnt in diesem Falls also im Grundzustand bei einer Position links vom Potentialminimum bei negativen R -Werten. Wie Abbildung 4.14 zu entnehmen ist, bleibt auch für dieses Wellenpaket die Kerndichte $\rho(R, t)$ gut lokalisiert und es findet zwischen etwa 20 fs und 30 fs, wenn es die Kopplungsregion um $R = 0$ passiert, ein fast vollständiger Transfer der Populationen von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ statt. Nur rund 3% befinden sich danach noch im Grundzustand.

Da sich die Dynamik des Wellenpaketes offensichtlich nur in Grund- und erstem angeregten Zustand abspielt, lässt es sich als Summe aus diesen beiden Anteilen schreiben:

$$\psi(x, R, t) = \chi_0(R, t) \cdot \varphi_0(x, R) + \chi_1(R, t) \cdot \varphi_1(x, R) . \quad (4.44)$$

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

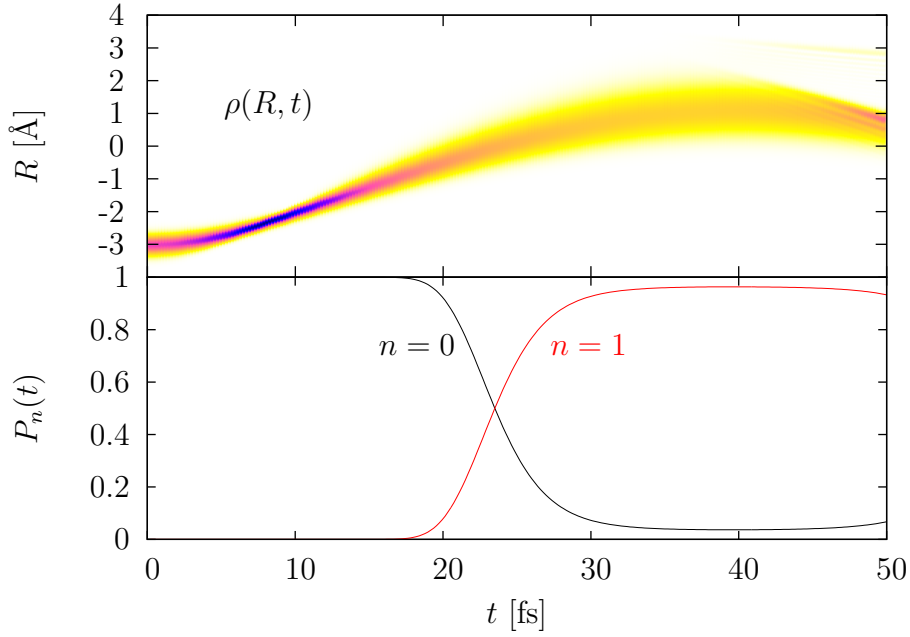


Abbildung 4.14.: Dynamik der Kerndichte $\rho(R, t)$ (oben) und Populationen $P_n(t)$ (unten) für ein Wellenpaket beginnend in $|0\rangle$.

Um die Abhängigkeit der nicht-adiabatischen Kopplung von der Kernmasse M zu charakterisieren, werden die zeitabhängigen Übergangskopplungselemente 1. Ordnung und 2. Ordnung für verschiedene Massen - wie folgt - berechnet:

$$K_{10}^{(1)}(t) = \left\langle T_{10}^{(1)} \hat{P} \chi_0(R, t) \left| T_{10}^{(1)} \hat{P} \chi_0(R, t) \right. \right\rangle \quad (4.45)$$

$$K_{10}^{(2)}(t) = \left\langle T_{10}^{(2)} \chi_0(R, t) \left| T_{10}^{(2)} \chi_0(R, t) \right. \right\rangle . \quad (4.46)$$

Die Massen haben hierbei die Werte $M_\lambda = \lambda \cdot M$ mit $M = 2000$ a.u. und $\lambda = \{1, 4, 8, 16\}$. In Abbildung 4.15 sind die Übergangskopplungselemente für den ersten Übergang des Wellenpaketes über $R = 0$ dargestellt.

Befindet sich das Wellenpaket außerhalb der Kopplungsregion, verschwinden die K_{10} . Auf Grund der langsameren Bewegung bei größerem M_λ verschiebt sich das Erreichen des Kreuzungsbereiches mit zunehmender Kernmasse zu

4.4. Einfluss der Kernmasse auf die nicht-adiabatische Dynamik

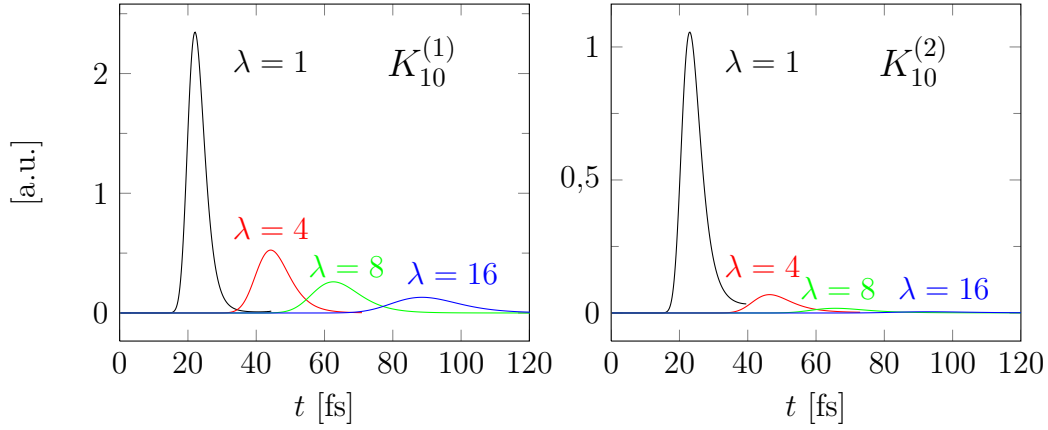


Abbildung 4.15.: Zeitabhängige Kopplungselemente 1. Ordnung $K_{10}^{(1)}$ (links) und 2. Ordnung $K_{10}^{(2)}$ (rechts) für verschiedene Massen M_λ .

größeren Zeiten. Insgesamt sind die Elemente 2. Ordnung kleiner als die 1. Ordnung. Beide nehmen mit steigender Kernmasse ab, wobei dieses Verhalten bei den Elementen 2. Ordnung deutlich stärker ausgeprägt ist. Um dies zu quantifizieren, betrachtet man die Verhältnisse $R_\lambda^{(j)}$ der Maximalwerte der $K_{10,max}^{(j)}(\lambda = 1)$, also für Kernmasse $M = 2000$ a.u., zu denen mit variabler Kernmasse $K_{10,max}^{(j)}(\lambda)$:

$$R_\lambda^{(j)} = \frac{K_{10,max}^{(j)}(\lambda = 1)}{K_{10,max}^{(j)}(\lambda)}. \quad (4.47)$$

Diese sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Die Verhältnisse $R_\lambda^{(2)}$ folgen ungefähr den Werten von $\frac{1}{\lambda^2}$. Dies bestätigt, dass $K_{10}^{(2)}$ als Betragsquadrat von $T_{10}^{(2)}$ mit $\frac{1}{M^2}$ skaliert, da $T_{10}^{(2)}$ selbst einfach indirekt proportional zu M ist. Diese Abhängigkeit findet sich also in den zeitabhängigen Kopplungselementen 2. Ordnung wieder. Die $R_\lambda^{(1)}$ dagegen scheinen in etwa mit $\frac{1}{\lambda}$ zu skalieren, was eine Abhängigkeit der $K_{10}^{(1)}$ von $\frac{1}{M}$ nahe legt. Um dies besser zu verstehen lässt sich die folgende Abschätzung machen. Zu einem bestimmten Zeitpunkt t vernachlässigt man die Abhängigkeit von $T_{10}^{(1)}(R)$ von R und nähert es durch den Wert von $T_{10}^{(1)}(\bar{R})$ an der Stelle \bar{R} des Zentrums der Kerndichte $\rho(R, t)$. Für $K_{10}^{(1)}$ ergibt sich damit

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

λ	$R_\lambda^{(1)}$	$R_\lambda^{(2)}$
1	1,0	1,0
4	4,5	15,3
8	9,0	59,9
16	17,9	233,8

Tabelle 4.1.: Verhältnisse $R_\lambda^{(j)}$ der Übergangskopplungselemente in Abhängigkeit von der Masse $M_\lambda = \lambda \cdot M$.

Folgendes:

$$\begin{aligned}
 K_{10}^{(1)}(t) &= \left\langle T_{10}^{(1)}(R) \hat{P} \chi_0(R, t) \left| T_{10}^{(1)}(R) \hat{P} \chi_0(R, t) \right\rangle \quad (4.48) \\
 &\approx \left| T_{10}^{(1)}(\bar{R}) \right|^2 \cdot \left\langle \hat{P} \chi_0(R, t) \left| \hat{P} \chi_0(R, t) \right\rangle \\
 &= \left| T_{10}^{(1)}(\bar{R}) \right|^2 \cdot \left\langle \chi_0(R, t) \left| \hat{P}^2 \right| \chi_0(R, t) \right\rangle \\
 &\propto \frac{1}{M^2} \cdot M \cdot \langle E_{kin,0}(t) \rangle \\
 &= \frac{1}{M} \cdot \langle E_{kin,0}(t) \rangle ,
 \end{aligned}$$

da $\left| T_{10}^{(1)}(\bar{R}) \right|^2 \propto \frac{1}{M^2}$ und der Erwartungswert $\langle E_{kin,0}(t) \rangle$ der kinetischen Energie im Grundzustand an der Stelle R auf Grund der Energieerhaltung unabhängig von der Masse ist. Diese Betrachtung bestätigt also die in den Simulationen beobachtete indirekte Proportionalität der zeitabhängigen Kopplungselementen 1. Ordnung zu M .

Als nächstes wird die Effizienz des nicht-adiabatischen Übergangs für verschiedene Massen M_λ betrachtet. Für größere Massen verringert sich der Populationstransfer von $|0\rangle$ nach $|1\rangle$, wie sich an der Populationsdynamik erkennen lässt (siehe Abbildung 4.16). Für größere M_λ bleibt nach der Kopplung mehr im Grundzustand. Dies lässt sich auch gut in den zugehörigen Photoelektronenspektren nachvollziehen. In Abbildung 4.17 sind die Photoelektronenspektren für die verschiedenen M_λ jeweils zu einem Zeitpunkt T_λ dargestellt, zu dem die Population fast vollständig in $|1\rangle$ übergegangen ist.

Die T_λ betragen $T_1 = 48$ fs, $T_4 = 96$ fs, $T_8 = 134$ fs und $T_{16} = 192$ fs. Die entsprechenden Photoelektronenspektren weisen alle zwei Peaks auf, einen intensiveren bei ungefähr 7,7 eV, der von dem Anteil der Wellenfunktion in $|1\rangle$ stammt, und einem schwächeren bei etwa 5 eV, der zum Grundzustand gehört. Betrachtet man den Grundzustandspeak genauer, fällt auf, dass seine Intensität für größere Massen zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die in $|0\rangle$ verbleibende Population für größere Massen auch größer ist. Die Effizienz des nicht-adiabatischen Übergangs und ihre Massenabhängigkeit spiegelt sich damit also in den Photoelektronenspektren wider.

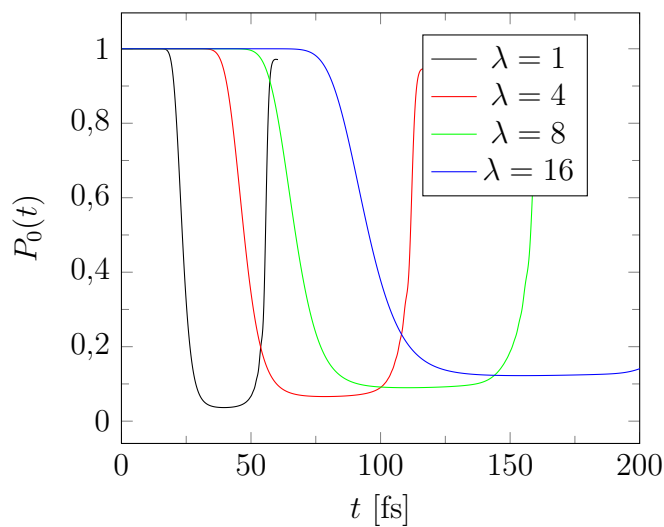


Abbildung 4.16.: Dynamik der Grundzustandspopulation $P_0(t)$ für verschiedene Massen M_λ .

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik in einem eindimensionalen Modellsystem untersucht, das durch die Parametrisierung eine Variation der Stärke der Kopplung zwischen Elektron und Kern erlaubt. Es wurden stellvertretend drei Fälle ausgewählt, die von einer schwachen

4. PES gekoppelter Elektronen- und Kerndynamik

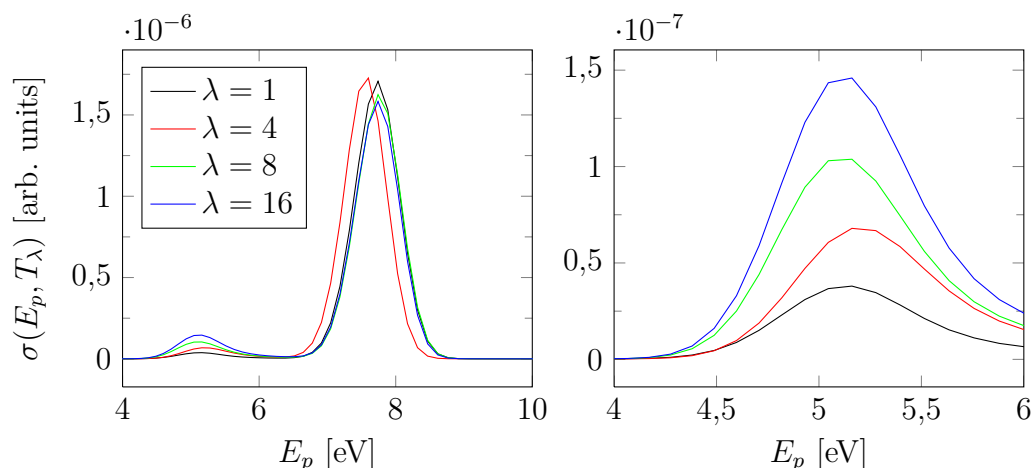


Abbildung 4.17.: Photoelektronenspektren für verschiedene Massen M_λ jeweils zu Zeiten kurz nach dem nicht-adiabatischen Übergang: gesamter Spektralbereich (links) und Ausschnitt des Peaks, der zum elektronischen Grundzustand gehört (rechts).

über eine mittlere bis hin zu einer starken Kopplung reichen. In der Dynamik des Systems ergeben sich so eine fast adiabatische Bewegung für die schwache, eine stark nicht-adiabatische, in der das Kernwellenpaket annähernd auf einer diabatischen Potentialkurve läuft, für die starke sowie eine, an der mehrere elektronische Zustände beteiligt sind, für die mittlere Kopplungsstärke. Im Vergleich der Photoelektronenspektren aus der numerisch exakten Berechnung mit denen aus einem adiabatischen Ansatz zeigt sich, dass für den Fall der schwachen Kopplung die beiden Spektren relativ gut übereinstimmen bis auf Unterschiede in der Intensität des Signals, die sich aus der Vernachlässigung der Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes von Kernposition und Photoelektronenenergie ergeben. Für die Fälle mittlerer und starker Kopplung dagegen versagt die adiabatische Beschreibung, was sich darin äußert, dass sich die mit den beiden Methoden berechneten Spektren erheblich unterscheiden. Während die Spektren aus der numerisch exakten Rechnung die Bewegung des Kernwellenpaketes auf den jeweiligen Potentialkur-

4.5. Zusammenfassung

ven über die energetische Lage der Spektralpeaks gut wiedergeben, fehlen in denen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berechneten die nicht-adiabatischen Effekte, da die Dynamik auf eine Potentialkurve beschränkt bleibt. Auch bei der Untersuchung der Massenabhängigkeit der kinetischen Kopplungen lässt sich die Effizienz eines solchen nicht-adiabatischen Übergangs aus den Photoelektronenspektren ablesen. Die Photoelektronenspektroskopie in dem verwendeten einfachen Modellsystem ermöglicht also eine Charakterisierung von auftretenden nicht-adiabatischen als auch von nicht-Condon Effekten.

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

In Kapitel 4 wurden zeitaufgelöste Photoelektronenspektren für unterschiedliche Kopplungsstärken zwischen Elektronen und Kernen im Rahmen des Shin-Metiu-Modells berechnet. In diesem Kapitel wird das Modellsystem verwendet, um die Asymmetrie von Photoelektronenspektren bezüglich der Richtung des Elektronenimpulses und den Einfluss, den die Dynamik des Systems auf diese Asymmetrie hat, zu untersuchen [52].

5.1. Definition der Asymmetrie im Photoelektronenspektrum

Im vorliegenden Modell kann man zwischen Photoelektronen, die in Vorwärts- bzw. Rückwärtsrichtung emittiert werden, unterscheiden. Für ein zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum $\sigma(p, T)$ erhält man so das Signal $S^+(E_p, T)$ in positiver p -Richtung bzw. $S^-(E_p, T)$ in negativer p -Richtung in Abhängigkeit der Photoelektronenenergie E_p aus

$$S^+(E_p, T) = \int_{-\infty}^{\infty} dp' \sigma(p', T) \delta\left(E_p - \frac{p'^2}{2}\right) \theta(p') \quad (5.1)$$

$$S^-(E_p, T) = \int_{-\infty}^{\infty} dp' \sigma(p', T) \delta\left(E_p - \frac{p'^2}{2}\right) \theta(-p') \quad (5.2)$$

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

mit der Heaviside-Funktion $\theta(p)$. Das Gesamtphotoelektronensignal S_{tot}^+ in positiver bzw. S_{tot}^- in negativer Richtung ergibt sich damit zu:

$$S_{tot}^{\pm}(T) = \int dE_p S^{\pm}(E_p, T) . \quad (5.3)$$

Die normierte Asymmetrie des Photoelektronenspektrums wird definiert als

$$A(E_p, T) = \frac{S^+(E_p, T) - S^-(E_p, T)}{S^+(E_p, T) + S^-(E_p, T)} \quad (5.4)$$

für das energie- und zeitaufgelöste Signal bzw. als

$$A_{tot}(T) = \frac{S_{tot}^+(T) - S_{tot}^-(T)}{S_{tot}^+(T) + S_{tot}^-(T)} \quad (5.5)$$

für das Gesamtsignal. Das Photoelektronenspektrum $\sigma(p, T)$ wird mit Hilfe exakter Propagation (wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben) berechnet. Als Ionisationspuls wird ein Gaußpuls mit 4 fs Halbwertsbreite, einer Intensität von $I = 1,0 \cdot 10^{13} \text{ W/cm}^2$ und einer Wellenlänge von $\lambda = 60 \text{ nm}$ gewählt.

5.2. Asymmetrie im Fall schwacher Kopplung

Zuerst werden Dynamik und Asymmetrien in den Photoelektronenspektren für das Shin-Metiu-Modell für die Situation schwacher Elektron-Kern-Kopplung ($R_c = 1,5 \text{ \AA}$) untersucht. Neben der Asymmetrie, die sich ergibt, wenn das System sich frei bewegt und außer durch den Ionisationspuls keine äußere Wechselwirkung erfolgt, wird auch die Asymmetrie unter Einwirkung eines zusätzlichen IR-Feldes betrachtet.

Die Anfangswellenfunktion

$$\psi(x, R, t = 0) = N_0 e^{-\beta_R(R-R_0)^2} \varphi_0(x, R) \quad (5.6)$$

mit der Normierungskonstante N_0 und dem Parameter $\beta_R = 7,14 \text{ \AA}^{-2}$ besteht aus einem Wellenpaket im elektronischen Grundzustand $|0\rangle$, das bei $R_0 = -0,9 \text{ \AA}$ lokalisiert ist.

5.2.1. Ungestörte Dynamik

Zunächst betrachten wir die Dynamik, die das System ohne Einfluss externer Felder entwickelt. Wie sich dem Vergleich zwischen Elektronendichte $\rho(x, t)$ und Kerndichte $\rho(R, t)$ entnehmen lässt (siehe Abbildung 5.1), bleibt die Bewegung des Kerns auf den linken Potentialtopf beschränkt und das Elektron folgt dieser.

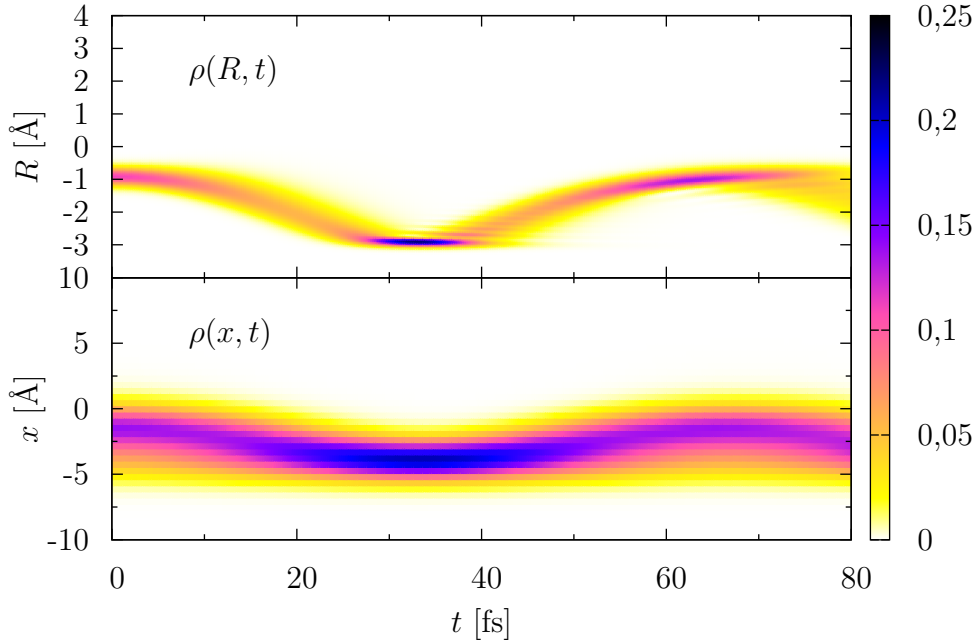


Abbildung 5.1.: Vergleich von Kerndichte $\rho(R, t)$ (oben) und Elektronendichte $\rho(x, t)$ (unten) für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -0,9 \text{ \AA}$.

Dies spiegelt sich auch in den Erwartungswerten des Elektronenimpulses

$$\langle p(t) \rangle = \int dp \int dP \hat{p} |\psi(p, P, t)|^2 \quad (5.7)$$

und des Kernimpulses

$$\langle P(t) \rangle = \int dp \int dP \hat{P} |\psi(p, P, t)|^2 \quad (5.8)$$

wider (siehe Abbildung 5.2).

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

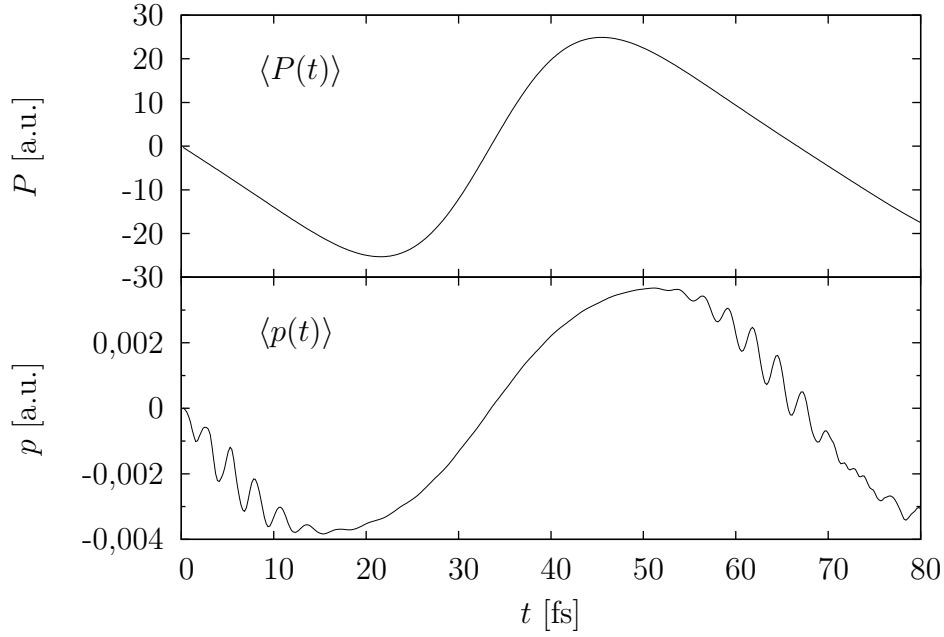


Abbildung 5.2.: Vergleich der Erwartungswerte des Kernimpulses $\langle P(t) \rangle$ (oben) und des Elektronenimpulses $\langle p(t) \rangle$ (unten) für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -0,9 \text{ \AA}$.

Wie in Abbildung 5.3 zu sehen, folgt die Asymmetrie $A_{tot}(T)$ der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren von Vorzeichen und Verlauf her dem Elektronenimpulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$. Dies deutet darauf hin, dass Elektronen bei Ionisation durch den XUV-Puls vorzugsweise ihre ursprüngliche Impulsrichtung beibehalten, d.h. solche mit positivem Impuls werden in positive x -Richtung und solche mit negativem Impuls in negative x -Richtung emittiert.

