

**Wellenpaketphänomene  
in Ein- und Zwei-Elektronen-Atomen**

Dissertation von Birgit Simone Mecking



Max-Planck-Institut für Quantenoptik

# Wellenpaketphänomene in Ein- und Zwei-Elektronen-Atomen

Birgit Simone Mecking

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr.h.c. Alfred Laubereau

Prüfer der Dissertation:

1. apl. Prof. Dr. Jürgen Meyer-ter-Vehn
2. Univ.-Prof. Dr. Harald Friedrich

Die Dissertation wurde am 06.09.1999 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 30.11.1999 angenommen.



## Zusammenfassung

Wellenpaketphänomene in Rydbergatomen bilden den Rahmen der vorliegenden Arbeit. Im Mittelpunkt stehen zum einen die Unterdrückung der Dispersion radialer Rydbergwellenpakete in Zwei-Elektronen-Atomen und zum anderen die Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete in Ein-Elektronen-Atomen.

In Zwei-Elektronen-Atomen können radiale Rydbergwellenpakete gegen Dispersion stabilisiert werden, indem der Atomrumpf mit Hilfe eines geeigneten Laserfeldes zu Rabi-Oszillationen getrieben wird. Dadurch kommt es zu langsam zerfallenden, aber nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpaketen. Dieser Effekt wird quantitativ am Beispiel von Calcium untersucht, wobei ein besonderer Schwerpunkt auf die spontane Emission des Atomrumpfs gelegt wird. Es stellt sich heraus, daß der spontane Zerfall keinen nennenswerten Einfluß auf stabilisierte Wellenpakete mit niedrigen mittleren Hauptquantenzahlen ausübt. Bei hoch angeregten Wellenpaketen jedoch wirkt sich der spontane Zerfall des Atomrumpfs negativ auf den Stabilisierungseffekt aus. Deshalb wird eine Erweiterung des ursprünglichen Systems vorgeschlagen und untersucht. Sie besteht darin, den Atomrumpf mit Hilfe zweier Laserfelder in Lambdakonfiguration zu treiben und dadurch Rabi-artige Oszillationen zwischen einem stabilen und einem metastabilen Zustand des Atomrumpfs zu induzieren. In diesem erweiterten System können nichtzerfließende radiale Rydbergwellenpakete beobachtet werden, die praktisch keinem spontanen Zerfall unterworfen sind.

Des weiteren wird die Frage untersucht, ob mit einem einzigen Laserpuls geeigneter Frequenz, Intensität und Dauer ein angulares Rydbergwellenpaket in einem Ein-Elektronen-Atom angeregt werden kann. Es werden sorgfältige Rechnungen am Beispiel von Wasserstoff durchgeführt, und zwar im Rahmen der Dipolnäherung, die in diesem Fall eine sehr grobe, aber aus technischen Gründen unvermeidbare Näherung darstellt. Die Rechnungen weisen auf kein Mischen der Drehimpulsquantenzahlen bei moderaten Laserintensitäten hin. Deshalb wird ein erweitertes Anregungsschema, das auf die Anwendung zweier aufeinanderfolgender Laserpulse beruht, vorgeschlagen und untersucht. Dabei regt der erste Laserpuls ein radiales Rydbergwellenpaket an. Der zweite Laserpuls besitzt eine genügend kleine Frequenz, so daß bereits bei moderaten Laserintensitäten Raman-artige Übergänge zwischen den Rydbergzuständen induziert werden. In diesem Fall sind die durchgeführten Rechnungen in Dipolnäherung uneingeschränkt gültig und zeigen ein Mischen der Drehimpulsquantenzahlen aufgrund der Raman-artigen Übergänge. Es kommt zur Anregung radial-angularer Rydbergwellenpakete.

## Abstract

Wave packet phenomena in Rydberg atoms represent the scope of the present work. In the centre of interest are on the one hand the suppression of dispersion of radial Rydberg wave packets in two-electron atoms and on the other hand the laser excitation of angular Rydberg wave packets in one-electron atoms.

Radial Rydberg wave packets in two-electron atoms can be stabilized against dispersion by applying a suitable laser field which induces Rabi oscillations of the atomic core. This procedure gives rise to slowly decaying but nondispersing radial Rydberg wave packets. Calcium serves as a realistic model for a quantitative investigation of this stabilization effect. The investigation focusses on the spontaneous emission of the core. It shows that stabilized wave packets with low mean principle quantum numbers are practically unaffected by spontaneous decay. In the case of highly excited wave packets, however, the stabilization effect is impaired by the spontaneous emission of the core. Therefore an extension of the original system is proposed and investigated. It rests upon the application of two laser fields driving the core in lambda configuration and thereby inducing Rabi-like oscillations between a stable and a metastable state of the core. In this extended system nondispersing radial Rydberg wave packets can be observed, which are practically unaffected by spontaneous decay.

Furthermore, the question is addressed whether an angular Rydberg wave packet can be excited in a one-electron atom by a single laser pulse with suitable frequency, intensity and duration. Hydrogen is used as a realistic model for thorough calculations within the dipole approximation, which is a very rough but for technical reasons inevitable approximation in the present system. The calculations do not indicate any mixing of angular momentum quantum numbers in the case of moderate laser intensities. Therefore an extended excitation scheme, which consists of the application of two consecutive laser pulses, is proposed and investigated. The first laser pulse excites a radial Rydberg wave packet. The second laser pulse possesses a frequency, which is sufficiently small to induce Raman-like transitions between the Rydberg states even in the case of moderate laser intensities. In this system, the performed calculations within the dipole approximation are completely valid and show mixing of the angular momentum quantum numbers due to the Raman-like transitions. Radial-angular Rydberg wave packets are excited.

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung/Abstract	i
Inhaltsverzeichnis	iii
Einleitung	1
Gliederung	5
<b>1 Radiale Rydbergwellenpakete</b>	<b>9</b>
1.1 Anregung . . . . .	9
1.1.1 Formalismus . . . . .	10
1.1.2 Beispiel . . . . .	12
1.2 Dynamik . . . . .	13
1.2.1 Quasiklassische Bewegung, Zerfließen und Wiederkehr . . .	13
1.2.2 Autokorrelationsfunktion . . . . .	17
1.2.3 Beispiel . . . . .	17
<b>2 Atomstrukturberechnungen</b>	<b>21</b>
2.1 B-Splines . . . . .	22
2.2 Entwicklung nach B-Splines . . . . .	24
2.3 Ein-Elektronen-Atome . . . . .	27
2.4 Zwei-Elektronen-Atome . . . . .	30
2.4.1 Methode mit fester Randbedingung . . . . .	31
2.4.2 Methode mit freier Randbedingung . . . . .	33
<b>3 Nichtzerfließende Rydbergwellenpakete</b>	<b>37</b>
3.1 Physikalische Erklärung . . . . .	38
3.2 Grundlegende Aspekte . . . . .	40
3.2.1 Formalismus . . . . .	40
3.2.2 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	48
3.3 Effekte spontaner Emission . . . . .	55
3.3.1 Formalismus . . . . .	57
3.3.2 Ergebnisse und Diskussion . . . . .	61
3.4 Unterdrückung der spontanen Emission . . . . .	66

3.4.1	Drei-Niveau-System in Lambda-Anordnung . . . . .	67
3.4.2	Vollständiges System und Formalismus . . . . .	70
3.4.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	73
3.5	Erste experimentelle Ergebnisse . . . . .	75
<b>4</b>	<b>Angulare Rydbergwellenpakete</b>	<b>79</b>
4.1	Ursprüngliches Modell . . . . .	80
4.2	Formalismus für realistische Systeme . . . . .	85
4.3	Wellenpaketanregung mit einem Laserpuls . . . . .	89
4.4	Wellenpaketanregung mit zwei Laserpulsen . . . . .	93
4.4.1	Erweiterung des Formalismus . . . . .	95
4.4.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	97
4.5	Ausblick . . . . .	103
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>105</b>
<b>A</b>	<b>Berechnung einiger Parameter in Calcium</b>	<b>111</b>
A.1	Einfach ionisiertes Calcium . . . . .	112
A.2	Neutrales Calcium . . . . .	113
A.3	Zusammenfassung der ermittelten Daten . . . . .	131
<b>B</b>	<b>Theoretische Form von Laserpulsen</b>	<b>133</b>
<b>C</b>	<b>Numerische Integration</b>	<b>137</b>
C.1	System mit expliziter Zeitabhängigkeit . . . . .	137
C.2	System mit konstanten Koeffizienten . . . . .	138
<b>D</b>	<b>Nützliche Einheitentransformationen</b>	<b>141</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>143</b>
	<b>Vorveröffentlichungen</b>	<b>149</b>

# Einleitung

Das Konzept von Wellenpaketen in der Quantenmechanik geht ursprünglich auf Schrödinger zurück [1]. Im Jahr 1926 zeigte er für den quantenmechanischen harmonischen Oszillator, daß „eine Gruppe von Eigenschwingungen mit hoher Ordnungszahl  $n$  und kleinen Ordnungszahldifferenzen einen Massenpunkt darzustellen vermag, welcher die nach der gewöhnlichen Mechanik zu erwartende Bewegung ausführt“. In [1] präsentiert Schrödinger am Beispiel des harmonischen Oszillators ein räumlich lokalisiertes Wellenpaket und demonstriert dessen energetische und dynamische Analogie zu einem klassischen Massenpunkt. Er schließt lakonisch mit der Bemerkung, daß es „sich mit Bestimmtheit voraussehen“ läßt, „daß man auf ganz ähnliche Weise auch die Wellengruppen konstruieren kann, welche auf hochquantigen Keplerellipsen umlaufen und das undulationsmechanische Bild des Wasserstoffelektrons sind; nur sind da die rechentechnischen Schwierigkeiten größer als in dem hier behandelten, ganz besonders einfachen Schulbeispiel“.

Diese Aussage läßt kaum erahnen, wieviele Anstrengungen atomaren Wellenpaketen seither gewidmet wurden (siehe [2] und darin enthaltene Referenzen). In der Tat hat dieses Gebiet bis heute nichts an Aktualität verloren, sondern vielmehr seit Mitte der achtziger Jahre einen regelrechten Aufschwung erlebt. Dieser Boom wurde ausgelöst durch die Entwicklung von Laserquellen, welche Laserpulse mit Pulslängen im Pikosekunden- und sogar Femtosekundenbereich zur Verfügung stellen. Derart kurze Laserpulse stellen nämlich ein geeignetes Hilfsmittel zur experimentellen Erzeugung und Untersuchung atomarer Rydbergwellenpakete dar.

Eine gewisse Sonderstellung unter den atomaren Wellenpaketen nehmen radiale Wellenpakete in Rydbergatomen ein [3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 2]. Unter einem radialen Rydbergwellenpaket wird eine kohärente Überlagerung von atomaren Rydbergzuständen mit vielen verschiedenen Hauptquantenzahlen, aber nur sehr wenigen verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen verstanden. Während dabei die Hauptquantenzahlen  $n$  um einen nicht zu kleinen Mittelwert  $\langle n \rangle$  verteilt sein müssen, dürfen die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  nur sehr kleine Werte besitzen. Eine solche Überlagerung von Zuständen kann unter geeigneten Bedingungen Lokalisierung in der radialen, aber nicht in den angularen Variablen aufweisen. Interessant ist die Dynamik eines radial lokalisierten Rydbergwellenpakets. Zunächst

führt es eine radiale Bewegung aus, welche analog zu der Dynamik eines klassischen Massenpunkts im Kepler-Potential ist. Allerdings ist das Wellenpaket Dispersion unterworfen, so daß es allmählich zerfließt und dadurch seine lokalisierte Form verliert. Im Anschluß an das Zerfließen besitzt die Wellenpaketdynamik Merkmale, die mit der klassischen Mechanik nicht mehr verstanden werden können. Die Bedeutung der radialen Rydbergwellenpakete liegt nicht nur in ihrer interessanten Dynamik, sondern auch darin, daß sie experimentell sehr einfach anzuregen sind. Dazu wird nämlich im wesentlichen nur ein schwacher Laserpuls benötigt, dessen spektrale Breite genügend groß ist, um einen energetisch tief liegenden Anfangszustand an eine nicht zu kleine Anzahl von verschiedenen Rydbergzuständen zu koppeln. Dieses Anregungsschema ist seit Mitte der achtziger Jahre zur gängigen Praxis geworden.

Allerdings weichen die radialen Rydbergwellenpakete in zwei Punkten von der Vorstellung Schrödingers eines quantenmechanischen Analogons zu einem klassischen Massenpunkt im Kepler-Potential ab. Erstens können die radialen Rydbergwellenpakete nur in der radialen, aber nicht in den angularen Variablen lokalisiert sein und zweitens behalten sie nicht die ganze Zeit über ihre lokalisierte Form bei, sondern dispergieren. Die vorliegende Arbeit widmet sich diesen beiden Aspekten.

Um der Dispersion eines atomaren Rydbergwellenpakets entgegenzuwirken, ist eine zusätzliche Wechselwirkung nötig. Eine Möglichkeit zur Vermeidung der Dispersion radialer Rydbergwellenpakete in Zwei-Elektronen-Atomen (Atomen mit zwei Valenzelektronen) bietet die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen. Ein entsprechendes Schema wurde von Hanson und Lambropoulos vorgeschlagen [11, 12]. Es besteht darin, nach der Laseranregung eines radialen Rydbergwellenpakets einen zweiten Laserpuls anzuwenden, der eine Rabi-Oszillation des Atomrumpfs hervorruft. Unter geeigneten Bedingungen kommt es dann über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu einer Stabilisierung des Wellenpakets gegen Dispersion. Die grundlegende Untersuchung dieses Systems [11, 12] wurde in einem allgemeinen Zwei-Elektronen-Atom unter Vernachlässigung spontaner Emission durchgeführt. Da das System aber mit der heutigen Technologie experimentell realisierbar zu sein scheint und da entsprechende Vorexperimente mit Calcium bereits durchgeführt wurden [13, 14], ist zusätzlich zu der grundlegenden Untersuchung eine quantitative Berechnung im konkreten Fall von Calcium wünschenswert. Dabei muß auch der Einfluß der spontanen Emission gründlich untersucht werden, worauf Zobay und Alber erstmals hingewiesen haben [15]. Je nach Bedeutung des Einflusses spontaner Emission ist es sinnvoll, eine Variation des Systems zu konzipieren, welche ebenfalls zu nichtzerfließenden Wellenpaketen führt, aber gleichzeitig den spontanen Zerfall weitgehend unterdrückt. All diesen Fragestellungen widmet sich ein großer Teil der vorliegenden Arbeit.

Eine weitere Möglichkeit zur Unterdrückung der Dispersion von Rydbergwellenpaketen besteht in der nichtlinearen Kopplung des Elektrons, welches durch das Wellenpaket beschrieben wird, an ein äußeres Feld. Dieses Prinzip wurde

von Buchleitner und Delande theoretisch untersucht [16, 17], und zwar anhand von Wasserstoffatomen, die an ein Mikrowellenfeld gekoppelt sind. Sie konnten nachweisen, daß in diesem System nichtdispargierende Wellenpakete existieren können. Eine experimentelle Realisation dieses Effekts steht jedoch noch aus. Die Frage nach dem Einfluß der spontanen Emission auf diese nichtdispargierenden Wellenpakete wurde ebenfalls untersucht [18]. Mittlerweile konnten auch nichtdispargierende Wellenpakete der korrelierten Zwei-Elektronen-Dynamik in Helium bei Kopplung an ein Mikrowellenfeld theoretisch nachgewiesen werden [19, 20]. Diese Untersuchungen basieren auf eindimensionalen Rechnungen in der sogenannten „Frozen-Planet-Konfiguration“ des Helium-Atoms.

Zuvor wurde bereits erwähnt, daß ein radiales Rydbergwellenpaket keine angulare Lokalisierung aufweisen kann, da es aus der Überlagerung von Rydbergzuständen mit nur sehr wenigen verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  besteht. Im Gegensatz dazu ist ein angulares Rydbergwellenpaket ganz allgemein als eine kohärente Überlagerung von atomaren Rydbergzuständen mit einigen verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  definiert. Aufgrund der Verteilung der Drehimpulsquantenzahlen über einige verschiedene Werte kann diese Überlagerung in den angularen Variablen lokalisiert sein. Falls zusätzlich zu dieser Verteilung der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  die Hauptquantenzahlen  $n$  eine Verteilung wie bei einem radialen Rydbergwellenpaket besitzen, so kann zugleich radiale und angulare Lokalisierung auftreten. In dem Fall handelt es sich um ein radial-angulares Rydbergwellenpaket.

In den vergangenen Jahren wurden verschiedene Methoden zur Anregung angularer und radial-angularer Rydbergwellenpakete vorgeschlagen und zum Teil auch realisiert. Von nennenswerter praktischer Bedeutung sind die folgenden Beispiele, die alle auf der Laseranregung von Rydbergzuständen in Anwesenheit zusätzlicher äußerer Felder beruhen. Lokalisierung in den angularen Variablen aber nicht in der radialen Variablen kann durch Laseranregung in Anwesenheit eines Radiofrequenzfeldes erzielt werden [21, 22]. Bei Laseranregung in Anwesenheit eines statischen elektrischen Feldes ergibt sich ein parabolisches Wellenpaket [23], das aber auch keine radiale Lokalisierung aufweist. Lokalisierte Wellenpakete, welche klassischen Trajektorien folgen, entstehen durch die Laseranregung in Anwesenheit von gekreuzten [24, 25, 26] oder parallelen [27] magnetischen und elektrischen Feldern. Jedoch sind all die eben erwähnten Verfahren zur Anregung angularer bzw. radial-angularer Wellenpakete relativ schwierig und umständlich zu realisieren; bis heute ist kein einfaches Anregungsschema bekannt.

Vor diesem Hintergrund überrascht zunächst der folgende schlichte Vorschlag von Corless und Stroud. In [28] behaupten sie, daß ein einziger Laserpuls moderater Intensität ohne zusätzliche äußere Felder in der Lage ist, Population vom Anfangszustand zu den Rydbergzuständen zu transferieren und gleichzeitig die Drehimpulsquantenzahlen zu mischen. Dabei verstehen sie unter moderater Intensität eine Intensität, die zwar stärker als diejenige bei der Anregung eines radialen Rydbergwellenpakets ist, die aber dennoch im moderaten Bereich liegt.

Corless und Stroud zufolge könnten also angulare Rydbergwellenpakete genauso wie radiale Rydbergwellenpakete angeregt werden, falls nur die Intensität des Laserpulses geeignet gewählt wird. Die Population von Rydbergzuständen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen  $l$  erklären Corless und Stroud mit den sehr großen Dipolmatrixelementen zwischen Rydbergzuständen mit nahe beieinander liegenden Hauptquantenzahlen  $n$ . Diese großen Dipolmatrixelemente legen den Schluß nahe, daß die Rydbergzustände bei moderaten Intensitäten stark aneinander koppeln, obwohl die Verstimmungen der betreffenden Übergänge sehr groß sind. Corless und Stroud stützen ihre Aussagen auf eine Modellrechnung in Dipolnäherung und Längeneichung, bei der nur eine einzige  $n$ -Mannigfaltigkeit von Rydbergzuständen (Menge aller Rydbergzustände mit einer bestimmten Hauptquantenzahl  $n$ ) berücksichtigt wird. Es ist jedoch fraglich, ob eine Beschränkung der Rydbergzustände auf eine einzige  $n$ -Mannigfaltigkeit zulässig ist, ob die Längeneichung in einer derart beschränkten Basis ein relevantes Ergebnis liefern kann und ob die Dipolnäherung für Übergänge zwischen Rydbergzuständen überhaupt gültig ist. Diese interessanten Fragestellungen unterstreichen die Notwendigkeit einer sorgfältigen, theoretischen Behandlung des Problems anhand eines realistischen Ein-Elektronen-Atoms (Atom mit einem Valenzelektron). Je nach Ergebnis dieser realitätsnahen Untersuchungen muß auch eine Erweiterung des von Corless und Stroud vorgeschlagenen Anregungsschemas in Betracht gezogen werden. Dieser Themenkreis bildet einen weiteren großen Teil der vorliegenden Arbeit.

