

Kapitel 2

Methoden

2.1 Das Modell

Das Ziel dieser Arbeit erfordert die Beschreibung eines Moleküls unter dem Einfluß eines elektromagnetischen Feldes bzw. eines Laserpulses. Wir wählen dazu die semiklassische Beschreibung der Wechselwirkung von Materie und Licht. Dabei soll das Molekül selbst quantenmechanisch und das elektromagnetische Feld klassisch beschrieben werden. Im Sinne einer selbstkonsistenten Beschreibung beginnen wir zunächst mit einer knappen Darstellung der theoretischen Grundlagen, auf denen wir später aufbauen werden (siehe [55, 56, 57, 58]).

Betrachten wir zunächst ein Molekül, welches aus N_K Atomkernen und N_E Elektronen besteht. Die Atomkerne haben die Kernladungszahlen Z_1, \dots, Z_{N_K} und die Massen M_1, \dots, M_{N_K} , die Elektronen entsprechend $-e$ und m_e . Die Kernkoordinaten werden mit $\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_K}$ (kurz $\underline{\mathbf{R}}$), die Elektronenkoordinaten mit $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N_E}$ (kurz $\underline{\mathbf{r}}$) bezeichnet. Der nichtrelativistische Hamilton-Operator für ein Molekül läßt sich in die Terme

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} = \hat{\mathbf{T}}^{\text{el}} + \hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{el,nuk}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{el,el}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}} \quad (2.1)$$

zerlegen. Die einzelnen Terme sind in SI-Einheiten durch

$$\hat{\mathbf{T}}^{\text{el}} = \sum_{i=1}^{N_E} \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_e} \quad (2.2)$$

$$\hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} = \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hat{\mathbf{p}}_k^2}{2M_k} \quad (2.3)$$

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{el,nuk}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_E} \frac{Z_k e}{\|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{R}}_k\|} \quad (2.4)$$

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{el,el}} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_E} \sum_{j \neq i} \frac{e^2}{\|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j\|} \quad (2.5)$$

$$\hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{k=1}^{N_K} \sum_{l \neq k} \frac{Z_k Z_l}{\|\hat{\mathbf{R}}_k - \hat{\mathbf{R}}_l\|} \quad (2.6)$$

gegeben. Dieser Hamilton-Operator ist zeitunabhängig. Später wollen wir jedoch den Einfluß eines elektromagnetischen Feldes auf ein Molekül untersuchen, wodurch der totale Hamilton-Operator dann explizit zeitabhängig wird

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t) = \hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} + \hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \quad (2.7)$$

Den Operator der Wechselwirkung zwischen Laserfeld und Molekül $\hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t)$ werden wir erst später genauer festlegen. Im Moment sei nur gesagt, daß er der einzige zeitabhängige Anteil des totalen Hamilton-Operators ist.

Im Rahmen der Quantenmechanik wird ein Molekül durch die **zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung**

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} \left| \Psi^{\text{mol}} \right\rangle = E^{\text{mol}} \left| \Psi^{\text{mol}} \right\rangle \quad (2.8)$$

beschrieben. Da der Wechselwirkungs-Operator explizit zeitabhängig ist, wählen wir zur Beschreibung des vollständigen Systems die **zeitabhängige Schrödinger-Gleichung**:

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left| \bar{\Psi}^{\text{mol}}(t) \right\rangle = \hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t) \left| \bar{\Psi}^{\text{mol}}(t) \right\rangle \quad (2.9)$$

Zeitabhängige Wellenfunktionen werden mit $\bar{\cdot}$ gekennzeichnet.

In dieser Arbeit geht es methodisch zu einem großen Teil darum, diese beiden Gleichungen zu lösen. Bei den Gleichungen handelt es sich allerdings um Vielteilchenprobleme, die wir nicht direkt lösen können. Deswegen werden wir zu deren Lösung einige Näherungen machen müssen, die in diesem Kapitel beschrieben werden. Wir werden dabei parallel die zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung für das isolierte Molekül mit $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}}$ und die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung für das vollständige System mit $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t)$ betrachten.

2.1.1 Kerne und Elektronen

Im folgenden wenden wir ein allgemeines Verfahren an, um obige mehrdimensionale Differentialgleichungen in ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen geringerer Dimensionalität zu überführen. Dieses Verfahren wird standardmäßig bei der quantenmechanischen Beschreibung von Kernen und Elektronen eingesetzt und entkoppelt die Kernfreiheitsgrade von den elektronischen Freiheitsgraden.

Hierzu definieren wir einen Teil des Hamilton-Operators als elektronischen Hamilton-Operator.

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t) = \underbrace{\hat{\mathbf{T}}^{\text{el}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{el,el}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{el,nuk}}}_{\hat{\mathbf{H}}^{\text{el}}} + \hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}} + \hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \quad (2.10)$$

Der zeitunabhängige elektronische Hamilton-Operator enthält, neben den rein elektronischen Anteilen, auch die Wechselwirkung der Elektronen mit den Kernen. Die zugehörige zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{el}} \left| \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle = E_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{R}}) \left| \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle . \quad (2.11)$$

Da \hat{H}^{el} reell ist, kann man folgendes fordern. $|\psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R})\rangle$ sollen diejenigen reellen Lösungen sein, deren Norm hinsichtlich der Integration über \mathbf{r} gleich Eins ist:

$$\psi_e^{\text{el}*}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (2.12)$$

$$\left\langle \psi_{e'}^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \middle| \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle_{\mathbf{r}} = \delta_{e'e} \quad . \quad (2.13)$$

Die elektronischen Zustände hängen parametrisch von den Freiheitsgraden der Kerne ab. Es muß also für jede Anordnung der Kerne das Eigenwertproblem gelöst werden. Daher sind auch die elektronischen Eigenenergien $E_e^{\text{el}}(\mathbf{R})$ von den Freiheitsgraden der Kerne abhängig. Wie noch veranschaulicht wird, heißen die so erhaltenen elektronischen Zustände adiabatische Zustände.

Mit Methoden zur Lösung dieser zeitunabhängigen Gleichungen beschäftigt sich die Elektronenstruktur-Theorie (Quantenchemie). In dieser Arbeit wird hingegen nicht weiter auf die Lösung dieser Gleichungen eingegangen. Wir setzen daher im folgenden voraus, daß die Lösungen für die elektronischen Energien $E_e^{\text{el}}(\mathbf{R})$ bereits bekannt sind, sei es durch Rückschlüsse auf eine Messung im Experiment oder durch eine quantenchemische Rechnung.

Mit diesem Wissen machen wir nun den folgenden, allgemeinen Ansatz für die zeitunabhängige bzw. zeitabhängige Wellenfunktion:

$$|\Psi^{\text{mol}}\rangle = \sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{e'}^{\text{nuk}}\rangle, \quad (2.14)$$

$$|\bar{\Psi}^{\text{mol}}(t)\rangle = \sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(t)\rangle, \quad (2.15)$$

wobei die Funktionen $|\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle$ die Gleichung (2.11) erfüllen. In der zweiten Gleichung haben wir die Zeitabhängigkeit o.B.d.A. mit in die Kernwellenfunktion genommen. Die übliche Technik besteht nun darin, diesen Ansatz in Gleichung (2.8) bzw. (2.9) einzusetzen.

$$\begin{aligned}
E^{\text{mol}} \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{e'}^{\text{nuk}}\rangle \right] &= \hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{e'}^{\text{nuk}}\rangle \right] \\
&= \hat{\mathbf{H}}^{\text{el}} \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{e'}^{\text{nuk}}\rangle \right] + \left[\hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}} \right] \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\psi_{e'}^{\text{nuk}}\rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.16}$$

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(t)\rangle \right] &= \hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t) \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(t)\rangle \right] \\
&= \hat{\mathbf{H}}^{\text{el}} \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(t)\rangle \right] \\
&\quad + \left[\hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} + \hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}} + \hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \right] \left[\sum_{e'} |\psi_{e'}^{\text{el}}\rangle \otimes |\bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(t)\rangle \right]
\end{aligned} \tag{2.17}$$

Gehen wir nun zur Ortsraumdarstellung über, so ergeben sich weitere Vereinfachungen. Die Wechselwirkung zwischen den Kernen ist lokal, womit der Operator $\hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}}$ in Ortsdarstellung rein multiplikativ ist. Wir können daher ein Potential definieren, das aus der Summe der Wechselwirkungsenergien der Kerne und dem Mittelwert der Energie der Elektronen im Quantenzustand e zusammengesetzt ist

$$\hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}}) := E_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{V}}^{\text{nuk,nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) \quad . \tag{2.18}$$

Die Projektion von Gleichung (2.16) bzw. (2.17) auf $|\psi_e^{\text{el}}\rangle$ führt auf ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen für die nuklearen Kernwellenfunktionen:

$$\begin{aligned}
E_e^{\text{mol}} \psi_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) &= \\
\hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}}) \psi_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) + \sum_{e'} \hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) \psi_{e'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) \quad ,
\end{aligned} \tag{2.19}$$

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}, t) = & \quad (2.20) \\
\hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}}) \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}, t) & + \sum_{e'} \hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) \bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}, t) \\
& + \sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol,las}}(\underline{\mathbf{R}}, t) \bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}, t) \quad .
\end{aligned}$$

Die Kopplungselemente $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$ und $\hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol,las}}(\underline{\mathbf{R}}, t)$ schreiben sich als Integrale über die elektronischen Freiheitsgrade $\underline{\mathbf{r}}$.

$$\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) = \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \hat{\mathbf{T}}^{\text{nuk}} \right| \psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \quad (2.21)$$

$$\hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol,las}}(\underline{\mathbf{R}}, t) = \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \right| \psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \quad (2.22)$$

Der Operator $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}$ wirkt also nicht nur auf $\psi_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$, sondern auch auf $\psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})$, da die elektronische Wellenfunktion parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt. Schreiben wir $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}$ in der Ortsdarstellung, so können wir $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$ weiter charakterisieren. Die Diagonalelemente von $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$ sind dann ($e = e'$)

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{T}}_{ee}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) = & \quad (2.23) \\
- \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} & \left[\frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} + 2 \left\langle \psi_e^{\text{el}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \right| \psi_e^{\text{el}} \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} + \left\langle \psi_e^{\text{el}} \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \right| \psi_e^{\text{el}} \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \right] \quad .
\end{aligned}$$

Die Kopplungselemente sind die Nicht-Diagonalelemente ($e \neq e'$)

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}) = & \quad (2.24) \\
- \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} & \left[2 \left\langle \psi_e^{\text{el}} \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \right| \psi_{e'}^{\text{el}} \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} + \left\langle \psi_e^{\text{el}} \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \right| \psi_{e'}^{\text{el}} \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \right] \quad .
\end{aligned}$$

Die Diagonalelemente $\hat{\mathbf{T}}_{ee}^{\text{nuk}}$ können wir noch vereinfachen. Differenzieren wir beide Seiten der Gleichung (2.13), so erhalten wir die Gleichungen:

$$\int d\mathbf{r} \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = 0 \quad (2.25)$$

und

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\mathbf{R}) := & \quad (2.26) \\ & - \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} \int d\mathbf{r} \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_k} \psi_e^{\text{el}}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right)^2 . \end{aligned}$$

Die Diagonalelemente und Nicht-Diagonalelemente des Wechselwirkungs-Operators werden weiter unten genauer betrachtet.