Diese Annahme wird auch durch die Betrachtung der Asymmetrie $A_p(t)$ in der Elektronenimpulsverteilung bestätigt. Diese berechnet sich aus der Elektronendichte im Impulsraum

$$\rho(p, t) = \int dR |\psi(p, R, t)|^2 \quad (5.9)$$

5.2. Asymmetrie im Fall schwacher Kopplung

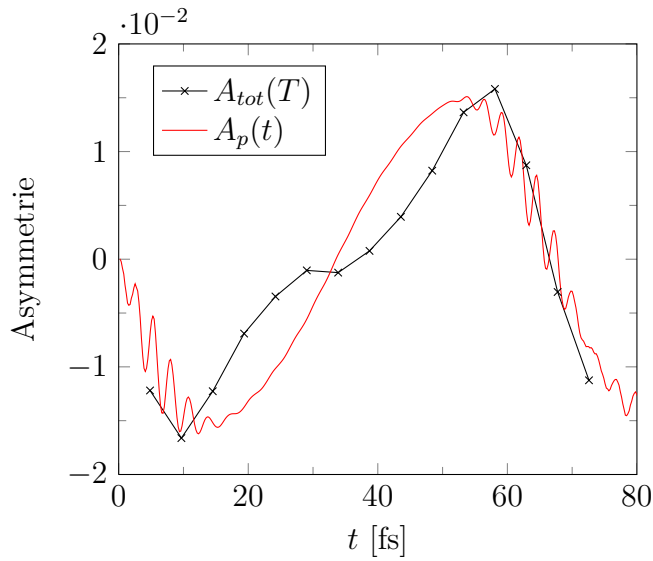


Abbildung 5.3.: Asymmetrie $A_{tot}(T)$ der Photoelektronenspektren und Asymmetrie $A_p(t)$ der Elektronenimpulsdichte.

zu:

$$A_p(t) = \frac{\int_0^\infty \{\rho(p, t) - \rho(-p, t)\} dp}{\int_{-\infty}^\infty \rho(p, t) dp} . \quad (5.10)$$

Die Asymmetrie $A_{tot}(T)$ in den Photoelektronenspektren stimmt mit der in der Elektronenimpulsdichte von Verlauf und Größe gut überein (siehe Abbildung 5.3). Der Impuls, den das Elektron vor der Ionisation hat, scheint also die Richtung, in der es sich von den Kernen entfernt, zu beeinflussen. Eine weitere interessanter Effekt ist in der Lage der Peakmaxima der Spektren $\sigma(p, T)$ für positive und $\sigma(-p, T)$ für negative Impulse zu beobachten. In Abbildung 5.4 sind die beiden Peaks für eine Delay-Zeit von $T = 12,1$ fs (500 a.u.) miteinander verglichen. Die Asymmetrie spiegelt sich hier im Peakhöhenunterschied zwischen $\sigma(p, T)$ und $\sigma(-p, T)$ wider. Außerdem liegt der Peak für negative Impulse gegenüber dem für positive um etwa 0,007 a.u. zu größeren Impulswerten verschoben. Von der Größenordnung her entspricht diese Verschiebung ungefähr dem Impulserwartungswert $\langle p(t = 12,1 \text{ fs}) \rangle \approx -0,004$ a.u. Auch vom Vorzeichen her passt diese Verschiebung zu $\langle p \rangle$, da der

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

Impulserwartungswert zu diesem Zeitpunkt negativ ist und die Elektronen, die sich in negative x -Richtung entfernen, im Schnitt einen etwas größeren Impuls mitbekommen. Dieses Bild bestätigt sich auch in der energie- und zeitaufgelösten Asymmetrie $A(E_p, T)$ (siehe Abbildung 5.5). Hier ist zu erkennen, dass für Zeiten, in denen $\langle p \rangle$ negativ ist, der Peak von $\sigma(-p, T)$ bei höheren Energien bzw. Impulsen erscheint als der von $\sigma(p, T)$, während es sich für Zeiten mit positiven $\langle p \rangle$ gerade umgekehrt verhält.

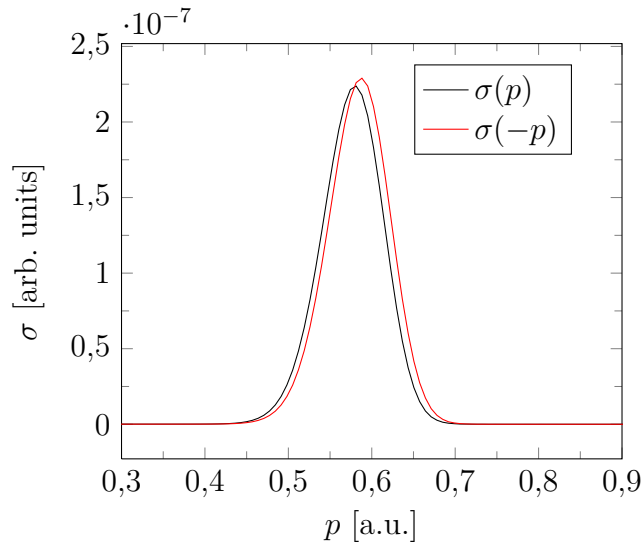


Abbildung 5.4.: Vergleich der Peaks des Spektrums $\sigma(p)$ für positive Impulse p und des Spektrums $\sigma(-p)$ für negative Impulse $-p$ bei einer Delay-Zeit $T = 12,1$ fs (500 a.u.).

Da der Wert des Elektronenimpulserwartungswertes $\langle p(t) \rangle$ im betrachteten Fall relativ klein bleibt, fallen auch die beobachteten Asymmetrieeffekte gering aus. Dies lässt sich ändern, indem man zusätzlich ein IR-Feld anlegt.

5.2. Asymmetrie im Fall schwacher Kopplung

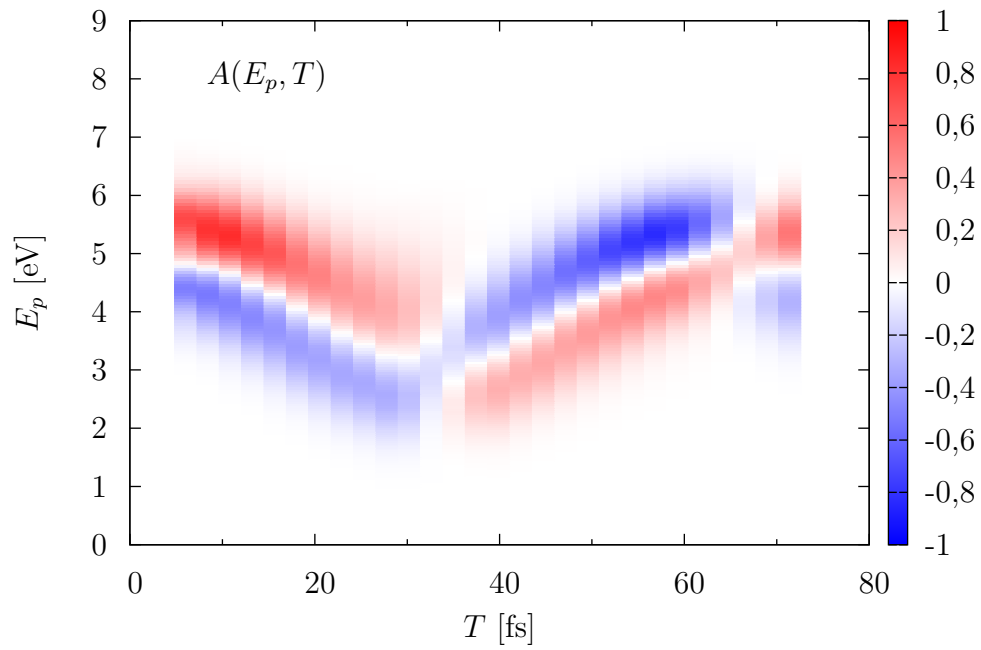


Abbildung 5.5.: Energie- und zeitaufgelöste Asymmetrie $A(E_p, T)$ für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -0,9 \text{ \AA}$.

5.2.2. Wirkung eines IR-Feldes

Durch ein IR-Feld einer Feldstärke, die zu schwach ist, um über Multiphotonenprozesse zu ionisieren und die Kerndynamik nennenswert zu beeinflussen, aber stark genug, um das Elektron in eine erzwungene Schwingung zu versetzen, lassen sich größere Elektronenimpulserwartungswerte $\langle p \rangle$ erreichen als für den vorgestellten Fall der freien Dynamik. Um eine diabatische Dynamik beizubehalten, muss die Wellenlänge des IR-Feldes so gewählt werden, dass keine Übergänge in andere elektronische Zustände stattfinden.

Klassisch betrachtet sollte der Impuls des Elektrons in einem elektrischen Feld dem Vektorpotential $A(t)$ folgen, da

$$\frac{d}{dt}p(t) = -E(t) \Rightarrow p(t) = - \int_0^t E(t') dt' = A(t) - A(0) . \quad (5.11)$$

Daher ist es zweckmäßig, $A(t)$ so zu definieren, dass es nach Ende des Pulses wieder den Wert Null annimmt und das Maximum der Einhüllenden des Pulses mit dem der Trägeroszillation zusammenfällt. Der hier verwendete IR-Puls hat die Form:

$$A_{IR}(t) = \frac{E_0}{\omega_{IR}} \sin(\omega_{IR}(t - T_{IR}) + \phi) e^{-\beta_{IR}(t-T_{IR})^2} . \quad (5.12)$$

Als Intensität des Pulses wurde $I = 1,0 \cdot 10^{11}$ W/cm² gewählt, als Wellenlänge $\lambda = 1200$ nm, als Pulsphase $\phi = \pi/2$, als Delay-Zeit $T_{IR} = 12,1$ fs (500 a.u.) und Halbwertsbreite 7,4 fs ($\beta_{IR} = 3 \cdot 10^{-5}$ a.u.).

In Abbildung 5.6 sind die Impulserwartungswerte von Kern und Elektron unter Einwirkung des IR-Pulses dargestellt. Während der Kernimpuls nahezu identisch zu dem der feldfreien Dynamik ist und kaum vom IR-Feld beeinflusst wird, folgt $\langle p(t) \rangle$ dem Vektorpotential $A(t)$ und nimmt Werte an, die um eine Größenordnung über denen der feldfreien Dynamik liegen. Folglich sollten auch größere Asymmetrien $A_{tot}(T)$ zu erwarten sein. Wie in Abbildung 5.7 zu sehen ist, stimmen $A_{tot}(T)$ und $\langle p(t) \rangle$ gut überein. Dies bestätigt die Annahme, dass Elektronenimpulserwartungswert und Asymmetrie in direktem Zusammenhang stehen. Bestimmt man aus dem Spektrum zur Delay-Zeit T den Unterschied $\Delta p(T)$ der Position der Maxima der Spektralpeaks

5.2. Asymmetrie im Fall schwacher Kopplung

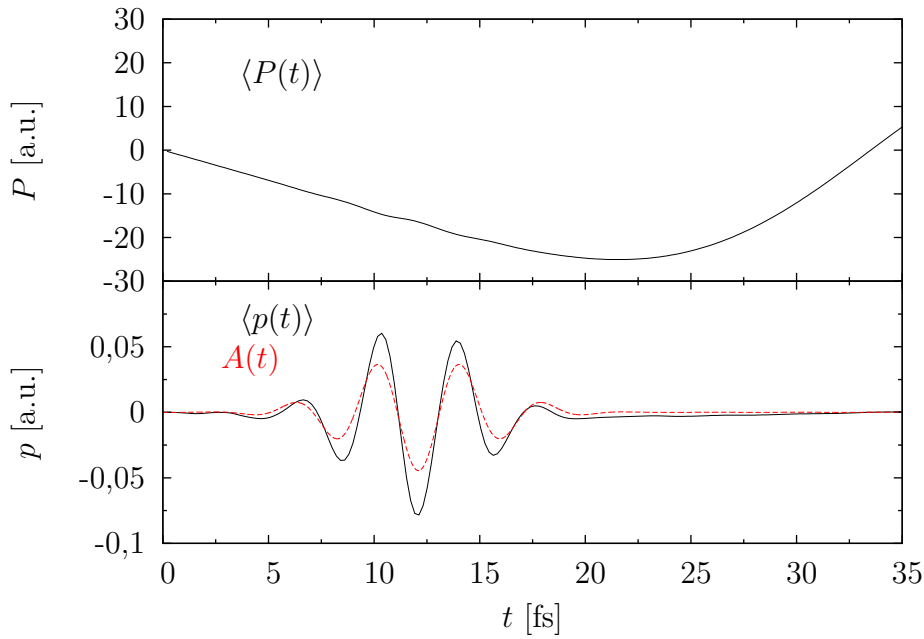


Abbildung 5.6.: Vergleich der Erwartungswerte des Kernimpulses $\langle P(t) \rangle$ (oben), des Elektronenimpulses $\langle p(t) \rangle$ für $R_c = 1,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -0,9 \text{ \AA}$ und des Vektorpotentials $A(t)$ des IR-Feldes (unten).

bei positiven und negativen Impulsen entspricht dieser, wie Abbildung 5.7 zu entnehmen ist, ebenfalls dem Impulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$. Die Elektronen, die sich in die gleiche Richtung von den Kernen entfernen, in die $\langle p(t) \rangle$ bzw. das Vektorpotential $A(t)$ zum Zeitpunkt der Ionisation gerichtet ist, verfügen im Mittel um einen um $\langle p(t) \rangle$ größeren Impuls als die in Gegenrichtung.

Für den Fall schwacher Elektron-Kern-Kopplung lässt sich zusammenfassend also feststellen, dass die Asymmetrie im Photoelektronenspektrum von Größe und Vorzeichen des Impulserwartungswertes $\langle p(t) \rangle$ des Elektrons zum Zeitpunkt der Ionisation abhängt.

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

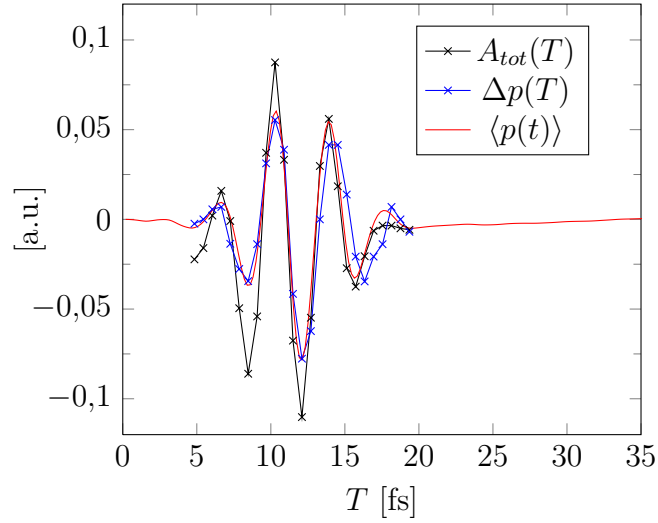


Abbildung 5.7.: Vergleich des Elektronenimpulserwartungswertes $\langle p(t) \rangle$ mit der Asymmetrie $A_{tot}(T)$ und der Differenz der Peakpositionen $\Delta p(T)$.

5.3. Asymmetrie im Fall starker Kopplung

Um den Einfluss nicht-adiabatischer Effekte auf die Asymmetrien in Photoelektronenspektren zu charakterisieren, werden im Folgenden Dynamik und Asymmetrien für den Fall einer starken Elektron-Kern-Kopplung ($R_c = 2,5 \text{ \AA}$) im Shin-Metiu-Modell untersucht.

5.3.1. Dynamik und Asymmetrien

Als Anfangswellenfunktion wird ein Wellenpaket im elektronischen Grundzustand $|0\rangle$ gewählt, das bei $R_0 = -3,0 \text{ \AA}$ startet:

$$\psi(x, R, t = 0) = N_0 e^{-\beta_R(R-R_0)^2} \varphi_0(x, R) \quad (5.13)$$

mit der Normierungskonstante N_0 und dem Parameter $\beta_R = 7,14 \text{ \AA}^{-2}$. Anders als im Fall schwacher Kopplung folgt das Elektron hier nicht der Bewegung des Kerns, wie in Abbildung 5.8 zu erkennen ist. Während das Kernwellenpaket eine Schwingungsbewegung über die Potentialbarriere bei $R = 0$

5.3. Asymmetrie im Fall starker Kopplung

ausführt, bleibt die Elektronendichte hauptsächlich bei negativen Werten von R in der Nähe des linken festen Kerns bei -5 \AA lokalisiert und nur ein kleiner Anteil wird zu positiven R -Werten transferiert.

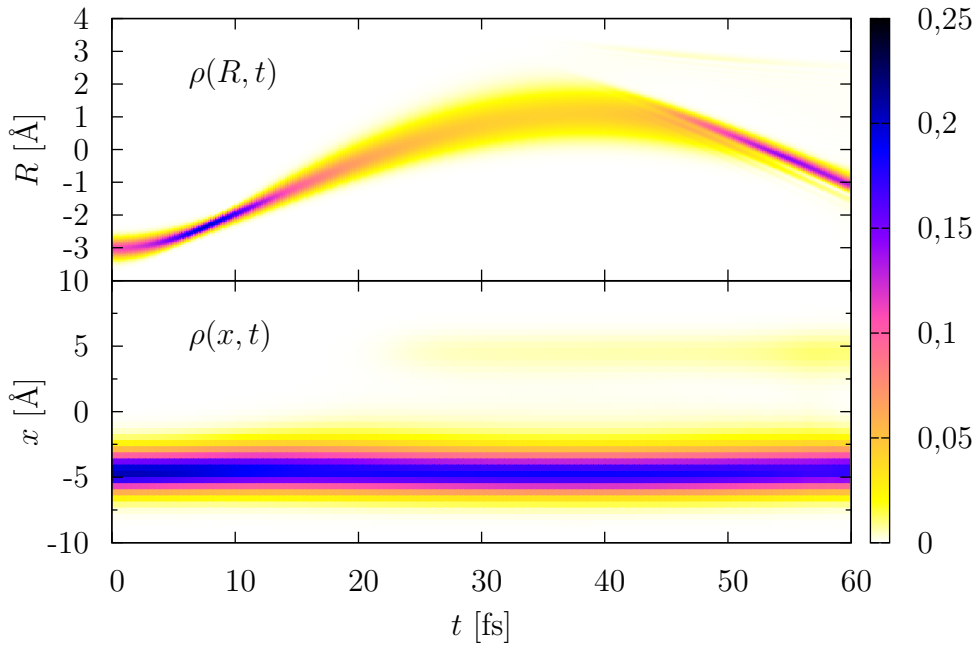


Abbildung 5.8.: Vergleich von Kerndichte $\rho(R, t)$ (oben) und Elektronendichte $\rho(x, t)$ (unten) für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -3,0 \text{ \AA}$.

Dies spiegelt sich auch in den Impulserwartungswerten wider, die in Abbildung 5.9 dargestellt sind. Der Erwartungswert $\langle P(t) \rangle$ des Kernimpulses oszilliert in den ersten 60 fs zwischen etwa $+40$ a.u. und -40 a.u. ähnlich wie im Fall schwacher Elektron-Kern-Kopplung. Der Impulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$ des Elektrons dagegen weist in den ersten 40 fs, die ungefähr der Zeit entsprechen, in der das Kernwellenpaket seinen Umkehrpunkt erreicht, zwei Maxima auf. Kern- und Elektronenbewegung unterscheiden sich hier also deutlich voneinander.

Die Werte des Elektronenimpulserwartungswertes $\langle p(t) \rangle$ sind in einer ähnlichen Größenordnung wie in dem im vorigen Abschnitt betrachteten Fall

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

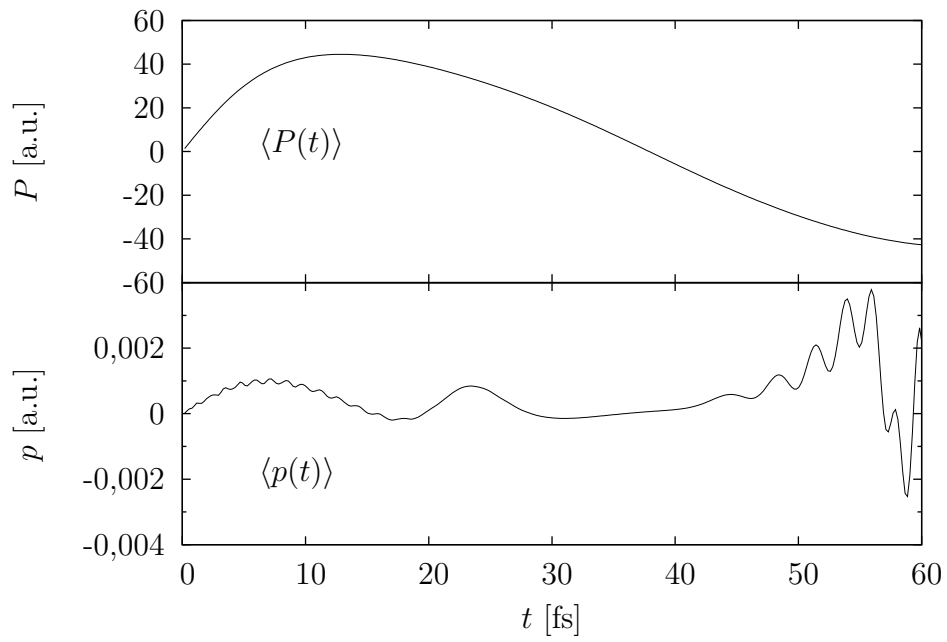


Abbildung 5.9.: Vergleich der Erwartungswerte des Kernimpulses $\langle P(t) \rangle$ (oben) und des Elektronenimpulses $\langle p(t) \rangle$ (unten) für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -3,0 \text{ \AA}$.

5.3. Asymmetrie im Fall starker Kopplung

schwacher Kopplung. Falls die Asymmetrie im Photoelektronenspektrum allein von $\langle p(t) \rangle$ abhängt, sollte $A_{tot}(T)$ ebenfalls in beiden Fällen ähnliche Werte annehmen. In Abbildung 5.10 ist $A_{tot}(T)$ für die hier betrachtete Dynamik dargestellt sowie die Asymmetrie $A_p(t)$ der Elektronenimpulsdichte. Es fällt auf, dass die Asymmetrien mit bis zu 4 % über doppelt so groß sind wie im Fall der schwachen Kopplung, obwohl der Elektronenimpulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$ zum entsprechenden Zeitpunkt weniger als halb so groß ist wie der größte Wert von $\langle p(t) \rangle$ bei $R_c = 1,5 \text{ \AA}$. Während in den ersten 15 fs die Asymmetrien klein und positiv sind, weisen sie zwischen etwa 15 fs und 35 fs einen deutlichen Peak auf. Die Asymmetrie $A_{tot}(T)$ der Photoelektronenspektren hat hier vom Betrag her ähnliche Werte wie $A_p(t)$, allerdings ist sie anders als diese negativ. Dieses Verhalten zeigt sich auch im Intervall zwischen 50 fs und 60 fs.

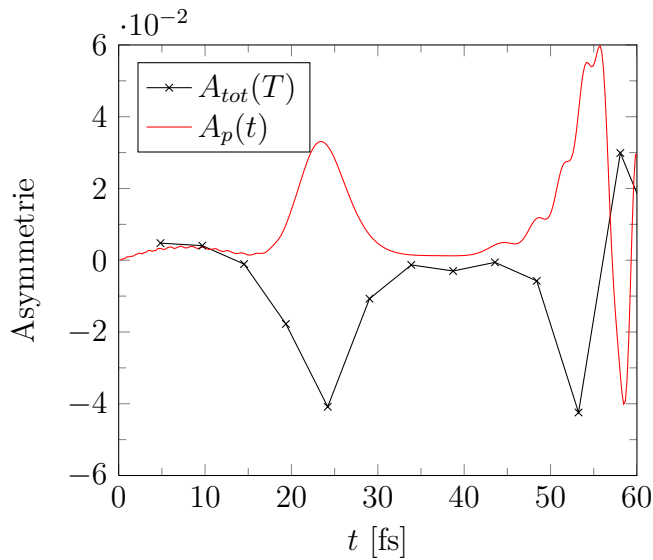


Abbildung 5.10.: Asymmetrie $A_{tot}(T)$ der Photoelektronenspektren und Asymmetrie $A_p(t)$ der Elektronenimpulsdichte.

Betrachtet man die Dynamik des vorliegenden Falles (siehe Abbildung 5.8),

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

entsprechen die Zeiten, zu denen die großen Asymmetriewerte auftreten, genau denen, zu denen sich das Kernwellenpaket in der Kopplungsregion um $R = 0$ aufhält und ein Übergang vom elektronischen Grundzustand $|0\rangle$ in den ersten angeregten Zustand $|1\rangle$ stattfindet, wie sich aus dem zeitlichen Verlauf der Populationen ablesen lässt (siehe Abbildung 5.11). Im Unterschied zum Fall schwacher Kopplung, bei dem die Dynamik auf den Grundzustand beschränkt bleibt, sind hier also zwei elektronische Zustände an der Dynamik und damit auch der Entstehung der Photoelektronenspektren beteiligt. Dies legt die Annahme nahe, dass es sich bei den Abweichungen in der Beziehung zwischen Asymmetrie $A_{tot}(T)$ und Elektronenimpulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$, die für die schwache Elektron-Kern-Kopplung zu beobachten ist, um einen Interferenzeffekt bei der Ionisation aus mehr als einem elektronischen Zustand handelt.

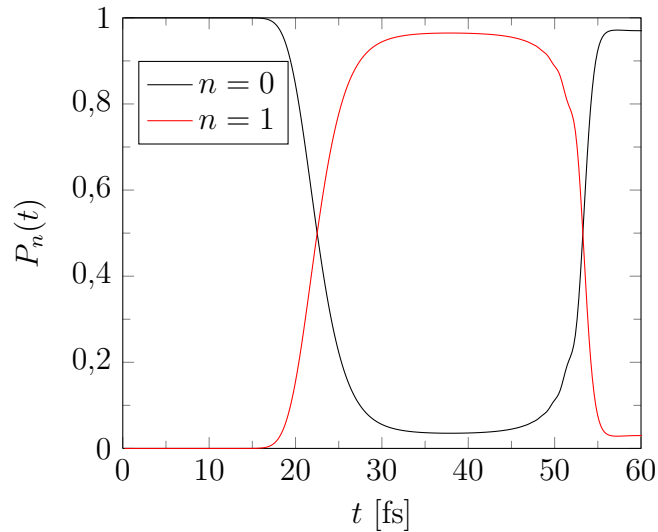


Abbildung 5.11.: Populationsdynamik für $R_c = 2,5 \text{ \AA}$ und $R_0 = -3,0 \text{ \AA}$.

5.3.2. Interferenzeffekte in Photoelektronenspektren

Um die Interferenz zwischen den Beiträgen der beiden elektronischen Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ zum Photoelektronenspektrum zu untersuchen, bietet sich ein Ansatz an, in dem der Ionisationsschritt störungstheoretisch behandelt wird. So lassen sich die Anteile der Ionisation aus den beiden Zuständen sowie ihre Interferenz getrennt betrachten.