Zur Behandlung der untersuchten Wellenpaketphänomene werden detaillierte Informationen über die betrachteten atomaren Systeme benötigt. Deshalb widmet sich diese Arbeit zusätzlich dem großen Gebiet der Atomstrukturberechnungen. Allerdings werden die Atomstrukturberechnungen, die in dieser Arbeit präsentiert werden, ausschließlich in Bezug auf die Untersuchung der Rydbergwellenpakete durchgeführt. Die Bedeutung der Rechnungen liegt also nicht darin, hochpräzise Werte einzelner atomarer Größen zu erzielen, sondern vielmehr auf ökonomische Weise die Werte der benötigten Größen mit einer Genauigkeit, die für die Wellenpaketphänomene ausreichend ist, zu erhalten. Durch einen erheblichen zeitlichen und rechentechnischen Aufwand könnte die Präzision der berechneten atomaren Größen weiter erhöht werden. Dies liegt jedoch nicht im Interesse der eigentlich untersuchten Fragestellungen.

Die direkte Bedeutung der in dieser Arbeit behandelten Fragestellungen in Bezug auf atomare Rydbergwellenpakete ist offensichtlich. Gleichzeitig stehen sie aber auch mit anderen Themen der Atomphysik und der Wechselwirkung von Atomen mit Laserfeldern in folgender Verbindung. Zum einen stellt die Anordnung für die nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete in Zwei-Elektronen-Atomen ein System dar, in dem gleichzeitig zwei inkohärente Zerfallsmechanismen vorhanden sind, nämlich die Autoionisation und die spontane Emission. In den vergangenen zwei Jahrzehnten bestand Interesse am Zusammenspiel dieser beiden Zerfallsmechanismen in atomaren Systemen [29, 30, 31, 32]. Während sich jedoch Systeme, in denen es zu einem Zusammenspiel dieser Zerfallsmechanismen

kommt, bislang einer experimentellen Untersuchung entzogen, handelt es sich bei den nichtzerfließenden Wellenpaketen in Zwei-Elektronen-Atomen um ein experimentell zugängliches System dieser Art. Zum anderen ist der in dieser Arbeit präsentierte Formalismus zur Untersuchung der Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete in Ein-Elektronen-Atomen in einem größeren Zusammenhang von Bedeutung, da er nämlich auch auf die vieldiskutierte Frage nach der Stabilisierung von Atomen in starken Laserfeldern, die auf der Umverteilung von Population in den Rydbergzuständen mittels Raman-Übergänge beruht [33, 34, 35], anwendbar ist.



# Gliederung

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen aufgebaut.

Kapitel 1 und 2 sind relativ kurz und beinhalten Zusammenfassungen bekannter Tatsachen und Methoden, die für die eigentlich untersuchten Fragestellungen dieser Arbeit eine grundlegende Rolle spielen. So bietet Kapitel 1 einen Überblick über radiale Rydbergwellenpakete, auf die die in dieser Arbeit betrachteten Wellenpaketphänomene aufbauen. Kapitel 2 widmet sich den Methoden zur Atomstrukturberechnung von Ein- und Zwei-Elektronen-Atomen, die die technische Grundlage für die Untersuchung der Wellenpaketphänomene bilden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in den umfangreichen Kapiteln 3 und 4 dargestellt. Die Hauptthemen, die dabei eine große Rolle spielen, wurden bereits in der Einleitung angesprochen. Konkret bezieht sich Kapitel 3 auf die Unterdrückung der Dispersion von radialen Rydbergwellenpaketen in Zwei-Elektronen-Atomen [11]. Im Mittelpunkt dieser Untersuchung stehen quantitative Rechnungen am Beispiel von Calcium mit besonderem Augenmerk auf den Einfluß spontaner Emission. Kapitel 4 widmet sich der Laseranregung von angularen Rydbergwellenpaketen in Ein-Elektronen-Atomen. Dabei wird ein entsprechender Vorschlag von Corless und Stroud [28] anhand einer realitätsnahen Untersuchung überprüft und anschließend modifiziert.

Eine Sonderstellung nimmt der große Anhang A ein, der sich auf die Kapitel 2 und 3 bezieht. In diesem Anhang wird die Berechnung derjenigen atomaren Parameter präsentiert, die für Kapitel 3 benötigt werden. Gleichzeitig beinhaltet er damit auch ein Beispiel für eine konkrete Anwendung der in Kapitel 2 dargestellten Verfahren zur Atomstrukturberechnung.

In den Anhängen B, C und D sind Anmerkungen ausgelagert, die an verschiedenen Stellen dieser Arbeit von Bedeutung sind. In Anhang B wird auf die theoretische Beschreibung von Laserpulsprofilen eingegangen. Anhang C widmet sich der numerischen Integration von linearen Differentialgleichungssystemen erster Ordnung. Anhang D gibt die benötigten Formeln zur Transformation von Einheiten an.

Eine detaillierte Einführung und Gliederung jedes einzelnen Kapitels wird jeweils zu dessen Beginn gegeben.



# Kapitel 1

## Radiale Rydbergwellenpakete

In der Einleitung wurde bereits eine Definition für radiale Wellenpakete in Rydbergatomen gegeben. Demzufolge ist ein radiales Rydbergwellenpaket eine kohärente Überlagerung von Rydbergzuständen mit vielen verschiedenen, um einen Mittelwert  $\langle n \rangle$  verteilten Hauptquantenzahlen  $n$  und mit nur sehr wenigen verschiedenen, kleinen Drehimpulsquantenzahlen  $l$ . Solche Wellenpakete können in radialer Richtung lokalisiert sein, woraus ihre Namensgebung folgt. In den angularen Koordinaten jedoch weisen sie keine Lokalisierung auf, sondern sind über den gesamten angularen Raum hinweg delokalisiert. Die Bedeutung der radialen Rydbergwellenpakete liegt zum einen darin, daß ihre Anregung experimentell relativ einfach zu bewerkstelligen ist (siehe [2] und darin enthaltene Referenzen). Zum anderen besitzen diese Wellenpakete eine Dynamik, die in gewissem Sinne typisch für quantenmechanische Wellenpakete in Systemen mit nichtlinearem Energiespektrum ist.

Die Wellenpaketphänomene, die in den Kapiteln 3 und 4 behandelt werden, bauen auf die radialen Rydbergwellenpakete auf bzw. sind sehr nahe mit ihnen verwandt. Eine genaue Kenntnis radialer Rydbergwellenpakete ist für das Verständnis der vorliegenden Arbeit also sehr wichtig. Deshalb werden sie in diesem Kapitel ausführlich dargestellt.

In Abschnitt 1.1 wird die Laseranregung radialer Rydbergwellenpakete behandelt. Abschnitt 1.2 widmet sich dann ihrer Dynamik.

### 1.1 Anregung

Die Laseranregung eines radialen Rydbergwellenpakets besteht typischerweise in der Anwendung eines genügend kurzen und schwachen Laserpulses auf ein Atom, das sich zu Beginn in einem energetisch niedrigen Anfangszustand  $|g\rangle$  mit kleiner Drehimpulsquantenzahl  $l$  befindet. Dabei ist die Laserfrequenz so gewählt, daß der Anfangszustand an eine Reihe von Rydbergzuständen  $|n\rangle$  koppelt, deren Hauptquantenzahlen  $n$  um ein mittleres  $\langle n \rangle$  verteilt sind. Die Intensität des La-

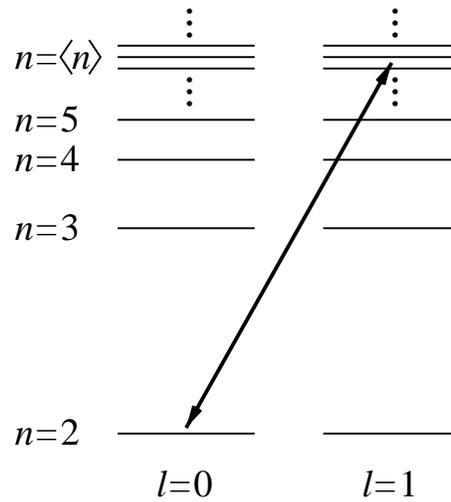


Abbildung 1.1: Termschema von Wasserstoff. Der Pfeil stellt die Wechselwirkung mit dem Laserpuls dar.

serpulses darf nicht zu groß sein, so daß nur nahezu resonante Übergänge angeregt werden und keine Effekte eines starken Feldes (z.B. laserinduzierte Verschiebungen der Zustände) auftreten. Des weiteren muß der Laserpuls so kurz sein, daß seine spektrale Breite einige Rydbergzustände überlappt.

Das Anregungsschema ist in Abb. 1.1 am Beispiel von Wasserstoff mit dem metastabilen Anfangszustand  $2s$  dargestellt. In diesem speziellen Fall stellen die Wasserstoffeigenzustände  $np$  die anzuregenden Rydbergzustände dar.

### 1.1.1 Formalismus

Da der anregende Laserpuls schwach und kurz ist, kann die durch ihn induzierte Photoionisation vernachlässigt werden. Somit kann die Wellenfunktion des Systems zu jedem beliebigen Zeitpunkt  $t$  nach den gebundenen Zuständen  $|g\rangle$  und  $|n\rangle$  entwickelt werden, so daß

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t) |g\rangle + \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (1.1)$$

gilt. Damit ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung das Differentialgleichungssystem

$$i\hbar\dot{c}_g(t) = E_g c_g(t) + \mathcal{E}(t) \cos(\omega t) \sum_n \mu_{gn} c_n(t) \quad (1.2a)$$

$$i\hbar\dot{c}_n(t) = E_n c_n(t) + \mathcal{E}(t) \cos(\omega t) \mu_{ng} c_g(t) \quad (1.2b)$$

für die Entwicklungskoeffizienten bzw. Amplituden  $c_g(t)$  und  $c_n(t)$ .  $E_g$  und  $E_n$  bezeichnen die Energien der Zustände und  $\mu_{gn}$  bzw.  $\mu_{ng}$  die Dipolmatrixelemente

in Längeneichung zwischen den Zuständen.  $\mathcal{E}(t)$  stellt die Amplitude der elektrischen Feldstärke und  $\omega$  die Frequenz des Laserpulses dar. Nach der Einführung der langsam veränderlichen Variablen

$$\tilde{c}_g(t) := \exp(iE_g t/\hbar) c_g(t) \quad (1.3a)$$

$$\tilde{c}_n(t) := \exp(i(E_g/\hbar + \omega)t) c_n(t) \quad (1.3b)$$

können zwei Näherungen gemacht werden. Zum einen kann die Drehwellennäherung („rotating wave approximation“, RWA) durchgeführt werden, da die relevanten Übergänge nahezu resonant mit dem Laserfeld sind. Zum anderen wird angenommen, daß aufgrund der schwachen Intensität und der Kürze des Laserpulses die Entleerung des Anfangszustands vernachlässigt werden kann, so daß

$$\tilde{c}_g(t) = 1 \quad (1.4)$$

gilt. Daraus folgt die Gleichung

$$i\hbar\dot{\tilde{c}}_n(t) = (E_n - E_g - \hbar\omega) \tilde{c}_n(t) + \frac{\mathcal{E}(t)}{2} \mu_{ng} , \quad (1.5)$$

deren Lösung zusammen mit Gleichung (1.3b) zu

$$c_n(t) = -\frac{i}{2\hbar} \mu_{ng} \exp(-iE_n t/\hbar) \times \int_{-\infty}^t \mathcal{E}(t') \exp(i(E_n/\hbar - E_g/\hbar - \omega)t') dt' \quad (1.6)$$

führt. Mit den so ermittelten Entwicklungskoeffizienten  $c_n(t)$  ergibt sich die Wellenfunktion des Wellenpakets zu

$$|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle , \quad (1.7)$$

und die Populationen der Rydbergzustände sind durch

$$p_n(t) = |c_n(t)|^2 \quad (1.8)$$

gegeben.

Das Integral in Gleichung (1.6) entspricht für genügend große Zeiten  $t$ , also nach Abklingen des anregenden Laserpulses, der Fouriertransformierten des Pulsprofils  $\mathcal{E}(t)$ . Zusammen mit den Gleichungen (1.6) und (1.8) folgt daraus, daß die Population eines Rydbergzustands nach dem Laserpuls ungefähr proportional zum Betragsquadrat der Fouriertransformierten von  $\mathcal{E}(t)$  an der Stelle der Verstimmung  $\delta_n := E_n/\hbar - E_g/\hbar - \omega$  ist. Durch den Laserpuls werden also diejenigen Rydbergzustände angeregt, die im Frequenzraum von dem Laserpuls überlappt werden. Die Anzahl der angeregten Zustände hängt deshalb von der spektralen Breite des Laserpulses ab, und die spektrale Breite ist für typische Pulsformen (siehe Anhang B) antiproportional zur Pulsdauer. Da für ein Wellenpaket eine Reihe von benachbarten Zuständen signifikante Population besitzen müssen, erfordert die Wellenpaketanregung somit also einen genügend kurzen Laserpuls.

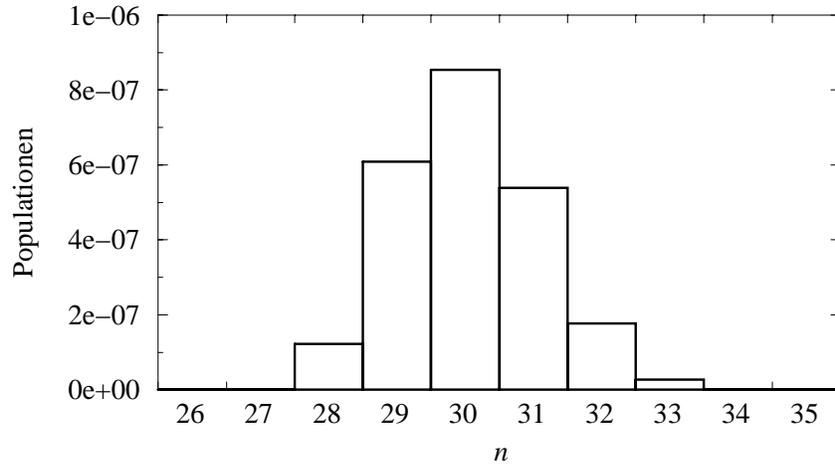


Abbildung 1.2: Verteilung der Population über die Hauptquantenzahl  $n$

### 1.1.2 Beispiel

Um die Laseranregung eines radialen Rydbergwellenpakets anhand eines Beispiels zu illustrieren, wird das System aus Abb. 1.1 herangezogen. Es wird also Wasserstoff betrachtet, dessen metastabiler  $2s$ -Zustand als Anfangszustand dient und dessen Rydbergzustände  $np$  durch den Laserpuls angeregt werden. Die Frequenz des Laserpulses ist in Resonanz mit dem Übergang zwischen den Zuständen  $2s$  und  $30p$ , beträgt also  $\omega = 0.124 \text{ a.u.} = 3.4 \text{ eV}$ , so daß Rydbergzustände um eine mittlere Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 30$  angeregt werden. Aufgrund des Anfangszustands  $2s$  ist die für die Wellenpaketanregung benötigte Frequenz  $\omega$  wesentlich kleiner als bei einem Start im  $1s$ -Zustand. Die Dauer des Laserpulses beträgt  $\Delta t = 33.9 \times 10^3 \text{ a.u.} = 0.82 \text{ ps}$  und die maximale Feldstärke ist  $\mathcal{E}^{\max} = 1.69 \times 10^{-6} \text{ a.u.}$ , was einer maximalen Intensität von  $I^{\max} = 10^5 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Für den Laserpuls wird das cosinusförmige Profil (B.4) angenommen (siehe Anhang B). Mit den Gleichungen (1.6) und (B.8) lassen sich die Amplituden der Zustände nach dem Laserpuls berechnen, woraus sich die Populationen der Zustände über Gleichung (1.8) ergeben. Dazu werden konkrete Werte für die Energien und Dipolmatrixelemente benötigt. Im Fall von Wasserstoff sind sie durch analytische Formeln [36] gegeben.

Abb. 1.2 zeigt die Populationsverteilung über die Rydbergzustände nach der Wellenpaketanregung. Zunächst fällt auf, daß die Gesamtpopulation des Wellenpakets kleiner als  $10^{-5}$  ist. Diese Tatsache rechtfertigt nachträglich die im Formalismus durchgeführte Vernachlässigung der Entleerung des Anfangszustands. Des weiteren zeigt Abb. 1.2, daß durch den Laserpuls ca. sechs Zustände signifikante Population erhalten. Ihre Hauptquantenzahlen  $n$  sind um  $\langle n \rangle = 30$  zentriert, während ihre Drehimpulsquantenzahlen ausschließlich  $l = 1$  betragen. Damit entspricht die Populationsverteilung in den Rydbergzuständen der Definition eines

radialen Rydbergwellenpakets. Für die räumliche Wahrscheinlichkeitsverteilung des Wellenpakets in radialer Richtung sei auf den folgenden Abschnitt 1.2 verwiesen, in dem die Dynamik des Wellenpakets in radialer Richtung behandelt wird. In den angularen Koordinaten besitzt das Wellenpaket dieselbe räumliche Verteilung wie ein einzelner Zustand mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 1$ . Eine räumliche Darstellung dieses Wellenpakets ist in Kapitel 4 in Abschnitt 4.4 gegeben, in dem dieses Wellenpaket als Vorstufe zur Anregung eines radial-angularen Rydbergwellenpakets dient.

## 1.2 Dynamik

Neben der Anregung ist auch die Dynamik radialer Rydbergwellenpakete von Interesse.

Experimentell kann sie auf mehrere Arten untersucht werden. So gibt z.B. die spontane Emission Aufschluß über den momentanen Überlapp des Wellenpakets mit energetisch tiefer liegenden, räumlich kleineren Zuständen. Befindet sich die radiale Verteilung des Wellenpakets hauptsächlich in der Nähe des Atomrumpfs, so ist der spontane Zerfall des Wellenpakets relativ stark. Ist das Wellenpaket hingegen weit vom Atomrumpf entfernt, dann ist die spontane Emission erheblich reduziert. Damit können aussagekräftige Messungen der Wellenpaketdynamik durchgeführt werden [3]. Vergleichbare Resultate liefert die Photoionisation des Wellenpakets mit einem zeitverzögerten Probestrahl [7, 9]. Auch in diesem Fall ist das Signal um so stärker, je näher sich das Wellenpaket am Atomrumpf befindet. Ein drittes Verfahren zur Messung der Dynamik des radialen Rydbergwellenpakets besteht im sogenannten phasensensitiven Messen. Es wird in Abschnitt 3.5 ausführlich erläutert. Bei dieser Methode wird mit einer Zeitverzögerung auf die Wellenpaketanregung durch den Laserpuls ein weiteres Wellenpaket mit einem identischen Laserpuls angeregt. Aus dem Interferenzmuster zwischen den beiden Wellenpaketen läßt sich die Autokorrelationsfunktion (siehe Unterabschnitt 1.2.2) gewinnen [37, 38, 39, 13], welche die Dynamik des Wellenpakets widerspiegelt.

Der vorliegende Abschnitt konzentriert sich auf die theoretischen Aspekte der Dynamik eines radialen Rydbergwellenpakets.