Damit ergeben sich die gekoppelten Gleichungen für die Kernwellenfunktionen im Ortsraum:

$$\begin{aligned} E_e^{\text{mol}} \psi_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}) &= \left[- \left(\sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \right) + \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\mathbf{R}) \right] \psi_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}) \\ &+ \sum_{e' \neq e} \hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}) \psi_{e'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}) \quad (2.27) \end{aligned}$$

bzw.

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}, t) &= \left[- \left(\sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \right) + \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\mathbf{R}) + \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\mathbf{R}) \right] \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}, t) \\ &+ \sum_{e' \neq e} \hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}) \bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}, t) \quad (2.28) \\ &+ \sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol, las}}(\mathbf{R}, t) \bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}, t) . \end{aligned}$$

Wir haben damit die mehrdimensionalen Differentialgleichungen (2.8) und (2.9) in ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen geringerer Dimensionalität überführt.

Neben der kinetischen Energie der Kerne im eigentlichen Sinn tritt zusätzlich die potentielle Energie $\hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}})$ auf. Sie stellt eine kleine Korrektur zur potentiellen Energie $\hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}})$ dar.

Wir können jetzt die sogenannten adiabatischen Potentiale definieren:

$$\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(\underline{\mathbf{R}}) := \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}}) + \hat{\mathbf{W}}_e^{\text{mit}}(\underline{\mathbf{R}}) \quad . \quad (2.29)$$

2.1.2 Adiabatische Näherung

Die adiabatische Näherung besteht nun darin, die kinetischen Kopplungen $\hat{\mathbf{T}}_{ee'}^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$ zu vernachlässigen. Dadurch erhalten wir im Fall der stationären Schrödinger-Gleichung entkoppelte Gleichungen für die adiabatischen Kernwellenfunktionen $\psi_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}})$. Im Fall der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhalten wir Gleichungen, die dann nur noch durch den Wechselwirkungs-Operator gekoppelt sind.

Wir definieren den zeitunabhängigen adiabatischen Hamilton-Operator als

$$\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{adb}} := - \left(\sum_{k=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_k} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_k^2} \right) + \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(\underline{\mathbf{R}}) \quad . \quad (2.30)$$

Dieser bestimmt die Dynamik der Kerne auf den adiabatischen Potentialflächen $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(\underline{\mathbf{R}})$. Diese Näherung bedeutet insbesondere für $\hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) = 0$, daß das System nach der Präparation eines bestimmten elektronischen Zustands $|\psi_e^{\text{el}}\rangle$ in diesem bleibt und daß keine elektronischen Übergänge in andere Zustände auftreten.

2.1.3 Zwei-Körper-Problem

In dieser Arbeit beschäftigen wir uns ausschließlich mit Systemen, die genau zwei Kerne enthalten. Im folgenden beschränken wir uns daher auf $N_K = 2$, so daß der adiabatische Hamilton-Operator in der Ortsdarstellung

$$\hat{H}_e^{\text{adb}} = -\frac{\hbar^2}{2M_1} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_1^2} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_2^2} + \hat{V}_e^{\text{adb}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (2.31)$$

lautet. Damit ergibt sich folgende zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung

$$E_e^{\text{mol}} \psi_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{\mathbf{R}_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{\mathbf{R}_2} + \hat{V}_e^{\text{adb}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right] \psi_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \quad (2.32)$$

und entsprechend

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_{\mathbf{R}_1} - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{\mathbf{R}_2} + \hat{V}_e^{\text{adb}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) \right] \bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) + \sum_{e'} \hat{W}_{ee'}^{\text{mol,las}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) \bar{\psi}_{e'}^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) \quad (2.33)$$

Die Wellenfunktion wird natürlich in jedem Fall von den Koordinaten beider Kerne abhängen, so daß das zu lösende Eigenwertproblem recht kompliziert aussieht. In dem hier betrachteten Fall hängt das adiabatische Potential $\hat{V}_e^{\text{adb}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2)$ nur vom Abstand $r = |\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2|$ ab, der Wechselwirkungs-Operator $\hat{W}_{ee'}^{\text{mol,las}}$ dagegen vom Relativvektor $\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2$. Es liegt also nahe, Relativ- und Schwerpunktkoordinaten einzuführen.

$$\mathbf{R} = \frac{1}{M} (M_1 \mathbf{R}_1 + M_2 \mathbf{R}_2) \equiv (X, Y, Z) \quad (2.34)$$

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_2 \equiv (x, y, z) \quad (2.35)$$

Mit

$$M = M_1 + M_2 \quad ; \quad \mu = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \quad (2.36)$$

wird die Gesamtmasse bzw. die reduzierte Masse bezeichnet. Die Kernwellenfunktion läßt sich nun in den Koordinaten \mathbf{r} und \mathbf{R} formulieren

$$\psi_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2) = \psi_e^{\text{nuk}}[\mathbf{R}_1(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \mathbf{R}_2(\mathbf{r}, \mathbf{R})] \equiv \tilde{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.37)$$

Wenn wir auch die Laplace-Operatoren in Gleichung (2.32) auf die neuen Koordinaten transformieren, erhalten wir

$$E_e^{\text{mol}} \tilde{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} + \hat{V}_e^{\text{adb}}(r) \right] \tilde{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.38)$$

Da die auf die Koordinaten \mathbf{r} und \mathbf{R} wirkenden Differentialoperatoren getrennt auftreten, brauchen wir nicht erst einen allgemeinen Ansatz wie in Gleichung (2.14) zu machen, sondern es bietet sich gleich der Separationsansatz

$$\tilde{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varphi_e(\mathbf{R}) \psi_e(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

bzw.

$$\bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, t) \equiv \tilde{\psi}_e^{\text{nuk}}(\mathbf{r}, \mathbf{R}, t) = \bar{\varphi}_e(\mathbf{R}, t) \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) \quad (2.40)$$

an. Dieser führt jeweils auf die beiden Gleichungen:

$$\frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \varphi_e(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} \varphi_e(\mathbf{R}) \quad (2.41)$$

$$\underbrace{\left(E_e^{\text{mol}} - \frac{\hbar^2 \mathbf{K}^2}{2M} \right)}_{E_e :=} \psi_e(\mathbf{r}) = \underbrace{\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} + \hat{V}_e^{\text{adb}}(r) \right)}_{\hat{H}_e^{\text{rel}} :=} \psi_e(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

bzw.

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\varphi}_e(\mathbf{R}, t) = -\frac{\hbar^2}{2M} \Delta_{\mathbf{R}} \bar{\varphi}_e(\mathbf{R}, t) \quad (2.43)$$

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) \right) \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) \quad (2.44)$$

$$+ \sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol, las}}(\mathbf{r}, t) \bar{\psi}_{e'}(\mathbf{r}, t) .$$

Schwerpunkt- und Relativbewegung sind damit vollständig entkoppelt. Die Schwerpunktbewegung entspricht der eines freien Teilchens, wobei die Wellenzahl \mathbf{K} über $\hbar\mathbf{K} = \mathbf{P}$ mit dem Schwerpunktimпульs verknüpft. Das verbleibende, effektive Ein-Teilchen-Problem (2.42) beinhaltet die Bewegung eines Teilchens der Masse μ unter dem Einfluß des Potentials $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ und gegebenenfalls auch $\hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol, las}}(\mathbf{r}, t)$, wobei der Ortsvektor des Teilchens durch die Relativkoordinate \mathbf{r} gegeben ist. Die Energie des Teilchens beträgt E_e .

2.1.4 Kugelkoordinaten

Für die Bewegung eines Teilchens im dreidimensionalen Ortsraum bietet sich auf Grund der Kugelsymmetrie des Hamilton-Operators bzw. des Potentials $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}} = \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ eine Beschreibung in Kugelkoordinaten $(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ an. Der Hamilton-Operator in kartesischen Koordinaten

$$\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} + \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) \quad (2.45)$$

läßt sich mit Hilfe der Transformation

$$\begin{aligned} x &= r \sin(\Theta_{\mathbf{r}}) \cos(\phi_{\mathbf{r}}) \\ y &= r \sin(\Theta_{\mathbf{r}}) \sin(\phi_{\mathbf{r}}) \\ z &= r \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) \end{aligned} \quad (2.46)$$

mit $r \geq 0$ und dem Laplace-Operator

$$\Delta_{\mathbf{r}} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \Delta_{\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}} \quad \text{und} \quad \Delta_{\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}} = -\frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{\mathbf{L}}^2 \quad (2.47)$$

in Kugelkoordinaten schreiben

$$\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{2\mu r^2} \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) \quad . \quad (2.48)$$

Dabei ist $\hat{\mathbf{L}}^2$ das Quadrat des Drehimpuls-Operators mit

$$\hat{\mathbf{L}}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial \Theta_{\mathbf{r}}^2} + \frac{1}{\tan(\Theta_{\mathbf{r}})} \frac{\partial}{\partial \Theta_{\mathbf{r}}} + \frac{1}{\sin^2(\Theta_{\mathbf{r}})} \frac{\partial^2}{\partial \phi_{\mathbf{r}}^2} \right) \quad . \quad (2.49)$$

Im Hinblick auf die später noch explizit einzuführende zeitabhängige Wechselwirkung $\hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol, las}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}, t)$, die die Kugelsymmetrie des Hamilton-Operators $\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ aufhebt, machen wir an dieser Stelle jedoch nicht den einfachen Separationsansatz

$$\psi_{e, J, M}(\mathbf{r}) = R_{e, J}(r) Y_{J, M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad , \quad (2.50)$$

sondern den allgemein gültigen Ansatz

$$\psi_e(\mathbf{r}) = \sum_J \sum_M \frac{\phi_{e, J, M}(r)}{r} Y_{J, M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.51)$$

Wir betrachten also nicht den einfachen Fall $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$, sondern ein Potential mit der allgemeineren Symmetrie $\hat{\mathbf{V}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$. Dabei sind die Funktionen $Y_{J, M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ die bekannten Eigenfunktionen zu $\hat{\mathbf{L}}^2$ oder auch Kugelflächenfunktionen.

$$\hat{\mathbf{L}}^2(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) = \hbar^2 J(J+1) Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad (2.52)$$

$\phi_{e,J,M}(r)$ ist die radiale Wellenfunktion. Mit diesem Ansatz kommen wir zu den gekoppelten Gleichungssystemen

$$\begin{aligned} E_{e,J,M} \phi_{e,J,M}(r) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \right] \phi_{e,J,M}(r) \\ &+ \sum_{J',M'} \hat{\mathbf{V}}_{e,J,M;e',J',M'}(r) \phi_{e',J',M'}(r) \quad , \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \right] \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) \\ &+ \sum_{J',M'} \hat{\mathbf{V}}_{e,J,M;e',J',M'}(r) \bar{\phi}_{e',J',M'}(r, t) \\ &+ \sum_{e',J',M'} \hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r, t) \bar{\phi}_{e',J',M'}(r, t) \quad . \end{aligned} \quad (2.54)$$

Den Term $\hbar^2 J(J+1)/(2\mu r^2)$ bezeichnet man als Zentrifugalbarriere. Die Kopplungselemente werden als Matrixelemente der Potentialfunktion zwischen zwei Kugelflächenfunktionen berechnet:

$$\hat{\mathbf{V}}_{e,J,M;e',J',M'}(r) = \int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{V}}_e(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) Y_{J',M'}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad , \quad (2.55)$$

$$\hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r, t) = \int d\Omega_{\mathbf{r}} Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{mol,las}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}, t) Y_{J',M'}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.56)$$

Diese Integrale lassen sich relativ einfach berechnen, wenn das Potential und die Wechselwirkung gleichfalls in der Form von Kugelflächenfunktionen vorliegen. Die Integrale

über drei Kugelflächenfunktionen lassen sich dann mit Hilfe von tabellierten Clebsch-Gordan-Koeffizienten berechnen. Weiter unten, bei der expliziten Behandlung der Wechselwirkung eines zweiatomigen Moleküls mit einem Laserfeld, werden wir darauf stoßen.