Hierfür wird die Propagation der gebundenen und ionischen Wellenfunktion numerisch exakt mit der Split-Operator-Methode berechnet bis auf die Wechselwirkung mit dem elektrischen Feld, die in 1. Ordnung Störungstheorie angesetzt wird. Die gebundene Wellenfunktion $\psi(x, R, t + dt)$ wird mit dem Hamiltonoperator $H(x, R)$ des Systems propagiert:

$$\psi(x, R, t + dt) = e^{-iH(x,R)dt} \cdot \psi(x, R, t) . \quad (5.14)$$

Die ionische Wellenfunktion $\psi_+(p, R, t)$ wird über Störungstheorie 1. Ordnung aus $\psi(x, R, t)$ erzeugt und kohärent aufaddiert:

$$\begin{aligned} \psi_+(p, R, t + dt) = & e^{-iH_+(p,R)dt} \psi_+(p, R, t) \\ & -i \text{ FT } \{ \mu(x, R) E(t + dt - T) \psi(x, R, t + dt) \} , \end{aligned} \quad (5.15)$$

wobei $H_+(p, R)$ den Hamiltonoperator des ionischen Zustandes bezeichnet, der die Form

$$H_+(p, R) = \frac{\hat{p}^2}{2} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V_+(R) \quad (5.16)$$

hat. Um die Anteile der ionischen Wellenfunktion zu betrachten, die aus den elektronischen Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ stammen, wird jeweils eine ionische Wellenfunktion $\psi_{+,0/1}(p, R, t)$ berechnet:

$$\begin{aligned} \psi_{+,0/1}(p, R, t + dt) = & e^{-iH_+(p,R)dt} \psi_{+,0/1}(p, R, t) \\ & -i \text{ FT } \{ \mu(x, R) E(t + dt - T) \psi_{0/1}(x, R, t + dt) \} , \end{aligned} \quad (5.17)$$

wobei die Wellenfunktion

$$\psi_{0/1}(x, R, t) = \chi_{0/1}(R, t) \cdot \varphi_{0/1}(x, R) \quad (5.18)$$

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

im Zustand $|0\rangle$ bzw. $|1\rangle$ für jeden Propagationsschritt aus $\psi(x, R, t)$ durch Projektion bestimmt wird. Das Photoelektronenspektrum $\sigma(p, T)$ ergibt sich damit zu:

$$\sigma(p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\psi_+(p, R, t)|^2 \quad (5.19)$$

bzw. getrennt für die Anteile aus $|0\rangle$ und $|1\rangle$ zu:

$$\sigma_{0/1}(p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR |\psi_{+,0/1}(p, R, t)|^2 . \quad (5.20)$$

Die Interferenz $I(p, T)$ zwischen den aus $|0\rangle$ und $|1\rangle$ ionisierten Anteilen hat folgende Form:

$$I(p, T) = \lim_{t \rightarrow \infty} \int dR 2 \cdot \Re\{\psi_{+,0}^*(p, R, t)\psi_{+,1}(p, R, t)\} . \quad (5.21)$$

In Abbildung 5.12 sind die so berechneten Spektren für die beiden Delay-Zeiten $T = 9,68$ fs (400 a.u.) und $T = 24,20$ fs (1000 a.u.) dargestellt. Für $T = 9,68$ fs besitzen das Gesamtspektrum $\sigma(p, T)$ und der Anteil $\sigma_0(p, T)$ des Spektrums, der durch Ionisation aus dem elektronischen Grundzustand entsteht, fast identische Werte, während der Anteil $\sigma_1(p, T)$ aus dem ersten angeregten Zustand und der Interferenzterm $I(p, T)$ verschwindend klein sind. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass sich zu diesem Zeitpunkt annähernd die gesamte Population in $|0\rangle$ befindet. Anders stellt sich die Situation für $T = 24,20$ fs dar. Zu dieser Zeit verteilt sich die Population nahezu gleich auf die Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$. Dies spiegelt sich im Spektrum darin wieder, dass sowohl die Anteile $\sigma_0(p, T)$ und $\sigma_1(p, T)$ aus den beiden Zuständen als auch der Interferenzterm $I(p, T)$ Beiträge ähnlicher Größenordnung zum Gesamtspektrum liefern. Das Gesamtspektrum $\sigma(p, T)$ zeigt für $T = 24,20$ fs eindeutig einen höheren Peak für negative Impulse, d.h. eine negative Asymmetrie. Da die spektralen Anteile $\sigma_0(p, T)$ und $\sigma_1(p, T)$ nur eine geringe Asymmetrie aufweisen, bestimmt in erster Linie der Interferenzterm $I(p, T)$ Größe und Vorzeichen der Asymmetrie $A_{tot}(T)$.

Um zu quantifizieren, wie viel jeweils die Anteile $\sigma_0(p, T)$ und $\sigma_1(p, T)$ und der Interferenzterm $I(p, T)$ zur Asymmetrie $A_{tot}(T)$ des Gesamtspektrums

5.3. Asymmetrie im Fall starker Kopplung

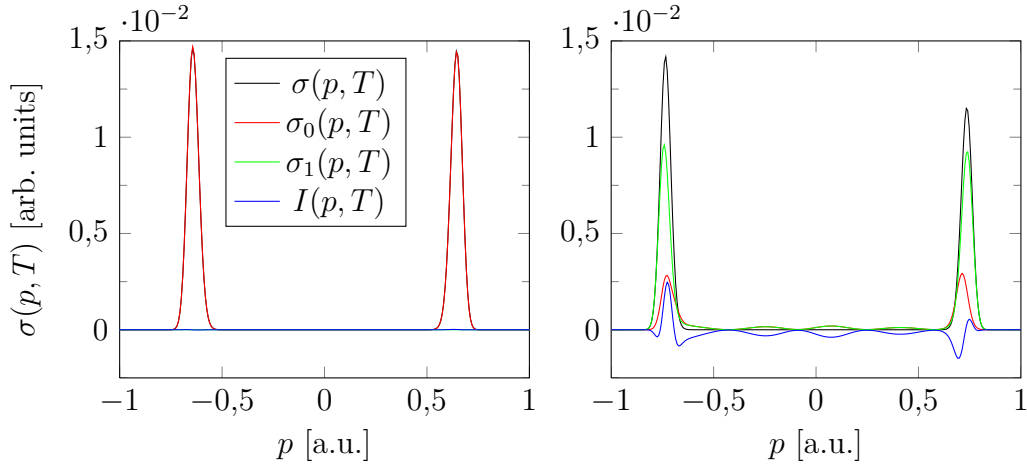


Abbildung 5.12.: Photoelektronenspektren aus der störungstheoretischen Rechnung für $T = 9,68$ fs (links) und $T = 24,20$ fs (rechts). Dargestellt sind jeweils das Gesamtspektrum $\sigma(p, T)$, die Anteile $\sigma_0(p, T)$ und $\sigma_1(p, T)$ aus den Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ sowie der Interferenzterm $I(p, T)$.

beitragen, lässt sich diese in die entsprechenden Beiträge zerlegen:

$$\begin{aligned}
 A_{tot}(T) &= \frac{\int_0^\infty [\sigma(p, T) - \sigma(-p, T)] dp}{\int_{-\infty}^\infty \sigma(p, T) dp} & (5.22) \\
 &= A_0(T) + A_1(T) + A_I(T)
 \end{aligned}$$

mit

$$A_{0/1}(T) = \frac{\int_0^\infty [\sigma_{0/1}(p, T) - \sigma_{0/1}(-p, T)] dp}{\int_{-\infty}^\infty \sigma(p, T) dp} \quad (5.23)$$

und

$$A_I(T) = \frac{\int_0^\infty [I(p, T) - I(-p, T)] dp}{\int_{-\infty}^\infty \sigma(p, T) dp} . \quad (5.24)$$

Diese Zerlegung (siehe Abbildung 5.13) zeigt, dass im Bereich des adiabatischen Übergangs von etwa 15 fs bis 35 fs die Interferenz den größten Beitrag zur Gesamtasymmetrie $A_{tot}(T)$ liefert. Anders als bei der exakten Berechnung der Photoelektronenspektren ist $A_{tot}(T)$ schon vor dem adiabatischen Übergang negativ, obwohl der Elektronenimpulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$ hier

5. Asymmetrie in zeitaufgelösten Photoelektronenspektren

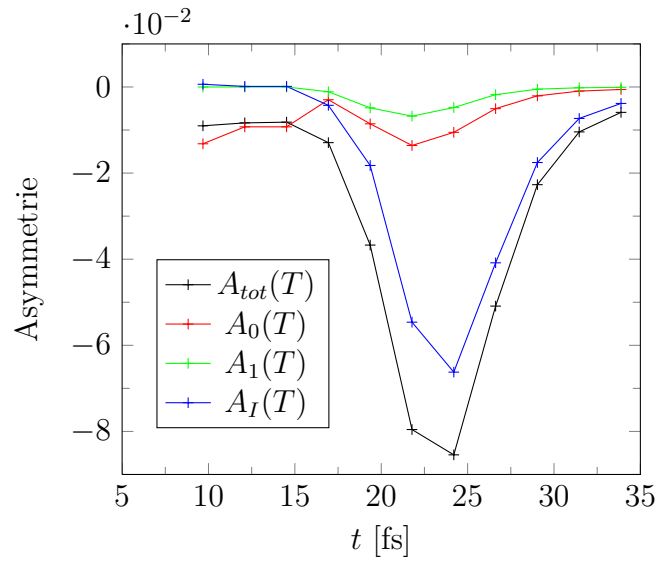


Abbildung 5.13.: Gesamtasymmetrie $A_{tot}(T)$ und die Beiträge $A_0(T)$ und $A_1(T)$ aus den Zuständen $|0\rangle$ und $|1\rangle$ sowie der Interferenzbeitrag $A_I(T)$.

kleine positive Werte annimmt. In der störungstheoretischen Beschreibung der Ionisation scheint die Asymmetrie also kein direktes Maß für den Elektronenimpulserwartungswert $\langle p(t) \rangle$ zu sein. Vom Verlauf her stimmt die Gesamtasymmetrie für die exakte und die störungstheoretische Rechnung gut überein, bis auf dass letztere die Asymmetrie um einen Faktor von ungefähr zwei überschätzt.

5.4. Zusammenfassung

Im Fall der schwachen Elektron-Kern-Kopplung weist das System eine adiabatischen Dynamik auf, die auf einen elektronischen Zustand beschränkt bleibt. Hier folgt das Elektron dem Kern, die Asymmetrie der Photoelektronenspektren spiegelt die Impulsverteilung des gebundenen Elektrons zum Zeitpunkt der Ionisation und damit die Dynamik des Elektrons wider. Die Photoelektronen, die in Richtung des Elektronenimpulserwartungswertes emit-

tiert werden, erhalten einen im Mittel um den Wert des Elektronenimpulserwartungswertes größeren Impuls als die in Gegenrichtung. Dies lässt sich sowohl für die freie Dynamik des Systems beobachten als auch unter Einfluss eines IR-Feldes, das das Elektron zu einer erzwungenen Schwingung anregt, ohne nennenswerten Populationstransfer in einen anderen elektronischen Zustand zu erzeugen. Da der Impulserwartungswert des Elektrons unter Einwirkung eines IR-Feldes größer ist als bei der freien Dynamik, sind in diesem Fall auch die Asymmetrie und Peakverschiebung der Photoelektronen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung ausgeprägter. Im Fall der starken Elektron-Kern-Kopplung allerdings findet eine diabatische Dynamik statt. Die Elektronendichte bleibt an einem festen Kern lokalisiert und wird von der Kernbewegung nicht beeinflusst, außer das Kernwellenpaket überquert die Kopplungsregion und es kommt zu einem Übergang in einen anderen elektronischen Zustand. Hier führen Interferenzeffekte zu den Zeiten, zu denen mehrere elektronische Zustände bevölkert sind, zu relativ großen Asymmetrien.

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle in vibronischen Zuständen mit Spinkopplung

In diesem Kapitel wird die Dynamik und optische Kontrolle des Spinzustandes in einem Modellsystem betrachtet. Hierzu wird das Shin-Metiu-Modell um ein zusätzliches Elektron erweitert, so dass das System als zusätzlichen Freiheitsgrad den Spinzustand erhält [53]. Abhängig von der Stärke der Elektron-Elektron-Kopplung ergeben sich analog zum Shin-Metiu-Modell Sätze an Potentialkurven mit unterschiedlichen Kopplungssituationen. Um Übergänge zwischen den Spinmultiplizitäten zu ermöglichen wird eine Spinkopplung eingeführt, die im feldfreien Fall zu einem Populationstransfer zwischen Singulett und Triplett führen kann. Mit Hilfe eines Kontrollfeldes soll diese Austauschdynamik unterbrochen und das System in einem bestimmten Spinzustand gehalten werden. Von den optischen Kontrollschemata, mit denen sich Spinübergänge, die Dipol-verboten sind, beeinflussen lassen [54–59], wird hier eines verwendet, das auf dem nicht-resonanten dynamischen Stark-Effekt beruht [60–65]. Innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung wird die Wirksamkeit der Kontrolle der Spindynamik getestet und mit der vollständigen, numerisch exakten Dynamik verglichen [66].

6.1. Erweiterung des Shin-Metiu-Modells

6.1.1. Zwei-Elektronen-Modell

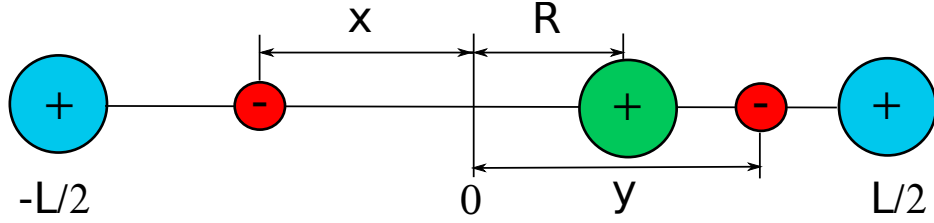


Abbildung 6.1.: Die Teilchengeometrie im erweiterten Shin-Metiu-Modell.

Das in Abschnitt 4.1 vorgestellte Shin-Metiu-Modell wird hier um ein zusätzliches Elektron erweitert. In diesem erweiterten Modellsystem bewegen sich zwei Elektronen mit den Koordinaten x und y und ein Kern mit Koordinate R und Masse M im Feld zweier fester Kerne bei $\pm L/2 = \pm 5 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 6.1). Der Hamiltonoperator des Systems hat damit die Form:

$$H_0 = \frac{\hat{p}_x^2}{2} + \frac{\hat{p}_y^2}{2} + \frac{\hat{P}^2}{2M} + V(x, y, R) , \quad (6.1)$$

wobei \hat{p}_x und \hat{p}_y bzw. \hat{P} für die Impulsoperatoren der beiden Elektronen bzw. des beweglichen Kerns stehen, dessen Masse M der Protonenmasse entspricht. Das Potential $V(x, y, R)$ ist folgendermaßen parametrisiert:

$$V(x, y, R) = \frac{1}{|L/2 - R|} + \frac{1}{|L/2 + R|} - \frac{\text{erf}(|L/2 - x|/R_f)}{|L/2 - x|} - \frac{\text{erf}(|L/2 + x|/R_f)}{|L/2 + x|} - \frac{\text{erf}(|R - x|/R_c)}{|R - x|} + \frac{\text{erf}(|x - y|/R_e)}{|x - y|} . \quad (6.2)$$

Die Kernladungszahlen wurden für alle drei Kerne auf Eins gesetzt und die beiden Abschirmparameter R_f und R_c auf den selben Wert $R_f = R_c = 1,5 \text{ \AA}$. Der Parameter R_e bestimmt die Größe der Kopplung zwischen den zwei Elektronen.

6.1. Erweiterung des Shin-Metiu-Modells

Die Gesamtwellenfunktion $\Psi(x, y, R, t)$ des Systems lässt sich in eine Ortswellenfunktion $\psi(x, y, R, t)$ und eine Spinwellenfunktion $s(1, 2)$ aufteilen:

$$\Psi(x, y, R, t) = \psi(x, y, R, t) \cdot s(1, 2) . \quad (6.3)$$

Da die Wellenfunktion nach dem Pauli-Prinzip antisymmetrisch unter Austausch der beiden Elektronen sein muss, ist die Ortswellenfunktion symmetrisch im Fall antiparalleler Spins (Singulett) und antisymmetrisch im Fall paralleler Spins (Triplet). Falls keine Kopplung zwischen den beiden Spinsystemen stattfindet, bleibt die Spinmultiplizität und damit die Symmetrie der Ortswellenfunktion erhalten. Die Zeitentwicklung der Ortswellenfunktion ist gegeben durch:

$$\psi_{\pm}(x, y, R, t) = e^{-iH_0 t} \psi_{\pm}(x, y, R, t = 0) , \quad (6.4)$$

wobei ψ_+ eine gerade und ψ_- eine ungerade Wellenfunktion darstellt.

6.1.2. Spinkopplung

Damit Übergänge zwischen den beiden Spinsystemen stattfinden können, wird eine Kopplung $J(x, y)$ zwischen ihnen eingeführt. Der Hamiltonoperator des Systems nimmt damit die Form

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_0(x, y, R) & J(x, y) \\ J(x, y) & H_0(x, y, R) \end{pmatrix} \quad (6.5)$$

an und die Schrödingergleichung

$$-i \frac{\partial}{\partial t} \boldsymbol{\psi} = \mathbf{H} \boldsymbol{\psi} \quad \text{mit} \quad \boldsymbol{\psi} = \begin{pmatrix} \psi_+ \\ \psi_- \end{pmatrix} . \quad (6.6)$$

Damit die Symmetrie der beiden Komponenten ψ_+ und ψ_- der Wellenfunktion erhalten bleibt, muss der Kopplungsoperator $J(x, y)$ antisymmetrisch bezüglich Elektronenaustausch sein. Hierfür wird die Funktion

$$J(x, y) = \lambda(x - y) \quad (6.7)$$

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

gewählt mit dem konstanten Parameter der Kopplungsstärke λ . Dabei wird die mögliche Abhängigkeit der Kopplung von der Kernkoordinate der Einfachheit halber vernachlässigt.

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

Aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung für das ungekoppelte System

$$H_{el}(x, y, R)\varphi_n^I(x, y, R) = V_n^I(R)\varphi_n^I(x, y, R) \quad (6.8)$$

ergeben sich die Potentialkurven $V_n^I(R)$ und elektronischen Eigenfunktionen $\varphi_n^I(x, y, R)$ für die Singulettts $I = S$ und Triplettts $I = T$. S_n bzw. T_n bezeichnet jeweils den n -ten elektronischen Zustand des Singulett- bzw. Tripletttsystems. Der elektronische Hamiltonoperator $H_{el}(x, y, R)$ hat die Form:

$$H_{el}(x, y, R) = \frac{\hat{p}_x^2}{2} + \frac{\hat{p}_y^2}{2} + V(x, y, R) . \quad (6.9)$$

Die Berechnung der Potentialkurven und Eigenfunktion erfolgt mit Hilfe der komplexen Zeitpropagation wie in Abschnitt 2.4 beschrieben.

Unter Einfluss von Spinkopplung stellt auch die elektronische Schrödingergleichung ein gekoppeltes Gleichungssystem dar:

$$\begin{pmatrix} H_{el}(x, y, R) & J(x, y) \\ J(x, y) & H_{el}(x, y, R) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_n^+(x, y, R) \\ \varphi_n^-(x, y, R) \end{pmatrix} = \quad (6.10) \\ V_n(R) \begin{pmatrix} \varphi_n^+(x, y, R) \\ \varphi_n^-(x, y, R) \end{pmatrix}$$

mit den symmetrischen bzw. antisymmetrischen Anteilen $\varphi_n^+(x, y, R)$ bzw. $\varphi_n^-(x, y, R)$ der Eigenfunktionen und den Potentialkurven $V_n(R)$. Um für diese gekoppelten Gleichungen mit imaginärer Zeitpropagation eine numerische Lösung zu erhalten, gibt es zwei Möglichkeiten, die Exponentialfunktion der nicht-diagonalen Hamiltonmatrix zu berechnen. Zunächst wird der Propaga-

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

tor in der üblichen Split-Operator-Methode zweiter Ordnung genähert:

$$\begin{aligned} e^{-\begin{pmatrix} H_{el} & J \\ J & H_{el} \end{pmatrix} dt} &= e^{-\begin{pmatrix} T_{el}+V & J \\ J & T_{el}+V \end{pmatrix} dt} \\ &\approx e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix} dt} \cdot e^{-\begin{pmatrix} T_{el} & 0 \\ 0 & T_{el} \end{pmatrix} dt} \cdot e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix} dt} . \end{aligned} \quad (6.11)$$

Als erste Möglichkeit kann das Matrixexponential $e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix} dt}$ selbst auch mit einem Split-Operator in erster Ordnung geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix} dt} &\approx e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} dt} \cdot e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} 0 & J \\ J & 0 \end{pmatrix} dt} \\ &= e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & 0 \\ 0 & V \end{pmatrix} dt} \cdot \begin{pmatrix} \cosh(\frac{1}{2}Jdt) & -\sinh(\frac{1}{2}Jdt) \\ -\sinh(\frac{1}{2}Jdt) & \cosh(\frac{1}{2}Jdt) \end{pmatrix} , \end{aligned} \quad (6.12)$$

wobei sich das Exponential der Kopplungsmatrix aus der Zerlegung der Reihenentwicklung der Exponentialfunktion ergibt. Als zweite Möglichkeit lässt sich das Matrixexponential direkt über Diagonalisieren der Matrix $\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix}$ berechnen. Falls D die diagonalisierte Form der Matrix M darstellt und X die Transformationsmatrix der Diagonalisierung mit $M = X^T D X$, ergibt sich für das Matrixexponential:

$$\begin{aligned} e^M &= 1 + M + \frac{1}{2}M^2 + \frac{1}{6}M^3 + \dots \\ &= 1 + X^T D X + \frac{1}{2}X^T D X X^T D X + \dots \\ &= 1 + X^T D X + \frac{1}{2}X^T D \mathbb{1} D X + \dots \\ &= X^T (1 + D + \frac{1}{2}D^2 + \frac{1}{6}D^3 + \dots) X \\ &= X^T e^D X . \end{aligned} \quad (6.13)$$

Bei Kenntnis der Diagonalform D und der Transformationsmatrix X lässt sich das Matrixexponential also einfach als Matrix schreiben:

$$e^{-\frac{1}{2}\begin{pmatrix} V & J \\ J & V \end{pmatrix} dt} = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} \\ U_{21} & U_{22} \end{pmatrix} . \quad (6.14)$$

Für die Diagonalisierung wurde das Programmpaket “LAPACK” (Linear Algebra **PACK**age) verwendet [67].

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

Ähnlich wie im Shin-Metiu-Modell mit einem Elektron lassen sich auch in dem um ein Elektron erweiterten Modell unterschiedliche Sätze an Potentialkurven durch Variation der Abschirmparameter erzeugen. Im Zwei-Elektronen-Modell wird dies über die Elektron-Elektron-Kopplung R_e ausgeführt. Während R_e auf den Wert von $1,5 \text{ \AA}$ gesetzt wird, werden im Folgenden die beiden Fälle $R_e = 1,5 \text{ \AA}$ (symmetrischer Fall, alle Abschirmparameter haben den gleichen Wert) und $R_e = 2,5 \text{ \AA}$ (asymmetrischer Fall) betrachtet. Um den Einfluss der Spinkopplung zu untersuchen, werden die Potentialflächen $V_n^M(R)$ des ungekoppelten Systems mit denen $V_n(R)$ des gekoppelten Systems für eine Kopplungsstärke von $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. miteinander verglichen.

6.2.1. Symmetrischer Fall

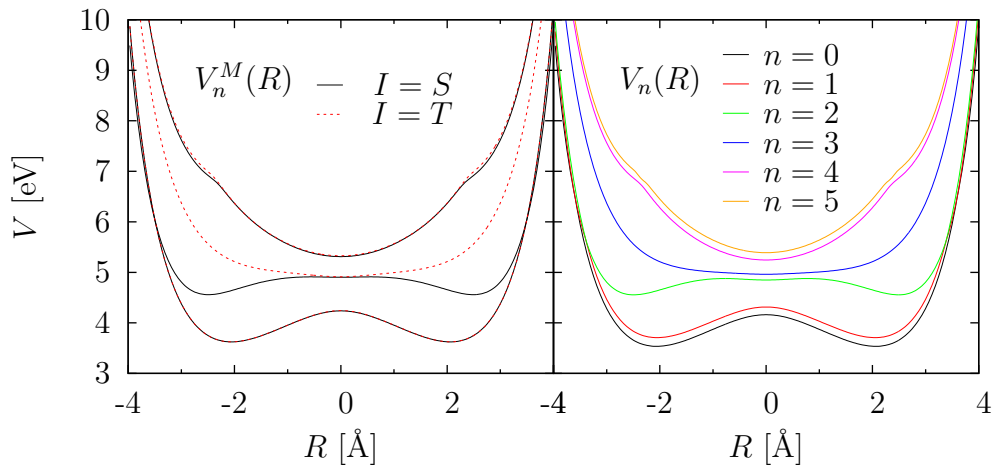


Abbildung 6.2.: Potentialkurven $V_n^I(R)$ des ungekoppelten Systems (links) und $V_n(R)$ des gekoppelten Systems (links) für eine Kopplungsstärke von $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. im symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$).

In Abbildung 6.2 sind die Potentialkurven für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) mit und ohne Spinkopplung dargestellt. Im ungekoppelten System fällt auf, dass die Potentialkurven des Singulets und Triplets im Grundzu-

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

stand nahezu identisch sind, während sich die im ersten angeregten Zustand energetisch klar unterscheiden außer bei $R = 0$, wo sie sich auf etwa 0,01 eV annähern. Die Potentialkurven des zweiten angeregten Zustandes dagegen ähneln sich für Singulett und Triplett wieder sehr stark. Innerhalb eines Spinsystems sind die Kurven energetisch gut voneinander getrennt.