### 1.2.1 Quasiklassische Bewegung, Zerfließen und Wiederkehr

Im folgenden wird der Fall betrachtet, daß sich das radiale Rydbergwellenpaket nach seiner Anregung frei, d.h. ohne Wechselwirkung mit äußeren Feldern, entwickeln kann. Nach der Wellenpaketanregung, welche zum Zeitpunkt  $t_{\text{Ende}}$  abgeschlossen ist, gehorchen die Amplituden der Rydbergzustände wegen Gleichung

(1.6) der Relation

$$c_n(t) = c_n(t_{\text{Ende}}) \exp(-iE_n(t - t_{\text{Ende}})/\hbar) =: c_n^0 \exp(-iE_n t/\hbar) \quad \text{für } t \geq t_{\text{Ende}}. \quad (1.9)$$

Aufgrund Gleichung (1.7) kann somit für  $t \geq t_{\text{Ende}}$  die Wellenfunktion des Wellenpakets als

$$|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle = \sum_n c_n^0 \exp(-iE_n t/\hbar) |n\rangle \quad (1.10)$$

geschrieben werden. Aus diesem Ausdruck können einige Eigenschaften der Wellenpaketdynamik abgeleitet werden, falls die Energien  $E_n$  in Form der Taylorentwicklung

$$E_n = E_{\langle n \rangle} + \left. \frac{\Delta E_n}{\Delta n} \right|_{n=\langle n \rangle} \times (n - \langle n \rangle) + \frac{1}{2} \times \left. \frac{\Delta^2 E_n}{\Delta n^2} \right|_{n=\langle n \rangle} \times (n - \langle n \rangle)^2 + \dots \quad (1.11)$$

um die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  dargestellt werden.

Die folgende Diskussion basiert auf der Annahme, daß die Terme der Taylorentwicklung (1.11) um so kleiner sind, je höher ihre Ordnung ist. In diesem Fall charakterisieren die verschiedenen Terme der Taylorentwicklung um so längere Zeitskalen der Wellenpaketdynamik, je höher ihre Ordnung ist. Diese Tatsache wird deutlich, wenn die Taylorentwicklung (1.11) in die Wellenfunktion (1.10) eingesetzt wird. Für die wesentlichen Charakteristika der Wellenpaketdynamik sind jedoch nur die ersten Terme der Taylorentwicklung für die Wellenfunktion des Wellenpakets (1.10) von Bedeutung. Diese Terme werden im folgenden diskutiert.

- Der erste Term von Gleichung (1.11), d.h. der Term nullter Ordnung, führt in der Wellenfunktion (1.10) lediglich zu einem Phasenfaktor. Dieser Term hat also keinen Einfluß auf die Observablen des Systems und schlägt sich deswegen nicht in der Wellenpaketdynamik nieder.
- Die Kurzzeitdynamik des Wellenpakets wird durch den zweiten Term der Taylorentwicklung (1.11), d.h. durch den Term erster Ordnung charakterisiert. Bei Vernachlässigung aller Terme höherer Ordnung sind die Energien der Rydbergzustände äquidistant, so daß das Energiespektrum dem Spektrum eines quantenmechanischen harmonischen Oszillators entspricht.

Allgemein gilt, daß beim harmonischen Oszillator die klassische und die quantenmechanische Entwicklung im Phasenraum äquivalent sind [40, 41]. Die Erwartungswerte einer Wellenfunktion entwickeln sich beim quantenmechanischen harmonischen Oszillator genauso wie die entsprechenden Größen eines klassischen harmonischen Oszillators. Sie führen also eine regelmäßige Oszillation aus. Dabei kommt es aufgrund der Linearität des Spektrums nicht zu einem Zerfließen der quantenmechanischen Wellenfunktion im Orts- oder Impulsraum.

Diese Tatsachen sind im Rahmen der betrachteten Näherung erster Ordnung des Energiespektrums direkt auf die radiale Kurzzeitdynamik des Rydbergwellenpakets übertragbar. Zu Beginn der Zeitentwicklung führt also auch das Rydbergwellenpaket eine periodische Oszillation in radialer Richtung aus, und zwar ohne dabei zu zerfließen. Die Periodendauer dieser Oszillation ist durch

$$T_{\text{Kepler}} = \left| 2\pi \left( \frac{\Delta E_n}{\Delta n} \Big|_{n=\langle n \rangle} \right)^{-1} \right| \quad (1.12)$$

gegeben. Laut den Gleichungen (1.10)–(1.11) gilt mit der Näherung erster Ordnung nämlich  $|\psi_{\text{WP}}(t + T_{\text{Kepler}})\rangle = |\psi_{\text{WP}}(t)\rangle$ .

Falls das Spektrum einer Rydbergserie entsprechend der Quantendefekttheorie (QDT) [42, 43, 44, 40] näherungsweise durch

$$E_n = -\frac{1}{2(n - \delta)^2} \quad (1.13)$$

(in atomaren Einheiten) mit dem Quantendefekt  $\delta$  gegeben ist, wie es im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit der Fall sein wird, ergibt sich mit (1.12) die Periodendauer in atomaren Einheiten zu

$$T_{\text{Kepler}} = 2\pi (\langle n \rangle - \delta)^3 . \quad (1.14)$$

Für  $\delta = 0$  wird in [45] dieselbe Periodendauer aus der Bohr-Sommerfeldschen Quantisierungsbedingung hergeleitet. Des weiteren entspricht die Periodendauer (1.14) auch der Periodendauer eines klassischen Massenpunktes vergleichbarer Energie im Kepler-Potential [46], d.h. der sogenannten Kepler-Periode. Auf dieser Tatsache beruht die Bezeichnung  $T_{\text{Kepler}}$  gewählt.

- Der dritte Term der Entwicklung (1.11), d.h. der Term zweiter Ordnung, bewirkt eine Nichtlinearität des Energiespektrums  $E_n$ . Sie führt dazu, daß das Wellenpaket allmählich seine ursprüngliche Form verliert, also zerfließt, da die Relation  $|\psi_{\text{WP}}(t + T_{\text{Kepler}})\rangle = |\psi_{\text{WP}}(t)\rangle$  nur noch näherungsweise erfüllt ist. Diese Dispersion tritt ebenso im klassischen Fall auf, d.h. auch eine klassische Verteilung von elektrisch geladenen Massenpunkten, die den klassischen Trajektorien im Kepler-Potential folgen, ist dem Zerfließen unterworfen. Während jedoch im klassischen Fall die Dispersion des Wellenpakets irreversibel ist, tritt im quantenmechanischen Fall Interferenz zwischen Teilen der dispergierten Wellenfunktion auf, die eine Wiederherstellung der ursprünglichen Form des Wellenpakets ermöglicht. Dieses Phänomen wird Wiederkehr („revival“) genannt und ist ein ausschließlich quantenmechanischer Effekt [3, 47, 2].

Die Zeitdauer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wiederkehren, die so-

genannte Wiederkehrzeit, beträgt

$$T_{\text{Rev}} = \left| 2\pi \left( \frac{1}{2} \times \frac{\Delta^2 E_n}{\Delta n^2} \Big|_{n=\langle n \rangle} \right)^{-1} \right|, \quad (1.15)$$

weil zu den Zeitpunkten  $t$  und  $t + T_{\text{Rev}}$  die Auswirkungen des Terms zweiter Ordnung der Taylorentwicklung (1.11) auf die Wellenfunktion (1.10) identisch sind. Da Wiederkehren nur in quantenmechanischen Systemen auftreten, hat die Wiederkehrzeit kein klassisches Analogon. Für ein Spektrum der Form (1.13) gilt

$$T_{\text{Rev}} = \frac{4\pi}{3} (\langle n \rangle - \delta)^4 = \frac{2}{3} (\langle n \rangle - \delta) T_{\text{Kepler}} \quad (1.16)$$

für die Wiederkehrzeit.

Zwischen den Revivals kommt es zu sogenannten fraktionierten Wiederkehren („fractional Revivals“), bei denen Teile des zerflossenen Wellenpakets so interferieren, daß die Form des ursprünglichen Wellenpakets in mehreren kleinen Teilen der Wellenfunktion wiedergefunden werden kann [47]. Das bedeutendste der fraktionierten Revivals ist die sogenannte Halbwiederkehr („half revival“) zur Zeit  $t = T_{\text{Rev}}/2$ . In diesem Moment ist wie bei einer vollen Wiederkehr die ursprüngliche Form des Wellenpakets wiederhergestellt. Darum wird die Halbwiederkehr in der Literatur auch manchmal nur als Wiederkehr bezeichnet. Allerdings ist bei der Halbwiederkehr die Oszillation des Wellenpakets phasenverschoben zu der eines nichtzerfließenden Wellenpakets, d.h. das Wellenpaket ist genau dann nahe am Atomrumpf, wenn das nichtzerfließende Wellenpaket weit entfernt davon wäre, und umgekehrt.

- Die Terme dritter und noch höherer Ordnung der Entwicklung (1.11) führen dazu, daß auch die Revivals nach einiger Zeit nicht mehr vollständig sind. Die Zeitskala, auf der dieser Effekt auftritt, ist allerdings für die vorliegende Arbeit nicht von Bedeutung.

Zusammenfassend stellt sich die Dynamik eines radialen Rydbergwellenpakets folgendermaßen dar. Zunächst führt das Wellenpaket eine periodische Bewegung in radialer Richtung durch, d.h. die Erwartungswerte der radialen Orts- und Impulsoperatoren oszillieren mit der klassischen Kepler-Periode. Nach einigen Kepler-Perioden zerfließt das Wellenpaket jedoch aufgrund der Nichtlinearität des Spektrums. Durch die quantenmechanische Interferenz kommt es allerdings nach der Wiederkehrzeit zu einer Wiederkehr des Wellenpakets, bei der die ursprüngliche Form und Dynamik des Wellenpakets wiederhergestellt wird. Daraufhin startet der Bewegungsablauf von neuem.

Das Zerfließen des Wellenpakets findet auf einer Zeitskala statt, die proportional zur Wiederkehrzeit ist. Aus Gleichung (1.16) folgt, daß bei einem Spektrum der Form (1.13) die Anzahl der Kepler-Perioden pro Wiederkehrzeit ungefähr

proportional zur mittleren Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  ist. Es können also um so mehr quasiklassische Kepler-Umläufe des Wellenpakets vor dessen Zerfließen beobachtet werden, je höher das Wellenpaket angeregt wird.

### 1.2.2 Autokorrelationsfunktion

Die zeitliche Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets kann mit Hilfe der Wellenfunktion  $|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle$  durch

$$f_{\text{AC}}(t, t_0) := \frac{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t) \rangle|}{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t_0) \rangle|} \quad (1.17)$$

definiert werden und stellt den normierten Überlapp des Wellenpakets zur Zeit  $t$  mit demselben Wellenpaket zu einem Referenzzeitpunkt  $t_0$  dar. Die Bedeutung der Autokorrelationsfunktion besteht darin, daß sie gute Auskunft über die Wellenpaketdynamik geben kann. Typischerweise wird  $t_0$  so gewählt, daß sich zu diesem Zeitpunkt das Wellenpaket entweder ganz nahe am Atomrumpf oder ganz weit entfernt davon befindet. In dem Fall gibt die Autokorrelationsfunktion an, wie groß der Anteil des Wellenpakets ist, der sich nahe am Atomrumpf bzw. weit entfernt davon befindet.

Bereits weiter oben wurde erwähnt, daß die Autokorrelationsfunktion eines Wellenpakets experimentell durch die Methode des phasensensitiven Messens [37, 38, 39, 13] zugänglich ist. Dadurch gewinnt die Autokorrelationsfunktion zusätzliche praktische Bedeutung.

### 1.2.3 Beispiel

Zur Veranschaulichung der Wellenpaketdynamik wird das in Unterabschnitt 1.1.2 angeregte radiale Rydbergwellenpaket herangezogen. Dabei wird im folgenden zunächst die Kurzzeitdynamik dieses Wellenpakets im Ortsraum dargestellt und daraufhin die Langzeitdynamik mit Hilfe der Autokorrelationsfunktion aufgezeigt. Alle konkreten Werte, die das Wellenpaket betreffen, können Unterabschnitt 1.1.2 entnommen werden.

Für eine Beschreibung des Wellenpakets im radialen Ortsraum werden die Rydbergzustände entsprechend der Formel

$$|n\rangle \equiv \psi_n(r, \vartheta, \varphi) = \frac{u_n(r)}{r} Y_{1,0}(\vartheta, \varphi) \quad (1.18)$$

in einen radialen Anteil  $u_n(r)/r$  und einen angularen Anteil  $Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)$  separiert. Dabei sind  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  die Kugelkoordinaten. Im Fall von Wasserstoff sind die radialen Funktionen  $u_n(r)$  analytisch bekannt [36].  $Y_{1,0}(\vartheta, \varphi)$  ist eine Kugelflächenfunktion und stellt die angulare Verteilung einer Wellenfunktion mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 1$  und magnetischer Quantenzahl  $m = 0$  dar. Um die Kurzzeitdynamik des Wellenpakets in radialer Richtung zu untersuchen, bietet es sich an,

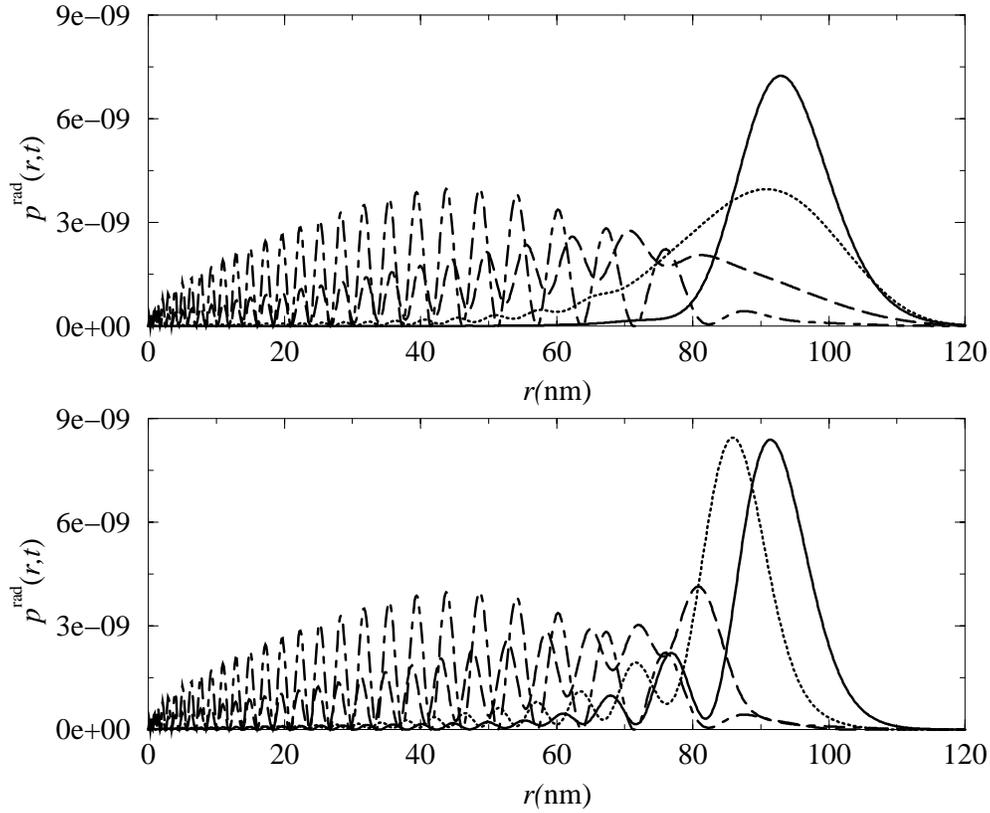


Abbildung 1.3: Radiales Rydbergwellenpaket zu verschiedenen Zeitpunkten  $t$ . Oberer Graph:  $t = 0.5 T_{\text{Kepler}}$  (durchgezogene Kurve),  $t = 0.67 T_{\text{Kepler}}$  (gepunktete Kurve),  $t = 0.83 T_{\text{Kepler}}$  (gestrichelte Kurve) und  $t = T_{\text{Kepler}}$  (gestrichpunktete Kurve). Unterer Graph:  $t = T_{\text{Kepler}}$  (gestrichpunktete Kurve),  $t = 1.17 T_{\text{Kepler}}$  (gestrichelte Kurve),  $t = 2.33 T_{\text{Kepler}}$  (gepunktete Kurve) und  $t = 1.5 T_{\text{Kepler}}$  (durchgezogene Kurve).

die Größe

$$p^{\text{rad}}(r, t) := \left| \sum_n c_n(t) u_n(r) \right|^2 \quad (1.19)$$

aufzuzeichnen. Sie folgt aus (1.7) mit (1.18) unter Unterdrückung des angularen Anteils und des Faktors  $1/r$ . Der Faktor  $1/r$  wird weggelassen, um eine Singularität von  $p^{\text{rad}}(r, t)$  bei  $r = 0$  zu vermeiden.

In Abb. 1.3 ist das radiale Wellenpaket zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Anregung aufgezeichnet. Der obere Graph der Abbildung demonstriert die Bewegung des Wellenpakets vom äußeren Umkehrpunkt ( $t = 0.5 T_{\text{Kepler}}$ ) zum inneren Umkehrpunkt ( $t = T_{\text{Kepler}}$ ), und zwar während des ersten Keplerumlaufs nach der Wellenpaketanregung. Die Keplerperiode beträgt dabei  $T_{\text{Kepler}} = 1.7 \times 10^{-5}$  a.u. = 4.1 ps. Die Oszillationen von  $p^{\text{rad}}(t)$  nahe des inneren Umkehrpunkts stammen von der Interferenz des einlaufenden mit dem bereits wieder auslaufenden An-

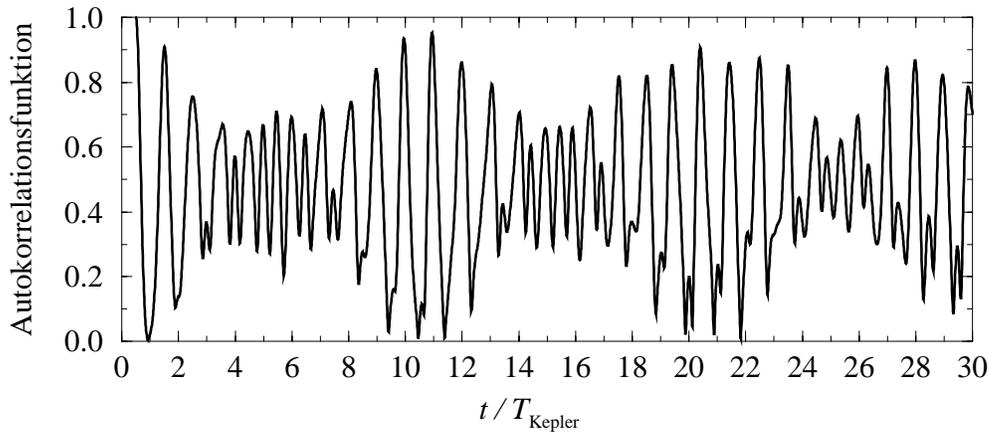


Abbildung 1.4: Autokorrelationsfunktion  $f_{AC}(t, t_0)$  des radialen Rydbergwellenpakets zum Referenzzeitpunkt  $t_0 = 0.5 T_{\text{Kepler}}$ .

teil der Wellenfunktion. Der untere Graph von Abb. 1.3 zeigt das anschließende Zurücklaufen des Wellenpakets zum äußeren Umkehrpunkt ( $t = 1.5 T_{\text{Kepler}}$ ).

Interessant ist ein Vergleich der Wellenfunktionen mit den klassischen Umkehrpunkten. Sie sind in atomaren Einheiten durch

$$r_{\pm} = \langle n \rangle^2 \pm \langle n \rangle \sqrt{\langle n \rangle^2 - l(l+1)} \quad (1.20)$$

gegeben [23] und betragen im konkreten Beispiel  $r_- = 1 \text{ a.u.} = 0.053 \text{ nm}$  und  $r_+ = 1799 \text{ a.u.} = 95.2 \text{ nm}$ . Abb. 1.3 zeigt, daß das Wellenpaket während seiner quasiklassischen Dynamik in radialer Richtung in etwa zwischen den klassischen Umkehrpunkten oszilliert. Allerdings läßt sich bereits bei der ersten Rückkehr des Wellenpakets zum äußeren Umkehrpunkt ( $t = 1.5 T_{\text{Kepler}}$ ) einen deutlichen Unterschied zum Wellenpaket beim ersten Erreichen des äußeren Umkehrpunkts ( $t = 0.5 T_{\text{Kepler}}$ ) ausmachen. Dieser Unterschied deutet bereits auf das allmähliche Zerfließen des Wellenpakets hin.