Ein besonders einfacher Fall liegt natürlich dann vor, wenn es sich bei $\hat{\mathbf{V}}_e(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ wieder um das radialsymmetrische Potential $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ handelt. Wegen der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen

$$\int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) Y_{J',M'}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) = \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \quad (2.57)$$

entkoppeln in diesem Fall die Gleichungen (2.53):

$$E_{e,J} \phi_{e,J}(r) = \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} + \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) \right]}_{\hat{\mathbf{H}}_{e,J}^{\text{rel}}(r) :=} \phi_{e,J}(r) \quad . \quad (2.58)$$

$\phi_{e,J}(r)/r$ in (2.58) ist identisch mit $R_{e,J}(r)$ in (2.50); beim H-Atom $R_{n,l}(r)$ genannt. Wir haben hier den eindimensionalen relativen Hamilton-Operator $\hat{\mathbf{H}}_{e,J}^{\text{rel}}(r)$ definiert, der von den Quantenzahlen e und J abhängig ist. Der zugehörige dreidimensionale Hamilton-Operator lautete $\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ (2.48). Hier waren die Quantenzahlen noch nicht vollständig festgelegt. Für jedes Paar Quantenzahlen e, J muß nur eine radiale Schrödinger-Gleichung für $\phi_{e,J}(r)$ im effektiven Potential

$$\hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) := \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu r^2} \quad (2.59)$$

gelöst werden. Die Struktur des effektiven Potentials weicht in der Regel durchaus drastisch von der des wahren Potentials ab, was zu einer Reihe von interessanten Effekten führt. Einige dieser Effekte werden in dieser Arbeit noch untersucht werden.

Warum tritt nun in der radialen Schrödinger-Gleichung (2.58) die Quantenzahl M nicht mehr auf? Wenn man ein Potential $\hat{\mathbf{V}}_e(r, \Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$ nach Kugelflächenfunktionen

entwickelt, treten im allgemeinen Summen über J und M auf. Wegen der Kugelsymmetrie von $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ enthält eine solche Entwicklung aber nur den Term $Y_{0,0}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}})$, also weder eine Summe über J noch M . Allerdings enthält das Potential $\hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r)$ neben $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}$ noch den J abhängigen Zentrifugalterm, so daß $\phi_{e,J}(r)$ zwar von J , nicht aber von M abhängt.

Die Gleichung (2.58) liefert für negative Energien $E_{e,J} < 0$ diskrete Lösungen und für positive Energien $E_{e,J} > 0$ kontinuierliche Lösungen, wobei der Energienullpunkt durch $\lim_{r \rightarrow \infty} \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) = 0$ gegeben ist. Die Lösungen werden im diskreten Fall durch die Quantenzahlen e, v, J und im kontinuierlichen Fall durch e, k, J klassifiziert. Bei einer allgemeineren Beschreibung werden wir nicht zwischen v und k unterscheiden, sondern n verwenden. Die Lösungen zu den diskreten Energien nennen wir auch Rotationszustände. Schließlich erhalten wir die Gleichungen, die im Rahmen dieser Arbeit noch zu lösen sind.

$$\begin{aligned} E_{e,n,J} \phi_{e,n,J}(r) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \right] \phi_{e,n,J}(r) \\ &= \hat{\mathbf{H}}_{e,J}^{\text{rel}}(r) \phi_{e,n,J}(r) \end{aligned} \quad (2.60)$$

$$\begin{aligned} i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) &= \\ &\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \right] \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) \\ &+ \sum_{e',J',M'} \hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r, t) \bar{\phi}_{e',J',M'}(r, t) \end{aligned} \quad (2.61)$$

Die entsprechende drei-dimensionale zeitunabhängige Schrödinger-Gleichung lautet dann

$$E_{e,n,J} \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(\mathbf{r}) \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \quad (2.62)$$

mit

$$\psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{e,n,J}(r)}{r} Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad (2.63)$$

2.2 Lösung des zeitunabhängigen Modells

Ziel in diesem Abschnitt ist es, die Eigenwerte und Eigenfunktionen der stationären Schrödinger-Gleichung (2.62) zu berechnen. Da die Lösungen von ganz unterschiedlicher Natur sind, je nachdem, ob die Energie $E_{e,v,J}$ negativ oder positiv ist, unterscheiden wir im folgenden zwischen gebundenen und positiven Zuständen. Wir müssen daher erst einen Energienullpunkt festlegen.

Das Potential $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ soll im Rahmen der adiabatischen Näherung die gegenseitige Wechselwirkung zweier Atome beschreiben. Wir können uns daher schon jetzt das prinzipielle Verhalten eines solchen Potentials klarmachen. Kommen sich die beiden Atome sehr nahe, so wird die gegenseitige Abstoßung immer größer und $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}$ wird divergieren. Entfernen sie sich dagegen immer weiter voneinander, so werden sie sich nicht mehr beeinflussen. $\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}$ wird daher folgende Asymptotik haben:

$$\hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r=0) \rightarrow \infty \quad ; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r) = \text{konstant} \quad (2.64)$$

Wenn wir also im Bezug auf einen elektronischen Zustand e von negativen bzw. positiven Energien $E_{e,v,J}$ reden, so ist das immer im Vergleich zu $\lim_{r \rightarrow \infty} \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ zu sehen. Das Verhalten für $\lim_{r \rightarrow \infty} \hat{\mathbf{V}}_e^{\text{adb}}(r)$ mit $e = 0$ wird zur Definition des absoluten Energienullpunktes verwendet werden.

2.2.1 Gebundene Zustände

Für ein radialsymmetrisches Potential lassen sich die gebundenen Lösungen zu (2.62) in Ortsdarstellung als ein Produkt aus einer radialen und einer Kugelflächenfunktion schreiben (siehe Gl.(2.63))

$$\psi_{e,v,J,M}(\mathbf{r}) = \frac{\phi_{e,v,J}(r)}{r} Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.65)$$

Dabei ist $\phi_{e,v,J}(r)$ durch die stationäre radiale Schrödinger-Gleichung (2.60) bestimmt, wobei diese Gleichung wegen der Transformation (2.46) nur für nicht-negative Werte von r definiert ist. Außerdem sollen die physikalisch sinnvollen Randbedingungen $\phi_{e,v,J}(r=0) = 0$ und $\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{e,v,J}(r) = 0$ erfüllt sein [55].

Um die Gleichung (2.60) für negative Energien zu lösen, berechnen wir für jede Kombination der Quantenzahlen e, v, J die diskreten Eigenwerte $E_{e,v,J}$ und die zugehörigen radialen Eigenfunktionen $\phi_{e,v,J}(r)$, und zwar mit Hilfe einer Fourier-Gitter Methode aus [58].

Die gebundenen Eigenfunktionen $\phi_{e,v,J}(r)$ spannen den Lösungsraum der Gleichung (2.60) für negative Energien auf. Mit der Normierung der radialen Eigenfunktionen auf 1 und der Orthonormalität der Kugelflächenfunktionen gilt:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{e,v,J,M}(\mathbf{r}) | \psi_{e',v',J',M'}(\mathbf{r}) \rangle &= \int \psi_{e,v,J,M}^*(\mathbf{r}) \psi_{e',v',J',M'}(\mathbf{r}) d^3 r \\ &= \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \int \phi_{e,v,J}^*(r) \phi_{e',v',J'}(r) dr \quad (2.66) \\ &= \delta_{e,e'} \delta_{v,v'} \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \quad . \end{aligned}$$

Wir berücksichtigen keine Spineffekte, und das effektive Potential $\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r)$ wird in den zu betrachtenden Fällen reell sein. Daher kann die Phase der Wellenfunktion $\phi_{e,v,J}(r)$ immer so gewählt werden, daß $\phi_{e,v,J}(r)$ ebenfalls reell ist.

2.2.2 Ungebundene Zustände

Ganz andere Verhältnisse herrschen bei positiven Energien. Zu jeder Energie $E_{e,k,J} > 0$ gibt es Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Asymptotisch bleiben die Eigenfunktionen zwar beschränkt, aber sie verschwinden nicht; sie beschreiben ungebundene Zustände im Potential $\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r)$.

Nehmen wir zunächst einmal an, $\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r)$ bestehe nur aus der Zentrifugalbarriere aus Gleichung (2.59), d.h., wir betrachten ein freies Teilchen im drei-dimensionalen Raum mit $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r) = 0$. Für diesen Fall läßt sich die Lösung der radialen Gleichung (2.60) sofort angeben [56]:

$$\phi_{e,k,J}(r) = k r j_J(k r) \quad . \quad (2.67)$$

$j_J(k r)$ ist die **sphärische Bessel-Funktion**, die z.B in [56] definiert ist. Wichtig ist hier ihr asymptotisches Verhalten, welches auf $\phi_{e,k,J}(r)$ übertragen, eine Sinusfunktion ergibt:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{e,k,J}(r) = \sin \left(k r - \frac{J \pi}{2} \right) \quad . \quad (2.68)$$

Wir betrachten nun Potentiale $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r)$, die kurzreichweitig sind. Das heißt an dieser Stelle, daß $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r)$ für $r \rightarrow \infty$ schneller gegen null geht als die Zentrifugalbarriere. Wir können diese Annahme machen, da wir später für $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r)$ ein Morsepotential ansetzen werden, welches exponentiell mit r gegen null geht. Damit wird die Lösung der Gleichung (2.60), zumindest asymptotisch, die gleiche Form haben wie die für das freie Teilchen (2.67).

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{e,k,J}(r) \propto \sin \left(k r - \frac{J \pi}{2} + \delta_J \right) \quad (2.69)$$

δ_J ist die asymptotische Phasenverschiebung gegenüber der “freien Welle”. Diese Phasenverschiebung gibt bei jeder Energie $E_{e,k,J} > 0$ an, um wieviel die Welle der “physikalischen” Lösung $\phi_{e,k,J}(r)$ im Außenbereich gegenüber der Lösung der freien Gleichung verschoben ist. Der kurzreichweitige Einfluß des Potentials $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r)$ macht sich bei großen Abständen nur anhand dieser Größe in der Wellenfunktion bemerkbar. Bei der Beschreibung von Streuprozessen bestimmen solchen Phasen die beobachtbaren Wirkungsquerschnitte. Sie werden daher auch Streuphasen genannt.