Die große Ähnlichkeit der Potentialkurven von S_0 und T_0 lässt sich mit dem Aussehen der zugehörigen Eigenfunktionen $\varphi_0^S(x, y, R)$ und $\varphi_0^T(x, y, R)$ begründen. Betrachtet man sie beispielsweise für die beiden Werte $R = 0$ und $R = -2 \text{ \AA}$ (siehe Abbildung 6.3), fällt auf, dass sie auf der Symmetrielinie $x = y$ alle eine verschwindende Wahrscheinlichkeitsdichte aufweisen. Von der Form her sind sie sehr ähnlich bis auf die Tatsache, dass die Singulettwellenfunktion symmetrisch zu $x = y$ ist und die Triplettwellenfunktion antisymmetrisch. Im ersten angeregten elektronischen Zustand (siehe Abbildung 6.4) dagegen befindet sich für $R = -2 \text{ \AA}$ im Singulett auf $x = y$ eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeitsdichte im Gegensatz zum Triplett, das hier symmetriebedingt eine Knotenlinie zeigt. Die Wellenfunktionen von S_1 und T_1 unterscheiden sich damit grundsätzlich so wie auch ihre Potentialkurven außer um $R = 0$. Hier weist auch die Singulettwellenfunktion eine verschwindende Wahrscheinlichkeitsdichte entlang $x = y$ auf und ähnelt bis auf das Symmetrieverhalten der des Triplettts. S_2 und T_2 und sind ähnlich wie S_0 und T_0 wieder beinahe entartet.

Bei Einführung der Spinkopplung lässt sich dort, wo im ungekoppelten System die Potentialkurven nahe beieinander liegen, eine Niveauabstoßung beobachten. Da sich die Wellenfunktion im gekoppelten System aus einem symmetrischen Anteil φ_n^+ und einem antisymmetrischen φ_n^- zusammensetzt, haben die elektronischen Zustände $|n\rangle$ nicht mehr reinen Singulett- oder Triplettcharakter. Um zu untersuchen, welcher Charakter bei einem bestimmten Zustand $|n\rangle$ des gekoppelten Systems überwiegt, lassen sich die Eigenfunktionen φ_n^\pm des gekoppelten Systems als Linearkombinationen derer $\varphi_n^{S/T}$ des

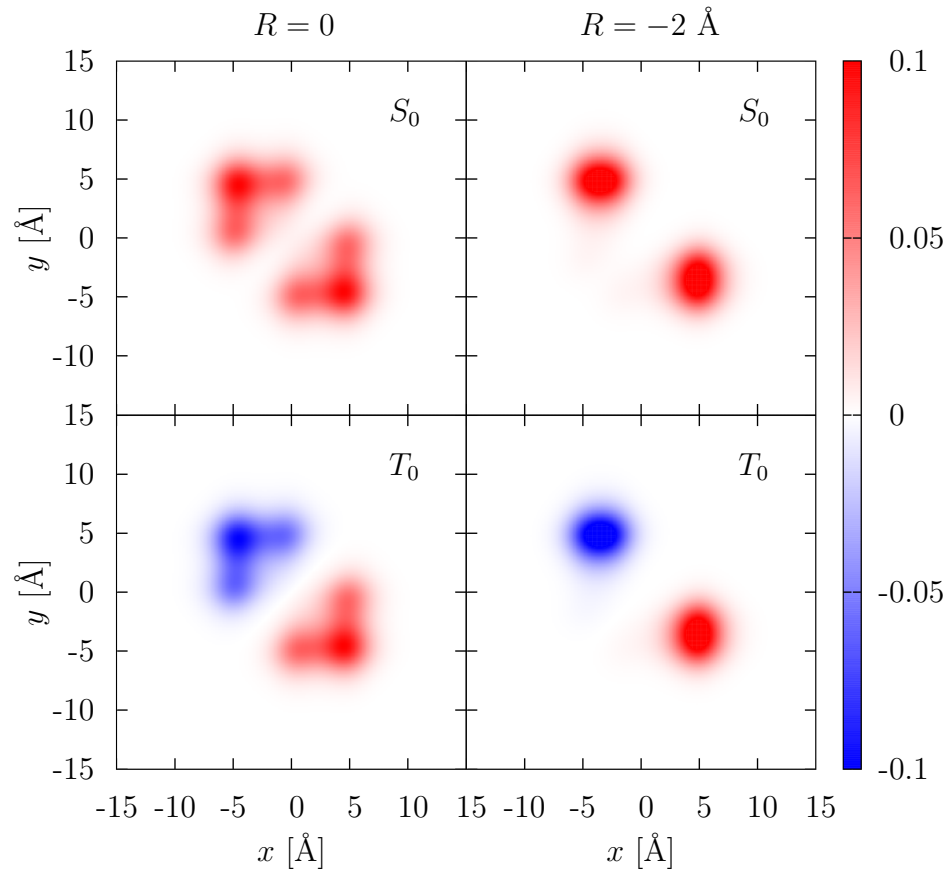


Abbildung 6.3.: Wellenfunktionen $\varphi_0^S(x, y, R)$ (oben) und $\varphi_0^T(x, y, R)$ (unten) des elektronischen Grundzustandes für die Werte $R = 0$ (links) und $R = -2 \text{ \AA}$ (rechts) im symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$).

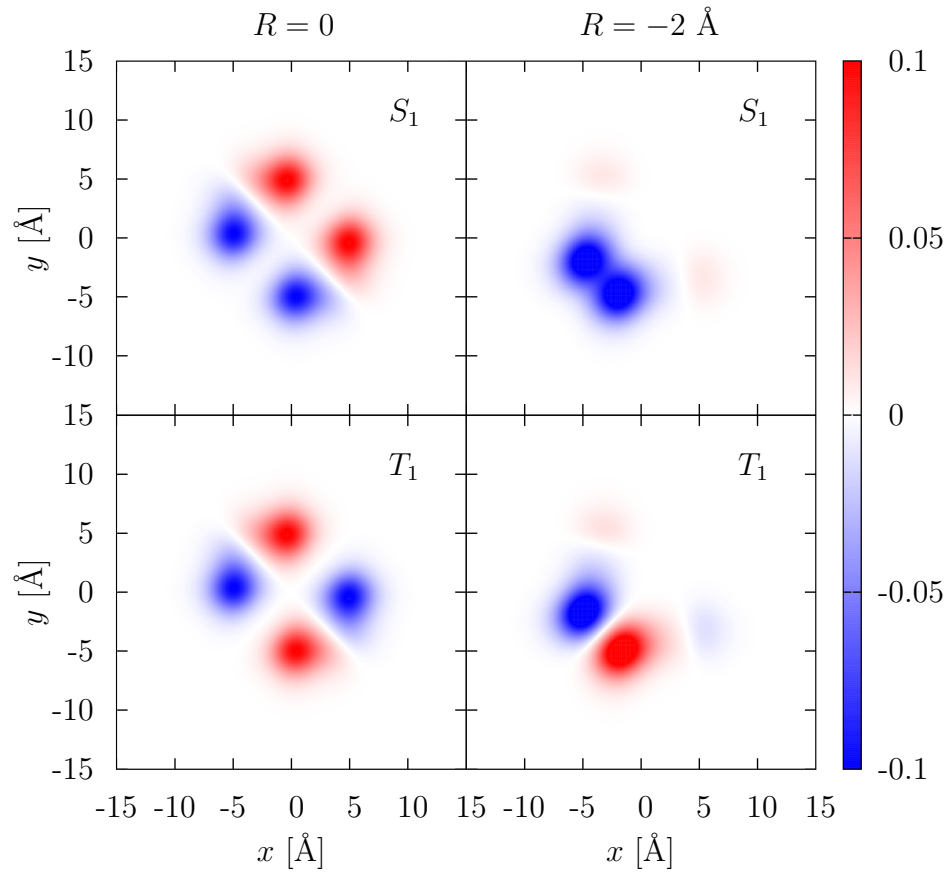


Abbildung 6.4.: Wellenfunktionen $\varphi_1^S(x, y, R)$ (oben) und $\varphi_1^T(x, y, R)$ (unten) des ersten angeregten elektronischen Zustandes für die Werte $R = 0$ (links) und $R = -2 \text{ \AA}$ (rechts) im symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$).

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

ungekoppelten ausdrücken:

$$\varphi_n(x, y, R) = \begin{pmatrix} \varphi_n^+(x, y, R) \\ \varphi_n^-(x, y, R) \end{pmatrix} = \sum_i \begin{pmatrix} c_{ni}^S(R) \varphi_i^S(x, y, R) \\ c_{ni}^T(R) \varphi_i^T(x, y, R) \end{pmatrix} \quad (6.15)$$

mit den Entwicklungskoeffizienten

$$c_{ni}^S(R) = \int dx \int dy (\varphi_i^S(x, y, R))^* \varphi_n^+(x, y, R) \quad (6.16)$$

$$c_{ni}^T(R) = \int dx \int dy (\varphi_i^T(x, y, R))^* \varphi_n^-(x, y, R) .$$

Für eine Kopplung von $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. ergeben sich für $R = 0$ die in Tabelle 6.1 aufgeführten Koeffizienten.

	φ_0^S	φ_0^T	φ_1^S	φ_1^T	φ_2^S	φ_2^T
φ_0	-0,746	-0,666	0,001	0,001	-0,012	-0,013
φ_1	0,666	-0,746	0,002	0,002	-0,019	0,015
φ_2	0,001	0,000	0,772	-0,636	-0,001	-0,001
φ_3	0,002	0,002	-0,636	0,772	0,018	0,002
φ_4	-0,010	0,016	0,009	-0,009	0,775	-0,633
φ_5	0,017	0,016	0,008	-0,010	0,633	0,774

Tabelle 6.1.: Entwicklungskoeffizienten $c_{ni}^{S/T}(R)$ der Eigenfunktionen φ_n des gekoppelten Systems für $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. und $R = 0$ in den Eigenfunktionen $\varphi_n^{S/T}$ des ungekoppelten. In gelb sind alle Koeffizienten mit substantiellem Beitrag zur entsprechenden Eigenfunktion markiert.

Hier ist zu erkennen, dass die Wellenfunktionen φ_0 und φ_1 der beiden energetisch tiefsten Zustände des gekoppelten Systems sich hauptsächlich aus S_0 und T_0 des ungekoppelten Systems zusammensetzen und zu fast gleichen Teilen Singulett- und Tripletcharakter haben. Eine Verteilung zu gleichen Anteilen auf die beiden Zustände entspräche einem Wert von $\sqrt{1/2} \approx 0,707$. Die beiden niedrigsten Zustände stellen also eine Mischung aus S_0 und T_0 dar, die sich hauptsächlich im Vorzeichen der Kombination unterscheidet, da

ungefähr

$$\begin{aligned} \varphi_0(y, x, R = 0) &\propto \begin{pmatrix} -\varphi_0^S(y, x, R = 0) \\ -\varphi_0^T(y, x, R = 0) \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad (6.17) \\ \varphi_1(y, x, R = 0) &\propto \begin{pmatrix} -\varphi_0^S(y, x, R = 0) \\ \varphi_0^T(y, x, R = 0) \end{pmatrix} \end{aligned}$$

gilt. Dies zeigt sich auch in den Wellenfunktionen (siehe Abbildung 6.5). Die symmetrischen und antisymmetrischen Komponenten entsprechen bis auf das jeweilige Vorzeichen denen des ungekoppelten Systems und sind annähernd gleich groß. Vom Betrag her variieren die Koeffizienten $c_{00}^{S/T}(R)$ und $c_{01}^{S/T}(R)$ im betrachteten Intervall von $R \in [-4 \text{ \AA}; 4 \text{ \AA}]$ nur leicht zwischen 0,666 und 0,746. Daher ähneln sich auch die Potentialkurven $V_0(R)$ und $V_1(R)$ und sind energetisch nur leicht aufgespalten. Je größer die Kopplungsstärke λ wird, desto ausgeprägter wird auch diese Aufspaltung.

Die Zustände $|2\rangle$ und $|3\rangle$ setzen sich für $R = 0$ aus ähnlich großen Anteilen an S_1 und T_1 zusammen. Dies ändert sich allerdings für andere Kernpositionen R . Außerhalb der Kopplungsregion hat $|2\rangle$ deutlich mehr Singulettcharakter und entspricht größtenteils dem Zustand S_1 des ungekoppelten Systems, während $|3\rangle$ hauptsächlich aus T_1 hervorgeht und somit mehr Triplettcharakter aufweist, wie sich an den Koeffizienten ablesen lässt (siehe Abbildung 6.6). Dies spiegelt sich auch in den Potentialkurven wider, da $V_2(R)$ weitestgehend dem Verlauf der Potentialkurve von S_1 folgt und $V_3(R)$ der von T_1 . Nur um $R = 0$, wo sich die Kurven von S_1 und T_1 sehr nahe kommen, ist wieder eine Niveauabstoßung zu beobachten. φ_4 und φ_5 stellen wieder ein Mischung aus ähnlich großen Beiträgen von S_3 und T_3 dar, deren Potentialkurven wie bei S_0 und T_0 beinahe identisch sind.

6.2.2. Asymmetrischer Fall

In Abbildung 6.7 sind die Potentialkurven für den asymmetrischen Fall ($R_e = 2,5 \text{ \AA}$) mit und ohne Spinkopplung dargestellt. Anders als für den symmetrischen Fall weisen die Potentialkurven für das ungekoppelte System hier im

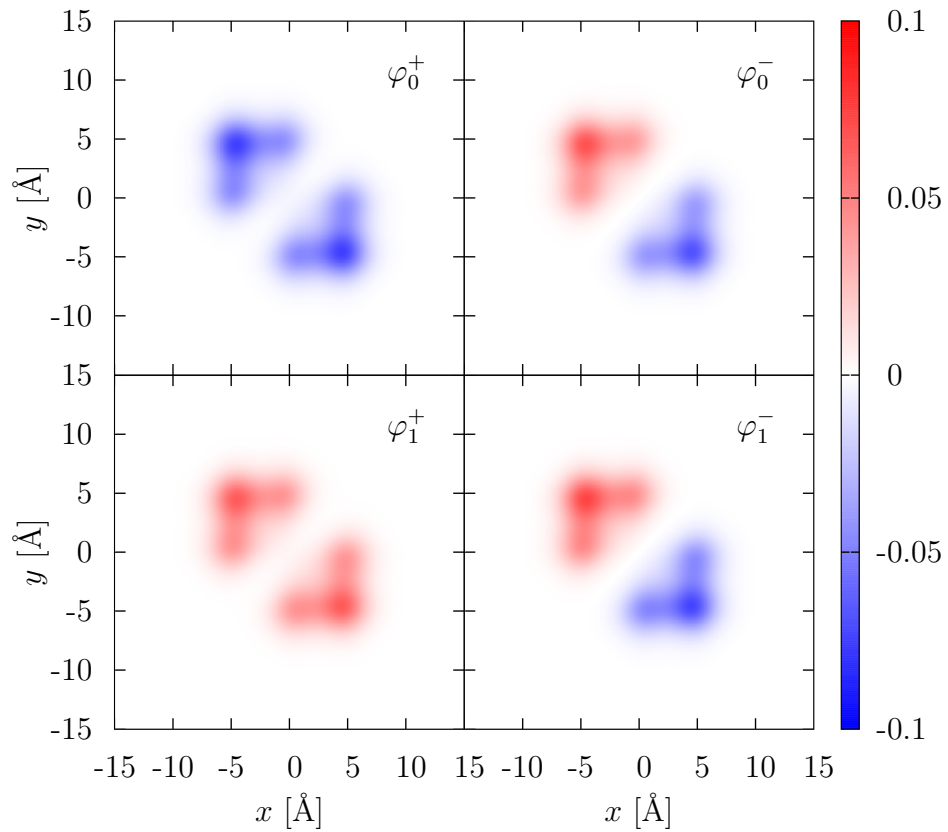


Abbildung 6.5.: Gerade (links) bzw. ungerade (rechts) Anteile der Wellenfunktionen $\varphi_0^\pm(x, y, R)$ (oben) und $\varphi_1^\pm(x, y, R)$ (unten) des gekoppelten Systems ($\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u.) für $R = 0$ im symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{\AA}$).

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

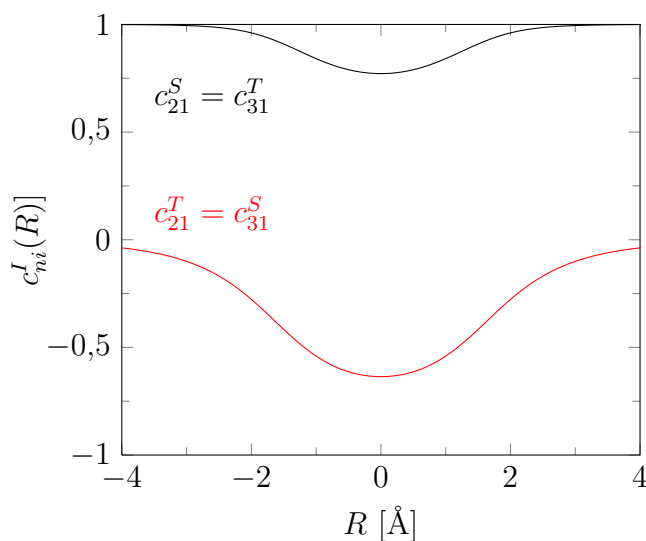


Abbildung 6.6.: Entwicklungskoeffizienten der Wellenfunktionen φ_2 und φ_3 für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) und $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u.

Singulett zwei vermiedene Kreuzungen zwischen dem Grundzustand S_0 und ersten angeregten Zustand S_1 bei $R = \pm 1,4 \text{ \AA}$ auf. Die Potentialkurve des Grundzustandes des Triplets T_0 liegt zwischen $R = -1,4 \text{ \AA}$ und $R = +1,4 \text{ \AA}$ bei beinahe den gleichen Werten wie die von S_0 und außerhalb dieses Bereiches bei beinahe den gleichen Werten wie die von S_1 . Dies lässt sich anhand der Wellenfunktionen nachvollziehen (siehe Abbildung 6.8). Während für $R = 0$ die Wellenfunktion von T_0 der von S_0 ähnelt, nimmt sie für $R = -2 \text{ \AA}$ eine ähnliche Form wie die von S_1 an. Der Verlauf der Potentialflächen spiegelt sich also auch im asymmetrischen Fall anschaulich im Aussehen der Wellenfunktionen wider. Mit einer Spinkopplung von $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. lässt sich wie im symmetrischen Fall eine Niveauabstoßung in den Regionen erkennen, wo sich im ungekoppelten System Potentialflächen einer Symmetrie nahe kommen.

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

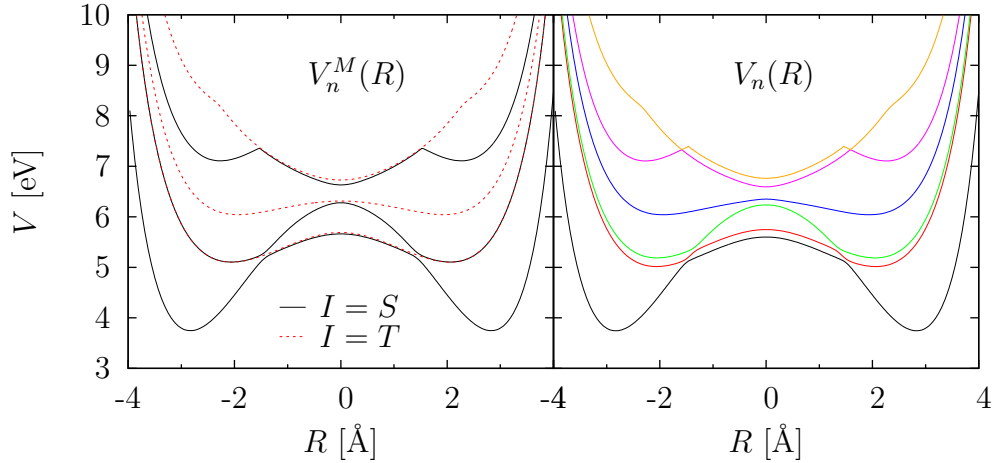


Abbildung 6.7.: Potentialkurven $V_n^M(R)$ des ungekoppelten Systems (links) und $V_n(R)$ des gekoppelten Systems (rechts) für eine Kopplungsstärke von $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. im asymmetrischen Fall ($R_e = 2,5$ Å).

6.2.3. Spinkopplungs- und Dipolmatrixelemente

Um die Dynamik des gekoppelten Systems im Bild der Bewegung von Kernwellenpaketen auf den Potentialflächen des ungekoppelten Systems zu verstehen, ist es von Vorteil, die Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen zu kennen.

Die elektronischen Zustände der beiden Spinsysteme sind in einem adiabatischen Bild mit Spinkopplung über Matrixelemente der Form

$$V_{S_n T_m}(R) = \int dx \int dy \varphi_n^S(x, y, R) J(x, y) \varphi_m^T(x, y, R) \quad (6.18)$$

miteinander gekoppelt. Diese sind über $J(x, y) = \lambda(x - y)$ direkt proportional zur Kopplungsstärke λ und ermöglichen eine Änderung des Spincharakters während der Dynamik. In Abbildung 6.9 sind beispielhaft einige Kopplungselemente für den symmetrischen Fall und $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. dargestellt. Die Kopplungselemente $V_{S_n T_m}(R)$ weisen in dem betrachteten Bereich für den symmetrischen Fall für gleiche Quantenzahlen $n = m$ die größten Werte auf, da die zugehörigen Potentialkurven nahe beieinander liegen, während

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

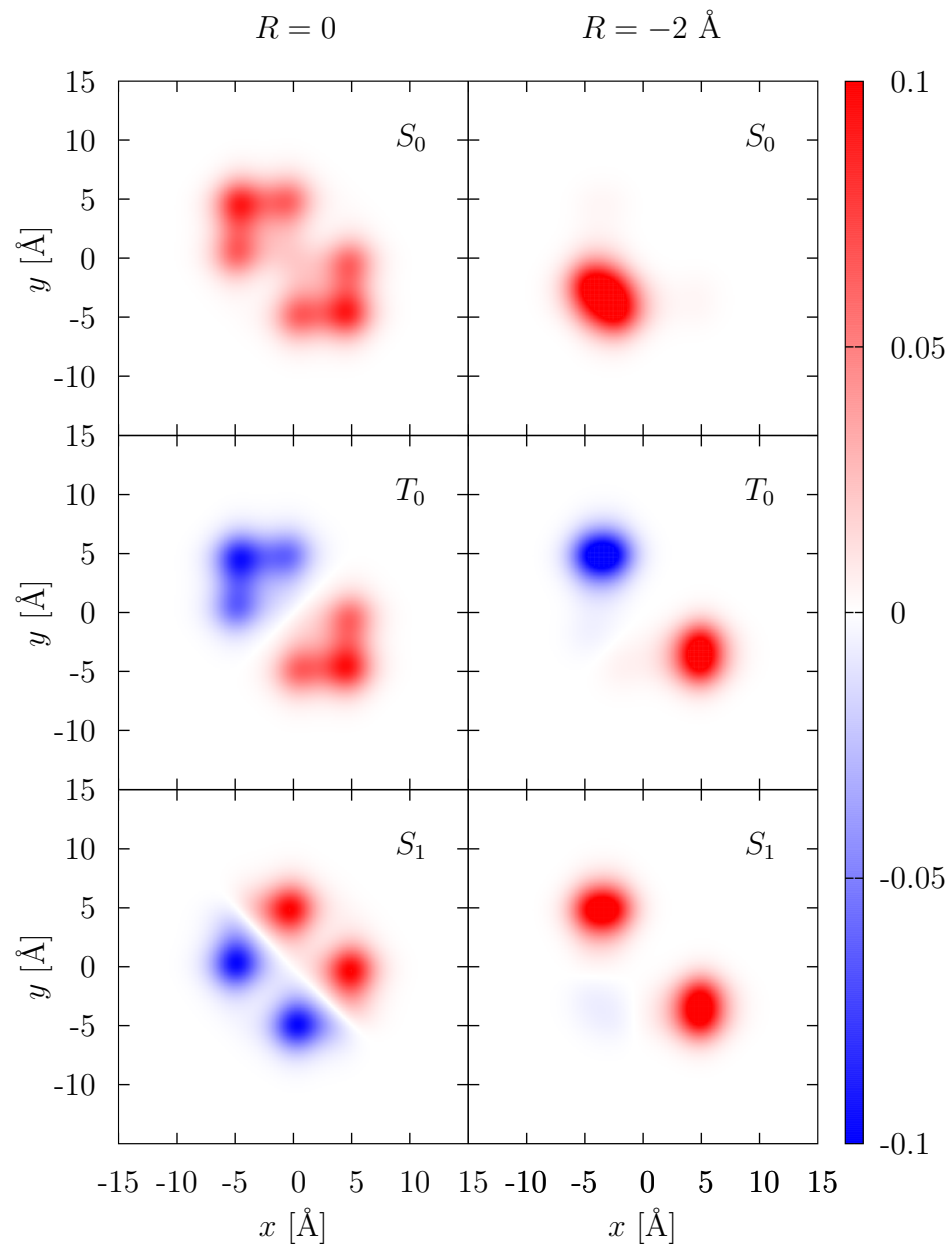


Abbildung 6.8.: Wellenfunktionen $\varphi_0^S(x, y, R)$ (oben), $\varphi_0^T(x, y, R)$ (Mitte) und $\varphi_1^T(x, y, R)$ (unten) für die Werte $R = 0$ (links) und $R = -2 \text{ \AA}$ (rechts) im asymmetrischen Fall ($R_e = 2,5 \text{ \AA}$).

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

die Kurven für unterschiedliche Quantenzahlen energetisch klar voneinander getrennt sind.

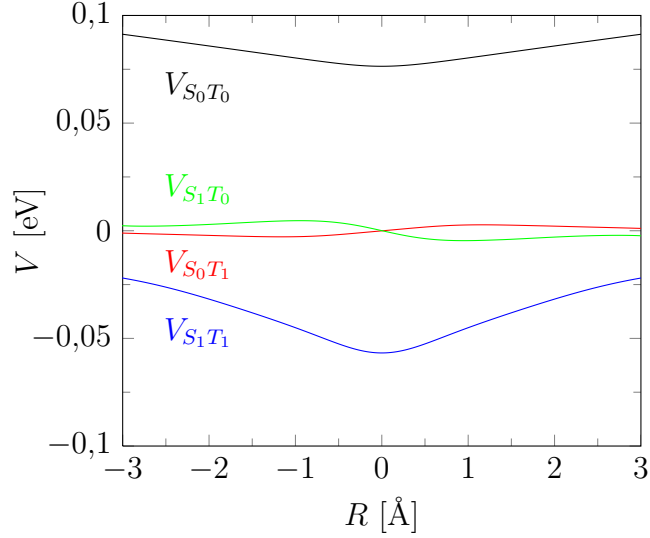


Abbildung 6.9.: Kopplungselemente $V_{S_n T_m}(R)$ für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) und $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u.