Zur Demonstration der Langzeitdynamik des Rydbergwellenpakets bietet sich die Autokorrelationsfunktion (1.17) mit Referenzzeitpunkt  $t = 0.5 T_{\text{Kepler}}$  (Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt) an. Sie ist in Abb. 1.4 dargestellt und zeigt alle in Unterabschnitt 1.2.1 besprochenen Charakteristika. Zunächst erfolgt zu kleinen Zeiten das quasiklassische Verhalten des Wellenpakets, auf das das Zerfließen folgt. Um  $t \approx 5 T_{\text{Kepler}}$  zeigt die Autokorrelationsfunktion unregelmäßige Strukturen, die in einer detaillierteren Untersuchung mit fraktionierten Wiederkehren erklärt werden könnten. Um  $t \approx 11 T_{\text{Kepler}}$  tritt wieder das quasiklassische Kurzzeitverhalten auf, allerdings phasenverschoben. Es handelt sich zu dieser Zeit also um die Halbwiederkehr. Ungefähr zehn Keplerperioden später kommt es dann zur ersten vollen Wiederkehr, bei der das Wellenpaket wieder das phasen-

richtige Kurzzeitverhalten zeigt. Danach wiederholen sich dieselben Strukturen von neuem.

# Kapitel 2

## Atomstrukturberechnungen in Ein- und Zwei-Elektronen-Atomen

Zur Untersuchung der Wellenpaketphänomene, über die in den Kapiteln 3 und 4 berichtet wird, werden detaillierte Informationen über die Struktur der betreffenden Atome benötigt. Dabei handelt es sich um Ein- und Zwei-Elektronen-Atome, d.h. Atome und Ionen mit einem bzw. zwei Valenzelektronen, die durch den Hamiltonoperator

$$H^N = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\mathbf{p}_i^2}{2} - \frac{Z}{|\mathbf{r}_i|} \right) + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i < j}}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.1)$$

(in atomaren Einheiten) beschrieben werden.  $N$  steht für die Anzahl der Elektronen,  $Z$  für die Kernladungszahl,  $\mathbf{r}_i$  für den Ortsoperator und  $\mathbf{p}_i$  für den Impulsoperator des  $i$ -ten Elektrons. Dieser Hamiltonoperator ist gültig, falls der Atomkern als ruhend angenommen wird, und falls relativistische Effekte vernachlässigt werden können. Die erste dieser beiden Näherungen ist durch das sehr kleine Verhältnis von Elektronen- zu Protonenmasse ( $m_e/m_p \approx 0.000545$  [40]) für alle Atome gut gerechtfertigt. Die zweite, d.h. die nichtrelativistische Näherung ist erfüllt für nicht allzu schwere Atome mit Kernladungszahl  $Z \ll 137$  [40, 48]. Insbesondere ist sie also hinreichend gültig für Calcium mit Kernladungszahl  $Z = 20$ , welches im weiteren Verlauf dieser Arbeit eine besondere Rolle spielen wird.

Bei den benötigten Informationen über die Struktur der Atome handelt es sich in erster Linie um Energien und Ortswellenfunktionen von gebundenen und freien Zuständen sowie um Dipolmatrixelemente zwischen diesen Zuständen. Es müssen also zunächst Lösungen der stationären Schrödingergleichung

$$H^N \Psi = E \Psi \quad (2.2)$$

im Ortsraum, d.h. die entsprechenden Energien  $E$  und Ortswellenfunktionen  $\Psi$ , gefunden werden. Mit Hilfe der Ortswellenfunktionen können dann die Dipol-

matrixelemente berechnet werden. Um die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zu erhalten, wurde zur Lösung der Schrödingergleichung (2.2) ein umfangreiches Fortran-Programmpaket angewandt, welches ursprünglich von X. Tang und Jian Zhang erstellt worden ist und seither laufend weiterentwickelt wird. Die den Fortran-Programmen zugrundeliegende Prinzipien werden in diesem Kapitel skizziert. Eine wirklich umfassende und detaillierte Darstellung der numerischen Verfahren würde allerdings den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Darum sei in diesem Zusammenhang auf die Literatur (siehe [49, 50, 51, 52, 53, 54, 55]) verwiesen.

Abschnitt 2.1 dieses Kapitels beinhaltet eine kurze mathematische Einführung von B-Splines, die bei den Atomstrukturberechnungen als numerische Basis dienen. In Abschnitt 2.2 wird behandelt, wie radiale Ortswellenfunktionen nach B-Splines entwickelt und radiale Hamiltonoperatoren damit diagonalisiert werden können. Abschnitt 2.3 widmet sich dem bei Ein-Elektronen-Atomen verwendeten Verfahren zur Ermittlung der Energien, Wellenfunktionen und Dipolmatrixelemente, während Abschnitt 2.4 auf die Methoden zur Berechnung ebendieser Größen bei Zwei-Elektronen-Atomen eingeht. Aus dem Kapitel ausgelagert ist Anhang A, in dem eine Anwendung der numerischen Verfahren auf Calcium beschrieben wird. Dort wird die Ermittlung derjenigen Parameter aufgezeigt, die für die nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete in Kapitel 3 benötigt werden.

In dem vorliegenden Kapitel werden in den Formeln durchgehend atomare Einheiten verwendet, da auch die beschriebenen Fortran-Programme auf dieser Darstellung beruhen. Beim Arbeiten mit den Programmen werden gegebenenfalls die gewonnenen Ergebnisse in andere, gewünschte Einheiten transformiert (siehe Anhang D).

## 2.1 B-Splines

Bei der numerischen Implementation der in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren werden die radialen Ortswellenfunktionen der atomaren Zustände auf einem genügend groß gewählten, endlichen Intervall  $[0, r_{\max}]$  nach B-Splines [56] entwickelt. Bei B-Splines handelt es sich um stückweise definierte Polynome, die im folgenden definiert und diskutiert werden.

### Definition:

Sei  $t := (t_j)_{j=1}^{n_{\text{BS}}}$  eine  $n_{\text{BS}}$ -elementige, nichtfallende Folge (d.h.  $t_j \leq t_k \forall 1 \leq j < k \leq n_{\text{BS}}$ ). Dann ist

$$B_{i,t}^k(x) = (t_{i+k} - t_i) [t_i, \dots, t_{i+k}] (\bullet - x)_+^{k-1} \quad (x \in [t_1, t_{n_{\text{BS}}})) \quad (2.3)$$

das  $i$ -te normierte B-Spline der Ordnung  $k$  auf der Knotenpunktfolge  $t$ .

Dabei bedeutet  $(a)_+ = \max(a, 0)$ . Der Ausdruck  $[t_i, \dots, t_{i+k}]g$  bezeichnet die  $k$ -dividierte Differenz der Funktion  $g$  an den Punkten  $t_i, \dots, t_{i+k}$ , welche als der führende Koeffizient desjenigen Polynoms der Ordnung  $k + 1$  definiert ist, das mit  $g$  an den Punkten  $t_i, \dots, t_{i+k}$  übereinstimmt. Die Platzhalternotation mit  $\bullet$  in Gleichung (2.3) bedeutet, daß die  $k$ -dividierte Differenz des Ausdrucks  $(\bullet - x)_+^{k-1}$  bezüglich  $\bullet$  gebildet werden muß.

### Numerische Implementation:

Für die numerische Implementation von B-Splines ist eine direkte Auswertung der obigen Definition aufgrund der zahlreichen Berechnungen der dividierten Differenzen sehr aufwendig und anfällig für numerische Fehler. Allerdings kann aus der Definition eine Rekursionsformel abgeleitet werden [56], die numerisch einfach und ohne nennenswerte Rundungsfehler umgesetzt werden kann. Für die Rekursion wird mit B-Splines der Ordnung  $k = 1$  gestartet, welche der Relation

$$B_{i,t}^1(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } t_i \leq x < t_{i+1} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.4)$$

genügen. Dann wird mit jedem Rekursionsschritt

$$B_{i,t}^{j+1}(x) = \frac{x - t_i}{t_{i+j} - t_i} B_{i,t}^j(x) + \frac{t_{i+j+1} - x}{t_{i+j+1} - t_{i+1}} B_{i+1,t}^j(x) \quad (2.5)$$

die Ordnung der B-Splines erhöht, bis die gewünschte Ordnung  $k$  erreicht ist.

### Eigenschaften:

Sowohl aus der Definition (2.3) als auch aus der Rekursion (2.4) / (2.5) lassen sich eine Reihe von Eigenschaften der B-Splines ableiten, die für die Entwicklung von Funktionen nach B-Splines von Bedeutung sind (siehe dazu wiederum [56]).

- Aus der Rekursion (2.4) / (2.5) folgt direkt

$$B_{i,t}^k(x) = 0 \quad \forall x \notin [t_i, t_{i+k}]. \quad (2.6)$$

Somit besitzen alle Matrizen, die durch die Entwicklung eines Operators nach B-Splines entstehen, Bandstruktur und benötigen deshalb bei numerischen Operationen (Inversion, Diagonalisierung, etc.) sowohl weniger Speicherplatz als auch weniger Rechenzeit als vollbesetzte Matrizen. Diese Tatsache gehört zu den Eigenschaften, die die B-Splines als numerische Basis sehr attraktiv machen.

- Die B-Splines sind reell und nichtnegativ, d.h.

$$B_{i,t}^k(x) \geq 0 \quad \forall x \in [t_1, t_{n_{BS}}]. \quad (2.7)$$

- Die B-Splines sind normiert im Sinne von

$$\sum_{i=1}^{n_{\text{BS}}} B_{i,t}^k(x) = 1 \quad \forall x \in [t_1, t_{n_{\text{BS}}}] , \quad (2.8)$$

was mit Hilfe der Rekursion (2.4) / (2.5) induktiv gezeigt werden kann.

- Da die B-Splines nichtnegativ sind (siehe Gl. (2.7)) und für  $k > 1$  miteinander überlappen (siehe Gl. (2.6)), sind sie nicht orthogonal. Insbesondere gilt

$$A_{i,j} := \int_{t_1}^{t_{n_{\text{BS}}}} B_{i,t}^k(x) B_{j,t}^k(x) dx \neq 0 \quad \text{für } |i - j| < k . \quad (2.9)$$

Die Überlappmatrix  $\mathbf{A}$ , die durch die Elemente  $A_{i,j}$  definiert ist, spielt darum bei der Behandlung von nach B-Splines entwickelten Funktionen eine wichtige Rolle.

- Nach dem sogenannten Curry-Schönberg-Theorem [56] bildet die Menge von B-Splines  $\{B_{1,t}^k, \dots, B_{n_{\text{BS}},t}^k\}$  eine vollständige Basis aller auf  $t$  stückweise definierten Polynome der Ordnung  $k$ . Diese können also exakt durch eine Entwicklung nach den B-Splines dargestellt werden.

### Notation:

In den folgenden Abschnitten werden der Übersichtlichkeit halber die Indizes für die Ordnung  $k$  und für die Knotenpunktfolge  $t$  unterdrückt, so daß  $B_i(x)$  für  $B_{i,t}^k(x)$  steht.

## 2.2 Allgemeines zur Entwicklung von radialen Ortswellenfunktionen nach B-Splines

Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Atomstrukturberechnungen müssen mehrmals radiale Schrödingergleichungen der Form

$$h(r)\chi(r) = E\chi(r) \quad (2.10)$$

mit

$$h(r) = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + V(r) \quad (2.11)$$

gelöst werden.  $h(r)$  ist dabei der radiale Hamiltonoperator in Ortsdarstellung und  $V(r)$  das radiale Potential.  $E$  steht für die zu ermittelnden Energien und  $\chi(r)$  für die zu berechnenden radialen Ortswellenfunktionen. Um das Eigenwertproblem (2.10) / (2.11) numerisch zu behandeln, wird die Wellenfunktion  $\chi(r)$  auf einem

genügend großen, endlichen Intervall  $[0, r_{\max}]$  nach einem geeigneten Satz von B-Splines entwickelt, so daß sie der Darstellung

$$\chi(r) = \sum_{i=1}^{n_{\text{BS}}} c_i B_i(r) \quad \text{für } r \in [0, r_{\max}] \quad (2.12)$$

genügt. Die weitere Aufgabe besteht nun also in der Bestimmung der Entwicklungskoeffizienten  $c_i$ .

Da die radiale Ortswellenfunktion  $\chi(r)$  nicht aus stückweise definierten Polynomen besteht, kann sie auch nicht entsprechend dem Curry-Schönberg-Theorem (siehe Abschnitt 2.1) exakt durch eine Entwicklung nach B-Splines dargestellt werden, sondern allenfalls dadurch approximiert werden. Um trotzdem eine hohe Genauigkeit in der Darstellung der Wellenfunktion erreichen zu können, müssen die Knotenpunktfolge  $t$ , die Ordnung  $k$  und die Anzahl  $n_{\text{BS}}$  der B-Splines so gewählt werden, daß sie der Struktur der Wellenfunktion möglichst gerecht werden. Damit ist in erster Linie gemeint, daß die Knotenpunkte in denjenigen Bereichen, in denen die Wellenfunktion stark oszilliert, nahe beieinander liegen sollten, während sie in den anderen Bereichen weiter auseinanderliegen können. Entsprechend Gleichung (2.7) existieren nämlich zwischen zwei benachbarten Knotenpunkten nur  $k$  von 0 verschiedene B-Splines, nach denen die Wellenfunktion auf diesem radialen Abschnitt entwickelt werden kann. Nun oszillieren die Wellenfunktionen der gebundenen Zustände stark im inneren Bereich, so daß dort viele Knotenpunkte vonnöten sind. Die Wellenfunktionen der Kontinuumszustände hingegen oszillieren gleichmäßig im äußeren Bereich, weshalb dort nahezu äquidistante Knotenpunkte angebracht sind. Als Kompromiß zwischen diesen beiden Tendenzen hat sich für die Knotenpunktfolge  $t$  bei früheren Arbeiten [49, 50, 51] vor allem eine sinusförmige Verteilung

$$t_j = \begin{cases} 0 & \text{für } j = 1, \dots, k \\ r_{\max} \sin \left[ \frac{\pi}{2} \left( \frac{j-k}{n_{\text{BS}}-2k} \right)^y \right] & \text{für } j = k+1, \dots, n_{\text{BS}} - k \\ 0 & \text{für } j = n_{\text{BS}} - k + 1, \dots, n_{\text{BS}} \end{cases} \quad (2.13)$$

bewährt. In der Praxis wird bei der Implementation dieser Knotenpunktfolge die Position des ersten von 0 verschiedenen Knotenpunkts  $t_{k+1}$  gewählt und der Wert des Parameters  $y$  entsprechend bestimmt.

Die spezielle Wahl der Knotenpunktfolge bewirkt [57], daß die B-Splines an den Intervallgrenzen  $r = 0$  und  $r = r_{\max}$  die Werte

$$B_i(0) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad \text{und} \quad B_i(r_{\max}) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = n_{\text{BS}} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.14)$$

annehmen. Damit können Randbedingungen für die radiale Ortswellenfunktion  $\chi(r)$  an den Intervallgrenzen leicht erfüllt werden. Zum Beispiel wird an der inneren Intervallgrenze  $r = 0$  im folgenden immer die Randbedingung

$$\chi(0) = 0 \quad (2.15)$$

gefordert, um eine Singularität von  $\chi(r)/r$  bei  $r = 0$  zu vermeiden. Diese Randbedingung ist wegen (2.14) mit

$$c_1 = 0 \quad (2.16)$$

automatisch erfüllt. Eine weitere Bedingung, die im folgenden mehrmals gefordert wird, lautet

$$\chi(r_{\max}) = 0 . \quad (2.17)$$

Diese Randbedingung wird im weiteren Verlauf der Arbeit als „feste Randbedingung“ bezeichnet und spielt sowohl beim Ein-Elektronen-Atom in Abschnitt 2.3 als auch beim Zwei-Elektronen-Atom in Unterabschnitt 2.4.1 eine wesentliche Rolle. Die feste Randbedingung legt wegen (2.14) den Koeffizienten

$$c_{n_{\text{BS}}} = 0 \quad (2.18)$$

fest. Im Gegensatz dazu wird beim Zwei-Elektronen-Atom in Unterabschnitt 2.4.2 keine Randbedingung an der äußeren Intervallgrenze gefordert, so daß der Wert von  $c_{n_{\text{BS}}}$  zunächst nicht festgelegt ist. In diesem Fall wird von der „freien Randbedingung“ gesprochen.

Einsetzen von (2.12) in (2.10) und Projektion der entstehenden Gleichung auf die B-Splines führt auf die verallgemeinerte Eigenwertgleichung

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = E\mathbf{A}\mathbf{c} . \quad (2.19)$$

Dabei stellen die Koeffizienten  $c_i$  ( $i = 1, \dots, n_{\text{BS}}$ ) die Elemente des Vektors  $\mathbf{c}$  dar. Die Elemente der Hamiltonmatrix  $\mathbf{H}$  sind durch

$$H_{i,j} = \langle B_i | h(r) | B_j \rangle = \int_0^{r_{\max}} B_i(r) h(r) B_j(r) dr \quad (i, j = 1, \dots, n_{\text{BS}}) \quad (2.20)$$

und die Elemente der Überlappmatrix  $\mathbf{A}$  durch

$$A_{i,j} = \langle B_i | B_j \rangle = \int_0^{r_{\max}} B_i(r) B_j(r) dr \quad (i, j = 1, \dots, n_{\text{BS}}) \quad (2.21)$$

gegeben. Dabei wird die Tatsache  $B_i^*(r) = B_i(r)$  (siehe Abschnitt 2.1) berücksichtigt, aus der – zusammen mit der Reellwertigkeit des radialen Hamiltonoperators (2.11) – folgt, daß alle Matrixelemente (2.20) und (2.21) reell sind. Wie bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt wurde, besitzen die Matrizen  $\mathbf{H}$  und  $\mathbf{A}$  Bandstruktur und sind deshalb numerisch mit vergleichsweise kleinem rechentechnischen Aufwand handzuhaben.

Bei der festen Randbedingung (2.17) kann die Hamiltonmatrix (2.20) auf eine  $(n_{\text{BS}} - 2) \times (n_{\text{BS}} - 2)$ -Matrix reduziert werden, indem lediglich die Elemente  $H_{i,j}$  mit  $i, j = 2, \dots, n_{\text{BS}} - 1$  betrachtet werden. Die extremsten Koeffizienten der Entwicklung (2.11) sind in dem Fall ja bereits durch  $c_1 = 0$  und  $c_{n_{\text{BS}}} = 0$  festgelegt (siehe oben,  $c_{n_{\text{BS}}} = 0$  wegen fester Randbedingung). Die reduzierte Hamiltonmatrix ist dann reell-symmetrisch, d.h. es gilt  $H_{i,j} = H_{j,i} \forall i, j = 2, \dots, n_{\text{BS}} - 1$ , was

durch zweifache partielle Integration der Integraldarstellung in (2.20) und unter Anwendung von (2.14) gezeigt werden kann. Lösen der verallgemeinerten Eigenwertgleichung (2.19) ergibt dann die Wellenfunktionen  $\chi_j(r)$  mit den zugehörigen Energien  $E_j$  ( $j = 1, \dots, n_{\text{BS}} - 2$ ).

Bei der freien Randbedingung, d.h. keiner Randbedingung an der äußeren Intervallgrenze  $r = r_{\text{max}}$ , ist nur der innerste Koeffizient  $c_1 = 0$  festgelegt, so daß die Hamiltonmatrix nur auf eine  $(n_{\text{BS}} - 1) \times (n_{\text{BS}} - 1)$ -Matrix reduziert werden kann. In dem Fall ist die Hermitizität wegen  $H_{(n_{\text{BS}}-1), n_{\text{BS}}} \neq H_{n_{\text{BS}}, (n_{\text{BS}}-1)}$  verletzt, was wiederum durch zweifache partielle Integration der Integraldarstellung in (2.20) und unter Anwendung von (2.14) gezeigt werden kann. Das weitere Vorgehen in diesem Fall wird in Unterabschnitt 2.4.2 erläutert.