Die Randbedingungen der ungebundenen Lösungen sind damit natürlich anders als bei den gebundenen:

$$\phi_{e,k,J}(r=0) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} \phi_{e,k,J}(r) \propto \sin \left(k r - \frac{J\pi}{2} + \delta_J \right) . \quad (2.70)$$

Berechnung

Wir berechnen die ungebundenen Lösungen $\phi_{e,k,J}(r)$ numerisch, d.h., durch Integration der Gleichung (2.60). Dies stellt ein Anfangswertproblem dar. Wir starten dabei im klassisch verbotenen Bereich $r \approx 0$ mit den Werten $\phi_{e,k,J}(r \approx 0) \approx 0$ und $\frac{\partial}{\partial r} \phi_{e,k,J}(r \approx 0) \approx 0$ und integrieren mit einer Methode wie der von Runge-Kutta bis in den asymptotischen Bereich $r \rightarrow \infty$. Damit erhalten wir eine reelle, zu $\phi_{e,k,J}(r)$ proportionale Wellenfunktion und deren Ableitung \Rightarrow

$$\text{konst } \phi_{e,k,J}(r) \quad ; \quad \text{konst } \phi'_{e,k,J}(r) . \quad (2.71)$$

Gleichen wir diese Funktionen im asymptotischen Bereich an $\sin \left(k r - \frac{J\pi}{2} + \delta_J \right)$ bzw. an $k \cos \left(k r - \frac{J\pi}{2} + \delta_J \right)$ an, so erhalten wir $\phi_{e,k,J}(r)$ und die Streuphase δ_J . Wir normieren damit die Amplitude der Wellenfunktion im asymptotischen Bereich auf 1.

Auch für ungebundene Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung gilt, daß Lösungen zu verschiedenen asymptotischen Wellenzahlen k', k zueinander orthogonal sind. Da die ungebundenen Wellenfunktionen nicht quadratintegrabel sind, kann man ihnen aber keine endliche Norm zuordnen. Es bietet sich nun an, die ungebundene

Wellenfunktionen so zu normieren, daß das Skalarprodukt zweier Zustände einer Deltafunktion entspricht. Allgemein gilt für eine radiale Wellenfunktion der Asymptotik $\lim_{r \rightarrow \infty} \varphi_k(r) = \sin(kr + \delta)$ die Gleichung [56]:

$$\int_0^\infty dr \varphi_{k'}^*(r) \varphi_k(r) = \frac{\pi}{2} \delta(k - k') \quad . \quad (2.72)$$

Daher gilt auch

$$\int_0^\infty dr \phi_{e,k',J}^*(r) \phi_{e,k,J}(r) = \frac{\pi}{2} \delta(k - k') \quad . \quad (2.73)$$

Die Kontinuumszustände

$$\psi_{e,k,J,M}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{k} \frac{\phi_{e,k,J}(r)}{r} Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad (2.74)$$

lassen sich nun auf verschiedene Weise normieren, wir werden sie wie folgt normieren [59]:

$$\begin{aligned} \langle \psi_{e,k,J,M}(\mathbf{r}) | \psi_{e',k',J',M'}(\mathbf{r}) \rangle &= \int \psi_{e,k,J,M}^*(\mathbf{r}) \psi_{e',k',J',M'}(\mathbf{r}) d^3r \\ &= \frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \frac{1}{k'k} \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \int \phi_{e,k,J}^*(r) \phi_{e',k',J}(r) dr \\ &= \frac{1}{k^2} \delta(k - k') \delta_{e,e'} \delta_{J,J'} \delta_{M,M'} \quad . \end{aligned} \quad (2.75)$$

Die drei-dimensionale Wellenfunktion $\psi_{e,k,J,M}(\mathbf{r})$ hat die Dimension $\left[\frac{1}{r^{3/2} k^{3/2}}\right] = [-]$, während $\phi_{e,k,J}(r)$ die Dimension $\left[\frac{1}{r^{1/2} k^{1/2}}\right] = [-]$ hat.

2.2.3 Streuzustände

Die mathematischen Lösungen zu (2.60) mit $E_{e,k,J} > 0$ sind entartet. Genauer: \mathbf{k} ist ein Vektor, und für jede Richtung von \mathbf{k} gibt es eine Lösung zur Energie $E_{e,k,J}$. Um die

Lösung eindeutig zu machen, müssen wir daher noch eine Randbedingung formulieren, die die freien Zustände erfüllen müssen.

In unseren späteren Berechnungen werden wir Anfangszustände wählen, die freie Lösungen zu (2.60) sind. Um nun den Bezug zu einem physikalischen Experiment herzustellen, werden wir annehmen, daß die beiden Atome unseres zweiatomigen Moleküls aneinander streuen. Das heißt: wir behandeln ein relatives Streuproblem zweier Atome und beschreiben dieses Problem nur durch den relativen Verbindungsvektor \mathbf{r} (**Zwei-Körper-Problem**). Solange wir die Gleichung (2.60) betrachten, also einen stationären Hamilton-Operator, wird diese Streuung elastisch sein. Die Forderung, die man üblicherweise bei einem solchen Experiment macht, ist, daß sich die komplette Streulösung aus einer einlaufenden ebenen Welle mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k} und einer auslaufenden Kugelwelle mit winkelabhängiger Amplitude zusammensetzt [57]. Durch diese "physikalisch sinnvolle" Forderung wird nun die Lösung von (2.60) eindeutig.

Das einfallende Teilchen sollte eigentlich als Wellenpaket und nicht als ebene Welle beschrieben werden. Dieses Paket läßt sich jedoch stets als Überlagerung von ebenen Wellen mit einer passenden Amplitudenfunktion $\Psi(\mathbf{k})$ darstellen:

$$\int d^3k \Psi(\mathbf{k}) e^{i(\mathbf{k}\mathbf{r} - \omega(k)t)} \quad ; \quad \omega(k) = \frac{\hbar k^2}{2\mu} \quad . \quad (2.76)$$

Es genügt daher, die Streuung einer ebenen Welle zu berechnen. Natürlich wäre auch die konsequente Beschreibung des Streuvorgangs mit Wellenpaketen möglich, gestaltet sich mathematisch jedoch etwas mühsamer. Die ebene Welle hat dagegen den Vorteil, daß sie ein Energieeigenzustand mit scharfer Energie bzw. scharfem $|\mathbf{k}|$ ist, wobei sich die Energie bei einer elastischen Streuung auch nicht ändert.

Die asymptotische Randbedingung führt zu dem folgenden asymptotischen Ansatz für die Streuwelle:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \chi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) + \phi_s(\mathbf{r}) \quad (2.77)$$

mit der ebenen Welle $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, die am Streuzentrum die Streuwelle $\phi_s(\mathbf{r})$ erzeugt. Für die Streuwelle $\phi_s(\mathbf{r})$ gilt dann die Asymptotik

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi_s(\mathbf{r}) = f(\Theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad , \quad (2.78)$$

wobei man $f(\Theta)$ als **Streuamplitude** bezeichnet. Es läßt sich nun zeigen [57], daß genau folgende Entwicklung die geforderte Randbedingung (2.77) erfüllt:

$$\chi_{e,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{k_e} \sum_J \sum_M i^J e^{i\delta_J} \frac{\phi_{e,k,J}(r)}{r} Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{k}}, \phi_{\mathbf{k}}) Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.79)$$

Die Zustände $\chi_{e,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ werden wir im folgenden als Streuzustände bezeichnen und später als Anfangszustand in unseren Rechnungen verwenden. Der Streuzustand $\chi_{e,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ist also eine Überlagerung aus Partialwellen gleicher Energie $E_{e,\mathbf{k}} = \hbar^2 k_e^2 / (2\mu)$. Mit dem Grenzübergang $\lim_{r \rightarrow \infty}$ bzw. mit dem Wort asymptotisch ist hier $kr \gg J$ gemeint, was sich zunächst wegen der unendlichen Summe über J schwer realisieren läßt (siehe unten).

Unter der Voraussetzung, daß \mathbf{k} parallel zur z-Achse liegt, d.h., daß die ebene Welle in z-Richtung einläuft, vereinfacht sich der Ausdruck (2.79) wegen [59]

$$Y_{J,M}(\Theta_{\mathbf{k}} = 0, \phi_{\mathbf{k}}) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \delta_{M,0} \quad (2.80)$$

zu

$$\chi_{e,\mathbf{k}_z}(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \frac{1}{k} \sum_J i^J \sqrt{4\pi(2J+1)} e^{i\delta_J} \frac{\phi_{e,k,J}(r)}{r} Y_{J,0}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.81)$$

Allerdings hatten wir die z-Achse schon in Abschnitt 2.3 durch die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes festgelegt, so daß wir Gleichung (2.81) nur dann verwenden dürfen, wenn die Polarisationsrichtung und das Molekül dieselbe Ausrichtung haben.

Die einzige Unbekannte in (2.79) ist die Lösungsfunktion $\phi_{e,k,J}(r)$ (**Partialwellen**) der radialen Gleichung (2.60), die wir ja, wie bereits erwähnt, numerisch berechnen werden. Damit ist das Streuproblem der stationären Schrödinger-Gleichung (2.62) vollständig gelöst.

Es sieht nun allerdings so aus, als ob wir unendlich viele Partialwellen $\phi_{e,k,J}(r)$ mit $J \in [0, \infty]$ zu bestimmen haben. Dann ließe sich aber auch die geforderte asymptotische Randbedingung für $kr \gg J$ nie erfüllen. Man kann sich allerdings klarmachen, daß bei einem kurzreichweitigen Potential wie $\hat{V}_e^{\text{adb}}(r)$ nur die niedrigsten Quantenzahlen J beachtet werden müssen [57]. Klassisch kann keine Streuung stattfinden, wenn der Stoßparameter größer ist als die effektive Reichweite des Potentials. Sei nämlich R_0 die effektive Reichweite des Potentials, so kann man auf Grund des Korrespondenzprinzips fordern:

$$J \leq \sqrt{J(J+1)} \leq \frac{1}{\hbar} R_0 \sqrt{2\mu E_{e,k,J}} = k R_0 \quad . \quad (2.82)$$

Wir dürfen daher erwarten, daß die Summen über J und M bei einer maximalen Drehimpulsquantenzahl J_{max} von der Größenordnung $k R_0$ abgebrochen werden können.

Man bezeichnet den Beitrag zu $J = 0$ als s-Streuung, den zu $J = 1$ als p-Streuung usw. Nach (2.82) erwarten wir für kleine Teilchenenergien bei sehr kurzreichweitigen Potentialen reine s-Streuung mit einem kugelsymmetrischen Wirkungsquerschnitt.

2.3 Der Wechselwirkungs-Operator

Wir wollen jetzt den Einfluß einer elektromagnetischen ebenen bzw. monochromatischen Welle auf unser Molekül untersuchen. Wie schon erwähnt, wählen wir dazu die semi-klassische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Materie und Licht. Dabei soll das Molekül selbst quantenmechanisch (s.o.) und das elektromagnetische Feld klassisch beschrieben werden. Eine komplette Beschreibung des Wechselwirkungs-Operators zwischen Feld und Materie findet sich in [60].

Gehen wir noch einmal zum Anfang der Beschreibung eines Moleküls zurück 2.1. Wir verwenden jetzt wieder das kartesische Koordinatensystem, nur daß die Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle jetzt die y -Richtung \mathbf{e}_y vorgibt. Auch wollen wir nicht mehr zwischen dem Ortsoperator der Elektronen $\underline{\mathbf{r}}$ und dem der Kerne $\underline{\mathbf{R}}$ unterscheiden, sondern allgemein den Ortsoperator eines Teilchens i im Molekül durch $\underline{\mathbf{R}}_i$ ausdrücken. Die Ladung des einzelnen Teilchens wird mit q_i bezeichnet, die Masse mit m_i .