Im asymmetrischen Fall dagegen nähern sich auch Kurven verschiedener Quantenzahlen einander an. Dies zeigt sich auch in den Kopplungselementen $V_{S_n T_m}(R)$ (siehe Abbildung 6.10). Zwischen $R = -1,4 \text{ \AA}$ und $R = +1,4 \text{ \AA}$ verlaufen die Potentialkurven von S_0 und T_0 dicht beieinander. In diesem Bereich ist auch $V_{S_0 T_0}$ groß, während es außerhalb schnell zu Null hin abfällt. Dort wiederum sind die Potentialkurven von S_1 und T_0 beinahe identisch und damit auch die Kopplung $V_{S_1 T_0}$ groß. Die Kopplung zwischen S_1 und T_1 hat ihr Maximum bei $R = 0$, wo sich die Kurven der beiden Zustände nahe kommen.

Zur Beschreibung der Wechselwirkung mit einem äußeren elektrischen Feld werden die Übergangsdipolmomente benötigt. Diese sind im ungekoppelten System definiert als:

$$\mu_{I_n I_m}(R) = \int dx \int dy \varphi_n^I(x, y, R) \cdot (-x - y) \cdot \varphi_m^I(x, y, R) . \quad (6.19)$$

6.2. Elektronische Struktur und Potentialkurven

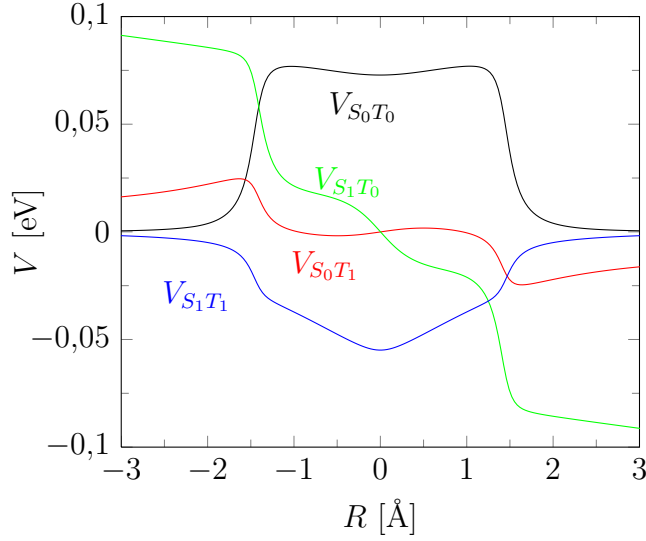


Abbildung 6.10.: Kopplungselemente $V_{S_n T_m}(R)$ für den asymmetrischen Fall ($R_e = 2,5 \text{ \AA}$) und $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u.

Auf Grund der Symmetrie des Dipoloperators $\mu = -x - y$ verschwinden die Übergangsdipolmomente zwischen Singulett und Triplett. Dipolübergänge können also nur zwischen Zuständen eines Spinsystems stattfinden. Die Übergangsdipolmomente des gekoppelten Systems lassen sich schreiben als:

$$\begin{aligned} \mu_{nm}(R) = & \int dx \int dy \varphi_n^+(x, y, R) \cdot (-x - y) \cdot \varphi_m^+(x, y, R) \quad (6.20) \\ & + \int dx \int dy \varphi_n^-(x, y, R) \cdot (-x - y) \cdot \varphi_m^-(x, y, R) . \end{aligned}$$

In Abbildung 6.11 sind die Übergangsdipolmomente zwischen den ersten beiden Singulett und Triplett sowie den entsprechenden Zuständen des Singulett dargestellt. Da der Zustand $|2\rangle$ des gekoppelten Systems größtenteils S_1 -Charakter besitzt, ähneln sich $\mu_{S_0 S_1}$ und μ_{02} . Umgekehrt weisen $\mu_{T_0 T_1}$ und μ_{13} einen ähnlichen Verlauf auf, weil im Zustand $|3\rangle$ der T_1 -Charakter stark ausgeprägt ist.

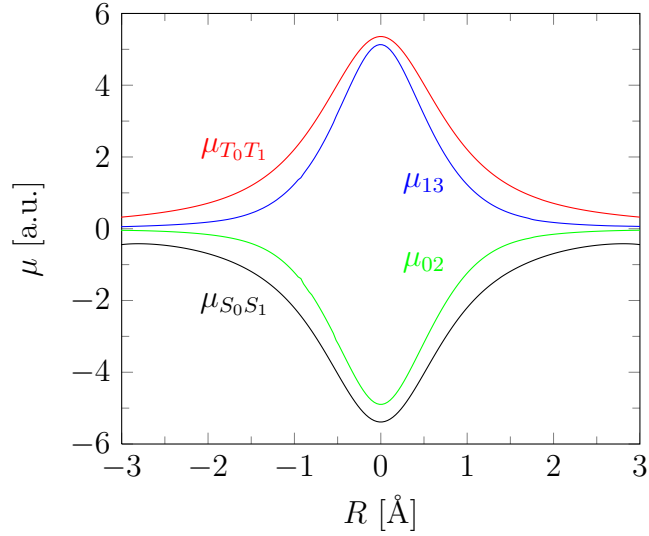


Abbildung 6.11.: Vergleich der Dipolmatrixelemente μ_{nm} für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) und $\lambda = 2 \cdot 10^{-4}$ a.u. mit denen $\mu_{I_n I_m}$ des ungekoppelten Systems.

6.3. Feldfreie Spindynamik

Als nächstes wird die Spindynamik des gekoppelten Systems ohne Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes untersucht. Die Propagation der Wellenfunktion erfolgt numerisch exakt mit Hilfe der Split-Operator-Methode 2. Ordnung. Um die Dynamik des Spincharakters zu analysieren, lässt sich einerseits die Kerndichte des geraden und ungeraden Anteils der Wellenfunktion betrachten und andererseits die Projektion auf die Singulett- und Triplettzustände des ungekoppelten Systems.

Die Kerndichte $\rho^+(R, t)$ im geraden Anteil $\psi^+(x, y, R, t)$ der Wellenfunktion bzw. $\rho^-(R, t)$ im ungeraden Anteil $\psi^-(x, y, R, t)$ beträgt:

$$\rho^\pm(R, t) = \int dx \int dy \psi^\pm(x, y, R, t) . \quad (6.21)$$

Die Population $P_{I_n}(t)$ im Zustand I_n des ungekoppelten Systems erhält man durch Projektion der exakten Wellenfunktion $\psi(x, y, R, t)$ auf die entspre-

chende Eigenfunktion φ_n^I :

$$P_{I_n}(t) = \int dR |\langle \varphi_n^I | \psi^\pm(x, y, R, t) \rangle|^2, \quad (6.22)$$

wobei für $I = S$ die gerade Komponente $\psi^+(x, y, R, t)$ und für $I = T$ die ungerade Komponente $\psi^-(x, y, R, t)$ verwendet wird.

Für den symmetrischen Fall wird als Anfangswellenfunktion eine reine Singulettwellenfunktion gewählt, deren elektronische Wellenfunktion der des Zustandes S_0 des ungekoppelten Systems entspricht und die Kernwellenfunktion dem Schwingungsgrundzustand $\chi_0^{S_0}$ von S_0 :

$$\psi^+(x, y, R, t = 0) = \chi_0^{S_0}(R) \cdot \varphi_0^S(x, y, R). \quad (6.23)$$

Da das Kernwellenpaket sich in den Minima des Potentials befindet, sollte es keine nennenswerte Bewegung zeigen. Der Spinzustand allerdings kann sich durch die Kopplung zum Triplett ändern. Diese Annahmen finden sich bestätigt. In Abbildung 6.12 sind Kerndichten und Population für eine Kopplungsstärke von $\lambda = 2,023 \cdot 10^{-5}$ a.u. dargestellt. Die Kerndichte ändert sich im Ort R nicht, oszilliert aber zwischen ihrem geraden Anteil $\rho^+(R, t)$ und ihrem ungeraden Anteil $\rho^-(R, t)$ hin und her ebenso wie die Population zwischen S_0 und T_0 . Bei etwa $t = 119$ fs ist der Populationstransfer von S_0 nach T_0 nahezu vollständig. Dies entspricht gut dem Wert von $\tau = \frac{\pi}{2 V_{S_0 T_0}(R)} = 119$ fs bei $R = \pm 2 \text{ \AA}$. Für $\lambda = 2,023 \cdot 10^{-5}$ a.u. beträgt die Kopplung hier $V_{S_0 T_0}(R = \pm 2 \text{ \AA}) = 3,188 \cdot 10^{-4}$ a.u. ($8,676 \cdot 10^{-3}$ eV). Die Spindynamik entspricht also einer Rabi-Oszillation, bei der die Spinkopplung $V_{S_0 T_0}(R)$ an die Stelle der Kopplung zweier Zustände durch ein elektrisches Feld und die Übergangsdipolmomente tritt.

Für den asymmetrischen Fall wird als Anfangswellenfunktion ebenfalls eine reine Singulettwellenfunktion gewählt. Allerdings eignet sich hier S_0 weniger, um eine vergleichbare Spindynamik zu verfolgen, da dieser Zustand für $R_e = 2,5 \text{ \AA}$ in der Gleichgewichtsposition eine nur verschwindende Kopplung zum nächsten Triplett aufweist. Daher wird als Anfangswellenfunktion der

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

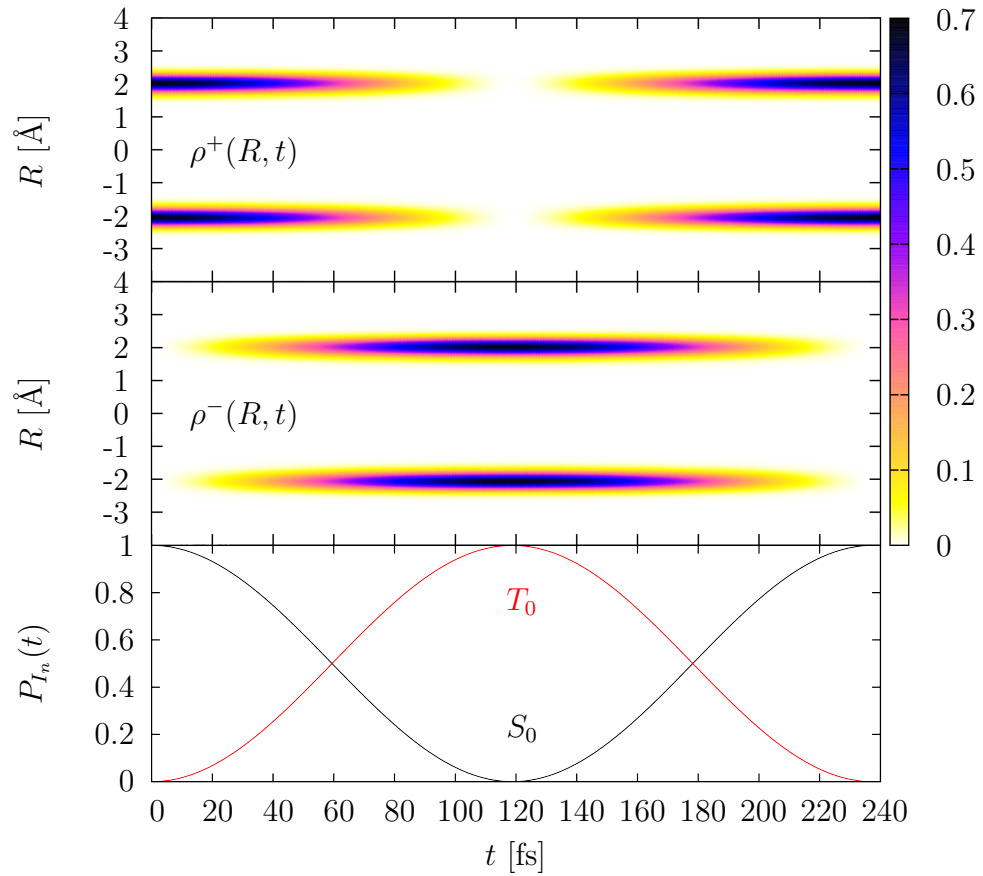


Abbildung 6.12.: Dynamik der Kerndichten $\rho^+(R, t)$ (oben) und $\rho^-(R, t)$ (Mitte) und der Populationen $P_{I_n}(t)$ (unten) für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) bei einer Kopplungsstärke von $\lambda = 2,023 \cdot 10^{-5}$ a.u.

Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten Singulett S_1 gewählt:

$$\psi^+(x, y, R, t = 0) = \chi_0^{S_1}(R) \cdot \varphi_1^S(x, y, R) . \quad (6.24)$$

Ähnlich wie im symmetrischen Fall bewegt sich die Kerndichte auch hier im Ort nicht, sondern geht nur von $\rho^+(R, t)$ nach $\rho^-(R, t)$ über und wieder zurück. Die Spinpopulation oszilliert wie erwartet zwischen S_1 und T_0 , wobei eine Populationsinversion nach 119 fs eintritt. Mit einem Wert von $V_{S_1 T_0}(R = \pm 2 \text{ \AA}) = 3,183 \cdot 10^{-4} \text{ a.u.}$ ($8,661 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$) entspricht dies wieder $\tau = \frac{\pi}{2 V_{S_1 T_0}(R)} = 119 \text{ fs}$ am Ort $R = \pm 2 \text{ \AA}$ des Wellenpaketes.

Die Oszillationsperiode des Übergangs vom Singulett zum Triplett lässt sich in beiden Fällen also gut über die Größe des Matrixelementes der Spinkopplung abschätzen.

6.4. Kontrolle der Spindynamik

Das Prinzip der Quantenkontrolle ist es, mit Hilfe eines speziell auf den jeweiligen Zweck angepassten Laserfeldes bestimmte Observable eines Quantensystems zu beeinflussen. In unserem Fall soll der Spinzustand des Systems kontrolliert werden. Ziel ist es, die im feldfreien Fall zu beobachtenden Populationsoszillationen zwischen Singulett und Triplett zu unterbinden und das System in einer bestimmten Multiplizität zu halten. Dies bezeichnet man auch als *spin locking*. Um dies zu erreichen, wählt man die Parameter des Kontrollpulses über ein Kontrollschema, dem der nicht-resonante dynamische Stark-Effekt (*non-resonant dynamic Stark effect*, kurz NRDSE) zu Grunde liegt. Mit dem nicht-resonanten dynamischen Stark-Effekt [68] lassen sich, im Born-Oppenheimer-Bild gesprochen, Potentialflächen durch das elektrische Feld verändern, wodurch auch die Kopplungen zwischen ihnen beeinflusst werden.

Hier soll das *spin locking* sowohl für ein einfaches Born-Oppenheimer-Modell, das nur vier Potentialkurven einbezieht, als auch für ein komplexeres, das

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

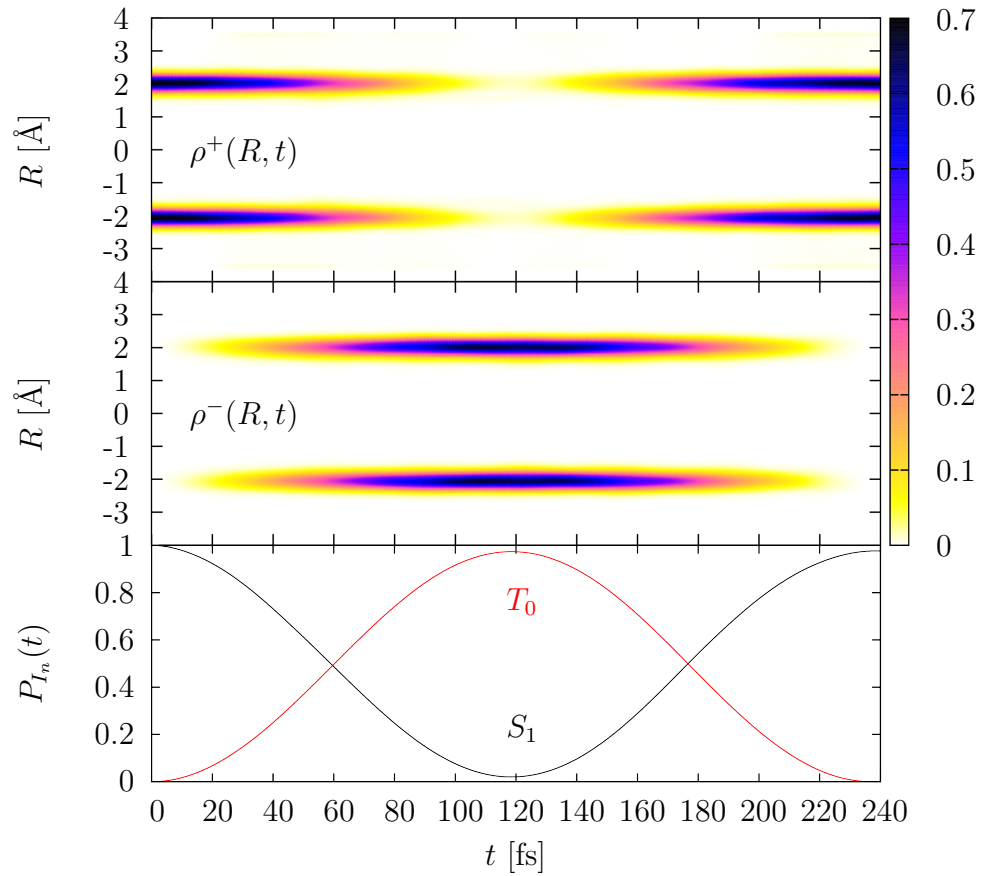


Abbildung 6.13.: Dynamik der Kerndichten $\rho^+(R, t)$ (oben) und $\rho^-(R, t)$ (Mitte) und der Populationen $P_{I_n}(t)$ (unten) für den asymmetrischen Fall bei einer Kopplungsstärke von $\lambda = 2,023 \cdot 10^{-5}$ a.u.

zwölf Potentialkurven berücksichtigt, getestet werden, um das so überprüfte Kontrollfeld auf die exakte vibronische Dynamik, die die Elektron-Kern-Kopplung und die Elektron-Elektron-Kopplung vollständig beinhaltet, anzuwenden. Um die Effektivität der Kontrolle im Vergleich zur feldfreien Dynamik zu zeigen, betrachtet man die Spindynamik des symmetrischen Modells ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) ausgehend vom selben Anfangszustand wie im vorigen Abschnitt. Die Kopplungsstärke beträgt ebenfalls $\lambda = 2,023 \cdot 10^{-5}$ a.u.

6.4.1. Der nicht-resonante dynamische Stark-Effekt

Wie bereits erwähnt ist die Wechselwirkungsenergie $W(t)$ eines Systems mit einem elektrischen Feld $E(t)$ gegeben durch

$$W(t) = -\mu E(t) . \quad (6.25)$$

Das Dipolmoment μ lässt sich in einer Taylorreihe in $E(t)$ entwickeln. Bricht man diese Entwicklung nach dem ersten Glied ab, erhält man die bekannte Dipolnäherung der Wechselwirkungsenergie. Berücksichtigt man noch den Term 1. Ordnung, nimmt das Dipolmoment die Form

$$\mu(E(t)) = \mu_s + \alpha \cdot E(t) \quad (6.26)$$

an. μ_s bezeichnet das statische Dipolmoment des Systems und α seine Polarisierbarkeit. Die Wechselwirkungsenergie $W(t)$ ist damit gegeben durch:

$$W(t) = - \int \mu(E(t)) dE(t) = -\mu_s \cdot E(t) - \frac{1}{2} \alpha \cdot E^2(t) . \quad (6.27)$$

Für ein elektrisches Feld der Form

$$E(t) = \mathcal{E}(t) \cos(\omega t) \quad (6.28)$$

mit der Einhüllenden $\mathcal{E}(t)$ lässt sich $W(t)$ schreiben als

$$\begin{aligned} W(t) &= -\mu_s \cdot E(t) - \frac{1}{8} \alpha \cdot \mathcal{E}^2(t) \cdot (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})^2 \\ &= -\mu_s \cdot E(t) - \frac{1}{8} \alpha \cdot \mathcal{E}^2(t) (e^{2i\omega t} + e^{i\omega t} e^{-i\omega t} + e^{-i\omega t} e^{i\omega t} + e^{-2i\omega t}) , \end{aligned} \quad (6.29)$$

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

wobei die Darstellung des Kosinus $\cos(\omega t) = \frac{1}{2}(e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$ gewählt wurde. Der Term $e^{i\omega t}$ entspricht dabei der Emission und $e^{-i\omega t}$ der Absorption eines Photons. Die Terme $e^{\pm 2i\omega t}$ stellen Übergänge dar, bei denen zwei Photonen emittiert bzw. absorbiert werden. Vernachlässigt man diese Zwei-Photonen-Terme führt dies zu folgendem Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie:

$$W(t) = -\mu_s \cdot E(t) - \frac{1}{4}\alpha\mathcal{E}^2(t). \quad (6.30)$$

Der dynamische Stark-Effekt verändert die Wechselwirkungsenergie also um $\frac{1}{4}\alpha\mathcal{E}^2(t)$. Um das Prinzip der Quantenkontrolle des Spinzustandes über den nicht-resonanten dynamischen Stark-Effekt zu verstehen, genügt es den einfachsten Fall, nämlich ein System aus einem Singulett- und einem Triplettzustand zu betrachten, die über V_{ST} miteinander koppeln. Wählt man die Energie des Singuletts E_S als Nullpunkt, ist der effektive Hamiltonoperator des Systems gegeben durch:

$$H = \begin{pmatrix} -\alpha_S\mathcal{E}^2(t)/4 & V_{ST} \\ V_{ST} & \Delta(0) - \alpha_T\mathcal{E}^2(t)/4 \end{pmatrix}, \quad (6.31)$$

wobei $\alpha_{S/T}$ die Polarisierbarkeit des jeweiligen Zustandes bezeichnet und $\Delta(0)$ den Energieunterschied zwischen Singulett und Triplett ohne Einfluss eines äußeren Feldes. Steigt das elektrische Feld zu Anfang langsam genug an, so dass nicht-adiabatische Effekte vernachlässigt werden können, lässt sich der Hamiltonoperator umschreiben zu:

$$H = \begin{pmatrix} 0 & V_{ST} \\ V_{ST} & \Delta(\mathcal{E}) \end{pmatrix} \quad (6.32)$$

mit $\Delta(\mathcal{E}(t)) = \Delta(0) - (\alpha_T - \alpha_S)\mathcal{E}^2(t)/4$. Um die Spindynamik dieses Systems zu beschreiben, lässt sich die Rabi-Formel verwenden, bei der an Stelle der Kopplung zweier Zustände durch ein elektrisches Feld die Spinkopplung V_{ST} tritt. Falls sich das System anfangs komplett im Singulett befindet und die Einhüllende $\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}$ einen konstanten Wert hat, ist die Population im Triplett gegeben durch:

$$P_T(t) = \left(\frac{V_{ST}}{\Omega_e}\right)^2 \sin^2(\Omega_e t) \quad (6.33)$$

mit $\Omega_e = \sqrt{V_{ST}^2 + \Delta^2(\mathcal{E})}$. Ist $\Delta(0) \ll V_{ST}$, wie dies in den im vorigen Abschnitt betrachteten Fällen zutrif, wird die Population P_T des Triplets zum Zeitpunkt $t = \pi/(2\Omega_e)$ maximal. Vergrößert man bei konstantem V_{ST} die Frequenz Ω_e durch Einwirkung eines Laserpulses, verringert sich die Effizienz des Austausches von Singulett nach Triplet. Dieser Austauschdynamik lässt sich also mit einem Laserpuls entgegensteuern, der den Energieunterschied der beiden Niveaus durch den NDRSE vergrößert, so dass gilt $\Delta(\mathcal{E}) \gg V_{ST}$. So kann die Spindynamik des Systems in einem bestimmten Spinzustand gehalten werden (*spin locking*).

6.4.2. Minimales Born-Oppenheimer-Modell

Im einfachsten Fall lässt sich das *spin locking* in einem minimalen Satz elektronischer Zustände, der nur die ersten beiden Singulett und Triplett umfasst, für den symmetrischen Fall ($R_e = 1,5 \text{ \AA}$) innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung zeigen.

Die Wellenfunktion besteht also aus vier Komponenten

$$\boldsymbol{\psi}^{BO}(R, t) = (\psi_0^S(R, t), \psi_1^S(R, t), \psi_0^T(R, t), \psi_1^T(R, t))^T, \quad (6.34)$$

wobei die $\psi_n^I(R, t)$ jeweils für die Kernwellenpakete in den entsprechenden Zuständen I_n stehen. Der Hamiltonoperator hat die Form:

$$H = \begin{pmatrix} T + V_0^S & -\mu_{S_0S_1} E_c(t) & V_{S_0T_0} & V_{S_0T_1} \\ -\mu_{S_0S_1} E_c(t) & T + V_1^S & V_{S_1T_0} & V_{S_1T_1} \\ V_{T_0S_0} & V_{T_0S_1} & T + V_0^T & -\mu_{T_0T_1} E_c(t) \\ V_{T_1S_0} & V_{T_1S_1} & -\mu_{T_0T_1} E_c(t) & T + V_1^T \end{pmatrix} \quad (6.35)$$

mit dem Operator $T = -\frac{1}{2M} \frac{d^2}{dR^2}$ für die kinetische Energie des Kerns. Das Kontrollfeld $E_c(t)$ besitzt eine maximale Amplitude von $\mathcal{E}_0 = 0,017 \text{ a.u.}$ ($I_0 = 10,1 \cdot 10^{12} \text{ W/cm}^2$), eine Frequenz von $\omega = 0,0617 \text{ a.u.}$ ($\hbar\omega = 1,68 \text{ eV}$) und eine Pulsdauer von $\tau = 200 \text{ fs}$ ¹. Die Einhüllende steigt zu Beginn des

¹Die Pulsparameter stammen nach persönlicher Mitteilung aus einer Optimierungsstudie von Prof. Dr. Ignacio R. Sola, Universidad Complutense, Madrid.