## 2.3 Ein-Elektronen-Atome

Bei einem Ein-Elektronen-Atom mit insgesamt  $N$  Elektronen und Kernladungszahl  $Z$  wird das Eigenwertproblem (2.1) / (2.2) mit Hilfe eines Hartree-Fock-Verfahrens mit eingefrorenem Atomrumpf („frozen-core Hartree-Fock“, FCHF-Verfahren) gelöst. Dieses Verfahren basiert auf der Annahme, daß die  $N - 1$  Elektronen der vollständig gefüllten inneren Schalen keine Anregung erfahren, sich also immer im energetisch niedrigsten Zustand befinden. Unter dieser Voraussetzung werden die Orbitale der inneren Elektronen mittels eines Hartree-Fock-Verfahrens berechnet. Es wird also diejenige Slaterdeterminante (korrekt antisymmetrisiertes Produkt der einzelnen Ein-Elektronen-Wellenfunktionen) ermittelt, welche entsprechend dem Ritzschen Variationsprinzip den Erwartungswert des Hamiltonoperators  $H^{N-1}$  (2.1) minimiert [40, 48]. Genauer gesagt wird ein Hartree-Fock-Verfahren angewandt, bei dem die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen in der Slaterdeterminante – ebenso wie die Wellenfunktion des Valenzelektrons – als Eigenfunktionen des Einteilchenbahndrehimpulses angenommen werden. All diese Wellenfunktionen können somit entsprechend

$$u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) = \frac{\chi_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \sigma_{m_s} \quad (2.22)$$

in die radialen Anteile  $\chi_{n,l}(r)/r$ , die winkelabhängigen Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}(\vartheta, \varphi)$  und die Spinoren  $\sigma_{m_s}$  separiert werden. Dabei stellen  $n, l, m$  und  $m_s$  die üblichen Quantenzahlen und  $r, \vartheta$  und  $\varphi$  den Ortsvektor in Kugelkoordinaten dar. Mit dieser Separation führt das Hartree-Fock-Verfahren für jeden gewünschten Bahndrehimpuls  $l$  auf die Eigenwertgleichung

$$h_l^{\text{HF}}(r) \chi_l(r) = E_l \chi_l(r) \quad (2.23)$$

mit dem radialen Einteilchenhamiltonoperator

$$h_l^{\text{HF}}(r) = \left( -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right) + V_l^{\text{FCHF}}. \quad (2.24)$$

Lösen dieses Eigenwertproblems liefert sowohl die Wellenfunktionen für die inneren Elektronen  $u_{n_0, l_0, m_0, m_{s,0}}(\mathbf{r})$  als auch die Orbitale des äußeren Elektrons  $u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r})$  sowie die zugehörigen Energien  $E_{n_0,l}$  bzw.  $E_{n,l}$ . Bei  $V_l^{\text{FCHF}}$  handelt es sich um ein nichtlokales Potential, welches die Wellenfunktionen aller inneren Elektronen enthält. Dieses Potential besteht aus zwei Teilen. Der eine Teil bedeutet physikalisch das elektrostatische Potential, das die inneren Elektronen aufgrund ihrer Ladungsverteilung erzeugen. Dies ist ein lokales Potential. Der andere Teil des Potentials stellt ein nichtlokales Austauschpotential dar, das seinen Ursprung im Pauli-Prinzip hat. Da der Einteilchenhamiltonoperator  $h_l^{\text{HF}}(r)$  (2.24) im Potential  $V_l^{\text{FCHF}}$  bereits die Wellenfunktionen für die inneren Elektronen enthält, die durch Lösen der Eigenwertgleichung (2.23) erst ermittelt werden können, handelt es sich bei dem Eigenwertproblem (2.23) / (2.24) um ein nur iterativ behandelbares Problem, für das eine selbstkonsistente Lösung gefunden werden muß. In den verwendeten Fortran-Programmen wird es folgendermaßen gelöst. Gestartet wird damit, daß für die Wellenfunktionen der inneren Elektronen Wasserstoffeigenfunktionen angesetzt werden. Damit wird das Potential  $V_l^{\text{FCHF}}$  in (2.24) gebildet und anschließend die Eigenwertgleichung (2.23) gelöst. Dazu wird das in Abschnitt 2.2 beschriebene Verfahren angewandt, welches die Wellenfunktionen  $\chi_{n_0,l_0}(r)$  bzw.  $\chi_{n,l}(r)$  und die zugehörigen Energien  $E_{n_0,l_0}$  bzw.  $E_{n,l}$  unter Erfüllung der festen Randbedingung liefert. Mit den dadurch gewonnenen Eigenfunktionen  $\chi_{n_0,l_0}(r)$  wird das Potential  $V_l^{\text{FCHF}}$  erneut berechnet und das Eigenwertproblem (2.23) / (2.24) wiederum gelöst. Diese Vorgehensweise wird wiederholt, bis die Energien und die Wellenfunktionen konvergiert sind.

Bei dem FCHF-Verfahren wird zunächst nicht berücksichtigt, daß das Valenzelektron eine Polarisierung der inneren Elektronen bewirkt, wodurch sich auch das durch sie erzeugte elektrostatische Potential ändert. Die Polarisierung der inneren Elektronen wird durch ein Modellpotential [58, 59]

$$V^{\text{Pol}}(r) = \frac{\alpha}{r^4} \left( 1 - e^{-(r/r_{0,l})^6} \right) \quad (2.25)$$

berücksichtigt, bei dem  $\alpha$  die statische Dipolpolarisierbarkeit der inneren Schalen ist und die  $r_{0,l}$  Abschneideparameter für  $r \rightarrow 0$  darstellen. Um die Polarisierung der inneren Elektronen miteinzubeziehen, wird folgendermaßen vorgegangen. Zuerst wird das oben beschriebene Hartree-Fock-Verfahren durchgeführt, bis Konvergenz erzielt wird. Anschließend wird das obige Modellpotential  $V^{\text{Pol}}(r)$  zum konvergierten Potential  $V_l^{\text{FCHF}}$  hinzuaddiert. Mit diesem so modifizierten Potential  $V_l^{\text{FCHF}} \rightarrow V_l^{\text{FCHF}} + V^{\text{Pol}}(r)$  wird das Eigenwertproblem (2.23) / (2.24) noch ein einziges weiteres Mal gelöst. Daraus ergeben sich dann die endgültigen Energien  $E_{n,l}$  und radialen Wellenfunktionen  $\chi_{n,l}(r)$  für die Zustände des äußeren Elektrons. Falls die Werte für  $\alpha$  und  $r_{0,l}$  nicht durch die Literatur bekannt sind, müssen sie durch ein Optimierungsverfahren so bestimmt werden, daß die berechneten Energiewerte  $E_{n,l}$  für ausgewählte, tief liegende Zustände möglichst genau mit experimentell bekannten Werten übereinstimmen. Da die Form des

Modellpotentials sinnvoll gewählt ist (vgl. z.B. [58, 59]), stimmen dann erfahrungsgemäß auch die Energien der höher liegenden Zustände zufriedenstellend mit den experimentellen Energien überein. Und für sehr hoch liegende Zustände spielt die Polarisation der inneren Elektronen ohnehin eine sehr geringe Rolle, so daß in dem Fall die Energien praktisch unabhängig vom Modellpotential (2.25) sind.

Die mit Hilfe des soeben beschriebenen Verfahrens gewonnenen Wellenfunktionen  $u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r})$  lassen sich gebundenen Zuständen mit negativer Energie und Kontinuumszuständen mit positiver Energie zuordnen. Dabei gehorchen zunächst alle Zustände der Normierung

$$\int_{\mathbb{R}^3} u_{n',l',m',m'_s}^*(\mathbf{r})u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta_{n,n'}\delta_{l,l'}\delta_{m,m'}\delta_{m_s,m'_s}. \quad (2.26)$$

Die Anzahl der gewonnenen Zustände ist endlich, was in der Entwicklung der Wellenfunktionen nach einem endlichen Satz von B-Splines begründet liegt. Außerdem erfüllen die Zustände die Summenregel für die Oszillatorenstärken, was als Test für die Qualität der numerischen Rechnung herangezogen werden kann.

Einige weitere Eigenschaften der numerisch ermittelten Orbitale  $u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r})$  lassen sich darauf zurückführen, daß ihre radialen Anteile auf einem endlichen Intervall  $[0, r_{\max}]$  unter der festen Randbedingung

$$\chi_{n,l}(r_{\max}) = 0 \quad (2.27)$$

berechnet werden [60]. Wegen der festen Randbedingung können nämlich nur diejenigen physikalischen Wellenfunktionen gewonnen werden, die bei  $r = r_{\max}$  auch den Wert 0 annehmen. Diese Wellenfunktionen gehören zum einen zu energetisch tief liegenden gebundenen Zuständen, deren Ortswellenfunktionen bei  $r = r_{\max}$  bereits asymptotisch zu 0 gegangen sind. Zum anderen gehören sie zu energetisch höher liegenden gebundenen Zuständen und Kontinuumszuständen, deren Ortswellenfunktionen bei  $r = r_{\max}$  einen Knotenpunkt besitzen. Die feste Randbedingung bewirkt also, daß die energetisch tief liegenden, numerischen Wellenfunktionen mit einer von  $r_{\max}$  abhängigen Anzahl von energetisch tief liegenden physikalischen Ortswellenfunktionen nahezu identisch sind, während die energetisch höher liegenden, numerischen Wellenfunktionen (bis auf die Normierung) einzelnen ausgewählten physikalischen Zuständen entsprechen. Diejenigen numerischen Zustände mit negativer Energie und mit Knotenpunkt bei  $r = r_{\max}$  werden oft als Pseudozustände bezeichnet. Diejenigen numerischen Zustände mit positiver Energie stellen ein diskretisiertes Kontinuum dar. Die feste Randbedingung führt also zu einer automatischen Diskretisierung des Kontinuums, wobei die Energien der diskretisierten Zustände in erster Linie aus dem für  $r_{\max}$  gewählten Wert folgen und nicht gezielt ausgewählt werden können.

Je nach Anwendung macht es Sinn, die Normierung (2.26) der Kontinuums-

wellenfunktionen so zu verändern, daß sie im Sinne von

$$\int_{\mathbb{R}^3} u_{n',l',m',m'_s}^*(\mathbf{r}) u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \delta(E_{n',l'} - E_{n,l}) \quad (2.28)$$

auf die Energie normiert sind ( $\delta(E)$  ist dabei die Deltafunktion). Um diese Renormierung zu erreichen, können zum einen die Radialanteile  $\chi_{n,l}(r)$  der Wellenfunktionen für genügend große Werte von  $r$  an einen von Burgess [61] entwickelten asymptotischen Ausdruck angefügt werden. Zum anderen können die Orbitale mit den Zustandsdichten der diskretisierten Kontinuumszustände multipliziert werden [57], um sie auf die Energie zu normieren.

Sind die Ein-Elektronen-Wellenfunktionen  $u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r})$  für das äußere Elektron bekannt, so lassen sich die Dipolmatrixelemente zwischen diesen Orbitalen durch Auswerten des Integrals

$$\boldsymbol{\mu}_{(n',l',m',m'_s)(n,l,m,m_s)}^{\text{LG}} = \int_{\mathbb{R}^3} u_{n',l',m',m'_s}^*(\mathbf{r}) \mathbf{r} u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.29)$$

im Fall der Längeneichung bzw.

$$\boldsymbol{\mu}_{(n',l',m',m'_s)(n,l,m,m_s)}^{\text{VG}} = \int_{\mathbb{R}^3} u_{n',l',m',m'_s}^*(\mathbf{r}) (-i\nabla) u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \quad (2.30)$$

im Fall der Geschwindigkeitseichung bestimmen. In beiden Fällen separieren die Dipolmatrixelemente in jeweils einen radialen Anteil und einen Winkelanteil. Für die Winkelanteile der Dipolmatrixelemente können analytische Lösungen gefunden werden, während die Radialanteile durch numerische Integration ermittelt werden. Die Dipolmatrixelemente in Längen- und in Geschwindigkeitseichung hängen über die Relation

$$\boldsymbol{\mu}_{(n',l',m',m'_s)(n,l,m,m_s)}^{\text{VG}} = -i(E_{n,l} - E_{n',l'}) \boldsymbol{\mu}_{(n',l',m',m'_s)(n,l,m,m_s)}^{\text{LG}} \quad (2.31)$$

miteinander zusammen. Diese Tatsache bietet eine weitere Kontrollmöglichkeit für die verwendeten Computerprogramme, denn der Vergleich der numerischen Werte für die Dipolmatrixelemente in beiden Eichungen mittels Relation (2.31) gilt als gutes Maß für die Qualität der Rechnungen.

## 2.4 Zwei-Elektronen-Atome

In diesem Abschnitt werden zwei unterschiedliche Methoden zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Atomen mit insgesamt  $N$  Elektronen und Kernladungszahl  $Z$  vorgestellt. Beide Verfahren besitzen verschiedene Vor- und Nachteile und sind im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit von Bedeutung. Beide Methoden setzen die Lösung des Ein-Elektronen-Problems eines Ions mit  $N - 1$  Elektronen und Kernladungszahl  $Z$  voraus und bauen somit auf das im vorigen Abschnitt 2.3 beschriebene Verfahren auf.

### 2.4.1 Methode mit fester Randbedingung

Bei der Methode mit fester Randbedingung werden die Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen als Linearkombinationen von Produkten der Ein-Elektronen-Wellenfunktionen angesetzt und mittels Diagonalisierung des Hamiltonoperators  $H^N$  (2.1) bestimmt. Es handelt sich also um eine Konfigurationswechselwirkungsrechnung (CI-Rechnung). Als Ein-Elektronen-Orbitale dienen die Wellenfunktionen  $u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r})$ , die mit Hilfe des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahrens auf dem endlichen radialen Intervall  $[0, r_{\max}]$  ermittelt werden und der festen Randbedingung (2.17) unterliegen. Aufgrund der nahen Verwandtschaft zu den Ein-Elektronen-Ortswellenfunktionen werden auch die Ortswellenfunktionen der Zwei-Elektronen-Zustände nur auf dem radialen Intervall  $[0, r_{\max}]$  berechnet. Auch sie nehmen bei  $r = r_{\max}$  den Wert 0 an.

Die konkrete Vorgehensweise wird im folgenden geschildert. Ausgegangen wird von den korrekt antisymmetrisierten Produktwellenfunktionen

$$\phi_{n_1,l_1,n_2,l_2}^{m_1,m_{s_1},m_2,m_{s_2}} = \mathcal{A} \left( u_{n_1,l_1,m_1,m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) u_{n_2,l_2,m_2,m_{s_2}}(\mathbf{r}_2) \right), \quad (2.32)$$

wobei  $\mathcal{A}$  für den Antisymmetrisierungsoperator steht und  $u_{n_i,l_i,m_i,m_{s_i}}(\mathbf{r}_i)$  ( $i = 1, 2$ ) die Einteilchenortswellenfunktionen sind, die mit Hilfe des im letzten Abschnitt beschriebenen Verfahrens gewonnenen wurden. Aus den Produktwellenfunktionen wird der  $L$ - $S$ -gekoppelte Zwei-Elektronen-Konfigurationsraum

$$\begin{aligned} \Phi_{n_1,l_1,n_2,l_2}^{LSMM_S} &= \sum_{\text{alle } m} (-1)^{l_2-l_1} \sqrt{(2L+1)(2S+1)} \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & L \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ m_{s_1} & m_{s_2} & -M_S \end{pmatrix} \phi_{n_1,l_1,n_2,l_2}^{m_1,m_{s_1},m_2,m_{s_2}} \end{aligned} \quad (2.33)$$

mit der magnetischen Quantenzahl  $M$  des Gesamtdrehimpulses  $L$  und der magnetischen Quantenzahl  $M_S$  des Gesamtspins  $S$  gebildet. In diesem Konfigurationsraum werden dann die endgültigen Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen

$$\Psi_n^{LSMM_S} = \sum_{n_1,l_1,n_2,l_2} C_n^{LSMM_S}(n_1, l_1, n_2, l_2) \Phi_{n_1,l_1,n_2,l_2}^{LSMM_S} \quad (2.34)$$

entwickelt. Die Entwicklungskoeffizienten  $C_n^{LSMM_S}(n_1, l_1, n_2, l_2)$  und die zugehörigen Energien  $E_n^{LSMM_S}$  werden so bestimmt, daß sie das Eigenwertproblem (2.1) / (2.2) lösen.

Aus technischen Gründen wäre es sehr aufwendig, die Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen (2.34) mit allen zur Verfügung stehenden Zwei-Elektronen-Konfigurationen  $(n_1, l_1, n_2, l_2)$  anzusetzen, die die korrekte, durch  $l_1$  und  $l_2$  definierte Symmetrie besitzen. Eine in diesem Sinne vollständige Rechnung ist nämlich in der Praxis mit großem Speicherplatzverbrauch und sehr langen Rechenzeiten verbunden. Nun trifft es sich gut, daß die Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen in der Regel nur aus sehr wenigen Konfigurationen aufgebaut sind, während der Beitrag

aller anderen Konfigurationen praktisch vernachlässigbar ist. Deshalb ist es sinnvoll, in die numerische Berechnung nur eine begrenzte Anzahl von ausgewählten Konfigurationen  $(n_1, l_1, n_2, l_2)$  miteinzubeziehen. Ob die jeweilige Auswahl passend ist, kann durch Variation der Menge der miteinbezogenen Konfigurationen überprüft werden.

Wie beim Ein-Elektronen-Problem lassen sich die numerisch ermittelten Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen gebundenen Zuständen und Kontinuumszuständen zuordnen (vgl. Abschnitt 2.3). Dazu sei  $E_g^{1e}$  die Grundzustandsenergie des zugehörigen Ein-Elektronen-Problems mit  $N - 1$  Elektronen und Kernladungszahl  $Z$ . Für  $E_n^{LSMM_S} < E_g^{1e}$  stellt der  $n$ -te Zustand  $\Psi_n^{LSMM_S}$  einen diskreten Zustand dar, während er für  $E_n^{LSMM_S} > E_g^{1e}$  einen Kontinuumszustand beschreibt. Zunächst sind alle Zustände wie im Ein-Elektronen-Fall bezüglich der Integration über das Betragsquadrat der Wellenfunktion in Analogie zu Gleichung (2.26) auf 1 normiert. Falls es für die weitere Arbeit mit den numerischen Wellenfunktionen nützlich oder nötig ist, kann aber auch im Zwei-Elektronen-Fall wieder eine Renormierung der Kontinuumszustände mittels Anfitzen der radialen Wellenfunktion nahe der äußeren Intervallgrenze  $r_{\max}$  an die korrekte asymptotische Wellenfunktion oder mittels Multiplikation mit der Zustandsdichte vorgenommen werden [50, 51]. Die auf diese Weise renormierten Wellenfunktionen sind in Analogie zu Gleichung (2.28) auf die Energie normiert.

Da die Zwei-Elektronen-Zustände aus den Ein-Elektronen-Wellenfunktionen ermittelt werden, tragen sie auch einige der Eigenschaften der Ein-Elektronen-Zustände, die in der festen Randbedingung (2.17) begründet liegen. So können auch im Zwei-Elektronen-Fall die Energien und Wellenfunktionen einer gewissen, von  $r_{\max}$  abhängigen Anzahl von energetisch tief liegenden Zuständen mit hoher Genauigkeit ermittelt werden. Auch Kontinuumszustände können wieder berechnet werden, die auch in diesem Fall einer automatischen, durch die feste Randbedingung auferlegten Diskretisierung unterliegen. Und ebenfalls wie im Ein-Elektronen-Fall ergeben sich zwischen den energetisch tief liegenden, numerisch sehr gut beschriebenen, gebundenen Zuständen und den diskretisierten Kontinuumszuständen eine Reihe von Pseudozuständen. Auch im Zwei-Elektronen-Fall sind die Summenregeln für die Oszillatorenstärken erfüllt, womit wieder die numerische Rechnung überprüft werden kann.