Betrachten wir eine elektromagnetische ebene Welle mit dem Wellenzahlvektor $\mathbf{k} \parallel \mathbf{e}_y$ und der Winkelfrequenz $\omega_p = c|\mathbf{k}| = ck$. Klassisch beschreibt man das elektromagneti-

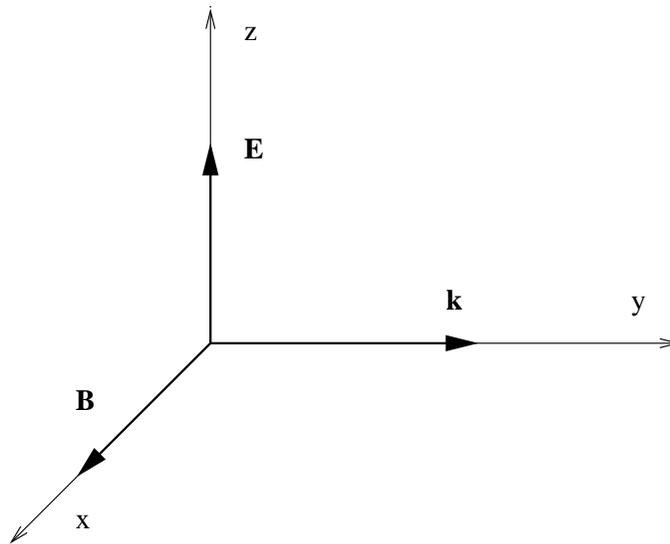


Abbildung 2.1: Darstellung des elektrischen Feldvektors $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und des magnetischen Feldvektors $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ einer elektromagnetischen ebenen Welle mit dem Wellenzahlvektor \mathbf{k} .

sche Feld am Ort \mathbf{r} mit Hilfe des skalaren Potentials $U(\mathbf{r}, t)$ und des Vektorpotentials $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, die zusammen das elektrische Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ und das Magnetfeld $\mathbf{B}(\mathbf{r}, t)$ definieren:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = -\nabla_{\mathbf{r}} U(\mathbf{r}, t) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad , \quad \mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \nabla_{\mathbf{r}} \times \mathbf{A}(\mathbf{r}, t) \quad . \quad (2.83)$$

Die Wahl der Potentiale ist nicht eindeutig und hängt von der gewählten Eichung ab. Wir arbeiten auf die sogenannte semiklassische Dipolnäherung hin und werden die Potentiale so wählen, daß wir unser Ergebnis in einer für die spätere Anwendung günstigen Form erhalten.

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_z \mathcal{E} \frac{1}{\omega_p} [\sin(ky - \omega_p t) + \sin(\omega_p t)] \quad (2.84)$$

$$U(\mathbf{r}, t) = -z \mathcal{E} \cos(\omega_p t) \quad (2.85)$$

Aus diesen beiden Potentialen ergibt sich unser elektromagnetisches Feld:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_z \mathcal{E} \cos(ky - \omega_p t) \quad (2.86)$$

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e}_x \mathcal{B} \cos(ky - \omega_p t) \quad . \quad (2.87)$$

Dabei gilt

$$\frac{\mathcal{E}}{\mathcal{B}} = \frac{\omega_p}{k} = c \quad (2.88)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit c .

Quantenmechanisch beschreibt man ein physikalisches System aus geladenen Teilchen in einem elektromagnetischen Feld durch einen Hamilton-Operator, dessen kinetische Energie mit den kinetischen Impulsen $\hat{\mathbf{p}}_{kin} = \hat{\mathbf{p}} - q\hat{\mathbf{A}}(\mathbf{r}, t)$ definiert ist, während die potentielle Energie $\hat{\mathbf{V}}^{mol} = \hat{\mathbf{V}}^{el,nuk} + \hat{\mathbf{V}}^{el,el} + \hat{\mathbf{V}}^{nuk,nuk}$ zusätzlich das skalare Potential $\hat{U}(\mathbf{r}, t)$ enthält. Dabei sind \hat{U} und $\hat{\mathbf{A}}$ Operatoren, die man erhält, wenn man die klassischen Koordinaten x, y, z durch die entsprechenden Ortsoperatoren ersetzt. Für ein System aus N Teilchen der Ladung q_i und der Masse m_i hat der Hamiltonoperator, unter Einschluß des Wechselwirkungsanteils zwischen Feld und Teilchen, dann die Form

$$\hat{\mathbf{H}}^{tot}(t) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_i} \left[\hat{\mathbf{p}}_i - q_i \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \right]^2 + q_i \hat{U}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) - \frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \right\} + \hat{\mathbf{V}}^{mol} \quad . \quad (2.89)$$

Der letzte Term unter der Summe beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Moment $\hat{\mathbf{S}}_i$ eines Teilchens i und dem oszillierenden Magnetfeld $\hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$. Diese

Form des Hamilton-Operators enthält allerdings nicht den Anteil des freien elektromagnetischen Feldes, so daß es in unserem Modell keine spontane Emission geben wird, bei der ein angeregtes Atom in Abwesenheit eines äußeren Feldes ein Photon abstrahlt.

Wenn wir nun das Quadrat in Gleichung (2.89) auflösen, sollten wir daran denken, daß der Impuls $\hat{\mathbf{p}}_i$ nicht immer mit Funktionen von $\hat{\mathbf{R}}_i$ vertauscht. Das ist in unseren Fall allerdings nicht nötig, da $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ parallel zu \mathbf{e}_z ist und damit nur die z-Komponente von $\hat{\mathbf{p}}_i$ zu dem Produkt aus $\hat{\mathbf{p}}_i$ und $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ beiträgt; nun kommutiert die z-Komponente $\mathbf{e}_z \hat{\mathbf{p}}_i$ mit der y-Komponente $\mathbf{e}_y \hat{\mathbf{R}}_i$, die als einzige in $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ auftritt. Wir können daher schreiben

$$\hat{\mathbf{H}}^{\text{tot}}(t) = \hat{\mathbf{H}}^{\text{mol}} + \hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \quad (2.90)$$

mit dem Wechselwirkungs-Operator

$$\hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) - \frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) + \frac{q_i^2}{2m_i} [\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)]^2 + q_i \hat{U}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \right\} . \quad (2.91)$$

Die ersten beiden Terme des Wechselwirkungs-Operators hängen linear von $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ ab, während der dritte quadratisch von $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ abhängt. Bei gewöhnlichen Lichtquellen, wie sie in dieser Arbeit auftreten, sind die Intensitäten hinreichend klein, so daß wir den $[\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)]^2$ -Term gegenüber den $\hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ -Termen vernachlässigen werden. Außerdem haben bei unserer Beschreibung des Moleküls die einzelnen Teilchen keinen Spin, so daß wir auch den Term

$$\hat{\mathbf{W}}_{II}(t) := \sum_{i=1}^N -\frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{S}}_i \hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \quad (2.92)$$

gegenüber

$$\hat{\mathbf{W}}_I(t) := \sum_{i=1}^N -\frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) + q_i \hat{U}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \quad (2.93)$$

vernachlässigen werden. Diese Vernachlässigung kann man aber auch quantitativ rechtfertigen, wenn wir die Größenordnung der beiden Terme vergleichen. $\hat{\mathbf{S}}_i$ wird von der Größenordnung \hbar und $\hat{\mathbf{B}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t)$ von der Größenordnung $\mathcal{B} = \mathcal{E} k/\omega_p$ sein.

$$\frac{\hat{\mathbf{W}}_{II}(t)}{\hat{\mathbf{W}}_I(t)} \approx \frac{\hbar \mathcal{E} k/\omega_p}{p \mathcal{E}/\omega_p} = \frac{\hbar k}{p} = \frac{\hbar 2\pi}{p\lambda} \quad (2.94)$$

Nach der Unschärferelation ist die Länge \hbar/p höchstens von atomarer Dimension (≈ 1 Angström = a_0). Dagegen werden die Wellenlängen der in dieser Arbeit verwendeten Laserpulse sehr viel größer sein

$$\frac{\hat{\mathbf{W}}_{II}(t)}{\hat{\mathbf{W}}_I(t)} \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad . \quad (2.95)$$

Betrachten wir nun ausschließlich den Wechselwirkungs-Operator $\hat{\mathbf{W}}_I(t)$.

$$\hat{\mathbf{W}}_I(t) = \sum_{i=1}^N -\frac{q_i}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_i \hat{\mathbf{A}}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \quad (2.96)$$

$$= \sum_{i=1}^N -\frac{q_i}{m_i} \hat{p}_{zi} \mathcal{E} \frac{1}{\omega_p} [\sin(ky - \omega_p t) + \sin(\omega_p t)] + q_i \hat{U}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) \quad (2.97)$$

Unter der Bedingung

$$ky \approx \frac{a_0}{\lambda} \ll 1 \quad (2.98)$$

bietet sich an, die Sinusfunktion nach Potenzen von ky zu entwickeln.

$$\begin{aligned}\sin(ky - \omega_p t) &= \sin(ky) \cos(\omega_p t) - \cos(ky) \sin(\omega_p t) \\ &= \cos(\omega_p t) \left(ky - \frac{k^3 y^3}{3!} + \dots \right) - \sin(\omega_p t) \left(1 - \frac{k^2 y^2}{2!} + \dots \right)\end{aligned}\quad (2.99)$$

In erster Ordnung können wir damit schreiben

$$\hat{\mathbf{W}}_I(t) \approx \hat{\mathbf{W}}^{\text{dp}}(t) := \sum_{i=1}^N q_i \hat{U}(\hat{\mathbf{R}}_i, t) = \sum_{i=1}^N -q_i \mathbf{e}_z \hat{\mathbf{R}}_i \mathcal{E} \cos(\omega_p t) \quad . \quad (2.100)$$

$\hat{\mathbf{W}}^{\text{dp}}(t)$ ist der Wechselwirkungs-Operator in der sogenannten semiklassischen Dipolnäherung. Die Näherung besteht nun darin, daß man erstens im Wechselwirkungs-Operator (2.91) alle Terme bis auf $\hat{\mathbf{W}}_I(t)$ für kleine Intensitäten vernachlässigt und zweitens die Entwicklung (2.99) für $\frac{a_0}{\lambda} \ll 1$ nach der ersten Ordnung abbricht. Das bedeutet, wir vernachlässigen die Ortsabhängigkeit der elektromagnetischen Welle. In allen Berechnungen werden wir immer die semiklassische Dipolnäherung $\hat{\mathbf{W}}^{\text{mol,las}}(t) \approx \hat{\mathbf{W}}^{\text{dp}}(t)$ verwenden.

$$\hat{\mathbf{W}}^{\text{dp}}(t) = -\mathcal{E} \mathbf{e}_z \cos(\omega_p t) \hat{\vec{\mu}} = -\vec{\mathcal{E}} \cos(\omega_p t) \hat{\vec{\mu}} \quad (2.101)$$

Dabei definieren wir den Dipoloperator als

$$\hat{\vec{\mu}} := \sum_{i=1}^N q_i \hat{\mathbf{R}}_i = \underbrace{\sum_{i=1}^{N_K} q_i \mathbf{R}_i}_{\text{Kerne}} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_E} (-e) \mathbf{r}_i}_{\text{Elektronen}} \quad . \quad (2.102)$$

Der Hauptbeitrag zum Wechselwirkungs-Operator entsteht also durch die potentielle Energie des elektrischen Dipolmoments im elektrischen Feld der elektromagnetischen Welle.