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

Pulses über etwa 24 fs in Form einer \sin^2 -Funktion an, fällt am Ende ebenso auf Null ab und ist dazwischen konstant. Die Pulsdauer umfasst Anstieg, konstanten Teil und Abfall. Die Frequenz ω ist so gewählt, dass sie nicht mit dem Übergang $S_0 \rightarrow S_1$, dessen Energie etwa 1 eV beträgt, resonant ist, um keinen Populationstransfer zwischen diesen Niveaus durch Absorption von Photonen zu induzieren. Die Population im Zustand I_n ist jeweils gegeben durch:

$$P_{I_n}(t) = \int dR |\psi_n^I(R, t)|^2. \quad (6.36)$$

In Abbildung 6.14 ist die Populationsdynamik während der Einwirkung des Kontrollfeldes dargestellt. Mit etwa 90% bleibt der Großteil der Population im Anfangszustand S_0 . Nur ein kleiner Anteil geht in S_1 bzw. die beiden Triplettzustände T_0 und T_1 über. Für diesen Fall ist das *spin locking* über die Entkopplung von S_0 und T_0 durch das angelegte Feld effektiv.

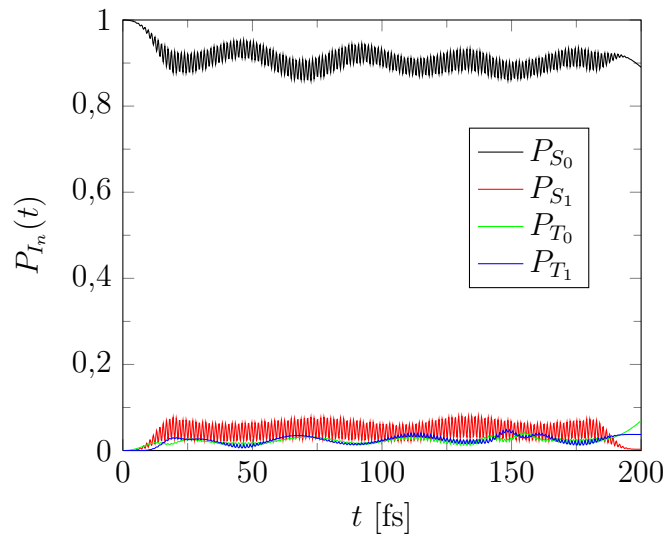


Abbildung 6.14.: Populationen im minimalen Born-Oppenheimer-Modell unter Einwirkung des Kontrollfeldes.

6.4.3. Erweitertes Born-Oppenheimer-Modell

Um im Rahmen des Born-Oppenheimer-Bildes eine exaktere Beschreibung des Systems zu erhalten, ist es sinnvoll, mehr als nur vier Zustände miteinzubeziehen. Hierzu werden in der Berechnung, die analog zum minimalen Modell erfolgt, die ersten sechs Singulett- und Triplettzustände für die Berechnung der Dynamik verwendet. Dies gestaltet die Kontrolle schwieriger, da viel mehr mögliche Resonanzen innerhalb der elektronischen Zustände berücksichtigt werden müssen. Durch die Vielzahl der möglichen Übergänge kann es zu sogenanntem *ladder climbing* kommen, bei dem die Population durch Absorption von Photonen sukzessiv von einem elektronischen Zustand zu einem höheren übertragen wird. Um die Effektivität des *spin locking* zu analysieren, ist es in diesem komplexeren Modell sinnvoll, neben den Populationen der einzelnen Zustände die Gesamtpopulation in Singulett- und Triplettzuständen zu betrachten:

$$P_S(t) = \sum_{n=0}^5 P_{S_n}(t) \quad (6.37)$$

$$P_T(t) = \sum_{n=0}^5 P_{T_n}(t) . \quad (6.38)$$

Für einen Puls der Frequenz $\omega = 0,0600$ a.u. ($\hbar\omega = 1,63$ eV), Amplitude $\mathcal{E}_0 = 0,017$ a.u. ($I_0 = 10,1 \cdot 10^{12}$ W/cm²) und Dauer $\tau = 200$ fs ergibt sich die in Abbildung 6.15 dargestellte Populationsdynamik². In den ersten 25 fs fällt P_{S_0} stark ab, um sich während der Pulsdauer auf Werte um die 50% einzupendeln. Außer im höchsten Singulett S_5 , wo sich etwa 20% der Population ansammelt, verteilt sich der Rest der Gesamtpopulation auf die anderen Zustände, deren Populationen alle nicht mehr als 10% erreichen. Insgesamt bleibt aber während der Pulsdauer die Gesamtpopulation $P_S(t)$ der Singulettlets bei über 90%. Das *spin locking* funktioniert damit auch in dem komple-

²Die Pulsparameter stammen nach persönlicher Mitteilung aus einer Optimierungsstudie von Prof. Dr. Ignacio R. Sola, Universidad Complutense, Madrid.

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

xeren Modell. Nach Ende des Pulses beginnt sofort der Populationstransfer von Singulett zu Triplett.

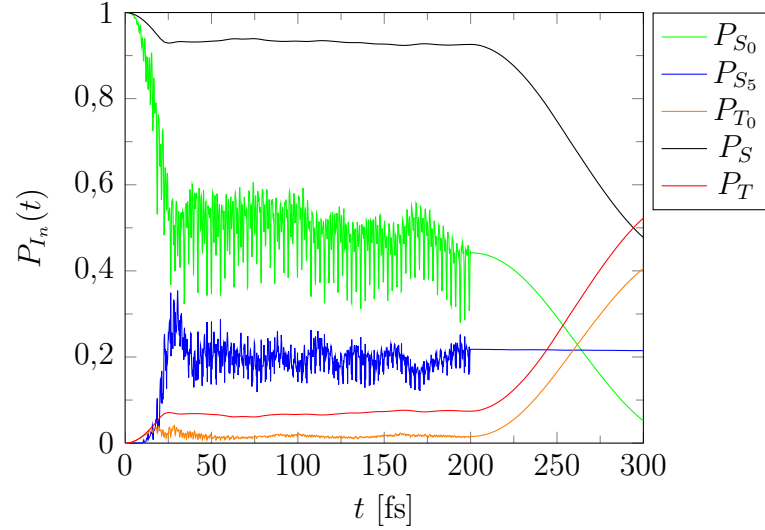


Abbildung 6.15.: Populationen im erweiterten Born-Oppenheimer-Modell unter Einwirkung des Kontrollfeldes.

6.4.4. Exakte vibronische Dynamik

Um die Anwendbarkeit des vorgestellten Kontrollschemas auf die gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik zu überprüfen, wird die Wirkung des Kontrollpulses $E_c(t)$ aus dem erweiterten Born-Oppenheimer-Modell auf die komplette vibronische Dynamik des Systems untersucht. Hierzu wird die zeitabhängige Schrödingergleichung numerisch exakt mit der Split-Operator-Methode gelöst. Der vollständige Hamiltonoperator des Systems hat die Form:

$$\mathbf{H}(x, y, R, t) = \mathbf{H}(x, y, R) + (x + y) E_c(t) \cdot \mathbb{1} . \quad (6.39)$$

Um Ionisation mit in die Beschreibung einzubeziehen, wird die Wellenfunktion nach jedem Propagationsschritt mit einer Abschneidefunktion $w(x, y)$

6.4. Kontrolle der Spindynamik

multipliziert, die folgendermaßen definiert ist:

$$w(x, y) = w(x) \cdot w(y) \quad (6.40)$$

mit

$$\begin{aligned} w(z) &= 1 \text{ für } |z| \leq z_{cut} \text{ mit } z \in \{x, y\} \\ w(z) &= \cos^2(\beta_c(|z| - z_{cut})) \text{ für } |z| > z_{cut} . \end{aligned} \quad (6.41)$$

In den Simulationen wurde $x_{cut} = y_{cut} = 10 \text{ \AA}$ gewählt und β_c gerade so bestimmt, dass $w(x/y)$ an den Endpunkten $x_{end} = y_{end} = \pm 15 \text{ \AA}$ des Grids den Wert Null annimmt. Die Populationen in den einzelnen Zuständen lassen sich nach Gleichung (6.22) berechnen. Die Gesamtpopulation $P_{S/T}(t)$ in allen Singulettts bzw. Triplettts ergibt sich zu:

$$P_{S/T}(t) = \int dx \int dy \int dR |\psi_{\pm}(x, y, R, t)|^2 . \quad (6.42)$$

In Abbildung 6.16 sind $P_S(t)$ und $P_T(t)$ dargestellt sowie die Populationen $P_{S_0}(t)$ und $P_{S_2}(t)$, die als einzige Werte über 10% annehmen. Ähnlich wie im erweiterten Born-Oppenheimer-Modell bleibt die Triplettpopulation $P_T(t)$ unter Einwirkung des Pulses gering. Allerdings nimmt die Population des Anfangszustandes $P_{S_0}(t)$ ebenso wie die Gesamtpopulation $P_{tot}(t)$ aller gebundenen Zustände kontinuierlich ab, so dass nach etwa 40 fs eine fast vollständige Ionisation des Systems zu beobachten ist. Zu Beginn scheint sich zwar im zweiten angeregten Singulett S_2 ein nennenswerter Teil der Population anzusammeln, doch ab $t \approx 20 \text{ fs}$ fällt $P_{S_2}(t)$ ebenfalls stark ab. In der exakten gekoppelten Elektronen-Kern-Dynamik führt das Kontrollfeld $E_c(t)$ offensichtlich zu einer sukzessiven Anregung in höhere elektronische Zustände, die schließlich zur Ionisation des Systems führen. Der Mechanismus des *ladder climbing* ist hier so effektiv, dass kein *spin locking* erreicht werden kann. Verringert man die Intensität des Kontrollfeldes, so nimmt zwar die Ionisation ab, aber auch die Effizienz der Kontrolle. Bei Intensitäten, die zu hinreichend wenig Ionisation führen, so dass sich über längere Zeitintervalle

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

eine Aussage über den Spinzustand des Systems treffen lässt, erhält man mit dem Kontrollfeld kein *spin locking* mehr, sondern beobachtet Populationsoszillationen zwischen Singulett und Triplett ähnlich wie im feldfreien Fall.

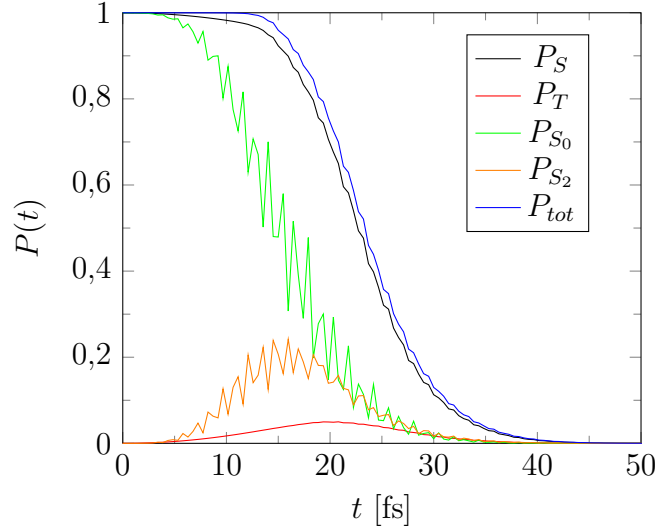


Abbildung 6.16.: Populationen der gekoppelte Elektronen-Kern-Dynamik unter Einwirkung des Kontrollfeldes.

Um den Spinzustand des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt unabhängig von dem bereits ionisierten Anteil zu analysieren, kann man das mittlere Spinmoment

$$\bar{S}(t) = \sqrt{\frac{2P_T(t)}{P_T(t) + P_S(t)}} \quad (6.43)$$

betrachten. In Abbildung 6.17 sind die mittleren Spinmomente $\bar{S}(t)$ für die exakte vibronische Dynamik, das minimale und das erweiterte Born-Oppenheimer-Modell sowie für den feldfreien Fall miteinander verglichen. Während im feldfreien Fall $\bar{S}(t)$ stetig ansteigt bis zu einem Wert von $\sqrt{2}$ a.u., was einem kompletten Populationstransfer in den Triplettzustand entspricht, bleibt der Spinzustand für das minimale und erweiterte Born-Oppenheimer-Modell ab etwa $t = 20$ fs ungefähr auf konstantem Niveau bei $\bar{S}(t) < 0,4$ a.u.

Wie schon in der Populationsdynamik zu erkennen ist, kann für diese beiden Fälle ein effizientes *spin locking* erreicht werden. Für die exakte vibronische Dynamik nimmt $\bar{S}(t)$ ab $t \approx 25$ fs einen konstanten Wert von etwas 0,55 a.u. an, der sich trotz der starken Ionisation nicht mehr ändert. Das *spin locking* ist in dieser Betrachtungsweise also auch für die vibronische Dynamik zu beobachten. Auf Grund der hohen Ionisation kann man allerdings nicht von einem *spin locking* im klassischen Sinne sprechen.

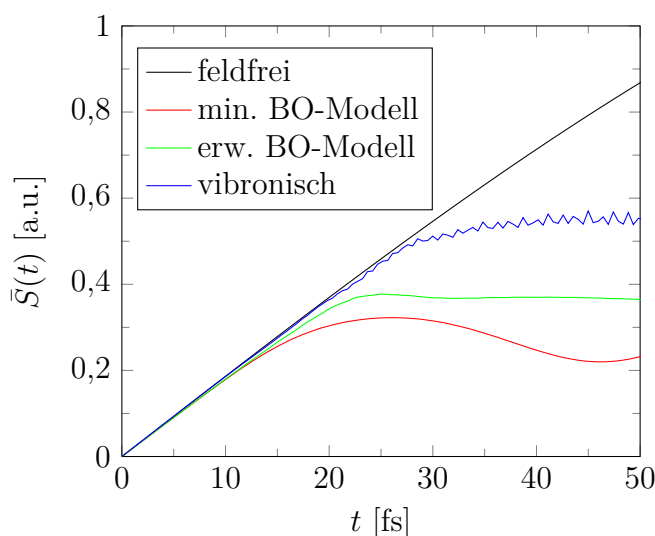


Abbildung 6.17.: Vergleich des mittleren Spinmomentes $\bar{S}(t)$ für den feldfreien Fall sowie mit Kontrollfeld für das minimale und erweiterte Born-Oppenheimer-Modell und die exakte vibronische Dynamik.

6.5. Zusammenfassung

Im um ein zusätzliches Elektron erweiterten Shin-Metiu-Modell lassen sich über die Stärke der Elektron-Elektron-Kopplung verschiedene Typen an Potentialkurvensätzen erzeugen. Für den symmetrischen Fall ($R_c = R_e = 1,5 \text{ \AA}$) sind die Potentialkurven innerhalb eines Spinsystems energetisch klar voneinander getrennt, während sie im asymmetrischen Fall ($R_c = 1,5 \text{ \AA}$ und

6. Wellenpaketdynamik und Quantenkontrolle bei Spinkopplung

$R_e = 2,5 \text{ \AA}$) vermiedene Kreuzungen aufweisen. Durch die Einführung einer Kopplung zwischen den beiden Spinsystemen haben die elektronischen Zustände des Systems keinen reinen Singulett- oder Triplettcharakter mehr, sondern ihre Ortswellenfunktionen setzen sich aus einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Anteil zusammen. Bei den Potentialkurven des spingekoppelten Systems lässt sich dort, wo sich im ungekoppelten System Potentialkurven nahe kommen, eine Niveauabstoßung beobachten. In diesen Bereichen weisen die zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen des gekoppelten Systems einen stark zwischen Singulett und Triplett gemischten Charakter auf. Dagegen entsprechen sie dort, wo die Potentialflächen energetisch klar voneinander getrennt sind, größtenteils denen des ungekoppelten Systems.

Betrachtet man für das gekoppelte System die Zeitentwicklung einer Anfangswellenfunktion, die dem Schwingungsgrundzustand eines Singuletts des ungekoppelten Systems entspricht, das energetisch nahe an einem Triplettzustand liegt, lässt sich ein periodischer Populationstransfer zwischen Singulett und Triplett beobachten. Dessen Verlauf ist einer Rabi-Oszillation vergleichbar, bei der an die Stelle der Kopplung zweier Zustände durch ein elektrisches Feld die Spinkopplung tritt. Diesen Populationstransfer vom Singulett zum Triplett kann man mit Hilfe eines Kontrollfeldes verhindern, dessen Parameter über ein Schema, dem der nicht-resonante dynamische Stark-Effekt zu Grunde liegt, gewählt werden. So wird das Verbleiben des Systems in einem bestimmten Spinzustand, ein so genanntes *spin locking* erreicht. In einem minimalen Born-Oppenheimer-Modell, das nur die ersten beiden Singuletts und Triplets berücksichtigt, bewirkt der Kontrollpuls, dass über 90% der Population im anfänglichen Singulettzustand bleiben. Bei einem erweiterten Born-Oppenheimer-Modell, das die ersten sechs Singuletts und Triplets umfasst, was die Kontrolle komplexer macht, lässt sich auch ein effektives *spin locking* erreichen. Hierbei verliert der Anfangszustand zwar deutlich zu Gunsten des höchsten berücksichtigten Singuletts an Population, insgesamt

bleibt aber auch hier über 90% in Singulettzuständen. Für die vollständige vibronische Dynamik dagegen ergibt sich die Problematik, dass der Kontrollpuls schnell zu einer vollständigen Ionisation führt, da der Mechanismus des *ladder climbing* für das vorliegende System ausgesprochen effektiv ist. Der Populationstransfer vom Singulett zum Triplett wird zwar, solange das System nicht ionisiert ist, durch das Einwirken des elektrischen Feldes verhindert, allerdings lässt die rasche Ionisation keine Kontrolle im eigentlichen Sinne zu. Eine Verminderung der Ionisation durch Verringern der Feldstärke führt zu einem starken Verlust der Kontrolleffizienz. Um den Spinzustand in der vibronischen Dynamik zu kontrollieren, scheint die Entwicklung anderer Kontrollschemas notwendig, die die elektronische Dynamik explizit miteinbeziehen.

Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Erzeugung Hoher Harmonischer in Molekülen und den Einfluss von gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik auf Ultrakurzpuls-Ionisationsprozesse und Quantenkontrolle theoretisch zu untersuchen.

Im ersten Teil der Dissertation wurde der Isotopeneffekt und der Einfluss von Schwingungsanregung auf die Erzeugung Hoher Harmonischer der Isotopenpaare H_2O und D_2O sowie H_2 und D_2 untersucht. Beim Wassermolekül im Schwingungsgrundzustand hat die Kerndynamik anders als beim Wasserstoffmolekül keinen großen Einfluss auf die Intensitäten im HHG-Spektrum, da die Kerngeometrie von neutralem Molekül und Ion sich nur wenig unterscheiden. Daher tritt beim deuterierten Wassermolekül auch kein nennenswerter Isotopeneffekt in den HHG-Spektren auf. Anders verhält sich dies bei angeregten Schwingungszuständen. Hier konnte gezeigt werden, dass einerseits die Peakintensitäten im HHG-Spektrum von der Schwingungsquantenzahl des Ausgangszustandes abhängen und andererseits beim Vergleich der Spektren von H_2O und D_2O für bestimmte angeregte Schwingungszustände ein deutlicher Isotopeneffekt zu beobachten ist. Eine Abschätzung für die Peakintensitäten im HHG-Spektrum eines Moleküls liefert die sogenannte Zeitkorrelationsfunktion. Das Verhalten der Korrelationsfunktion spiegelt die Dynamik der Schwingungsausgangszustände auf der Potentialfläche des ionischen Zustandes wider. Dies ließ sich für das Wassermolekül im hier verwendeten Modell bestätigen, da die Peakintensitäten in den berechneten Spektren gut mit dem aus der Korrelationsfunktion erwarteten Verlauf übereinstimmen. Die Abhängigkeit der Peakintensitäten vom Schwingungs-

Zusammenfassung

zustand sowie der Isotopeneffekt sind umso ausgeprägter, je höher die Ordnung des HHG-Peaks ist. Dies lässt sich damit erklären, dass die Rückkehrzeit der Elektronen, die zu einem bestimmten Peak hauptsächlich beitragen, für höhere Peakordnungen länger ist und so der Einfluss der Dynamik stärker in Erscheinung tritt. Beim Isotopenpaar H_2 und D_2 war der Isotopeneffekt in den HHG-Spektren für den Schwingungsgrundzustand schon experimentell nachgewiesen und theoretisch erklärt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass dieser für die Erzeugung Hoher Harmonischer aus angeregten Schwingungszuständen wesentlich größer ausfällt als aus dem Grundzustand. Allerdings weichen für höher angeregte Schwingungszustände die aus den Spektren berechneten Peakverhältnisse von dem aus den Korrelationsfunktionen zu erwartenden ab. Hier scheint die Näherung, dass zu einer Harmonischen hauptsächlich nur Elektronen einer bestimmten Trajektorie und damit einer entsprechenden Rückkehrzeit beitragen, nicht mehr zulässig zu sein. Zusammenfassend lässt sich sowohl für H_2O als auch H_2 sagen, dass die Schwingungsanregung in Molekülen einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Erzeugung Hoher Harmonischer hat.

Im zweiten und dritten Teil der Arbeit wurde der Einfluss gekoppelter Elektronen-Kern-Dynamik auf Photoelektronenspektren untersucht. Um eine numerisch exakte Beschreibung der Dynamik zu ermöglichen, wurde hierfür ein einfaches, auf eine Dimension beschränktes Modellsystem (Shin-Metiu-Modell) gewählt. Dieses enthält jeweils nur einen Freiheitsgrad für Kern und Elektron und erlaubt es, über seine Parametrisierung verschiedene Kopplungssituationen von einer adiabatischen bis hin einer stark nicht-adiabatischen Dynamik zu erzeugen.

Mit diesem Modell wurde zunächst die Dynamik für drei verschiedene Fälle von schwacher, mittlerer und starker Elektron-Kern-Kopplung betrachtet. Für die schwache Kopplung ergab sich eine fast adiabatische Bewegung, für die mittlere eine, an der mehrere elektronische Zustände beteiligt sind, und für die starke eine ausgeprägt nicht-adiabatische, in der das Kernwellenpaket

annähernd auf einer diabatischen Potentialkurve läuft. Nach dem Reflexionsprinzip spiegelt sich die Bewegung des Kernwellenpaketes im Photoelektronenspektrum wider. Um den Einfluss nicht-adiabatischer Effekte auf die Photoelektronenspektren zu analysieren, wurde für diese drei Fälle jeweils ein zeitaufgelöstes Photoelektronenspektrum aus der numerisch exakten Berechnung mit dem aus einem adiabatischen Ansatz, der die Elektron-Kern-Kopplung vernachlässigt, verglichen. Für den Fall der schwachen Kopplung stimmen die Spektren gut überein, da die Dynamik hier als adiabatisch genähert werden kann. Allerdings zeigen sich Unterschiede im Intensitätsverlauf des Signals, die sich aus der Vernachlässigung der Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes von Kernposition und Photoelektronenenergie, der sogenannten Condon-Näherung, ergeben. Für die mittlere und starke Kopplung dagegen weisen die Spektren aus den beiden Berechnungsmethoden erhebliche Abweichungen auf. Während die Spektren aus der numerisch exakten Rechnung die Bewegung des Kernwellenpaketes auf den jeweiligen Potentialkurven über die energetische Lage der Spektralpeaks gut widerspiegeln, fehlen in denen im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung berechneten die nicht-adiabatischen Effekte, da die Dynamik auf eine Potentialkurve beschränkt bleibt. Anschließend wurde die Kernmassenabhängigkeit der Effizienz eines nicht-adiabatischen Übergangs näher beleuchtet. Hierfür wurden die Populationsdynamik und die Photoelektronenspektren aus der numerisch exakten Berechnung im Fall starker Elektron-Kern-Kopplung für verschiedene Kernmassen betrachtet. Da die nicht-adiabatische Kopplungsstärke mit steigender Kernmasse abnimmt, sinkt auch die Effizienz des nicht-adiabatischen Übergangs. In den Photoelektronenspektren nach dem Übergang lassen sich zwei Peaks identifizieren, die zu den beiden an der Dynamik beteiligten Zuständen gehören und deren Intensitätsverhältnis dem relative Anteil der Population im jeweiligen Zustand entspricht. So spiegelt sich die Effizienz des nicht-adiabatischen Übergangs direkt in den Photoelektronenspektren wider.

Zusammenfassung

Im Anschluss wurde die Asymmetrie von Photoelektronenspektren bezüglich der Richtung des Elektronenimpulses und der Einfluss, den die Dynamik des Systems auf diese Asymmetrie hat, untersucht. Hierfür wurden für die beiden Fälle einer schwachen und einer starken Elektron-Kern-Kopplung die Photoelektronenspektren hinsichtlich ihrer Asymmetrie der spektralen Anteile bei positiven und negativen Elektronenimpulsen ausgewertet. Im Fall der schwachen Elektron-Kern-Kopplung, in dem das System eine adiabatische Dynamik zeigt, folgt das Elektron der Bewegung des Kerns, wie es in der Born-Oppenheimer-Näherung angenommen wird. Es ließ sich zeigen, dass die Asymmetrie der Photoelektronenspektren hier den Impulserwartungswert des gebundenen Elektrons zum Zeitpunkt der Ionisation und damit die Dynamik des Elektrons wiedergibt. Der Impuls, den das Elektron vor der Ionisation hat, beeinflusst die Richtung, in der es sich von den Kernen entfernt. Außerdem haben die Photoelektronen, die in Richtung des Elektronenimpulserwartungswertes emittiert werden, einen im Mittel um den Wert des Elektronenimpulserwartungswertes größeren Impuls als die in Gegenrichtung. Dies ließ sich sowohl für die freie Dynamik des Systems nachweisen als auch unter Einfluss eines IR-Feldes, welches das Elektron zu einer erzwungenen Schwingung anregt, ohne nennenswerten Populationstransfer in einen anderen elektronischen Zustand zu erzeugen. Da der Impulserwartungswert des Elektrons unter Einwirkung eines IR-Feldes größer ist als bei der freien Dynamik, fallen in diesem Fall auch die Asymmetrie und Peakverschiebung der Photoelektronen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung ausgeprägter aus.

Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich für den Fall der starken Kopplung, der durch eine diabatische Dynamik geprägt ist. Hier folgt das Elektron nicht der Bewegung des Kerns. Nur zu den Zeitpunkten, zu denen das Kernwellenpaket die nicht-adiabatische Kopplungsregion überquert, beeinflusst der Kern die Elektronenverteilung, da ein Übergang in einen anderen elektronischen Zustand stattfindet. Während der Erwartungswert des Elektronenimpulses und die Asymmetrie in diesem Fall außerhalb der Kopplungsregion

klein sind, treten zur Zeit des Übergangs relativ große Asymmetrien in den Photoelektronenspektren auf, ohne dass der Elektronenimpulserwartungswert sich nennenswert vergrößert. Diese großen Asymmetrien beim nicht-adiabatischen Übergang konnten auf Interferenzeffekte zurückgeführt werden, die auftreten, wenn mehr als ein elektronischer Zustand an der Entstehung des Photoelektronenspektrums beteiligt ist. Die Asymmetrie von Photoelektronenspektren spiegelt also, solange die Dynamik näherungsweise adiabatisch erfolgt, den Elektronenimpulserwartungswert wider, während sie im Fall einer starken Elektron-Kern-Kopplung Hinweise auf auftretende nicht-adiabatische Effekte bietet.

Im letzten Teil der Arbeit wurde die Dynamik und optische Kontrolle in vibronischen Zuständen mit Spinkopplung betrachtet. Hierfür wurde das vorher verwendete Shin-Metiu-Modell um ein zusätzliches Elektron erweitert, so dass das System als zusätzlichen Freiheitsgrad den Spinzustand erhält. Hier lassen sich durch die Variation der Elektron-Elektron-Kopplung verschiedene Typen an Potentialkurvensätzen erzeugen. Für eine schwache Kopplung erhält man Potentialkurven, die innerhalb eines Spinsystems energetisch klar voneinander getrennt sind, während eine starke Kopplung zu vermiedenen Kreuzungen zwischen den Potentialkurven eines Spinsystems führt. Die Einführung einer Spinkopplung ermöglicht Übergänge zwischen den Spinmultiplizitäten. Die elektronischen Zustände des spingekoppelten Systems haben keinen reinen Singulett- oder Triplettcharakter mehr, sondern ihre Ortswellenfunktion setzt sich aus einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Anteil zusammen. Bei den Potentialkurven des spingekoppelten Systems lässt sich da, wo sich im ungekoppelten System Potentialkurven nahe kommen, eine Niveauabstoßung beobachten. In diesen Bereichen zeigen auch die zugehörigen elektronischen Wellenfunktionen des gekoppelten Systems einen stark zwischen Singulett und Triplett gemischten Charakter, während sie dort, wo die Potentialflächen energetisch klar voneinander getrennt sind, größtenteils denen des ungekoppelten Systems entsprechen.

Zusammenfassung

Betrachtet man für das gekoppelte System die Zeitentwicklung einer Anfangswellenfunktion, die dem Schwingungsgrundzustand eines Singulett des ungekoppelten Systems entspricht, das energetisch nahe an einem Triplettzustand liegt, lässt sich sowohl für den Fall starker als auch schwacher Elektron-Elektron-Kopplung ein periodischer Populationstransfer zwischen Singulett und Triplett beobachten, dessen Verlauf einer Rabi-Oszillation gleicht, bei der an die Stelle der Kopplung zweier Zustände durch ein elektrisches Feld die Spinkopplung tritt.

Es ist nun möglich, die Effizienz des Übergangs von einem in den anderen Spinzustand mit Hilfe der Quantenkontrolle zu steuern. Um den Populationstransfer vom Singulett ins Triplett zu verhindern und damit ein sogenanntes *spin locking* zu erreichen, wurde ein Kontrollfeld verwendet, dessen Parameter über ein Schema gewählt wurden, dem der nicht-resonante dynamische Stark-Effekt zu Grunde liegt. Die Wirkung eines solchen Kontrollfeldes auf die Spindynamik wurde an drei Modellen steigender Komplexität getestet. Im einfachsten, einem minimalen Born-Oppenheimer-Modell, das nur die ersten beiden Singulett und Triplett berücksichtigt, bewirkt der Kontrollpuls, dass über 90% der Population im anfänglichen Singulettzustand bleiben. Beim nächst komplexeren, einem erweiterten Born-Oppenheimer-Modell, das die ersten sechs Singulett und Triplett umfasst, was die Kontrolle schwieriger macht, lässt sich ebenfalls ein effektives *spin locking* erreichen. Hierbei verliert der Anfangszustand durch Übergänge vor allem in andere Singulettzustände an Population, insgesamt bleibt aber auch hier über 90% in Singulettzuständen. Für die vollständige vibronische Dynamik wird der Populationstransfer vom Singulett zum Triplett zwar durch das Kontrollfeld verhindert, aber dafür kommt es durch den im verwendeten Modell äußerst effektiven Mechanismus des *ladder climbing* zu einer raschen Ionisation. Solange das System nicht vollständig ionisiert ist, lässt sich auch hier ein *spin locking* feststellen, allerdings kann angesichts der starken Ionisation das Ziel einer Kontrolle des Spinzustandes über einen längeren Zeitraum

nicht erreicht werden. Eine Verminderung der Ionisation durch Verringern der Feldstärke hat einen starken Verlust der Kontrolleffizienz zu Folge. Die Kontrolle des Spinzustandes in der exakten vibronischen Dynamik erfordert damit offensichtlich eine andere Art von Kontrollschema, das die Dynamik des Elektrons mitberücksichtigt, was für das verwendete Schema nicht der Fall ist.

Abschließend lässt sich sagen, dass die in dieser Arbeit vorgestellten Betrachtungen neue und interessante Einblicke in die Dynamik von gekoppelten Elektronen-Kern-Systemen und deren Auswirkung auf verschiedene spektroskopische Observablen geben.

Summary

This work aimed at the theoretical analysis of high harmonic generation in molecules and the influence of coupled electron and nuclear dynamics on ultra-short pulse ionization processes.

In the first part of this thesis, the isotope effect and influence of vibrational excitation on high harmonic generation were investigated for the isotope pairs $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ and H_2/D_2 . Unlike in molecular hydrogen, high harmonic intensities of water in the vibrational groundstate do not show a distinct dependence on the nuclear dynamics. This is due to the fact that the nuclear geometry of the molecular ion differs only slightly from the one of the neutral molecule. Therefore, the isotope effect in high harmonic spectra is negligible for deuterated water. This is no longer true for vibrationally excited states. It was shown that on the one hand high harmonic intensities strongly depend on the vibrational quantum number of the initial state of the water molecule and on the other hand the spectra of H_2O and D_2O exhibit a clear isotope effect for certain vibrationally excited states. The so called time correlation function usually gives a good estimate for high harmonic intensities in molecules. The behaviour of the correlation function itself reflects the dynamics of the initial vibrational eigenfunctions on the ionic potential energy surface. For the water molecule, this assumption was verified as the peak intensities correspond to those estimated from the correlation function. The dependence of the harmonic intensities on the vibrational quantum number as well as the isotope effect are more pronounced for higher harmonic orders. This can be explained by the relation between harmonic order and return time of the electrons which mainly contribute to the corresponding peak. As the return

Summary

time is longer for higher orders, they are subject to a stronger influence of the dynamics. For the pair H_2/D_2 the isotope effect has already been observed experimentally and explained theoretically. In this work, it was shown that high harmonics of vibrationally excited states show an even more pronounced isotope effect than the groundstate. However, there is a deviation between harmonic intensities and their prediction using the correlation function for higher vibrationally excited states because the assumption that mainly electrons of a single trajectory contribute to one harmonic order is no longer valid. In summary, it can be stated that for H_2O as well as for H_2 vibrational excitation has a significant influence on high harmonic generation.

The second and third part of this work treats the influence of coupled electron and nuclear dynamics on photoelectron spectra. In order to facilitate a numerically exact description of this dynamics, a simple one-dimensional model system (Shin-Metiu model) was used. It consists of only a single electronic and nuclear degree-of-freedom and allows for a switching between adiabatic and strongly non-adiabatic dynamics by its parameterization.

This model served for the analysis of the dynamics of three different cases ranging from weak over intermediate to strong electron-nuclear coupling. The weak coupling case results in mainly adiabatic dynamics, the intermediate coupling exhibits non-adiabatic effects and a participation of several electronic states in the dynamics, while in the strong coupling case the nuclear wave-packet approximately moves on a diabatic potential curve. The motion of a nuclear wave-packet is reflected in the photoelectron spectra. To investigate the influence of non-adiabatic effects on photoelectron spectra, time-resolved photoelectron spectra were calculated and compared for the above mentioned three cases applying two methods: a numerically exact treatment and an adiabatic approach neglecting the electron-nuclear coupling. For a weak coupling, both spectra are in good agreement as the dynamics is almost adiabatic. However, they differ in their intensity variation due to the so called Condon approximation which neglects the dependence

of the transition dipole moment on the nuclear coordinate and the photoelectron energy. For intermediate and strong coupling, spectra from both treatments exhibit substantial differences. Whereas spectra from the numerically exact calculation mirror the motion of the nuclear wave-packet on the coupled potential curves, the adiabatic approximation, which is restricted to a single electronic state, fails to describe this dynamics because of the occurring non-adiabatic effect. Subsequently, the dependence of the efficiency of a non-adiabatic transition on the nuclear mass was analysed. To this end, the population dynamics and photoelectron spectra were calculated numerically exactly for a strong electron and nuclear coupling. As the non-adiabatic coupling strength diminishes with increasing nuclear mass, so does the efficiency of a non-adiabatic transition. After this transition, the photoelectron spectrum consists of two peaks corresponding to the two participating electronic states. Their intensity ratio reflects the relative population in the respective state, i.e., the photoelectron spectrum directly mirrors the efficiency of the non-adiabatic transition.

Subsequently, the asymmetry in forward and backward direction of time-resolved photoelectron spectra and the influence of non-adiabatic effects in this asymmetry were investigated. Therefore, the photoelectron spectra were analysed with respect to the asymmetry of their peaks at positive and negative photoelectron momenta for weak and strong electron-nuclear coupling. In the case of weak coupling, where the system exhibits an adiabatic dynamics, the electron follows the nuclear motion. It was demonstrated that the asymmetry reflects the expectation value of the momentum of the bound electrons at the time of ionization and thereby the electronic dynamics. The momentum of the electron before the ionization has an influence on the direction the electron is emitted. Furthermore, the electrons emitted in the same direction as the expectation value of the electronic momentum have a mean photoelectron momentum which exceeds the one of the electrons emitted in the opposite direction by the value of the expectation value of the momentum of the

Summary

bound electrons at the time of detachment. This was shown for the field free dynamics as well as in the presence of an IR-field, which drives the electron in an oscillation without exciting the system to higher electronic states. As the expectation value of the electronic momentum assumes larger values for the driven electronic motion than for the free dynamics, the asymmetry and the peakshift of the photoelectrons in forward and backward direction becomes more pronounced. A completely different behaviour of the asymmetry results from the diabatic dynamics present in the case of a strong electron-nuclear coupling. The nuclear motion influences the electron density only at times when the nuclear wave-packet crosses the coupling region and a transition between two electronic states takes place. While the expectation value of the electronic momentum and the asymmetries are small if the nuclear wave-packet is located outside the coupling region, the asymmetry increases substantially at times the transition takes place without augmentation of the electron momentum. This increase of asymmetry can be explained by interference effects occurring when more than one electronic state contribute to the photoelectron spectrum. To summarize, the asymmetry in photoelectron spectra reflects the expectation value of the electron momentum as long as the dynamics remains approximately adiabatic, whereas it gives an estimate for non-adiabatic effect in the case of a strong electron-nuclear coupling.

In the last part of this work, the dynamics and optical control in spin-coupled vibronic states were analysed. Therefore, the Shin-Metiu model was extended by adding another electron. This yields the spin state as additional degree of freedom. By varying the strength of electron-electron coupling, different sets of potential energy curves were obtained. For a weak electron-electron coupling potential energy curves within the same spin system are energetically well separated, whereas they show avoided crossings for a strong electron-electron coupling. Introducing a spin coupling spin-flip transitions can take place. The electronic states of the spin-coupled systems don't possess a pure singlet or triplet character, but their spatial wavefunction consists of a

symmetric and an antisymmetric part. Level repulsion can be observed in the potential energy curves of the spin-coupled system where the potential energy curves of the uncoupled system approach each other. In these regions, the respective electronic wavefunctions have a strongly mixed singlet-triplet character. In contrast, they mainly correspond to those of the uncoupled system if the potential energy curves are clearly separated. Regarding the evolution of an initial state consisting of the vibrational groundstate of a singlet of the uncoupled state which is energetically close to a triplet state, a periodic population transfer from singlet to triplet can be observed. This periodic spin-flip resembles a Rabi oscillation where the coupling of two states by an electric field is replaced by the spin coupling. It is now possible to influence the efficiency of this spin-flip transition by the means of quantum control. The spin-transfer can be inhibited by a control field whose parameters are chosen by the non-resonant dynamical Stark effect scheme. The efficiency of such a control field was tested for three models of increasing complexity. For the simplest case of a minimal Born-Oppenheimer model consisting only of the two lowest singlet and triplet states, an effective spin locking was achieved with over 90% of the population remaining in the initial state. In the more complex Born-Oppenheimer model incorporating the first six singlet and triplet states, the spin-locking is equally effective. There, the initial state indeed loses population mainly via transitions to other singlet states, but altogether over 90% of the population remains in singlets. For the complete vibronic dynamics, the spin-flip transition is also inhibited by the control field but the mechanism of ladder climbing occurring in this system leads to a rapid ionization. As long as the system isn't completely ionized, spin-locking can be observed, but given the strong ionization, controlling the spin state over a longer time interval fails. Minimizing the ionization rate by reducing the control field strength results in a substantial loss of control efficiency. The control of the spin state for the exact vibronic dynamics therefore needs a different type of control scheme which should account for the

Summary

electronic dynamics.

Concluding, the considerations and results presented in this work deliver new and interesting insights into the dynamics of coupled electron-nuclear systems and its influence on spectroscopic observables.

A. Atomare Einheiten

Die grundlegenden physikalischen Konstanten für das Einheitensystem der atomaren Einheiten sind die Elementarladung e , die Ruhemasse des Elektrons m_e , das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum \hbar und die Coulomb-Konstante $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$. Ihr Wert ist in atomaren Einheiten per definitionem Eins:

$$e = m_e = \hbar = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1 . \quad (\text{A.1})$$

Hiervon lassen sich die atomaren Einheiten für andere physikalische Größen ableiten wie beispielsweise für die Länge der Bohrsche Radius a_0 und für die Energie die Hartree Energie E_h :

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \quad \text{und} \quad E_h = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0\hbar)^2} . \quad (\text{A.2})$$

Wichtige atomare Einheiten sind [69] (Werte abgerufen am 21.09.2011 von <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html>):

Physikalische Größe	Name der Einheit	Symbol	Wert in SI-Einheiten
Masse	Masse des Elektrons	m_e	$9,109\,382\,91 \cdot 10^{-31}$ kg
Ladung	Elementarladung	e	$1,602\,176\,565 \cdot 10^{-19}$ C
Wirkung	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum	\hbar	$1,054\,571\,726 \cdot 10^{-34}$ J s
Länge	Bohrscher Radius	a_0	$0,529\,177\,210\,92 \cdot 10^{-10}$ m
Energie	Hartree Energie	E_h	$4,359\,744\,34 \cdot 10^{-18}$ J
Zeit		\hbar/E_h	$2,418\,884\,326\,502 \cdot 10^{-17}$ s
elektrisches Dipolmoment		ea_0	$8,478\,353\,26 \cdot 10^{-30}$ C m
elektrische Feldstärke		$E_h/(ea_0)$	$5,142\,206\,52 \cdot 10^{11}$ V m ⁻¹

B. Strong Field Approximation

Die Wellenfunktion $\psi(\mathbf{x}, t)$ lässt sich als Summe aus dem gebundenen Grundzustand $|0\rangle$ und den Kontinuumszuständen $|q\rangle$ ausdrücken:

$$|\psi\rangle = e^{iI_p t} \left(a(t)|0\rangle + \int_0^\infty b(q, t)|q\rangle dq \right) \quad (\text{B.1})$$

mit den jeweiligen zeitabhängigen Amplituden $a(t)$ bzw. $b(q, t)$. Die linke Seite der Schrödingergleichung 1.80 ergibt damit:

$$i|\dot{\psi}\rangle = i \left(\int \left\{ \dot{b}(q', t) + ib(q', t)I_p \right\} |q'\rangle dq' + iI_p|0\rangle \right) e^{iI_p t} \quad (\text{B.2})$$

Hierbei wurde die Amplitude des Grundzustandes $a(t) \approx 1$ gesetzt, da die Entvölkerung von $|0\rangle$ als vernachlässigbar angenommen wurde. Die rechte Seite von Gleichung 1.80 nimmt folgende Form an:

$$\begin{aligned} H|\psi\rangle &= \left[\frac{\hat{q}^2}{2} + V(\mathbf{x}) - E(t)x \right] |\psi\rangle \\ &= \left(\left[\frac{q^2}{2} - E(t)x \right] |0\rangle + \int \left\{ \left[\frac{q'^2}{2} - E(t)x \right] b(q', t)|q'\rangle \right\} dq' \right) e^{iI_p t} \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

Durch Gleichsetzen fallen der Phasenfaktor $e^{iI_p t}$ sowie die Terme mit $I_p|0\rangle$ weg, was auf folgende Gleichung führt:

$$\begin{aligned} \int dq \dot{b}(q, t)|q\rangle &= \\ &= iE(t)x|0\rangle - i \int dq b(q, t) \frac{q^2}{2}|q\rangle + iE(t) \int dq b(q, t)x|q\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

B. Strong Field Approximation

Die Multiplikation der Gleichung mit $\langle q' |$ führt auf

$$\begin{aligned} \hbar \dot{b}(q', t) &= -i \left(\frac{q'^2}{2} + I_p \right) b(q', t) + iE(t) \underbrace{\langle q' | x | 0 \rangle}_{d_x(q')} + \\ &+ iE(t) \int dq \underbrace{\langle q' | b(q, t) x | q \rangle}_{i\hbar \frac{\partial b(q', t)}{\partial q_x}}, \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

wobei q_x die x -Komponente von q bezeichnet. Dies führt zu folgender DGL für die Koeffizienten $b(q, t)$:

$$\begin{aligned} \dot{b}(q, t) &= -i \left(\frac{q^2}{2} + I_p \right) b(q, t) + \\ &+ i E(t) d_x(q) - E(t) \frac{\partial b(q, t)}{\partial q_x} \end{aligned} \quad (\text{B.6})$$

Zur Lösung der DGL wird eine Variablentransformation durchgeführt mit $p_v = q + A(t) \Rightarrow q = p_v - A(t)$ und $b(q, t) \rightarrow \tilde{b}(p_v, t)$. Die Zeitableitung von $b(q, t)$ transformiert zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial b(q, t)}{\partial t} &= \frac{d\tilde{b}(p_v, t)}{dt} = \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} \frac{\partial p_v}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial t} \\ &= \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} \frac{\partial (A_x)}{\partial t} + \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial t} \\ &= -E(t) \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} + \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial t} \quad \text{mit } E(t) = -\frac{1}{c} \frac{\partial A(t)}{\partial t} \end{aligned} \quad (\text{B.7})$$

und die Impulsableitung

$$\frac{\partial b(q, t)}{\partial q_x} = \frac{d\tilde{b}(p_v, t)}{dq_x} = \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} \frac{\partial p_v}{\partial q_x} = \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} \quad (\text{B.8})$$

Durch Einsetzen in die ursprüngliche DGL erhält man somit

$$\begin{aligned} &- E(t) \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} + \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial t} = \\ &= -i \left(\frac{(p_v - A(t))^2}{2} + I_p \right) \tilde{b}(p_v, t) + i E(t) d_x(p_v - A(t)) \\ &\quad - E(t) \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial p_v} \\ &\Rightarrow \frac{\partial \tilde{b}(p_v, t)}{\partial t} = -i \left(\frac{(p_v - A(t))^2}{2} + I_p \right) \tilde{b}(p_v, t) + i E(t) d_x(p_v - A(t)) \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

Um diese inhomogene gewöhnliche DGL zu lösen, bestimmt man zuerst die Lösung der zugehörigen homogenen DGL

$$\frac{\partial b(p_v, t)}{\partial t} = -i \left(\frac{(p_v - A(t))^2}{2} + I_p \right) b(p_v, t) \quad (\text{B.10})$$

Die homogene Lösung $b_h(p_v, t)$ ist

$$b_h(p_v, t) = C \cdot \exp \left(\underbrace{\int_{t'}^t -i \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p \right] dt''}_{F(t)} \right) \quad (\text{B.11})$$

Die allgemeine Lösung lässt sich mit der Methode der Variation der Konstanten bestimmen zu:

$$\begin{aligned} b(p_v, t) &= e^{F(t)} \cdot \left[\int_{t'}^t iE(t'') d_x(p_v - A(t'')) e^{-F(t'')} + c \right] \quad (\text{B.12}) \\ &= \exp \left(\int_{t'}^t -i \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p \right] dt'' \right) \cdot \\ &\quad \cdot \int_{t'}^t dt'' iE(t'') d_x(p_v - A(t'')) \\ &\quad \cdot \exp \left(\int_{t'_0}^{t''} i \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t'''))^2 + I_p \right] dt''' \right) + \tilde{c} \end{aligned}$$

Aus der Anfangsbedingung $b(p_v, 0) = 0$ ergibt sich, dass $t' = 0$ (und $c = 0$), also

$$\begin{aligned} b(p_v, t) &= \exp \left(\int_0^t -i \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p \right] dt'' \right) \cdot \quad (\text{B.13}) \\ &\quad \cdot \int_0^t dt' iE(t') d_x(p_v - A(t')) \\ &\quad \exp \left(\int_{t'_0}^{t'} i \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p \right] dt'' \right) \end{aligned}$$

B. Strong Field Approximation

Da der Puls bei $t = 0$ beginnt, ist $E(t') = 0$ für $t' < 0 \Rightarrow t'_0 = 0$:

$$\begin{aligned}
 b(p_v, t) &= \exp\left(\int_0^t -i\left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p\right] dt''\right) \cdot \quad (\text{B.14}) \\
 &\quad \cdot \int_0^t dt' iE(t') d_x(p_v - A(t')) \\
 &\quad \exp\left(\int_0^{t'} i\left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p\right] dt''\right) \\
 &= \int_0^t dt' iE(t') d_x(p_v - A(t')) \cdot \\
 &\quad \cdot \exp\left(\int_0^{t'} i\left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p\right] dt'' + \right. \\
 &\quad \left. + \int_0^t -i\left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p\right] dt''\right) \\
 &= \int_0^t dt' iE(t') d_x(p_v - A(t')) \cdot \\
 &\quad \cdot \exp\left(-i\int_{t'}^t \left[\frac{1}{2}(p_v - A(t''))^2 + I_p\right] dt''\right)
 \end{aligned}$$

Dies führt schließlich unter Verwendung der Wirkung S zu:

$$b(p_v, t) = i \int_0^t dt' E(t') d_x(p_v - A(t')) \cdot e^{-iS(p_v, t', t)} \quad (\text{B.15})$$

C. Strong Field Approximation für Moleküle

Der Einfachheit halber wird die Herleitung der Starkfeldnäherung für Moleküle am Beispiel des Wasserstoffmoleküls H_2 gezeigt, das zwei aktive Elektronen hat. Der Hamiltonoperator für ein H_2 -Molekül mit fester Orientierung in einem linear in x -Richtung polarisierten Feld hat die Form:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{M}\frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) + E(t)(x_1 + x_2) \quad (\text{C.1})$$

mit den Elektronenkoordinaten $\mathbf{x}_{1/2}$ und ihren Gradienten $\nabla_{1/2}^2$, dem Kernabstand R und der Kernmasse M . Mit den erwähnten Annahmen wählt man als Ansatz für die Gesamtwellenfunktion eine Kombination aus dem neutralen Grundzustand des Moleküls sowie dem einfach ionisierten Zustand:

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R, t) = & e^{-iE_g t} \left\{ \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) + \int d\mathbf{p} \phi(\mathbf{p}, R, t) \right. \\ & \left. \cdot [e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \psi_R^+(\mathbf{r}_2) + e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_2} \psi_R^+(\mathbf{r}_1)] \right\}, \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

wobei die Grundzustandswellenfunktion sich separieren lässt in $\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R) = \chi_0(R) \cdot \psi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$. Vernachlässigt man die nicht-adiabatischen Kopplungen sowie die Wechselwirkung des Laserfeldes mit der Wellenfunktion ψ_R^+ , ergibt sich durch Einsetzen von $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R, t)$ in die Schrödingergleichung folgende Differentialgleichung für die Koeffizienten $\phi(\mathbf{p}, R, t)$:

$$\begin{aligned} \dot{\phi}(\mathbf{p}, R, t) = & -i \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2} - \frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V^+(R) - E_g \right] \phi(\mathbf{p}, R, t) \\ & + E(t) \frac{\partial \phi(\mathbf{p}, R, t)}{\partial p_x} - iE(t) d_{ion}(\mathbf{p}, R) \chi_0(R) \end{aligned} \quad (\text{C.3})$$

C. Strong Field Approximation für Moleküle

mit

$$d_{ion}(\mathbf{p}, R) = \langle e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \psi_R^+(\mathbf{r}_2) | x_1 | \psi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle . \quad (\text{C.4})$$

Verwendet man die Substitution

$$\phi(\mathbf{p}, R, t) = e^{-i\hat{H}_R t} \tilde{\phi}(\mathbf{p}, R, t) , \quad (\text{C.5})$$

wobei \hat{H}_R den Hamiltonoperator der Kerndynamik

$$\hat{H}_R = -\frac{1}{M} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V^+(R) \quad (\text{C.6})$$

darstellt, erhält man eine neue Differentialgleichung, in der der Anteil der Kernbewegung in der Inhomogenität enthalten ist:

$$\begin{aligned} \dot{\tilde{\phi}}(\mathbf{p}, R, t) &= -i \left[\frac{\mathbf{p}^2}{2} - E_g \right] \tilde{\phi}(\mathbf{p}, R, t) + E(t) \frac{\partial \phi(\mathbf{p}, R, t)}{\partial p_x} \\ &\quad - iE(t) e^{i\hat{H}_R t} d_{ion}(\mathbf{p}, R) \chi_0(R) . \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Bis auf die Abhängigkeit vom Kernabstand R und dem Term $e^{i\hat{H}_R t}$ im inhomogenen Term entspricht dies der Gleichung (B.2) für den atomaren Fall und kann auf die gleiche Weise gelöst werden. Für die Koeffizienten ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{p}, R, t) &= -i \int_0^t dt' E(t') e^{-i\hat{H}_R(t-t')} \\ &\quad \cdot d_{ion}(\mathbf{p} - \mathbf{A}(t) + \mathbf{A}(t'), R) e^{-iS(\mathbf{p}-\mathbf{A}(t), t', t)} . \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

Das zeitabhängige Dipolmoment

$$\mathbf{d}(t) = -\langle \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R, t) | x_1 + x_2 | \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, R, t) \rangle \quad (\text{C.9})$$

nimmt somit die Form

$$\mathbf{d}(t) = -2 \int d^3p \int dR \frac{1}{(2\pi)^3} d_{rec}^*(\mathbf{p}, R) \chi_0(R) \phi(\mathbf{p}, R, t) \quad (\text{C.10})$$

an mit der Rekombinationsamplitude

$$d_{rec}^*(\mathbf{p}, R) = \langle \psi_R(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | x_1 | e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}_1} \psi_R^+(\mathbf{r}_2) \rangle . \quad (\text{C.11})$$

Diese Betrachtung lässt sich auf beliebige Moleküle mit N_v aktiven Elektronen verallgemeinern, wobei N_v dann als Faktor in das Dipolmoment mit eingeht:

$$\mathbf{d}(t) = -N_v \int d^3p \int dR \frac{1}{(2\pi)^3} d_{rec}^*(\mathbf{p}, R) \chi_0(R) \phi(\mathbf{p}, R, t) . \quad (\text{C.12})$$

Analog zum atomaren Fall kann auch hier die Integration über p durch eine Sattelpunktsnäherung vereinfacht werden.