Die Dipolmatrixelemente zwischen den Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen können mittels einiger Algebra auf die Dipolmatrixelemente zwischen den Ein-Elektronen-Wellenfunktionen zurückgeführt [51] werden. Sind also die letzteren bekannt (siehe Abschnitt 2.3), so können die Dipolmatrixelemente im Zwei-Elektronen-Fall algebraisch aus den Dipolmatrixelementen im Ein-Elektronen-Fall erhalten werden, ohne daß die Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen numerisch integriert werden müssen.

Wie oben kurz erwähnt wurde, unterliegen die Zwei-Elektronen-Kontinuumswellenfunktionen aufgrund der festen Randbedingung einer automatischen Diskretisierung. D.h. durch die in diesem Unterabschnitt vorgestellte Methode erge-

ben sich nur Kontinuumswellenfunktionen zu diskreten Energiewerten, auf die der Anwender der entsprechenden Computerprogramme keinen gezielten Einfluß hat. Insbesondere ergeben sich für verschiedene Kontinua, die zwar gleichen Gesamtdrehimpuls aber unterschiedliche Ionisationsschwellen besitzen, Kontinuumszustände zu unterschiedlichen Energiewerten. Diese Tatsache erschwert die Untersuchung entarteter Kontinuumszustände (mehrerer orthogonaler Kontinuumszustände zur gleichen Energie) erheblich. Schließlich liefert die Methode auch für entartete Kontinua stets nur einen Kontinuumszustand pro Energiewert, wird also der Entartung nicht gerecht. Dieses Problem tritt auch bei anderen  $L^2$ -diskretisierten Basen auf und kann unter Beibehalten der festen Randbedingung allenfalls mühsam umgangen werden [62, 63, 64, 65, 66].

### 2.4.2 Methode mit freier Randbedingung

Dieser Unterabschnitt widmet sich einer Methode zur Berechnung von Zwei-Elektronen-Atomen, die nicht auf der festen Randbedingung (2.17) beruht. Dieses Verfahren ist zwar ungünstig für gebundene Zustände, eignet sich dafür aber zur Behandlung entarteter Kontinua. Insbesondere ist es günstig für Kontinua, die im gleichen Energiebereich liegen, aber zu unterschiedlichen Zuständen des ionisierten Atoms gehören. Wie bereits erläutert wurde, erfordert die Untersuchung entarteter Kontinua eine Möglichkeit, alle orthogonalen Kontinuumswellenfunktionen zu einem gemeinsamen Energiewert zu bestimmen. Diese Aufgabe wird im Rahmen der Methode mit freier Randbedingung bewältigt, indem die Zwei-Elektronen-Produktwellenfunktionen aus jeweils einer Ein-Elektronen-Wellenfunktion und einem B-Spline zusammengesetzt werden, wobei für das B-Spline keine Einschränkung in Form der festen Randbedingung gefordert wird.

Um das Verfahren mit der freien Randbedingung im Zwei-Elektronen-Fall erklären zu können, muß an dieser Stelle noch einmal auf den Ein-Elektronen-Fall zurückgegangen werden. Und zwar ist laut Abschnitt 2.2 im Fall der freien Randbedingung die Hamiltonmatrix wegen  $H_{(n_{\text{BS}}-1),n_{\text{BS}}} \neq H_{n_{\text{BS}},(n_{\text{BS}}-1)}$  nichthermitesch. Mit Hilfe der Größe  $x := H_{n_{\text{BS}},(n_{\text{BS}}-1)} - H_{(n_{\text{BS}}-1),n_{\text{BS}}}$  läßt sich die verallgemeinerte Eigenwertgleichung (2.19) zu

$$\left(\tilde{\mathbf{H}} - E\mathbf{A}\right) \mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{x} \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

umschreiben. Dabei ist

$$\tilde{\mathbf{H}} := \begin{pmatrix} H_{2,2} & \cdots & H_{2,(n_{\text{BS}}-1)} & H_{2,n_{\text{BS}}} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ H_{(n_{\text{BS}}-1),2} & \cdots & H_{(n_{\text{BS}}-1),(n_{\text{BS}}-1)} & H_{(n_{\text{BS}}-1),n_{\text{BS}}} \\ H_{n_{\text{BS}},2} & \cdots & H_{(n_{\text{BS}}-1),n_{\text{BS}}} & H_{n_{\text{BS}},n_{\text{BS}}} \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

hermitesch, und es gilt

$$\tilde{x} := x c_{n_{\text{BS}}-1}. \quad (2.37)$$

Die allererste Komponente (mit Index 1) der Vektoren und Matrizen wird wie in Abschnitt 2.2 weggelassen, da  $c_1 = 0$  vorausgesetzt wird. Wird nun ein Energiewert  $E$  gewählt, für den die entarteten Wellenfunktionen bestimmt werden sollen, sowie ein beliebiger Wert für  $\tilde{x}$ , so läßt sich Gl. (2.35) nach  $\mathbf{c}$  auflösen, sofern die Matrix  $(\tilde{\mathbf{H}} - E\mathbf{A})$  regulär ist. Die beliebige Wahl von  $\tilde{x}$  erfordert eine nachträgliche Normierung von  $\mathbf{c}$ . Nach dieser Renormierung liefert (2.12) dann die Wellenfunktion zur gewünschten Energie  $E$ .

Dieses Prinzip wird auf den Zwei-Elektronen-Fall erweitert, indem als Produktwellenfunktionen

$$\phi_{n_1, l_1, n_2, l_2}^{m_1, m_{s_1}, m_2, m_{s_2}} = \mathcal{A} \left( u_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_1) \frac{B_{n_2}(r_2)}{r_2} Y_{l_2, m_2}(\vartheta_2, \varphi_2) \sigma_{m_{s_2}} \right), \quad (2.38)$$

d.h. die korrekt antisymmetrisierten Produkte von Ein-Elektronen-Wellenfunktionen  $u_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_1)$  mit B-Splines  $B_{n_2}(r_2)$ , Kugelflächenfunktionen  $Y_{l_2, m_2}(\vartheta, \varphi)$  und Spinoren  $\sigma_{m_{s_2}}$  angesetzt werden. (Vgl. im Gegensatz dazu Gleichung (2.32).) Aus anschaulicher Sicht bedeutet dieser Ansatz im Fall von Kontinuumswellenfunktionen, daß  $u_{n_1, l_1, m_1, m_{s_1}}(\mathbf{r}_1)$  für die Wellenfunktion des inneren, nicht ionisierten Elektrons steht, während der restliche Anteil der Produktwellenfunktion (2.38) das auslaufende, ionisierte Elektron beschreibt. In einer anderen Sprechweise definiert die Ein-Elektronen-Wellenfunktion den Zustand des inneren Elektrons und damit den entsprechenden Ionisationskanal. Mit den  $L$ - $S$ -ungekoppelten Produktwellenfunktionen (2.38) werden dann die  $L$ - $S$ -gekoppelten Produktwellenfunktionen entsprechend Gleichung (2.33) gebildet. Aus ihnen werden letztendlich die Linearkombinationen für die endgültigen Zwei-Elektronen-Wellenfunktionen mit der gewünschten Symmetrie wie in Gleichung (2.34) aufgebaut. Die Entwicklungskoeffizienten dieser Linearkombination, zusammengefaßt im Vektor  $\mathbf{C}$ , gehorchen der Relation

$$\begin{pmatrix} \tilde{\mathbf{H}}^1 - \varepsilon^1 \mathbf{A}^1 & \dots & \mathbf{V}^{1, N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathbf{V}^{N, 1} & \dots & \tilde{\mathbf{H}}^N - \varepsilon^N \mathbf{A}^N \end{pmatrix} \mathbf{C} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{x}^1 \end{pmatrix} \\ \vdots \\ \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \tilde{x}^N \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (2.39)$$

die sich im Ein-Elektronen-Fall auf Gleichung (2.35) reduziert. Die hochgestellten Ziffern sind die Indizes der einzelnen Ionisationskanäle. Die Elemente der großen

Matrix auf der linken Seite von Gleichung (2.39) sind wiederum Matrizen, und zwar sind die  $\tilde{\mathbf{H}}^i$  in Analogie zu Gleichung (2.36) und die  $\mathbf{A}^i$  entsprechend Gleichung (2.21) definiert. Die  $\varepsilon^i$  stehen für die Abstände der ausgewählten Energie  $E$  zur jeweiligen Ionisationsschwelle. Die  $\mathbf{V}^{i,j}$  folgen aus der Coulombwechselwirkung zwischen den beiden Valenzelektronen. Die freien Parameter  $\tilde{x}^i$  sind nur für die offenen Kanäle (Anzahl  $N_{\text{offen}}$ ) von 0 verschieden. In Analogie zum Ein-Elektronen-Fall werden für die  $N_{\text{offen}}$  von 0 verschiedenen Parameter  $\tilde{x}^i$  insgesamt  $N_{\text{offen}}$  linear unabhängige Vektoren gewählt. Invertierung der Gleichung (2.39) für jeden dieser linear unabhängigen Vektoren führt zu  $N_{\text{offen}}$  unabhängigen Lösungen für  $\mathbf{C}$  zur gewünschten Energie  $E$ . Die damit gewonnenen Wellenfunktionen müssen allerdings noch normiert werden. Dazu werden die Wellenfunktionen wieder wie in Abschnitt 2.3 an einen asymptotischen Ausdruck für genügend große  $r$  angefügt [55]. Für weitere Details bei der technischen Umsetzung dieses Verfahrens sei auf die Referenzen [52, 55] verwiesen.

Die Tatsache, daß bei der Methode mit der freien Randbedingung im Prinzip zu jeder beliebigen Energie  $E$  alle zugehörigen orthogonalen Wellenfunktionen ermittelt werden können, stellt bei der Behandlung entarteter Kontinua einen sehr großen Vorteil gegenüber der Methode mit der festen Randbedingung in Unterabschnitt 2.4.2 dar. Allerdings wird die Berechnung gebundener Zustände bei der Methode mit der freien Randbedingung wesentlich erschwert, da die Energie  $E$  zu Beginn der Berechnung der Wellenfunktionen vorgegeben werden muß. Bei der Methode mit der festen Randbedingung hingegen ergeben sich die Energien der gebundenen Zustände automatisch. Um also Informationen sowohl über gebundene Zustände als auch über entartete Kontinuumszustände erhalten zu können, ist eine Kombination beider Methoden sinnvoll. Ein Beispiel dafür ist in Anhang A anhand von Calcium gegeben.



# Kapitel 3

## Nichtzerfließende radiale Rydbergwellenpakete in Zwei-Elektronen-Atomen

In Kapitel 1 wurde die Laseranregung und die allgemeine Dynamik radialer Rydbergwellenpakete behandelt. Dabei stellte sich heraus, daß diese Wellenpakete direkt nach ihrer Anregung radiale Lokalisierung aufweisen und zunächst in radialer Richtung eine quasiklassische Bewegung durchführen. In der Anfangszeit ihrer Dynamik behalten sie also ihre radial lokalisierte Form bei und oszillieren mit der klassischen Kepler-Periode zwischen dem inneren und dem äußeren klassischen Umkehrradius. Da das Spektrum der Rydbergatome jedoch nichtlinear ist, zerfließen die Wellenpakete nach einigen dieser quasiklassischen Umläufe. Laut Einleitung besteht nun Interesse daran, diese Dispersion der Wellenpakete zu unterdrücken, wozu eine zusätzliche Wechselwirkung nötig ist. In Zwei-Elektronen-Atomen, wie z.B. Calcium, stellt die elektromagnetische Wechselwirkung zwischen den Valenzelektronen eine solche zusätzliche Wechselwirkung dar, die unter geeigneten Bedingungen die Erzeugung langsam zerfallender, jedoch nichtzerfließender radialer Rydbergwellenpakete ermöglicht [11]. Diesem Effekt widmet sich das vorliegende Kapitel.

In Abschnitt 3.1 wird das in diesem Kapitel betrachtete System beschrieben und das Auftreten nichtzerfließender radialer Rydbergwellenpakete erklärt [11, 12]. Abschnitt 3.2 beinhaltet eine detaillierte quantitative Untersuchung und Diskussion des Effekts der nichtzerfließenden Wellenpakete am Beispiel von Calcium. Diese Untersuchung wird zunächst unter Vernachlässigung spontaner Emission durchgeführt. Der Einfluß der spontanen Emission auf die nichtzerfließenden Wellenpakete [15, 67] wird dann in Abschnitt 3.3 studiert. In Abschnitt 3.4 wird das ursprüngliche System so erweitert, daß es nachwievor zu nichtzerfließenden Wellenpaketen führt, jedoch ohne spontaner Emission unterworfen zu sein [68]. Zuletzt geht Abschnitt 3.5 kurz auf aktuelle Experimente ein, die die Realisation der nichtzerfließenden Wellenpakete in greifbare Nähe rücken.

### 3.1 Physikalische Erklärung der nichtzerfließenden Wellenpakete

Das System, in dem die nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete auftreten können, besteht in der Anwendung zweier Laserpulse auf ein Zwei-Elektronen-Atom, das sich zu Beginn im Grundzustand befindet. Zuerst wird ein kurzer und schwacher Laserpuls mit geeigneter Frequenz eingestrahlt, der wie in Abschnitt 1.1 ein radiales Rydbergwellenpaket anregt. Nach der Wellenpaketanregung wird ein zweiter Laserpuls geeigneter Dauer und Intensität angewandt, der mit dem niedrigsten Übergang des Atomrumpfs resonant ist. Dieser zweite Laserpuls induziert eine Rabi-Oszillation des Atomrumpfs. Im folgenden wird der erste Laserpuls auch als der anregende Laserpuls und der zweite Laserpuls auch als der Atomrumpf-treibende Laserpuls bezeichnet.

Bei der soeben beschriebenen Anordnung handelt es sich um einen Spezialfall der sogenannten isolierten Atomrumpf-Anregung („isolated core excitation“, ICE) [44, 69, 70, 71]. Nachdem das Rydbergwellenpaket durch den ersten Laserpuls angeregt worden ist, befindet es sich nämlich in so großer Entfernung vom Atomrumpf, daß es kaum an den zweiten Laserpuls koppelt. Der Atomrumpf hingegen wechselwirkt mit dem zweiten Laserpuls praktisch genauso, als ob das Wellenpaket gar nicht vorhanden wäre. Der Atomrumpf verhält sich also so, als ob er vom Wellenpaket isoliert wäre, und kann deshalb auch theoretisch wie das einfach positiv geladene Ion des Zwei-Elektronen-Atoms behandelt werden.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, führt ein radiales Rydbergwellenpaket zunächst eine quasiklassische Bewegung in radialer Richtung, die sogenannte Kepler-Oszillation, aus. Allerdings ist es dabei Dispersion unterworfen, so daß es allmählich zerfließt. Um nun das Zerfließen des Wellenpakets im betrachteten System zu unterdrücken, wird die folgende Tatsache ausgenutzt: Jedesmal, wenn sich der Atomrumpf im Laufe seiner Rabi-Oszillation im angeregten Zustand befindet, liegt das Rydbergwellenpaket energetisch über der ersten Ionisationsschwelle des Atoms und kann darum aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung autoionisieren. Dieser Zerfall kann aber mit Hilfe der quasiklassischen Kepler-Oszillation des Wellenpakets sehr effektiv unterdrückt werden. Dazu muß erreicht werden, daß das Wellenpaket immer dann weit vom Atomrumpf entfernt ist, wenn sich der Atomrumpf im angeregten Zustand befindet. Ist nämlich das „äußere“ Elektron, das durch das Rydbergwellenpaket beschrieben wird, weit vom „inneren“ Elektron im Atomrumpf entfernt, so findet kaum Energieaustausch zwischen den beiden Elektronen statt, weshalb die Autoionisation sehr klein ist. Befindet sich hingegen der Atomrumpf im Grundzustand, so ist die Autoionisation unmöglich – unabhängig vom momentanen Zustand des Rydbergwellenpakets. Um die Situation reduzierter Autoionisation zu erreichen, müssen also die Kepler-Oszillation des Rydbergwellenpakets und die Rabi-Oszillation des Atomrumpfs geeignet synchronisiert werden. Im Idealfall konstanter Intensität des Atomrumpf-treibenden

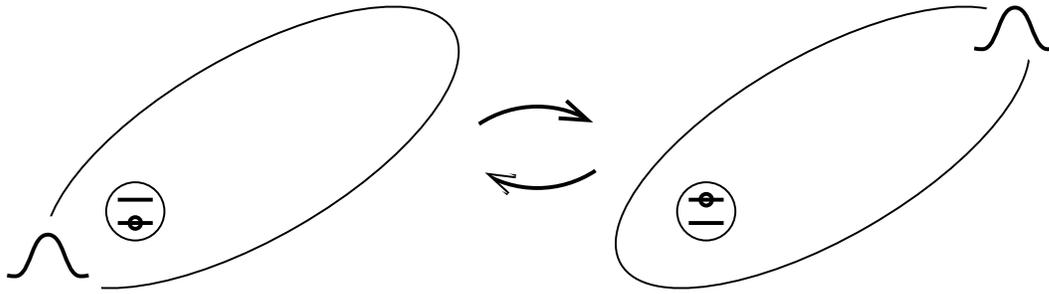


Abbildung 3.1: Situation der optimalen Synchronisation: Wellenpaket dann nahe am Atomrumpf, wenn dieser im Grundzustand ist  $\Rightarrow$  Autoionisation nicht möglich (linke Bildhälfte); Wellenpaket dann weit entfernt vom Atomrumpf, wenn dieser im angeregten Zustand ist  $\Rightarrow$  Autoionisation gering aufgrund des großen Abstands zwischen den beiden Elektronen (rechte Bildhälfte)

(zweiten) Laserfeldes ist die Synchronisation dann optimal, wenn Rabi-Frequenz und Kepler-Frequenz gleich groß sind und der zweite Laserpuls nach einer Kepler-Periode startet, da das Wellenpaket in dem Moment zum ersten Mal zum Atomrumpf zurückgekehrt ist. In Abb. 3.1 ist diese optimale Synchronisation von Kepler- und Rabi-Oszillation illustriert.

Allerdings ist die Synchronisation, die zur Unterdrückung der Autoionisation führt, nur für das räumliche Zentrum des Wellenpakets optimal, während dessen Seitenbereiche trotz Synchronisation autoionisiert werden. Und darin liegt nun der Grund für die Unterdrückung des Zerfließens des Wellenpakets: Die sich verbreiternden Seitenbereiche des Wellenpakets werden laufend durch Autoionisation entfernt, während das räumliche Zentrum des Wellenpakets praktisch nicht autoionisiert wird. Dadurch wird die in radialer Richtung lokalisierte Form des Wellenpakets laufend wiederhergestellt, so daß sich ein zwar langsam zerfallendes aber nichtzerfließendes radiales Rydbergwellenpaket ergibt.

In engem Zusammenhang zu den nichtzerfließenden Wellenpaketen steht die sogenannte Atomrumpf-resonante Ionisation („core-resonant ionization“). Dabei handelt es sich um die Multiphotonenionisation von Zwei-Elektronen-Atomen mit einem Laserpuls, dessen Frequenz nahezu identisch mit der Übergangsfrequenz des Atomrumpfs ist. Theoretisch kann die Atomrumpf-resonante Ionisation sehr ähnlich wie die nichtzerfließenden Wellenpakete behandelt werden [72, 73]. Experimentell konnte die Atomrumpf-resonante Ionisation an Calcium beobachtet werden [74].