In unseren Rechnungen treten nun bestimmte Matrixelemente dieses Wechselwirkungs-Operators auf. Es fängt an mit Gleichung (2.22)

$$\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{mol,las}}(\underline{\mathbf{R}}, t) \approx \hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\underline{\mathbf{R}}, t) = \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \hat{\mathbf{W}}^{\text{dp}}(t) \right| \psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \quad (2.103)$$

Wenn wir jetzt für $e = e'$ nur über die stationären elektronischen Freiheitsgrade $\underline{\mathbf{r}}$ integrieren, wobei wir die Ladungsbeiträge der Kerne als Punktladung berücksichtigen, so erhalten wir das permanente Dipolmoment für eine gegebene, aber feste Kernkonfiguration $\bar{\psi}_e^{\text{nuk}}(\underline{\mathbf{R}}, t)$ zur Zeit t

$$\begin{aligned} \vec{\mu}_{e,e}(\underline{\mathbf{R}}) &= \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \\ &= \sum_{i=1}^{N_K} q_i \mathbf{R}_i + \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \sum_{i=1}^{N_E} (-e) \mathbf{r}_i \right| \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \end{aligned} \quad (2.104)$$

Bei $e \neq e'$ handelt es sich um das Übergangsdipolmoment

$$\vec{\mu}_{e,e'}(\underline{\mathbf{R}}) = \left\langle \psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \left| \hat{\vec{\mu}} \right| \psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}}) \right\rangle_{\underline{\mathbf{r}}} \quad (2.105)$$

vom elektronischen Zustand $\psi_{e'}^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})$ in den Zustand $\psi_e^{\text{el}}(\underline{\mathbf{r}}; \underline{\mathbf{R}})$. Diese Dipolmomente bzw. Übergangsdipolmomente sind jetzt noch zu bestimmen.

Betrachten wir wieder ein zweiatomiges Molekül. Es leuchtet ein, daß $\vec{\mu}_{e,e'}(\underline{\mathbf{R}})$ nur vom Abstandsvektor der beiden Kerne bzw. der Relativkoordinate \mathbf{r} abhängen kann, d.h., $\vec{\mu}_{e,e'} = \vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$. Für die Ausrichtung von $\vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$ müssen wir zwischen $e = e'$ und $e \neq e'$ unterscheiden. Das Dipolmoment eines heteronuklearen zweiatomigen Moleküls hat immer die Ausrichtung der Molekülachse $\mathbf{r} \parallel \vec{\mu}_{e,e}(\mathbf{r})$. Dagegen können die Übergangsdipolmomente eines zweiatomigen Moleküls sowohl parallel $\mathbf{r} \parallel \vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$ als auch senkrecht $\mathbf{r} \perp \vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$ zur Molekülachse ausgerichtet sein.

Transformation des Wechselwirkungs-Operators auf Relativ- und Schwerpunktkoordinaten führt auf die Matrixelemente $\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t)$ aus Gleichung (2.44)

$$\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t) = -\vec{\mathcal{E}} \cos(\omega_p t) \vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r}) \quad (2.106)$$

Wenn wir noch über die Kernfreiheitsgrade von Gleichung (2.104) mitteln bzw. integrieren, so erhalten wir den Wert, der experimentell als Dipolmoment gemessen wird. Mit der Messung bzw. Berechnung dieses Dipolmoments werden wir uns jedoch nicht befassen, sondern werden an gegebener Stelle auf vorhandene Daten für $\vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$ zurückgreifen.

Unsere elektromagnetische Welle wird keine ebene Welle sein, sondern ein Laserpuls, wobei wir für die elektrische Feldkomponente den Ansatz

$$\vec{\mathcal{E}}(t) \cos(\omega_p t) = \vec{\mathcal{E}}_p g_p(t) \cos(\omega_p t) \quad (2.107)$$

vorgegeben. $\vec{\mathcal{E}}_p$ ist die maximale Feldamplitude und soll entlang der z-Richtung polarisiert sein, d.h., der Laserpuls legt die z-Richtung unseres Modells fest. ω_p steht für die Laserfrequenz und $g_p(t)$ ist die Einhüllende des Pulses. In dieser Arbeit verwenden wir die Pulsform [61]

$$g_p(t) = \sin^2\left(\frac{\pi t}{2T_p}\right) \quad ; \quad 0 \leq t \leq 2T_p \quad (2.108)$$

mit einer Pulsdauer von $2T_p$. Diese Pulsform ähnelt der eines Gaußpulses mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM) von T_p , bietet aber den Vorteil eines definierten Anfangs- und Endzeitpunktes.

Wir werden in dieser Arbeit nur Fälle behandeln, bei denen $\mathbf{r} \parallel \vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r})$ gilt. Damit lautet unser Wechselwirkungsoperator in semiklassischer Dipolnäherung

$$\sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{e'} -\vec{\mu}_{e,e'}(\mathbf{r}) \vec{\mathcal{E}}(t) = \sum_{e'} -\mu_{e,e'}(r) \mathcal{E}(t) \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.109)$$

$\Theta_{\mathbf{r}}$ ist der Winkel zwischen der z-Achse bzw. $\vec{\mathcal{E}}_p$ und dem Dipolmoment $\vec{\mu}_{e,e'}(r)$. Dabei wirkt $\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t)$ auf die nukleare Wellenfunktion $\bar{\psi}_{e'}(\mathbf{r}, t)$ im elektronischen Zustand e' .

2.4 Lösung des zeitabhängigen Modells

2.4.1 Numerische Lösung

In 2.2 haben wir uns mit der Lösung der dreidimensionalen (2.62) bzw. eindimensionalen (2.60) stationären Schrödinger-Gleichung befaßt. Betrachten wir nun zusätzlich

die Wirkung eines zeitabhängigen Laserpulses (2.91), so haben wir die zeitabhängige Schrödinger Gleichung (2.44) (3D)

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) + \sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{mol,las}}(\mathbf{r}, t) \bar{\psi}_{e'}(\mathbf{r}, t) \quad (2.110)$$

bzw. (2.61) (1D)

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \right] \bar{\phi}_{e,J,M}(r, t) + \sum_{e',J',M'} \hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r, t) \bar{\phi}_{e',J',M'}(r, t)$$

zu lösen.

Da es sich wieder um das radialsymmetrische Potential $\hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r)$ handelt, wird die Kopplung der einzelnen Radialwellen bzw. der elektronischen Zustände nur durch den zeitabhängigen Wechselwirkungsoperator

$$\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{mol,las}}(\mathbf{r}, t) \approx \hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t) = -\mu_{e,e'}(r) \mathcal{E}(t) \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) \quad (2.111)$$

bestimmt. Der einzige winkelabhängige Anteil ist also $\cos(\Theta_{\mathbf{r}})$, der sich auch als Kugelflächenfunktion schreiben läßt

$$Y_{1,0}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) \quad . \quad (2.112)$$

Das sich aus (2.56) ergebende Integral ist bereits gelöst (siehe z.B. [59]):

$$\begin{aligned}
S_{J,M;J'M'} &:= \int_0^\pi \int_0^{2\pi} d\Omega \, Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) Y_{J',M'}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \\
&= \int_0^\pi d\Theta_{\mathbf{r}} \sin(\Theta_{\mathbf{r}}) \int_0^{2\pi} d\phi_{\mathbf{r}} Y_{J,M}^*(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \cos(\Theta_{\mathbf{r}}) Y_{J',M'}(\Theta_{\mathbf{r}}, \phi_{\mathbf{r}}) \\
&= \sqrt{\frac{(J-M)(J+M)}{(2J-1)(2J+1)}} \delta_{J,J'+1} \delta_{M,M'} \\
&+ \sqrt{\frac{(J-M+1)(J+M+1)}{(2J+1)(2J+3)}} \delta_{J,J'-1} \delta_{M,M'} \quad . \quad (2.113)
\end{aligned}$$

Man bezeichnet $S_{J,M;J'M'}$ als Hönl-London-Faktoren [62]. Sie sind die Matrixelemente der Richtungs-Cosinuse in der Darstellung der Kugelflächenfunktionen. Setzen wir nun den Wechselwirkungs-Operator $\hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r,t)$ (2.56) in die Gleichung (2.61) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\phi}_{e,J,M}(r,t) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \right] \bar{\phi}_{e,J,M}(r,t) \\
&- \mathcal{E}(t) \sum_{e'} \mu_{e,e'}(r) \sum_{J'} S_{J,M;J'M} \bar{\phi}_{e',J',M}(r,t) \quad . \quad (2.114)
\end{aligned}$$

Damit haben wir ein System aus zeitabhängigen, gekoppelten, eindimensionalen Differentialgleichungen zu lösen. Daß die Summe über M wegfällt, ergibt sich physikalisch dadurch, daß wir linear polarisiertes Licht verwenden, d.h., $\mathcal{E}(t)$ ändert seine Ausrichtung nicht mit der Zeit.

Neben der Lösung des Eigenwertproblems (2.60) ist die numerische Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen (2.114) die eigentliche rechen-technische Aufgabe in dieser Arbeit.

Operator-Aufspaltung

Nehmen wir an, unser Anfangszustand sei eine Streuwelle in der Art (2.79) bzw. allgemein eine Linearkombination über J und M , dann haben wir die einzelnen Partial-

wellen $\bar{\phi}_{e,J,M}(r,t)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ gegeben. Unser Ziel ist es, die Wellenfunktionen $\bar{\phi}_{e,J,M}(r,t > 0)$ für Zeiten größer als null zu berechnen bzw. zu propagieren. Praktisch haben wir das wie folgt durchgeführt.

Wir fassen zunächst die Partialwellen $\bar{\phi}_{e,J,M}(r,t)$, d.h. alle, die wir berücksichtigen wollen, in einem Vektor zusammen:

$$\underline{\bar{\phi}}(r,t) := \begin{pmatrix} \vdots \\ \bar{\phi}_{e,J,M}(r,t) \\ \vdots \end{pmatrix} . \quad (2.115)$$

Die Matrixdarstellung unseres Hamilton-Operators

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \hat{\mathbf{V}}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \right] - \mathcal{E}(t) \sum_{e'} \mu_{e,e'}(r) \sum_{J'} S_{J,M;J'M} \quad (2.116)$$

zerlegen wir in zwei Matrizen: Eine diagonale Matrix

$$\underline{\hat{\mathbf{T}}} = \begin{pmatrix} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} & 0 & \cdots \\ 0 & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} & 0 \\ \vdots & 0 & \ddots \end{pmatrix} \quad (2.117)$$

und eine nichtdiagonale Matrix

$$\underline{\hat{\mathbf{V}}} = e, J, M \downarrow \begin{array}{c} e', J', M' = M \longrightarrow \\ \left(\begin{array}{c|c|c} e = 0, J, M; e' = 0, J', M' & e = 0, J, M; e' = 1, J', M' & \cdots \\ \hline e = 1, J, M; e' = 0, J', M' & e = 1, J, M; e' = 1, J', M' & \cdots \\ \hline \vdots & \vdots & \ddots \end{array} \right) \end{array}$$

mit den Elementen

$$\hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r) = \mathcal{E}(t)\mu_{e,e'}(r)S_{J,M;J'M'} \quad . \quad (2.118)$$

Man beachte, daß \hat{V} eine Blockmatrix aus tridiagonalen Blöcken ist. Die einzelnen Kästchen sind tridiagonale Matrizen mit den Indizes J, M, J', M' . Dabei sind die Kästchen auf der Diagonalen jeweils einem elektronischen Zustand zugeordnet, während die anderen die Kopplungen zwischen den elektronischen Zuständen beschreiben.