D. Berechnung der Matrixelemente $d(k)$ und $v(k)$

Das Matrixelement für den Dipol $d(k)$ lässt sich über die Auswertung des folgenden Integrals analytisch berechnen:

$$\begin{aligned}
 d(k) &= \int d^3r e^{-ikz} z \varphi(r) & (D.1) \\
 &= N \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-ikr \cos\vartheta} r \cos\vartheta r \cos\vartheta e^{-ar} \\
 &= 2\pi N \int_0^\infty dr r^4 e^{-ar} \int_0^\pi d\vartheta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-ikr \cos\vartheta} \cos^2\vartheta \\
 &\stackrel{u=\cos\vartheta}{=} 2\pi N \int_0^\infty dr r^4 e^{-ar} \int_{-1}^1 du u^2 e^{-ikru} \\
 &= 2\pi N \int_0^\infty dr r^4 e^{-ar} \int_{-1}^1 du u^2 \cos(kru) ,
 \end{aligned}$$

da $\int_{-1}^1 du u^2 \sin u = 0$ und

$$\begin{aligned}
 \int_{-1}^1 du u^2 \cos(kru) &= \left[\frac{2u}{(kr)^2} \cdot \cos(kru) + \left(\frac{u^2}{kr} - \frac{2}{(kr)^3} \right) \sin(kru) \right]_{-1}^1 & (D.2) \\
 &= \frac{2}{(kr)^2} \cdot \cos(kr) - \frac{-2}{(kr)^2} \cdot \cos(-kr) + \left(\frac{1}{kr} - \frac{2}{(kr)^3} \right) \sin(kr) - \\
 &\quad - \left(\frac{1}{kr} - \frac{2}{(kr)^3} \right) \sin(-kr) \\
 &= \frac{4}{k^2 r^2} \cdot \cos(kr) + 2 \left(\frac{1}{kr} - \frac{2}{(kr)^3} \right) \sin(kr) .
 \end{aligned}$$

D. Berechnung der Matrixelemente $d(k)$ und $v(k)$

Dies ergibt für das Matrixelement $d(k)$

$$\begin{aligned}
 d(k) &= 2\pi N \int_0^\infty dr r^4 e^{-ar} & (D.3) \\
 &\cdot \left[\frac{4}{k^2 r^2} \cdot \cos(kr) + 2 \left(\frac{1}{kr} - \frac{2}{(kr)^3} \right) \sin(kr) \right] \\
 &= 2\pi N \int_0^\infty dr e^{-ar} \left[\frac{4r^2}{k^2} \cdot \cos(kr) + \frac{2r^3}{k} \sin(kr) - \frac{2r}{k^3} \sin(kr) \right] \\
 &= 2\pi N \left[-\frac{8a}{k^2(a^2+k^2)^2} + \frac{8(a^3-3ak^2)}{k^2(a^2+k^2)^3} - \frac{48(-a^3+ak^2)}{(a^2+k^2)^4} \right] \\
 &= 2\pi N \frac{16(a^3-5ak^2)}{(a^2+k^2)^4} \\
 &= N \pi \frac{32(a^3-5ak^2)}{(a^2+k^2)^4} \\
 &= \frac{a^{5/2}}{\sqrt{\pi}} \pi \frac{32(a^3-5ak^2)}{(a^2+k^2)^4} \\
 &= 32 \sqrt{\pi} \frac{a^{7/2}(a^3-5ak^2)}{(a^2+k^2)^4} .
 \end{aligned}$$

Das Dipolgeschwindigkeitsmatrixelement $v(k)$ lässt sich analog dazu ermitteln:

$$\begin{aligned}
 v(k) &= -k \int d^3r e^{-ikz} \varphi(r) & (D.4) \\
 &= -Nk \int_0^\infty dr r^2 \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi e^{-ikr \cos \vartheta} r \cos \vartheta e^{-ar} \\
 &= -2\pi Nk \int_0^\infty dr r^3 e^{-ar} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta e^{-ikr \cos \vartheta} \cos \vartheta \\
 &\stackrel{u=\cos \vartheta}{=} -2\pi Nk \int_0^\infty dr r^3 e^{-ar} \int_{-1}^1 du u e^{-ikr u} \\
 &= 2\pi i Nk \int_0^\infty dr r^3 e^{-ar} \int_{-1}^1 du u \sin(kru) .
 \end{aligned}$$

Da $\int_{-1}^1 du u \cos u = 0$ und

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 du u \sin(kru) &= \left[\frac{\sin(kru)}{k^2 r^2} - \frac{u \cos(kru)}{kr} \right]_{-1}^1 & (D.5) \\
&= \frac{\sin(kr)}{k^2 r^2} - \frac{\cos(kr)}{kr} - \frac{\sin(-kr)}{k^2 r^2} + \frac{-1 \cos(-kr)}{kr} \\
&= \frac{2 \sin(kr)}{k^2 r^2} - \frac{2 \cos(kr)}{kr},
\end{aligned}$$

ergibt sich für $v(k)$:

$$\begin{aligned}
v(k) &= 2\pi i N k \int_0^\infty dr r^3 e^{-ar} \cdot \left[\frac{2 \sin(kr)}{k^2 r^2} - \frac{2 \cos(kr)}{kr} \right] & (D.6) \\
&= 2\pi i N \int_0^\infty dr e^{-ar} \left[\frac{2r \sin(kr)}{k} - 2r^2 \cos(kr) \right] \\
&= 2\pi i N \frac{16ak^2}{(a^2 + k^2)^3} \\
&= 32\sqrt{\pi}i \frac{a^{7/2}k^2}{(a^2 + k^2)^3}.
\end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

- [1] M. PLANCK: *Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum*. Verh. Dtsch. Phys. Ges., 2(17):237, 1900. 1
- [2] A. EINSTEIN: *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. Ann. Phys., 322(6):132, 1905. 1
- [3] T. H. MAIMAN: *Stimulated Optical Radiation in Ruby*. Nature, 187(4736):493, 1960. 1
- [4] M. DANTUS, M. J. ROSKER und A. H. ZEWAIL: *Real-Time Femtosecond Probing of Transition-States in Chemical-Reactions*. J. Chem. Phys., 87(4):2395, 1987. 2
- [5] A. H. ZEWAIL: *Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond*. J. Phys. Chem. A, 104(24):5660, 2000. 2
- [6] P. AGOSTINI, F. FABRE, G. MAINFRAY, G. PETITE und N. K. RAHMAN: *Free-Free Transitions Following Six-Photon Ionization of Xenon Atoms*. Phys. Rev. Lett., 42:1127, 1979. 2
- [7] A. MCPHERSON, G. GIBSON, H. JARA, U. JOHANN, T. S. LUK, I. A. MCINTYRE, K. BOYER und C. K. RHODES: *Studies of Multiphoton Production of Vacuum Ultraviolet-Radiation in the Rare-Gases*. J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys., 4(4):595, 1987. 2

- [8] J. ITATANI, F. QUÉRÉ, G. L. YUDIN, M. Y. IVANOV, F. KRAUSZ und P. B. CORKUM: *Attosecond Streak Camera*. Phys. Rev. Lett., 88:173903, 2002. 3
- [9] E. GOULIELMAKIS, M. UIBERACKER, R. KIENBERGER, A. BALTUSKA, V. YAKOVLEV, A. SCRINZI, T. WESTERWALBESLOH, U. KLEINBERG, U. HEINZMANN, M. DRESCHER und F. KRAUSZ: *Direct Measurement of Light Waves*. Science, 305(5688):1267, 2004. 3
- [10] E. GOULIELMAKIS, M. SCHULTZE, M. HOFSTETTER, V. S. YAKOVLEV, J. GAGNON, M. UIBERACKER, A. L. AQUILA, E. M. GULLIKSON, D. T. ATTWOOD, R. KIENBERGER, F. KRAUSZ und U. KLEINBERG: *Single-Cycle Nonlinear Optics*. Science, 320(5883):1614, 2008. 3
- [11] G. L. YUDIN, S. CHELKOWSKI, J. ITATANI, A. D. BANDRAUK und P. B. CORKUM: *Attosecond Photoionization of Coherently Coupled Electronic States*. Phys. Rev. A, 72:051401, 2005. 3
- [12] C. COHEN-TANNOUJJI, B. DIU und R. LALOË: *Quantum Mechanics*, Band 1. Wiley, New York, 1997. 7, 35
- [13] D. J. TANNOR: *Introduction to Quantum Mechanics. A Time-Dependent Perspective*. University Science Books, 2007. 7
- [14] M. BORN und R. OPPENHEIMER: *Zur Quantentheorie der Molekeln*. Ann. Phys., 389(20):457, 1927. 10
- [15] F. SCHWABL: *Quantenmechanik*. Springer Verlag, Berlin, 1990. 16
- [16] P. B. CORKUM: *Plasma Perspective on Strong-Field Multiphoton Ionization*. Phys. Rev. Lett., 71:1994, 1993. 20, 30
- [17] K. C. KULANDER, K. J. SCHAFFER und J. L. KRAUSE: *Dynamics of Short-Pulse Excitation, Ionization and Harmonic Conversion*. Plenum Press, New York, Seite 95, 1993. 20

- [18] L. V. KELDYSH: *Ionization in Field of a Strong Electromagnetic Wave*. Soviet Physics JETP-USSR, Seite 1307, 1965. 21
- [19] BALA SUNDARAM und PETER W. MILONNI: *High-Order Harmonic Generation: Simplified Model and Relevance of Single-Atom Theories to Experiment*. Phys. Rev. A, 41:6571, 1990. 23
- [20] J. H. EBERLY und M. V. FEDOROV: *Spectrum of Light Scattered Coherently or Incoherently by a Collection of Atoms*. Phys. Rev. A, 45:4706, 1992. 23
- [21] K. BURNETT, V. C. REED, J. COOPER und P. L. KNIGHT: *Calculation of the Background Emitted during High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. A, 45:3347, 1992. 23
- [22] D. G. LAPPAS, M. V. FEDOROV und J. H. EBERLY: *Spectrum of Light Scattered by a Strongly Driven Atom*. Phys. Rev. A, 47:1327, 1993. 23
- [23] C. C. CHIRILĂ und M. LEIN: *Assessing Different Forms of the Strong-Field Approximation for Harmonic Generation in Molecules*. J. Mod. Optics, 54(7):1039, 2007. 24
- [24] M. LEWENSTEIN, PH. BALCOU, M. YU. IVANOV, ANNE L'HUILLIER und P. B. CORKUM: *Theory of High-Harmonic Generation by Low-Frequency Laser Fields*. Phys. Rev. A, 49:2117, 1994. 24
- [25] M. LEWENSTEIN und A. L'HUILLIER: *Principles of Single Atom Physics: High-Order Harmonic Generation, Above-Threshold Ionization and Non-Sequential Ionization*. In: THOMAS BRABEC (Herausgeber): *Strong Field Laser Physics*, Band 134 der Reihe *Springer Series in Optical Sciences*, Seiten 147–183. Springer Berlin / Heidelberg, 2009. 24
- [26] M. LEIN: *Attosecond Probing of Vibrational Dynamics with High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., 94:053004, 2005. 27, 30, 40, 57

- [27] C. C. CHIRILĂ und M. LEIN: *High-order Harmonic Generation in Vibrating Molecules*. J. Mod. Opt., 53:113, 2006. 27
- [28] C. C. CHIRILĂ und M. LEIN: *Influence of Nuclear Vibration on Harmonic Generation in Molecules*. J. Phys. B, 39(13):437. 27
- [29] M. FRIGO und S. G. JOHNSON: *The Design and Implementation of FFTW3*. Proceedings of IEEE, 93(2):216, 2005. 34
- [30] M. D. FEIT, J. A. FLECK JR. und A. STEIGER: *Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method*. J. Comput. Phys., 47(3):412, 1982. 36
- [31] R. KOSLOFF und H. TAL-EZER: *A Direct Relaxation Method for Calculating Eigenfunctions and Eigenvalues of the Schrödinger Equation on a Grid*. Chem. Phys. Lett., 127(3):223, 1986. 36
- [32] M. LEIN, N. HAY, R. VELOTTA, J. P. MARANGOS und P. L. KNIGHT: *Interference Effects in High-Order Harmonic Generation with Molecules*. Phys. Rev. A, 66(2):023805, 2002. 39
- [33] M. LEIN, N. HAY, R. VELOTTA, J. P. MARANGOS und P. L. KNIGHT: *Role of the Intramolecular Phase in High-Harmonic Generation*. Phys. Rev. Lett., 88(18):183903, 2002. 39
- [34] J. ITATANI, J. LEVESQUE, D. ZEIDLER, H. NIIKURA, H. PEPIN, J. C. KIEFFER, P. B. CORKUM und D. M. VILLENEUVE: *Tomographic Imaging of Molecular Orbitals*. Nature, 432(7019):867, 2004. 39
- [35] S. BAKER, J. S. ROBINSON, C. A. HAWORTH, H. TENG, R. A. SMITH, C. C. CHIRILA, M. LEIN, J. W. G. TISCH und J. P. MARANGOS: *Probing Proton Dynamics in Molecules on an Attosecond Time Scale*. Science, 312(5772):424, 2006. 40, 57

- [36] S. BAKER, J. S. ROBINSON, M. LEIN, C. C. CHIRILĂ, R. TORRES, H. C. BANDULET, D. COMTOIS, J. C. KIEFFER, D. M. VILLENEUVE, J. W. G. TISCH und J. P. MARANGOS: *Dynamic Two-Center Interference in High-Order Harmonic Generation from Molecules with Attosecond Nuclear Motion*. Phys. Rev. Lett., 101:053901, 2008. 40, 57
- [37] M. FALGE, V. ENGEL und M. LEIN: *Vibrational-State and Isotope Dependence of High-Order Harmonic Generation in Water Molecules*. Phys. Rev. A, 81:023412, 2010. 40
- [38] L. KARLSSON, L. MATTSSON, R. JADRNY, R.G. ALBRIDGE, S. PINCHAS, T. BERGMARK und K. SIEGBAHN: *Isotopic and Vibronic Coupling Effects in Valence Electron-Spectra of H_2O^{16} , H_2O^{18} , and D_2O^{16}* . J. Chem. Phys., 62(12):4745, 1975. 42
- [39] W. KUTZELNIGG: *Einführung in die Theoretische Chemie. Bd. 2. Die chemische Bindung*. Wiley-VCH, 1978. 42
- [40] J. C. SLATER: *Atomic Shielding Constants*. Phys. Rev., 36:57, 1930. 42
- [41] J. R. REIMERS und R. O. WATTS: *A Local Mode Potential Function for the Water Molecule*. Mol. Phys., 52(2):357, 1984. 44
- [42] B. WEIS, S. CARTER, P. ROSMUS, H. J. WERNER und P. J. KNOWLES: *A Theoretical Rotationally Resolved Infrared-Spectrum for $H_2O+(X2B1)$* . J. Chem. Phys., 91(5):2818, 1989. 44
- [43] A. LÜHR, Y. V. VANNE und A. SAENZ: *Parameter-Free One-Center Model Potential for an Effective One-Electron Description of Molecular Hydrogen*. Phys. Rev. A, 78:042510, 2008. 60
- [44] A. STOLOW: *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Polyatomic Molecules*. Annu. Rev. Phys. Chem., 54:89, 2003. 65

- [45] A. STOLOW, A. E. BRAGG und D. M. NEUMARK: *Femtosecond Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy*. Chem. Rev., 104(4):1719, 2004. 65
- [46] M. WOLLENHAUPT, V. ENGEL und T. BAUMERT: *Femtosecond Laser Photoelectron Spectroscopy on Atoms and Small Molecules: Prototype Studies in Quantum Control*. Annu. Rev. Phys. Chem., 56:25, 2005. 65
- [47] S. SHIN und H. METIU: *Nonadiabatic Effects on the Charge-Transfer Rate-Constant - a Numerical Study of a Simple-Model System*. J. Chem. Phys., 102(23):9285, 1995. 65
- [48] S. SHIN und H. METIU: *Multiple Time Scale Quantum Wavepacket Propagation: Electron-Nuclear Dynamics*. J. Phys. Chem., 100(19):7867, 1996. 65
- [49] M. FALGE, V. ENGEL und S. GRAEFE: *Time-Resolved Photoelectron Spectroscopy of Coupled Electron-Nuclear Motion*. J. Chem. Phys., 134(18):184307, 2011. 65
- [50] M. ERDMANN, P. MARQUETAND und V. ENGEL: *Combined Electronic and Nuclear Dynamics in a Simple Model System*. J. Chem. Phys., 119(2):672, 2003. 67
- [51] C. MEIER und V. ENGEL: *Mapping of Wave-Packet Dynamics in a Double-Well Potential via Femtosecond Pump-Probe Photoelectron-Spectroscopy*. J. Chem. Phys., 101(4):2673, 1994. 78, 81
- [52] M. FALGE, V. ENGEL und S. GRAEFE: *Fingerprints of Adiabatic versus Diabatic Vibronic Dynamics in the Asymmetry of Photoelectron Momentum Distributions*. J. Phys. Chem. Lett., 2012. eingereicht, Manuscript ID: jz-2012-009826. 99
- [53] M. ERDMANN, E. K. U. GROSS und V. ENGEL: *Time-Dependent Electron Localization Functions for Coupled Nuclear-Electronic Motion*. J. Chem. Phys., 121(19):9666, 2004. 119

- [54] R. GOMEZ-ABAL und W. HUBNER: *Simple Model for Laser-Induced Electron Dynamics*. Phys. Rev. B, 65(19):195114, 2002. 119
- [55] R. GOMEZ-ABAL und W. HUBNER: *The Role of Spin-Orbit Coupling in Optically Induced Ultrafast Magnetic Dynamics*. J. Phys.-Condes. Matter, 15(5, SI):709, 2003. 119
- [56] R. GOMEZ-ABAL, O. NEY, K. SATITKOVITCHAI und W. HUBNER: *All-Optical Subpicosecond Magnetic Switching in NiO(001)*. Phys. Rev. Lett., 92(22):227402, 2004. 119
- [57] K. SATITKOVITCHAI, Y. PAVLYUKH und W. HUBNER: *Ab Initio Study of Spin-Orbit Coupling Effects on the Low-Lying Excited States of NiO*. Phys. Rev. B, 72(4):045116, 2005. 119
- [58] M. V. KOROLKOV und B. SCHMIDT: *Spin-Orbit Induced Association under Ultrafast Laser Pulse Control*. Chem. Phys. Lett., 361(5-6):432, 2002. 119
- [59] M. V. KOROLKOV und J. MANZ: *Coherent Spin Control of Matrix Isolated Molecules by IR plus UV Laser Pulses: Quantum Simulations for CIF in Ar*. J. Chem. Phys., 120(24):11522, 2004. 119
- [60] B. J. SUSSMAN, M. Y. IVANOV und A. STOLOW: *Nonperturbative Quantum Control via the Nonresonant Dynamic Stark Effect*. Phys. Rev. A, 71(5):051401, 2005. 119
- [61] B. J. SUSSMAN, JONATHAN G. UNDERWOOD, R. LAUSTEN, M. Y. IVANOV und A. STOLOW: *Quantum Control via the Dynamic Stark Effect: Application to Switched Rotational Wave Packets and Molecular Axis Alignment*. Phys. Rev. A, 73(5):053403, 2006. 119
- [62] BENJAMIN J. SUSSMAN, D. TOWNSEND, M. Y. IVANOV und A. STOLOW: *Dynamic Stark Control of Photochemical Processes*. Science, 314(5797):278, 2006. 119

- [63] D. TOWNSEND, B. J. SUSSMAN und A. STOLOW: *A Stark Future for Quantum Control*. J. Phys. Chem. A, 115(4):357, 2011. 119
- [64] I. R. SOLA, J. GONZALEZ-VAZQUEZ und V. S. MALINOVSKY: *Optical Control of a Spin Switch in the Weak Spin-Orbit Coupling Limit*. Phys. Rev. A, 74(4):043418, 2006. 119
- [65] J. GONZALEZ-VAZQUEZ, I. R. SOLA, J. SANTAMARIA und V. S. MALINOVSKY: *Quantum Control of Spin-Orbit Coupling by Dynamic Stark-Shifts Induced by Laser Fields*. Chem. Phys. Lett., 431(4-6):231, 2006. 119
- [66] M. FALGE, V. ENGEL, M. LEIN, B. VINDEL-ZANDBERGEN, P. CHANG und I. SOLA: *Quantum Wave-Packet Dynamics in Spin-Coupled Vibronic States*. J. Phys. Chem., 2012. eingereicht, Manuscript ID: jp-2012-06566x. 119
- [67] UNIVERSITY OF TENNESSEE, UNIVERSITY OF CALIFORNIA (BERKELEY), UNIVERSITY OF COLORADO DENVER AND NAG LTD.: *LAPACK—Linear Algebra PACKage*. <http://www.netlib.org/lapack/>. zuletzt abgerufen am 29.05.2012. 123
- [68] B. J. SUSSMAN: *Five Ways to the Nonresonant Dynamic Stark Effect*. Am. J. Phys., 79(5):477, 2011. 139
- [69] I. MILLS, T. CVITAS, K. HOMANN, N. KALLAY und K. KUCHITSU: *Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry*. Blackwell Science, 1993. 167

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Mein besonders herzlicher Dank gilt dabei meinem Betreuer Prof. Dr. Volker Engel, der mir die Möglichkeit gab, auf einem spannenden Fachgebiet zu promovieren. Für Fragen aller Art hatte er stets ein offenes Ohr und hilfreichen Rat. Dabei kam auch der Spaß an der Arbeit nie zu kurz. Besonders danke ich ihm auch dafür, dass er mir Forschungsaufenthalte im Ausland und die Teilnahme an Fachtagungen ermöglichte.

Mein Dank für die erfolgreiche Zusammenarbeit und die zahlreichen Hilfestellungen während der Anfangsphase meiner Doktorarbeit gilt Prof. Dr. Manfred Lein. Ganz herzlich möchte ich auch Dr. Stefanie Gräfe danken, die mir nicht nur zwei wunderbare Gastaufenthalte im schönen Wien ermöglichte, sondern mir in unserer Zusammenarbeit auch viele wichtige Impulse und Freude an der Forschung vermittelte. Bei Prof. Dr. Christof Meier möchte ich mich für die interessanten Einblicke bedanken, die ich während meines Aufenthaltes in Toulouse gewinnen konnte. Des Weiteren danke ich Prof. Dr. Ignacio Sola für die spannende Zusammenarbeit und Prof. Dr. Reinhold Fink, der mir auch die Grundzüge der Fortran 90 Programmierung nahe brachte.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern unseres Arbeitskreises bedanken: Klaus Renziehausen, Alexander Schubert, Robert Kritzer, Joachim Seibt, Jost Henkel, Johannes Wehner, Kilian Hader, Christoph Brüning und Martin Keß. Ich konnte stets auf ihre fachliche Unterstützung zählen und ebenso auf die gute Laune und Erheiterung, für die sie sorgten. Mein Dank gilt ebenfalls allen anderen „Bewohnern“ des

Danksagung

zweiten Stocks der PC und nach dem Umzug auch dem AK Engels für die angenehme Atmosphäre. Auch bei unseren Sekretärinnen Andrée Meyer, Elvira König, Andrea Gehring und insbesondere Ursula Rüppel, die mir bei allen verwaltungstechnischen Fragen gerne weiterhalfen, möchte ich mich bedanken ebenso wie bei Reinhold Gröner von der Stipendienstelle für die unkomplizierte Hilfe bei allen Fragen bezüglich meines Stipendiums.

Für das Korrekturlesen meiner Arbeit geht mein besonderer Dank an Prof. Dr. Volker Engel, Johannes Wehner und Dr. Volker Behr und für die geduldige Überprüfung der mathematischen Herleitungen an Klaus Renziehausen. Da für solch eine Arbeit nicht nur fachliche, sondern auch viel seelische Unterstützung von Nöten ist, möchte ich mich zu guter Letzt noch bei meiner Familie, meinen Freunden und ganz besonders meinem Verlobten Volker bedanken.