## 3.2 Grundlegende Aspekte der nichtzerfließenden Wellenpakete

Nachdem im vorigen Abschnitt das System erläutert und eine physikalische Erklärung für die Existenz nichtzerfließender radialer Rydbergwellenpakete gegeben wurde, folgt nun eine ausführliche Untersuchung des Effekts. Dabei wird wie auch in den folgenden Abschnitten Calcium als konkretes Beispiel eines Zwei-Elektronen-Atoms herangezogen. Die Wahl fiel auf dieses Element, weil es aus technischen Gründen (Verfügbarkeit entsprechender Laserfrequenzen, etc.) für eine experimentelle Realisation besonders geeignet zu sein scheint (siehe Abschnitt 3.5). Die nichtzerfließenden Wellenpakete können jedoch grundsätzlich in jedem Zwei-Elektronen-Atom erzeugt werden, und die Erkenntnisse dieses Kapitels sind im wesentlichen auf alle Zwei-Elektronen-Atome übertragbar. Lediglich die in Abschnitt 3.4 untersuchte Anordnung zur Unterdrückung spontaner Emission nützt eine Eigenschaft der Struktur von Calcium aus, die nicht in jedem Zwei-Elektronen-Atom gegeben ist.

In diesem Abschnitt wird die spontane Emission wie in [11, 12] nicht in den Formalismus miteinbezogen. Diese Vernachlässigung ist im Rahmen einer grundlegenden Untersuchung durchaus gerechtfertigt, da die spontane Emission im Vergleich zur Autoionisation nur ein sehr schwacher, d.h. langsamer Zerfallsmechanismus ist. Der Einfluß des spontanen Zerfalls wird erst im nächsten Abschnitt studiert. Die Ergebnisse des vorliegenden Abschnitts besitzen quantitativen Charakter und gehen deshalb über die in [11, 12] präsentierten Resultate hinaus.

### 3.2.1 Formalismus

Abb. 3.2 zeigt das Termschema von Calcium mit allen relevanten Zuständen und Wechselwirkungen. Dabei bezeichnet  $D^{\text{ex}}$  (gestrichelter Pfeil) die durch den ersten Laserpuls induzierte Kopplung des Grundzustands  $(4s)^2$  an die nichtautoionisierende  $4snp$ -Rydbergserie. Diese Kopplung führt zur Anregung des radialen Rydbergwellenpakets. Die Bezeichnung  $D$  (durchgezogene gerade Pfeile) steht für die Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls. Die wesentliche Auswirkung der Wechselwirkung mit dem zweiten Laserpuls besteht im Treiben des Atomrumpfs und damit in der Kopplung der nichtautoionisierenden  $4snp$ -Rydbergserie an die autoionisierende  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie. (Mit dem Strich über der Hauptquantenzahl in der Bezeichnung  $4p\bar{n}p$  soll angedeutet werden, daß das „äußere“ Elektron in diesem Zustand unter dem Einfluß eines anderen Atomrumpfs steht als im  $4snp$ -Zustand.) Die autoionisierende Rydbergserie koppelt über die Konfigurationswechselwirkung  $V$  (runder Pfeil) an das  $4s$ - und an das  $3d$ -Kontinuum, d.h. an diejenigen Kontinua, bei denen sich das nichtionisierte Valenzelektron im  $4s$ - bzw.  $3d$ -Zustand des einfach positiv geladenen Calcium-Ions befindet.  $D$  koppelt diese Kontinua aufgrund der isolierten Atomrumpf-Anregung (ICE) zusätzlich noch an

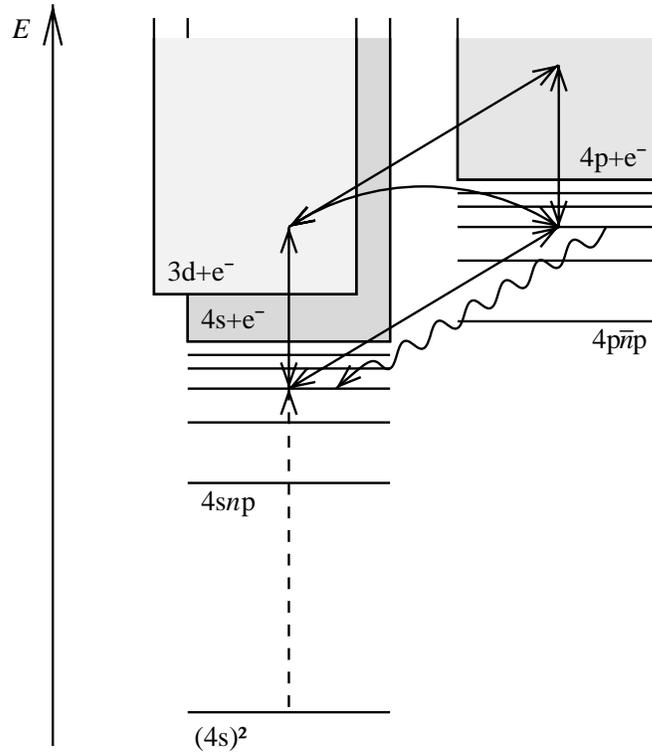


Abbildung 3.2: Termschema von Calcium mit allen relevanten Zuständen und Wechselwirkungen. Gestrichelter Pfeil:  $D^{\text{ex}}$ , durchgezogene gerade Pfeile:  $D$ , runder Pfeil:  $V$  (vgl. Text).

das höher liegende  $4p$ -Kontinuum. Neben all diesen Kopplungen sind in Abb. 3.2 auch noch die Photoionisation der Rydbergzustände aufgrund des Atomrumpftreibenden Laserfeldes dargestellt. Die Photoionisation aufgrund des anregenden Laserfeldes hingegen wird wegen dessen schwacher Intensität und kurzer Dauer vernachlässigt.

Da in diesem Abschnitt die spontane Emission nicht berücksichtigt wird, bietet sich das Lösen der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = H(t) |\psi(t)\rangle \quad (3.1)$$

als Formalismus an. Dazu wird die Wellenfunktion  $|\psi(t)\rangle$  zur Zeit  $t$  in der Basis der in Abb. 3.2 dargestellten Zustände  $|g\rangle := |(4s)^2\rangle$ ,  $|n\rangle := |4snp\rangle$ ,  $|\bar{n}\rangle := |4p\bar{n}p\rangle$ ,  $|c_1\rangle := |4s + e^-(\varepsilon_{c_1})\rangle$ ,  $|c_2\rangle := |3d + e^-(\varepsilon_{c_2})\rangle$  und  $|\bar{c}\rangle := |4p + e^-(\varepsilon_{\bar{c}})\rangle$  entwickelt ( $\varepsilon_{c_1}$ ,  $\varepsilon_{c_2}$  und  $\varepsilon_{\bar{c}}$  sind die jeweiligen Energien des freien Elektrons  $e^-$ ). Es gilt also

$$|\psi(t)\rangle = c_g(t) |g\rangle + \sum_n c_n(t) |n\rangle + \sum_{\bar{n}} c_{\bar{n}}(t) |\bar{n}\rangle$$

$$+ \sum_{j=1,2} \int c_{c_j}(t) |c_j\rangle dc_j + \int c_{\bar{c}}(t) |\bar{c}\rangle d\bar{c} \quad (3.2)$$

mit den zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten bzw. Amplituden  $c_g(t)$ ,  $c_n(t)$ ,  $c_{\bar{n}}(t)$ ,  $c_{c_1}(t)$ ,  $c_{c_2}(t)$  und  $c_{\bar{c}}(t)$ . Die Basiszustände sind nicht die atomaren Eigenzustände, da die Konfigurationswechselwirkung  $V$ , die Bestandteil der internen atomaren Wechselwirkungen ist, explizit in den Formalismus eingeht. Vielmehr handelt es sich bei den Basiszuständen um die Eigenzustände zum Hamiltonoperator  $H^0 := H^{\text{Atom}} - V$ , wobei  $H^{\text{Atom}}$  das feldfreie Atom beschreibt. Der Hamiltonoperator des gesamten Problems lautet also

$$H(t) = H^0 + V + D^{\text{ex}}(t) + D(t) . \quad (3.3)$$

Durch Einsetzen von (3.2) und (3.3) in (3.1) und Projektion dieser Gleichung auf die Basiszustände ergibt sich das System gekoppelter Differentialgleichungen

$$i\hbar\dot{c}_g(t) = E_g c_g(t) + \sum_n D_{gn}^{\text{ex}}(t) c_n(t) \quad (3.4a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_n(t) &= E_n c_n(t) + D_{ng}^{\text{ex}}(t) c_g(t) + \sum_{\bar{n}} D_{n\bar{n}}(t) c_{\bar{n}}(t) \\ &+ \sum_{j=1,2} \int D_{nc_j}(t) c_{c_j}(t) dc_j \end{aligned} \quad (3.4b)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_{\bar{n}}(t) &= E_{\bar{n}} c_{\bar{n}}(t) + \sum_n D_{\bar{n}n}(t) c_n(t) + \sum_{j=1,2} \int V_{\bar{n}c_j}(t) c_{c_j}(t) dc_j \\ &+ \int D_{\bar{n}\bar{c}}(t) c_{\bar{c}}(t) d\bar{c} \end{aligned} \quad (3.4c)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{c}_{c_j}(t) &= E_{c_j} c_{c_j}(t) + \sum_n D_{c_j n}(t) c_n(t) + \sum_{\bar{n}} V_{c_j \bar{n}}(t) c_{\bar{n}}(t) \\ &+ \int D_{c_j \bar{c}}(t) c_{\bar{c}}(t) d\bar{c} \quad \text{für } j = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.4d)$$

$$i\hbar\dot{c}_{\bar{c}}(t) = E_{\bar{c}} c_{\bar{c}}(t) + \sum_{\bar{n}} D_{\bar{c}\bar{n}}(t) c_{\bar{n}}(t) + \sum_{j=1,2} \int D_{\bar{c}c_j}(t) c_{c_j}(t) dc_j . \quad (3.4e)$$

Dabei gelten die Bezeichnungen  $E_a := \langle a | H^0 | a \rangle$  für die Energien der Zustände und  $W_{ab}(t) := \langle a | W(t) | b \rangle$  für die Wechselwirkungsmatrixelemente, wobei  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  für beliebige Zustände aus der Menge  $\{|g\rangle, |n\rangle, |\bar{n}\rangle, |c_{c_1}\rangle, |c_{c_2}\rangle, |\bar{c}\rangle\}$  stehen und  $W(t)$  eine beliebige Wechselwirkung aus der Menge  $\{D^{\text{ex}}(t), D(t), V\}$  bezeichnet. Als erste Näherung wird die Kopplung der Kontinua untereinander vernachlässigt, d.h.  $D_{c_j \bar{c}}(t) = D_{\bar{c}c_j}^*(t) = 0$  ( $j = 1, 2$ ) gesetzt. Diese Näherung ist gerechtfertigt, da die verwendeten Intensitäten moderat sind und kein Interesse an der Dynamik der Kontinua selbst besteht. Die Wechselwirkungsterme  $D_{ab}^{\text{ex}}(t)$  und

$D_{ab}(t)$  lassen sich mit Hilfe der Dipolmatrixelemente  $\mu_{ab}$  zwischen den Zuständen  $|a\rangle$  und  $|b\rangle$  und der elektrischen Felder

$$\mathcal{E}^{\text{ex}}(t) = \mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t) \cos(\omega^{\text{ex}} t) \quad (3.5a)$$

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}_0(t) \cos(\omega t) \quad (3.5b)$$

ausdrücken. Es ergibt sich

$$D_{gn}^{\text{ex}}(t) = D_{ng}^{\text{ex}}(t) = \mu_{ng} \mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t) \cos(\omega^{\text{ex}} t) \quad (3.6a)$$

$$D_{ab}(t) = D_{ba}(t) = \mu_{ba} \mathcal{E}_0(t) \cos(\omega t) \quad (3.6b)$$

(für reelle Dipolmatrixelemente). Dabei steht  $\omega^{\text{ex}}$  und  $\omega$  für die Frequenz des anregenden bzw. des Atomrumpf-treibenden Laserpulses. Im nächsten Schritt wird zu langsam veränderlichen Variablen

$$\tilde{c}_g(t) = c_g(t) \exp(i E_g t / \hbar) \quad (3.7a)$$

$$\tilde{c}_n(t) = c_n(t) \exp(i (E_g / \hbar + \omega^{\text{ex}}) t) \quad (3.7b)$$

$$\tilde{c}_{\bar{n}}(t) = c_{\bar{n}}(t) \exp(i (E_g / \hbar + \omega^{\text{ex}} + \omega) t) \quad (3.7c)$$

$$\tilde{c}_{c_j}(t) = c_{c_j}(t) \exp(i (E_g / \hbar + \omega^{\text{ex}} + \omega) t) \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.7d)$$

$$\tilde{c}_{\bar{c}}(t) = c_{\bar{c}}(t) \exp(i (E_g / \hbar + \omega^{\text{ex}} + 2\omega) t) \quad (3.7e)$$

übergegangen. Mit ihnen ergeben sich aus dem Gleichungssystem (3.4a)–(3.4e) und nach Durchführen der Drehwellennäherung die Gleichungen

$$i\hbar \dot{\tilde{c}}_g(t) = \frac{\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)}{2} \sum_n \mu_{gn} \tilde{c}_n(t) \quad (3.8a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\tilde{c}}_n(t) &= (E_n - \hbar\omega^{\text{ex}} - E_g) \tilde{c}_n(t) + \frac{\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)}{2} \mu_{ng} \tilde{c}_g(t) \\ &+ \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \left( \sum_{\bar{n}} \mu_{\bar{n}n} \tilde{c}_{\bar{n}}(t) + \sum_{j=1,2} \int \mu_{nc_j} \tilde{c}_{c_j}(t) dc_j \right) \end{aligned} \quad (3.8b)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\tilde{c}}_{\bar{n}}(t) &= (E_{\bar{n}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega - E_g) \tilde{c}_{\bar{n}}(t) + \sum_{j=1,2} \int V_{\bar{n}c_j} \tilde{c}_{c_j}(t) dc_j \\ &+ \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \left( \sum_n \mu_{\bar{n}n} \tilde{c}_n(t) + \int \mu_{\bar{n}\bar{c}} \tilde{c}_{\bar{c}}(t) d\bar{c} \right) \end{aligned} \quad (3.8c)$$

$$\begin{aligned} i\hbar \dot{\tilde{c}}_{c_j}(t) &= (E_{c_j} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega - E_g) \tilde{c}_{c_j}(t) + \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_n \mu_{c_j n} \tilde{c}_n(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}} V_{c_j \bar{n}} \tilde{c}_{\bar{n}}(t) \quad \text{für } j = 1, 2 \end{aligned} \quad (3.8d)$$

$$i\hbar \dot{\tilde{c}}_{\bar{c}}(t) = (E_{\bar{c}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - 2\hbar\omega - E_g) \tilde{c}_{\bar{c}}(t) + \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_{\bar{n}} \mu_{\bar{c}\bar{n}} \tilde{c}_{\bar{n}}(t). \quad (3.8e)$$

Aufgrund der geringen Intensität des ersten Laserpulses kann wie in Abschnitt 1.1 die Entleerung des Grundzustands  $|g\rangle$  während der Wellenpaketanregung vernachlässigt werden. Im Formalismus kann deshalb die rechte Seite von Gl. (3.8a) zu 0 gesetzt werden, so daß im Rahmen dieser Näherung  $\tilde{c}_g(t) = 1$  gilt. Das Kontinuum kann eliminiert werden, indem  $\dot{\tilde{c}}_{c_j}(t) = 0$  ( $j = 1, 2$ ) und  $\dot{\tilde{c}}_{\bar{c}}(t) = 0$  gesetzt wird. Diese Vorgehensweise entspricht der sogenannten adiabatischen Elimination [75, 76], welche eine sehr langsame Veränderung der zu eliminierenden Amplituden gegenüber der Veränderung der restlichen Amplituden erfordert. Durch diese Näherung lassen sich die Gleichungen (3.8d) und (3.8e) zu

$$\tilde{c}_{c_j}(t) = -\frac{\frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_n \mu_{c_j n} \tilde{c}_n(t) + \sum_{\bar{n}} V_{c_j \bar{n}} \tilde{c}_{\bar{n}}(t)}{E_{c_j} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega - E_g} \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.9a)$$

$$\tilde{c}_{\bar{c}}(t) = -\frac{\frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_{\bar{n}} \mu_{\bar{c} \bar{n}} \tilde{c}_{\bar{n}}(t)}{E_{\bar{c}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - 2\hbar\omega - E_g} \quad (3.9b)$$

umschreiben und in die übrigen Gleichungen substituieren. Es ist sinnvoll, die von den elektrischen Feldern abhängigen Definitionen

$$\begin{aligned} s_n(t) - \frac{i}{2} \gamma_n(t) &:= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} \int \frac{|\mu_{c_j n}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dc_j \\ &= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} \text{P} \int \rho_j(E_{c_j}) \frac{|\mu_{c_j n}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dE_{c_j} \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} i\pi \rho_j(E_{c_j}) |\mu_{c_j n}|^2 \Big|_{E_{c_j}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10a)$$

$$\begin{aligned} s_{\bar{n}}(t) - \frac{i}{2} \gamma_{\bar{n}}(t) &:= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \int \frac{|\mu_{\bar{c} \bar{n}}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + 2\hbar\omega - E_{\bar{c}}} d\bar{c} \\ &= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \text{P} \int \bar{\rho}(E_{\bar{c}}) \frac{|\mu_{\bar{c} \bar{n}}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + 2\hbar\omega - E_{\bar{c}}} dE_{\bar{c}} \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} i\pi \bar{\rho}(E_{\bar{c}}) |\mu_{\bar{c} \bar{n}}|^2 \Big|_{E_{\bar{c}}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+2\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10b)$$

$$\begin{aligned} S_{\bar{n}} - \frac{i}{2} \gamma_{\bar{n}} &:= \sum_{j=1,2} \int \frac{|V_{c_j \bar{n}}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dc_j \\ &= \sum_{j=1,2} \text{P} \int \rho_j(E_{c_j}) \frac{|V_{c_j \bar{n}}|^2}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dE_{c_j} \\ &\quad - \sum_{j=1,2} i\pi \rho_j(E_{c_j}) |V_{c_j \bar{n}}|^2 \Big|_{E_{c_j}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10c)$$

$$\Omega_{ng}^{\text{ex}}(t) := \frac{\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)}{2} \mu_{ng} \quad (3.10d)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{nn'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{nn'}}\right) &:= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} \int \frac{\mu_{nc_j} \mu_{c_j n'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dc_j \\ &= \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} \text{P} \int \rho_j(E_{c_j}) \frac{\mu_{nc_j} \mu_{c_j n'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dE_{c_j} \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \sum_{j=1,2} i\pi \rho_j(E_{c_j}) (\mu_{nc_j} \mu_{c_j n'}) \Big|_{E_{c_j}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10e)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}}\right) &:= \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \mu_{\bar{n}\bar{n}'} + \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_{j=1,2} \int \frac{V_{\bar{n}c_j} \mu_{c_j \bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dc_j \\ &= \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \mu_{\bar{n}\bar{n}'} + \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_{j=1,2} \text{P} \int \rho_j(E_{c_j}) \frac{V_{\bar{n}c_j} \mu_{c_j \bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dE_{c_j} \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_0(t)}{2} \sum_{j=1,2} i\pi \rho_j(E_{c_j}) (V_{\bar{n}c_j} \mu_{c_j \bar{n}'}) \Big|_{E_{c_j}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10f)$$

$$\begin{aligned} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}}\right) &:= \sum_{j=1,2} \int \frac{V_{\bar{n}c_j} V_{c_j \bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dc_j \\ &\quad + \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \int \frac{\mu_{\bar{n}\bar{c}} \mu_{\bar{c}\bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + 2\hbar\omega - E_{\bar{c}}} d\bar{c} \\ &= \sum_{j=1,2} \text{P} \int \rho_j(E_{c_j}) \frac{V_{\bar{n}c_j} V_{c_j \bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega - E_{c_j}} dE_{c_j} \\ &\quad + \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} \text{P} \int \bar{\rho}(E_{\bar{c}}) \frac{\mu_{\bar{n}\bar{c}} \mu_{\bar{c}\bar{n}'}}{E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + 2\hbar\omega - E_{\bar{c}}} dE_{\bar{c}} \\ &\quad - \sum_{j=1,2} i\pi \rho_j(E_{c_j}) (V_{\bar{n}c_j} V_{c_j \bar{n}'}) \Big|_{E_{c_j}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+\hbar\omega} \\ &\quad - \frac{\mathcal{E}_0^2(t)}{4} i\pi \bar{\rho}(E_{\bar{c}}) (\mu_{\bar{n}\bar{c}} \mu_{\bar{c}\bar{n}'}) \Big|_{E_{\bar{c}}=E_g+\hbar\omega^{\text{ex}}+2\hbar\omega} \end{aligned} \quad (3.10g)$$

einzuführen. Dabei bezeichnen  $\rho_j$  ( $j = 1, 2$ ) und  $\bar{\rho}$  die Zustandsdichten der Kontinua. In den Gleichungen (3.10a)–(3.10g) wird die Relation

$$\frac{1}{E_b - E_a} = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{E_b - E_a + i\varepsilon} = \text{P} \frac{1}{E_b - E_a} - i\pi \delta(E_b - E_a) \quad (3.11)$$