Der Zeitentwicklungs-Operator für zeitlich konstante Hamilton-Operatoren \hat{H}^0 lautet:

$$\exp\left\{-i\frac{t}{\hbar}\hat{H}^0\right\} \quad . \quad (2.119)$$

Für hinreichend kleine Zeitschritte Δt können wir den Operator $\mathcal{E}(t)$ und damit den gesamten Hamilton-Operator näherungsweise als konstant ansehen. Die Zeitentwicklung der Wellenfunktion $\bar{\phi}_{e,J,M}(r, t > 0)$ während der Zeit Δt ist dann in dritter Ordnung durch die Entwicklung

$$\bar{\phi}(r, t + \Delta t) = \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{H}\right\}\bar{\phi}(r, t) + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \quad (2.120)$$

gegeben. So einen Schritt um Δt nennt man auch Propagationsschritt bzw. Propagation der Wellenfunktion $\bar{\phi}(r, t)$.

Um nun diese Entwicklung zu berechnen, benutzen wir die Technik der Operatoraufspaltung (englisch: **split operator**) [63, 64].

$$\begin{aligned} \bar{\phi}(r, t + \Delta t) = & \quad (2.121) \\ & \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right\} \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{\hbar}\hat{V}\right\} \exp\left\{-i\frac{\Delta t}{2\hbar}\hat{T}\right\} \bar{\phi}(r, t) \\ & + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \quad . \end{aligned}$$

Zur Berechnung der ersten und dritten Exponentialfunktion bzw. des Operators der kinetischen Energie benutzen wir FFT Techniken, wie sie in [65] beschrieben werden.

Um die zweite Exponentialfunktion $B = \exp \left\{ -i \frac{\Delta t}{\hbar} \hat{V} \right\}$ zu berechnen, benutzen wir wiederum die Technik der Operator-Aufspaltung.

$$\underline{\underline{B}} = \exp \left\{ -i \frac{\Delta t}{2\hbar} \hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \underline{\underline{1}} \right\} \exp \left\{ -i \frac{\Delta t}{\hbar} \mathcal{E}(t) \underline{\underline{\mu}} \right\} \exp \left\{ -i \frac{\Delta t}{2\hbar} \hat{V}_{e,J}^{\text{eff}}(r) \underline{\underline{1}} \right\} + \mathcal{O}(\Delta t)^3 \quad (2.122)$$

$\underline{\underline{1}}$ ist die Einheitsmatrix und $\underline{\underline{\mu}}$ ist die nichtdiagonale Matrix mit den Elementen $\mu_{e,e'}(r) S_{J,M;J'M'}$, die auf der Diagonalen verschwinden. Die einzige zeitabhängige Größe $\mathcal{E}(t)$ ist ein Skalar. Wir diagonalisieren nun numerisch die Matrix $\underline{\underline{\mu}}$. Dies ist allerdings nur einmal erforderlich, da $\underline{\underline{\mu}}$ ja zeitunabhängig ist. Damit ist es möglich, die zweite Exponentialfunktion in $\underline{\underline{B}}$ wie folgt zu berechnen:

$$\underline{\underline{U}} \exp \left\{ -i \frac{\Delta t}{\hbar} \mathcal{E}(t) \underline{\underline{\mu}}^D \right\} \underline{\underline{U}}^T \quad (2.123)$$

Dabei ist die Diagonalmatrix $\underline{\underline{\mu}}^D$ durch die unitäre Transformation $\underline{\underline{\mu}}^D = \underline{\underline{U}}^T \underline{\underline{\mu}} \underline{\underline{U}}$ gegeben.

Im Prinzip ist es damit möglich, das Problem (2.114) vollständig zu lösen. In der Praxis ergeben sich allerdings numerische Schwierigkeiten, da die Dimension der auftretenden Matrizen sehr groß ist. Wir haben daher noch folgende Näherung gemacht. Wir haben im Vektor (2.115) niemals alle Partialwellen $\bar{\phi}_{e,J,M}(r,t)$ für J und M berücksichtigt, sondern nur maximal drei Partialwellen. Das heißt, bei einem elektronischen Übergang von e' nach e haben wir die drei Partialwellen $e', J' = J \pm 1, M' = M$ und e, J, M propagiert. Wenn wir nun die Drehimpulsquantenzahlen $J \in [0; 200]$ berücksichtigen wollen, so haben wir 200 mal nacheinander eine derartige Propagation für verschiedenen J durchgeführt. Das bedeutet, daß nur direkte Kopplungen in der Summe (2.116) berücksichtigt werden ($J' = J \pm 1$). Dies ist für kleine Wechselwirkungen sicher eine gute Näherung. Eine andere mögliche Näherung ist, den Wechselwirkungs-Operator störungstheoretisch zu behandeln.

2.4.2 Störungstheorie

Wie im vorherigen Abschnitt ist es auch jetzt wieder das Ziel, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.44)

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) = \hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(\mathbf{r}) \bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t) + \sum_{e'} \hat{\mathbf{W}}_{ee'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t) \bar{\psi}_{e'}(\mathbf{r}, t) \quad (2.124)$$

zu lösen. Basierend auf der Arbeit von Machholm et al. [44] wählen wir aber jetzt den Weg über die zeitabhängige Störungstheorie. Dazu erweitern wir den dort beschriebenen eindimensionalen Ansatz auf drei Dimensionen. Zunächst entwickeln wir $\bar{\psi}_e(\mathbf{r}, t)$ nach Eigenzuständen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung (2.62), die wir ja schon in Abschnitt 2.2 gelöst haben

$$\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(\mathbf{r}) \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) = E_{e,n,J,M} \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \quad . \quad (2.125)$$

Die Eigenzustände zu $\hat{\mathbf{H}}_e^{\text{rel}}(\mathbf{r})$ sind für verschiedene M eigentlich entartet, so daß wir auch $E_{e,n,J}$ schreiben könnten. Die Entwicklung

$$\bar{\psi}_{e'}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{n}'} \sum_{J',M'} C_{e',n',J',M'}(t) \exp(-i E_{e',n',J',M'} t/\hbar) \psi_{e',n',J',M'}(\mathbf{r}) \quad (2.126)$$

wird dann in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung eingesetzt und auf den Eigenzustand $\psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \exp(-i E_{e,n,J,M} t/\hbar)$ projiziert. Wir erhalten ein gekoppeltes System aus Integro-Differential-Gleichungen

$$i \hbar \frac{\partial}{\partial t} C_{e,n,J,M}(t) = \sum_{e'} \sum_{\mathbf{n}'} \sum_{J',M'} \hat{\mathbf{W}}_{e,n,J,M;e',n',J',M'}(t) \exp(i \omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'} t) C_{e',n',J',M'}(t) \quad (2.127)$$

Dabei beschreibt

$$\hat{\mathbf{W}}_{e,n,J,M;e',n',J',M'}(t) = \left\langle \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \left| \hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{dp}}(\mathbf{r}, t) \right| \psi_{e',n',J',M'}(\mathbf{r}) \right\rangle_{\mathbf{r}} \quad (2.128)$$

die Matrixelemente des Störoperators für einen Übergang von $\psi_{e',n',J',M'}(\mathbf{r})$ nach $\psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r})$, und $\omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'} = (E_{e,n,J,M} - E_{e',n',J',M'})/\hbar$ beschreibt die zugehörige Bohr-Frequenz. Man beachte den Unterschied zwischen $\hat{\mathbf{W}}_{e,J,M;e',J',M'}(r, t)$ (2.56) und $\hat{\mathbf{W}}_{e,n,J,M;e',n',J',M'}(t)$.

Die Näherung der zeitabhängigen Störungstheorie erster Ordnung für schwache Störungen $\hat{\mathbf{W}}_{e,e'}^{\text{mol,las}}(t)$ drückt sich darin aus, daß sich der Anfangszustand nicht ändert bzw. zeitunabhängig ist. Für die Entwicklungskoeffizienten auf der rechten Seite von Gleichung (2.127) bedeutet das, $C_{e',n',J',M'}(t > 0) = C_{e',n',J',M'}(t = 0)$. Diese Näherung kann sicher nur dann gemacht werden, wenn die über die gesamte Zeitdauer integrierte Wechselwirkungsenergie klein gegenüber der Gesamtenergie des Systems ist. Das bedeutet, für alle Kombinationen von e, n, J, M und e', n', J', M' muß gelten:

$$\left| \int_0^{2T_p} dt \hat{\mathbf{W}}_{e,n,J,M;e',n',J',M'}(t) \right| \ll |E_{e',n',J',M'} * 2T_p| \quad . \quad (2.129)$$

Durch diese Näherung wird obiges System entkoppelt, was die Lösung natürlich erheblich erleichtert, und wir erhalten eine Differentialgleichung zur Berechnung eines jeden Koeffizienten.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{e,n,J,M}(t) &= \sum_{e'} \sum_{\substack{\mathbf{n}' \\ J', M'}} \sum_{J', M'} \quad (2.130) \\ &\quad - \frac{1}{2i\hbar} \left\langle \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \left| \vec{\mu}_{e,e'}(r) \vec{\mathcal{E}}_p \right| \psi_{e',n',J',M'}(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &\quad \times \sin^2 \left(\frac{\pi t}{2T_p} \right) C_{e',n',J',M'}(t = 0) \\ &\quad \times \left[\exp(i\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^+ t) + \exp(i\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^- t) \right] \end{aligned}$$

Dabei haben wir den Ausdruck (2.109) des Wechselwirkungsoperators und die Form des Laserpulses (2.108) eingesetzt. Die in der Exponentialfunktion auftauchende Differenz aus Laserfrequenz und Bohr-Frequenz bezeichnen wir als Verstimmung des Lasers

$$\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^\pm := \pm\omega_p + \frac{E_{e,n,J,M} - E_{e',n',J',M'}}{\hbar} \quad . \quad (2.131)$$

Die Differentialgleichung (2.130) läßt sich über die Pulsdauer $2T_p$ integrieren.

$$\begin{aligned}
C_{e,n,J,M}(2T_p) &= \sum_{e'} \sum_{\substack{n' \\ \mathbf{n}'}} \sum_{J',M'} & (2.132) \\
&\frac{T_p}{2\hbar} \left\langle \psi_{e,n,J,M}(\mathbf{r}) \left| \vec{\mu}_{e,e'}(r) \vec{\mathcal{E}}_p \right| \psi_{e',n',J',M'}(\mathbf{r}) \right\rangle \\
&\times C_{e',n',J',M'}(t=0) \\
&\times [G(\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^+ T_p) + G(\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^- T_p)]
\end{aligned}$$

Für Zeiten $t > 2T_p$ sind die Koeffizienten $C_{e,n,J,M}$ stationär. Die komplexe Funktion $G(\Omega_{e,n,J,M;e',n',J',M'}^\pm T_p)$ ist die Fourier-Transformierte der \sin^2 -Pulsform und entspricht dem Spektrum des Laserpulses. Die Resonanzbedingung für einen Übergang vom Anfangszustand $i = e', n', J', M'$ zum Endzustand $f = e, n, J, M$ mit der Laserfrequenz ω_p ist genau dann erfüllt, wenn $\Omega_{f;i}^\pm = 0$ ist. An dieser Stelle wird $|G(\Omega_{f;i}^\pm T_p)|^2 = 1$ maximal. Dabei erfüllt $\Omega_{f;i}^- = 0$ die Resonanzbedingung für die Absorption eines Photons mit $E_i < E_f$, entsprechend $\Omega_{f;i}^+ = 0$ bei der stimulierten Emission mit $E_i > E_f$. Wir nennen $G(\Omega_{f;i}^\pm T_p)$ Resonanzfunktion:

$$\begin{aligned}
G(\Omega_{f;i}^\pm T_p) &= \frac{1}{iT_p} \int_0^{2T_p} dt \sin^2 \left(\frac{\pi t}{2T_p} \right) e^{\Omega_{f;i}^\pm t} \\
&= \frac{e^{i2\Omega_{f;i}^\pm T_p} - 1}{2\Omega_{f;i}^\pm T_p [(\Omega_{f;i}^\pm T_p / \pi)^2 - 1]} \quad . & (2.133)
\end{aligned}$$

An dieser Stelle kann man die verschiedenen gebundenen oder freien Anfangs- bzw. Endzustände der Form (2.65), (2.74) und (2.79) in Gleichung (2.132) einsetzen. Für den Anfangszustand bedeutet das, man muß die Koeffizienten $C_{e',n',J',M'}(t=0)$ entsprechend wählen. Insgesamt hat man folgende Optionen: Anfangs- bzw. Endzustand ist gebunden/frei, Absorption/Emission eines Photons. Wir werden das jetzt für drei Fälle explizit durchführen.

Zuerst definieren wir die radialen Matrixelemente der Dipolfunktion für einen Übergang von i nach f :

$$\mu_{f;i} := \int_0^{\infty} dr \phi_f^*(r) \mu(r) \phi_i(r) \quad . \quad (2.134)$$

Dieses Integral wird später numerisch berechnet werden. Das Quadrat von $\mu_{f;i}$ bezeichnet man allgemein als Franck-Condon-Faktor des entsprechenden Übergangs. In [66] werden Eigenschaften dieser Faktoren für Übergänge (gebunden \leftarrow frei) diskutiert.

Photoassoziation

Betrachten wir zuerst den Prozeß der Photoassoziation, d.h. den Übergang von einer Streuwelle der Form (2.79) in einen gebundenen Zustand (2.65) durch stimulierte Emission. Einsetzen dieser Zustände in Gleichung (2.132) führt auf die Entwicklungskoeffizienten des gebundenen Zustandes am Ende des Laserpulses.

$$\begin{aligned} C_{e,v,J,M}(2T_p) &= -\frac{4\pi}{(2\pi)^{3/2}} \frac{\mathcal{E}_p T_p}{2\hbar} \frac{1}{k_{e'}} \quad (2.135) \\ &\times \sum_{e'J'M'} \left\{ i^{J'} e^{i\delta_{J'}} Y_{J',M'}^*(\Theta_{k_{e'}}, \phi_{k_{e'}}) \right. \\ &\quad \left. \times S_{J,M;J',M'} \mu_{e,v,J;e',k_{e'},J'} G(\Omega_{e,v,J,M;e',k_{e'},J',M'}^+ T_p) \right\} \end{aligned}$$

Dabei haben wir die Resonanzbedingung ausgenutzt und für stimulierte Emission $G(\Omega_{e,v,J,M;e',k_{e'},J',M'}^- T_p)$ vernachlässigt. Diese Näherung gilt für den Fall, daß der Laserpuls lang gegenüber der Bohr-Frequenz ist ($2T_p \gg 1/\omega_{f,i}$) [55].

Photoinduzierte Beschleunigung

Entsprechend wird der Prozeß der photoinduzierten Beschleunigung behandelt. Das heißt, bei demselben Anfangszustand betrachten wir den Übergang in eine bestimmte freie Partialwelle (2.74) durch Absorption eines Photons.

$$\begin{aligned} C_{e,k,J,M}(2T_p) &= -\frac{(4\pi)^2}{(2\pi)^3} \frac{\mathcal{E}_p T_p}{2\hbar} \frac{1}{k_e k_{e'}} \quad (2.136) \\ &\times \sum_{e'J'M'} \left\{ i^{J'} e^{i\delta_{J'}} Y_{J',M'}^*(\Theta_{k_{e'}}, \phi_{k_{e'}}) \right. \\ &\quad \left. \times S_{J,M;J',M'} \mu_{e,k_e,J;e',k_{e'},J'} G(\Omega_{e,k_e,J,M;e',k_{e'},J',M'}^- T_p) \right\} \end{aligned}$$

Hier wurde entsprechend $G(\Omega_{e,k_e,J,M;e',k_{e'},J',M'}^+ T_p)$ vernachlässigt.

Gebunden \leftarrow gebunden

Betrachten wir den Übergang von einem gebundenen Zustand in einen gebundenen Zustand durch Absorption eines Photons, so erhalten wir folgende Entwicklungskoeffizienten:

$$C_{e,v,J,M}(2T_p) = -\frac{\mathcal{E}_p T_p}{2\hbar} \sum_{e'J'M'} \{ S_{J,M;J',M'} \mu_{e,v,J;e',v',J'} G(\Omega_{e,v,J,M;e',v',J',M'}^- T_p) \} \quad (2.137)$$

Durch die Annahme, daß die einlaufende Streuwelle parallel zur z-Achse bzw. zum elektrischen Feld $\vec{\mathcal{E}}_p$ des Lasers verläuft, d.h. $k_{e'} \parallel \vec{\mathcal{E}}_p \parallel$ z-Achse, erreichen wir eine weitere Vereinfachung. Der Ausdruck für die Kugelflächenfunktion [59]

$$Y_{J,M}(\Theta_{k_{e'}} = 0, \phi_{k_{e'}}) = \sqrt{\frac{2J+1}{4\pi}} \delta_{M,0} \quad (2.138)$$

beseitigt die Summation über M' , so daß das Problem auf ein zwei-dimensionales reduziert wird ($M' = 0$). Abgesehen davon, daß der störungstheoretische Ansatz leichter zu berechnen ist als die numerische Lösung in Abschnitt 2.4.1, bietet er auch eine eingängigere Interpretation der beiden Prozesse: Photoassoziation und photoinduzierte Beschleunigung. Die obigen Gleichungen zeigen, daß die Entwicklungskoeffizienten der Zielzustände bis auf Normalisierungsfaktoren proportional zu den Franck-Condon-Faktoren, den Hönl-London-Faktoren und der Resonanzfunktion des Laserpulses sind. Zur Diskussion der Ergebnisse ist es dann sehr hilfreich, die Größen einzeln zu betrachten.

2.5 Inelastische Wirkungsquerschnitte

Im folgenden wollen wir inelastische Wirkungsquerschnitte für die durch Laserpulse angelegten Prozesse der Photoassoziation und der photoinduzierten Beschleunigung definieren. Wir verfahren in enger Analogie zur elastischen Streutheorie, bei der die Asymptotik

der kompletten Streulösung durch eine Überlagerung aus einer einlaufenden ebenen Welle und einer auslaufenden Kugelwelle gegeben ist (siehe 2.2.3). Die ebene Welle wird dabei durch ihren Wellenzahlvektor \mathbf{k} charakterisiert, und der differentielle Streuquerschnitt ist durch den Ausdruck

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{J_0 r^2}{|J_i|} \quad (2.139)$$

gegeben. Mit J_i bezeichnen wir die einlaufende Wahrscheinlichkeits-Stromdichte (mit der Dimension: Länge/Zeit), mit J_0 entsprechend die in das Raumwinkelement $d\Omega$ auslaufende Wahrscheinlichkeits-Stromdichte, die für hinreichend große r umgekehrt proportional zu r^2 ist.

Wir suchen nun einen entsprechenden differentiellen Wirkungsquerschnitt für die inelastische Streuung. Dazu betrachten wir einen inelastischen Streuprozess unter dem Einfluß eines endlichen Laserpulses mit dem Anfangszustand i und dem Endzustand f . In Abschnitt 2.4 haben wir die entsprechende zeitabhängige Schrödinger-Gleichung gelöst und als Ergebnis die Entwicklungskoeffizienten des Endzustandes f in der Zustandsdarstellung

$$\bar{\psi}_f(\mathbf{r}, t) = \sum_f C_f(t) \exp(-i E_f t/\hbar) \psi_f(\mathbf{r}) \quad (2.140)$$

erhalten. Für freie Anfangszustände i (Streuzustände) und gebundene Endzustände f (Assoziation: 2.135) hat $|C_f(t)|^2$ die Dimension einer Wahrscheinlichkeit pro Volumen im Impulsraum (d.h. $[\text{m}^3]$), für freie Anfangs- und Endzustände (Beschleunigung: 2.136) hat $|C_f(t)|^2$ dagegen die Dimension einer Wahrscheinlichkeit pro (Volumen im Impulsraum)² (d.h. $[\text{m}^6]$). Damit die Entwicklungskoeffizienten in beiden Fällen vergleichbar werden, müssen wir im letzteren Fall die Endzustände f über das gesamte Impulsvolumen bzw. über einen Teil des Impulsvolumens integrieren (siehe unten).

Für inelastische Streuexperimente unter dem Einfluß eines Laserpulses ersetzen wir den differentiellen Streuquerschnitt durch eine Gleichung für die quantenmechanische

Wahrscheinlichkeit, das System, welches vor dem Puls im Zustand i war, nach dem Puls im Zustand f anzutreffen. Diese Wahrscheinlichkeitsdichte ist das Produkt aus der einlaufenden Wahrscheinlichkeits-Stromdichte $J_i = \hbar \mathbf{k}_i / \mu$ und dem zeitabhängigen partiellen inelastischen Wirkungsquerschnitt für den Übergang $f \leftarrow i$ (mit $f \neq i$). Die Definition des gesuchten Wirkungsquerschnitts lautet

$$\frac{d\sigma_{f;i}(t)}{d\Omega} := \frac{1}{|J_i|} \frac{d}{dt} |C_f(t)|^2 \quad . \quad (2.141)$$

Bei der Assoziation hat er die Dimension einer Fläche, bei der Beschleunigung hat er dagegen die Dimension Fläche mal Volumen. Der Wirkungsquerschnitt ist differentiell in dem Sinne, daß die einlaufende ebene Welle einen scharfen Impulsvektor \mathbf{k} mit der Ausrichtung $\Theta_{\mathbf{k}}, \phi_{\mathbf{k}}$ aus (2.79) hat. Durch Integration über die Zeitdauer des Laserpulses erhalten wir den zeitlich gemittelten Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma_{f;i}^p}{d\Omega} = \frac{1}{2 T_p} \int_0^{2 T_p} dt \frac{d\sigma_{f;i}(t)}{d\Omega} = \frac{|C_f(t = 2 T_p)|^2}{2 T_p |J_i|} \quad . \quad (2.142)$$

Die Summe über alle Endzustände f gibt dann den totalen Wirkungsquerschnitt für einen gegebenen Anfangszustand i an. Man kann jetzt auch noch zwischen den beiden Prozessen der Assoziation und der Beschleunigung unterscheiden, d.h., wir summieren nur über die gebundenen bzw. über die freien Endzustände. Wir definieren den Assoziations-Querschnitt und den Beschleunigungs-Querschnitt:

$$\frac{d\sigma_i^{ass}}{d\Omega} = \sum_f \frac{d\sigma_{f;i}^p}{d\Omega} \quad ; \quad \frac{d\sigma_i^{acc}}{d\Omega} = \sum_f \int_{k_f} dk_f k_f^2 \frac{d\sigma_{f;i}^p}{d\Omega} \quad . \quad (2.143)$$

Beim Beschleunigungs-Querschnitt ist der Endzustand f ein Kontinuumszustand der Form 2.74 mit scharfem Impuls, daher die Integration über den Betrag des Impulses k_f . Erst dann haben beide Wirkungsquerschnitte dieselbe Dimension (Fläche) und sind vergleichbar.

Die Werte der Wirkungsquerschnitte sind natürlich von den Laserparametern abhängig, insbesondere der absolute Wert kann leicht durch die Wahl der Laseramplitude kontrolliert werden (siehe 2.135).