[77, 78] verwendet. Das Symbol P bezieht sich dabei auf die Integration beider Seiten der Gleichung (3.11) über eine der Energien  $E_a$  oder  $E_b$  mit genügend weit von der Polstelle entfernten Integrationsgrenzen. Das Symbol P besagt, daß bei einer derartigen Integration an der Polstelle der Cauchy'sche Hauptwert zu

nehmen ist. Da alle Wechselwirkungsmatrixelemente  $W_{ab}(t)$  als reel angenommen werden, sind auch alle oben definierten Größen reell, d.h. insbesondere gilt  $\Omega_{ab}(t) = \Omega_{ba}(t)$  und  $q_{ab} = q_{ba}$ . Physikalisch gesehen stellen die Größen  $s_a(t)$  und  $\gamma_a(t)$  die Verschiebungen und Photoionisationsbreiten dar, die durch den Atomrumpf-treibenden Laserpuls induziert werden. Die Parameter  $S_a$  und  $\gamma_a$  sind die durch die Autoionisation bedingten Verschiebungen und Breiten. Die Größen  $\Omega_{ab}(t)(1 - i/q_{ab})$  können als verallgemeinerte Rabi-Frequenzen betrachtet werden. Mit den Definitionen (3.10a)–(3.10g) ergibt sich aus den Gleichungen (3.8a)–(3.9b) das endgültige Gleichungssystem

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\tilde{c}}_n(t) &= \left( E_n + s_n(t) - \hbar\omega^{\text{ex}} - E_g - \frac{i}{2}\gamma_n(t) \right) \tilde{c}_n(t) + \Omega_{ng}^{\text{ex}}(t) \\ &+ \sum_{n' \neq n} \Omega_{nn'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{nn'}} \right) \tilde{c}_{n'}(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}'} \Omega_{n\bar{n}'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{n\bar{n}'}} \right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t) \end{aligned} \quad (3.12a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\tilde{c}}_{\bar{n}}(t) &= \left( E_{\bar{n}} + s_{\bar{n}}(t) + S_{\bar{n}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega - E_g - \frac{i}{2}\gamma_{\bar{n}}(t) - \frac{i}{2},_{\bar{n}} \right) \tilde{c}_{\bar{n}}(t) \\ &+ \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}n'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{\bar{n}n'}} \right) \tilde{c}_{n'}(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}} \right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t), \end{aligned} \quad (3.12b)$$

dessen Lösung die Amplituden der gebundenen Zustände des untersuchten Systems ergibt. Dieses Gleichungssystem kann kurz als „die Amplitudengleichungen“ bezeichnet werden.

Die soeben präsentierte Herleitung der Amplitudengleichungen ist äquivalent zum üblicheren Resolventenoperator-Formalismus (siehe z.B. [77, 78]), welcher auf einer Laplace-Transformation der Schrödingergleichung und des Zeitentwicklungsoperators beruht. Dabei ist der Resolventenoperator die Laplace-Transformierte des Zeitentwicklungsoperators. Die transformierte Schrödingergleichung wird nach den Basiszuständen entwickelt, und die Kontinua werden in den dadurch entstehenden Gleichungen nach Durchführung der sogenannten Pol-Näherung eliminiert. Zuletzt werden dann die resultierenden Gleichungen in den Zeitbereich zurücktransformiert. Durch diese Vorgehensweise ergeben sich wieder die Amplitudengleichungen (3.12a)–(3.12b) sowie die Definitionen (3.10a)–(3.10g).

Die Lösung der Amplitudengleichungen (3.12a)–(3.12b) und damit die konkrete Berechnung der nichtzerfließenden Wellenpakete setzt sich grundsätzlich aus zwei Schritten zusammen. Zuerst müssen für das betrachtete Zwei-Elektronen-Atom realistische Werte für die atomaren Parameter (3.10a)–(3.10g) bestimmt

werden. Diese Aufgabe ist sehr aufwendig und erfordert eine gründliche Kenntnis der atomaren Struktur. Zu deren Untersuchung bieten sich die numerischen Verfahren zur Atomstrukturberechnung an, die in Kapitel 2 beschrieben sind. Die konkrete Ermittlung der Parameter (3.10a)–(3.10g) für Calcium ist in Anhang A dargestellt. Der zweite Schritt zur Lösung der Amplitudengleichungen besteht in ihrer Integration unter der Anfangsbedingung  $\tilde{c}_n(t_{\text{Start}}) = 0$  ( $\forall n$ ) und  $\tilde{c}_{\bar{n}}(t_{\text{Start}}) = 0$  ( $\forall \bar{n}$ ). Dabei ist  $t_{\text{Start}}$  ein Anfangszeitpunkt vor der Anregung des Wellenpakets. Um das Gleichungssystem (3.12a)–(3.12b) praktisch handhaben zu können, muß seine Dimension eingeschränkt werden, indem nur Rydbergzustände mit  $n_{\text{min}} \leq n \leq n_{\text{max}}$  bzw. mit  $n_{\text{min}} \leq \bar{n} \leq n_{\text{max}}$  berücksichtigt werden. Dabei müssen die Parameter  $n_{\text{min}}$  und  $n_{\text{max}}$  die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  umfassen und Konvergenz gewährleisten. Um Konvergenz zu erzielen, muß die Integration der Amplitudengleichungen mehrmals mit fallendem  $n_{\text{min}}$  und steigendem  $n_{\text{max}}$  durchgeführt werden, bis sich das Ergebnis nicht mehr ändert. Die Vorgehensweise bei der numerischen Integration des Differentialgleichungssystems ist in Anhang C erläutert.

Sind schließlich die Amplituden  $c_n(t)$  und  $c_{\bar{n}}(t)$  zu allen gewünschten Zeiten  $t$  ermittelt, so können aus ihnen eine Reihe von Ergebnissen abgeleitet werden. Zunächst ergibt sich die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergmannigfaltigkeit zu

$$p_{\text{low}}(t) = \sum_{n=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} |c_n(t)|^2 \quad (3.13)$$

und die der autoionisierenden Rydbergmannigfaltigkeit zu

$$p_{\text{up}}(t) = \sum_{\bar{n}=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} |c_{\bar{n}}(t)|^2 . \quad (3.14)$$

In ihnen zeigt sich die Rabi-Oszillation des Atomrumpfs. Die Gesamtpopulation aller Rydbergzustände

$$p_{\text{WP}}(t) = p_{\text{low}}(t) + p_{\text{up}}(t) \quad (3.15)$$

ist identisch mit der Population des Wellenpakets und gibt somit Aufschluß über dessen Zerfall. Die Wellenfunktion des Wellenpakets ist durch

$$|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle = \sum_{n=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} c_n(t) |n\rangle + \sum_{\bar{n}=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} c_{\bar{n}}(t) |\bar{n}\rangle \quad (3.16)$$

gegeben, woraus die Autokorrelationsfunktion

$$f_{\text{AC}}(t, t_0) = \frac{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t) \rangle|}{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t_0) \rangle|} \quad (3.17)$$

zum Referenzzeitpunkt  $t_0$  berechnet werden kann. Wie in Abschnitt 1.2 dargestellt wurde, liefert die Autokorrelationsfunktion Informationen über die Wellenpaketdynamik und ist zudem laut Abschnitt 3.5 experimentell zugänglich.

### 3.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die folgenden Beispiele dienen einer gründlichen Beleuchtung des Effekts der nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete am konkreten Beispiel von Calcium. Untersucht wird dabei zum einen der Fall optimaler Synchronisation von Kepler- und Rabi-Oszillation, wie sie in Abschnitt 3.1 für die nichtzerfließenden Wellenpakete gewünscht wird. Zum anderen werden auch Beispiele schlechterer bzw. falscher Synchronisation präsentiert, um einen umfassenderen Eindruck von dem untersuchten System zu vermitteln.

Dieses grundlegende Studium wird unter Vernachlässigung spontaner Emission durchgeführt. In Abschnitt 3.3 wird gezeigt, daß der Einfluß spontanen Zerfalls für Wellenpakete mit einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 50$  in der Tat sehr gering ist. Damit ist die Näherung für die folgenden Beispiele, die sich alle auf  $\langle n \rangle = 50$  beziehen, gerechtfertigt. Sie bringt erhebliche praktische Vorteile, da die Dimension des zu lösenden Gleichungssystems im Formalismus ohne Berücksichtigung spontaner Emission wesentlich geringer ist als die Dimension des Gleichungssystems im Formalismus mit Berücksichtigung spontaner Emission (vgl. Unterabschnitte 3.2.1 und 3.3.1). Die Ersparnis an numerischer Rechenzeit bei Vernachlässigung des spontanen Zerfalls ist dadurch beträchtlich.

Die folgenden Beispiele unterscheiden sich ausschließlich im zeitlichen Verlauf des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes. Alle anderen Parameter, die das System charakterisieren, sind immer gleich. Insbesondere werden für die atomaren Parameter immer diejenigen für Calcium verwendet, die in Anhang A aufgelistet sind. Auch die Wellenpaketanregung erfolgt in allen Beispielen mit dem gleichen Laserpuls. Die Frequenz des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes ist ebenfalls in allen Beispielen gleich groß, und zwar ist sie in Resonanz mit dem  $4s \leftrightarrow 4p$ -Übergang im einfach positiv geladenen Calcium-Ion, so daß  $\omega = 0.12 \text{ a.u.} = 3.1 \text{ eV}$  gilt.

Der Laserpuls, der das Wellenpaket anregt, wird durch die folgenden Daten charakterisiert. Seine Frequenz ist in Resonanz mit dem Übergang zwischen dem Grundzustand  $(4s)^2$  und dem Rydbergzustand  $4s50p$  und beträgt konkret  $\omega^{\text{ex}} = 0.2186 \text{ a.u.} = 5.945 \text{ eV}$ . Es wird also ein Wellenpaket mit mittlerer Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle = 50$  angeregt. Die Kepler-Periode des Wellenpakets bestimmt sich aus Gleichung (1.14) mit dem über die  $4snp$ - und  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserien gemittelten Quantendefekt  $\delta \approx 1.8$  (siehe Anhang A) zu  $T_{\text{Kepler}} = 7.04 \times 10^5 \text{ a.u.} = 17.0 \text{ ps}$ . Die Amplitude des elektrischen Feldes  $\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)$  besitzt den cosinusförmigen Verlauf von Gleichung (B.4). Dabei beträgt die Dauer des anregenden Laserpulses  $\Delta t^{\text{ex}} = T_{\text{Kepler}}/3 = 2.35 \times 10^5 \text{ a.u.} = 5.7 \text{ ps}$ . Seine maximale elektrische Feldstärke ist  $\mathcal{E}_0^{\text{ex,max}} = 10^{-6} \text{ a.u.}$ , was einer maximalen Intensität von  $I^{\text{ex,max}} = 3.51 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Bei einem Wellenpaket, das mit einem derartigen Laserpuls angeregt wird, können die Hauptquantenzahlen der mit in die Rechnung einbezogenen Rydbergzustände durch  $n_{\text{min}} = 10$  und  $n_{\text{max}} = 90$  begrenzt werden. Das zu lösende Gleichungssystem (3.12a)–(3.12b) besteht in dem Fall aus 162 komplexen, d.h. 324 reellen Gleichungen.

In allen folgenden Beispielen sind jeweils verschiedene Größen über die Zeit aufgetragen und einander gegenübergestellt. In den oberen Graphen sind die Amplituden der elektrischen Feldstärken der Laserpulse aufgetragen. Die mittleren Graphen beinhalten die Gesamtpopulation des Wellenpakets  $p_{\text{WP}}(t)$  (siehe Gleichung (3.15)) und die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergzustände  $p_{\text{low}}(t)$  (siehe Gleichung (3.13)). In den unteren Graphen ist die Autokorrelationsfunktion  $f_{\text{AC}}(t, T_{\text{Kepler}})$  zum Referenzzeitpunkt  $t_0 = T_{\text{Kepler}}$  (siehe Gleichung (3.17)) dargestellt. Alle diese Größen besitzen eine unterschiedliche Aussagekraft. Die elektrischen Feldstärken sind der Übersichtlichkeit halber aufgeführt, da sie die unterschiedlichen Beispiele charakterisieren. Die Gesamtpopulation des Wellenpakets gibt Aufschluß über dessen Zerfall und damit auch über die Stabilisierung gegenüber Autoionisation. Die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergzustände reflektiert die Rabi-Oszillation des Atomrumpfs, da die nichtautoionisierenden Rydbergzustände immer dann besetzt sind, wenn sich der Atomrumpf im Grundzustand befindet. Die Autokorrelationsfunktion gibt den normierten Überlapp zwischen der Wellenfunktion des gesamten Systems zum Zeitpunkt  $t$  mit der Wellenfunktion zum Referenzzeitpunkt  $t_0 = T_{\text{Kepler}}$  an (vgl. dazu Abschnitt 1.2). Beim Referenzzeitpunkt  $t_0 = T_{\text{Kepler}}$  befindet sich der Atomrumpf im Grundzustand und das Wellenpaket in der Nähe des Atomrumpfs. Die Autokorrelationsfunktion zum Zeitpunkt  $t$  hat also einen um so größeren Wert, je mehr das System dieser Situation zum Referenzzeitpunkt  $t_0$  entspricht. Die Autokorrelationsfunktion liefert somit Auskunft über die Dynamik des Systems.

Aufgrund der isolierten Atomrumpf-Anregung (ICE) bestimmt sich die Rabi-Frequenz des Atomrumpfs in sehr guter Näherung über die Gleichung

$$\Omega_{\text{Rabi}} = \mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+ \mathcal{E}_0 \quad (3.18)$$

mit dem totalen Dipolmatrixelement  $\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+$  zwischen dem 4s- und dem 4p-Zustand des einfach positiv geladenen Calcium-Ions und der Amplitude  $\mathcal{E}_0$  des Atomrumpf-treibenden elektrischen Feldes. Die Periodendauer der Rabi-Oszillation ist damit durch

$$T_{\text{Rabi}} = \frac{2\pi}{\Omega_{\text{Rabi}}} \quad (3.19)$$

gegeben.

Nach all diesen Vorbemerkungen können nun die einzelnen Beispiele diskutiert werden. Um einen Vergleich für die nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete zu haben, ist in Abb. 3.3 zunächst ein Wellenpaket ohne Atomrumpf-treibendes Laserfeld dargestellt. Es handelt sich also um ein radiales Rydbergwellenpaket, das sich frei entwickeln kann. Da kein Atomrumpf-treibendes Laserfeld vorhanden ist, bleibt die gesamte Population in der nichtautoionisierenden Rydbergserie, so daß keine Population durch Autoionisation oder Photoionisation verloren geht. Deshalb ist die Gesamtpopulation des Wellenpakets identisch mit der Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergserie und zeitlich konstant. Die

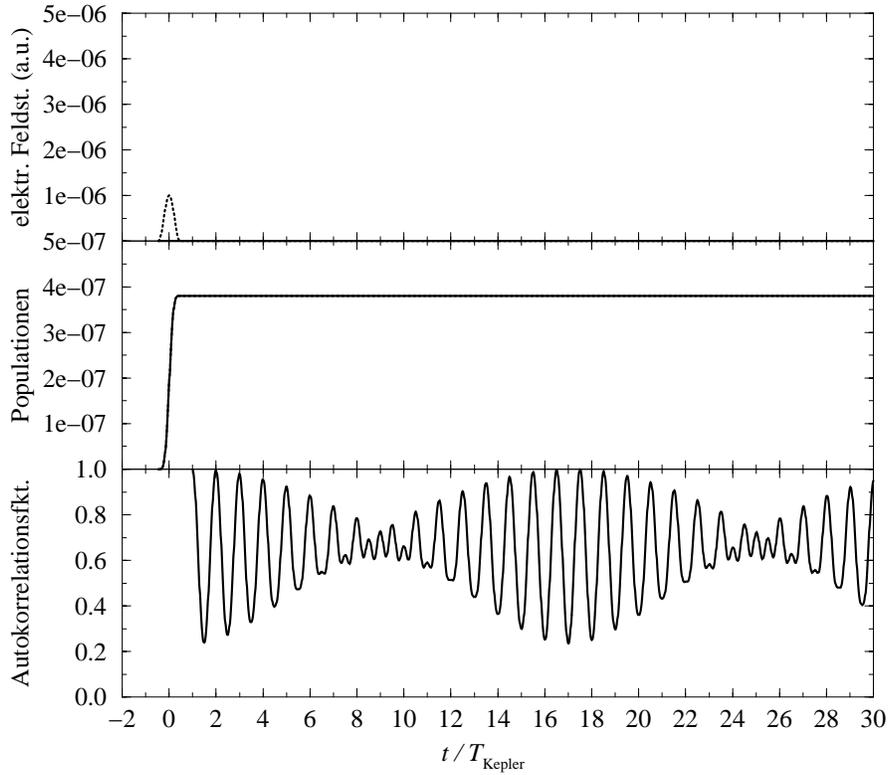


Abbildung 3.3: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium ohne Atomrumpf-treibendes Laserfeld. Oberer Graph: Amplituden der elektrischen Feldstärken des Wellenpaket-anregenden Laserpulses (gepunktete Kurve) und des Atomrumpf-treibenden Laserpulses (durchgezogene Kurve, in diesem Beispiel auf der x-Achse liegend). Mittlerer Graph: Gesamtpopulation des Wellenpakets (durchgezogene Kurve) sowie der nichtautoionisierenden Rydbergzustände (gepunktete Kurve). In diesem Beispiel liegen diese beiden Kurven aufeinander. Unterer Graph: Autokorrelationsfunktion  $f_{AC}(t, T_{\text{Kepler}})$  des Wellenpakets.

Autokorrelationsfunktion besitzt die typischen Merkmale von Dispersion und Wiederkehren, die bereits in Abschnitt 1.2 bei der allgemeinen Dynamik eines freien, radialen Rydbergwellenpakets diskutiert wurden. Dabei beträgt die Wiederkehrzeit  $T_{\text{Rev}} \approx 32 T_{\text{Kepler}}$  (siehe Gleichung (1.16)). Deutlich sichtbar ist die quasiklassische Dynamik zu Beginn der Wellenpaketentwicklung. Um  $t \approx 9 T_{\text{Kepler}}$  ist das Wellenpaket zerflossen, um  $t \approx 17 T_{\text{Kepler}}$  tritt die erste Halbwiederkehr auf und um  $t \approx 33 T_{\text{Kepler}}$  kommt es zur ersten vollen Wiederkehr (im Bild nicht mehr aufgezeichnet).

Beim ersten Beispiel eines nichtzerfließenden Rydbergwellenpakets, dargestellt in Abb. 3.4, ist die Situation der optimalen Synchronisation realisiert (vgl. Abschnitt 3.1). Das Atomrumpf-treibende Laserfeld ist also konstant, startet zum Zeitpunkt  $t = T_{\text{Kepler}}$  und besitzt genau diejenige Intensität, bei der die Pe-

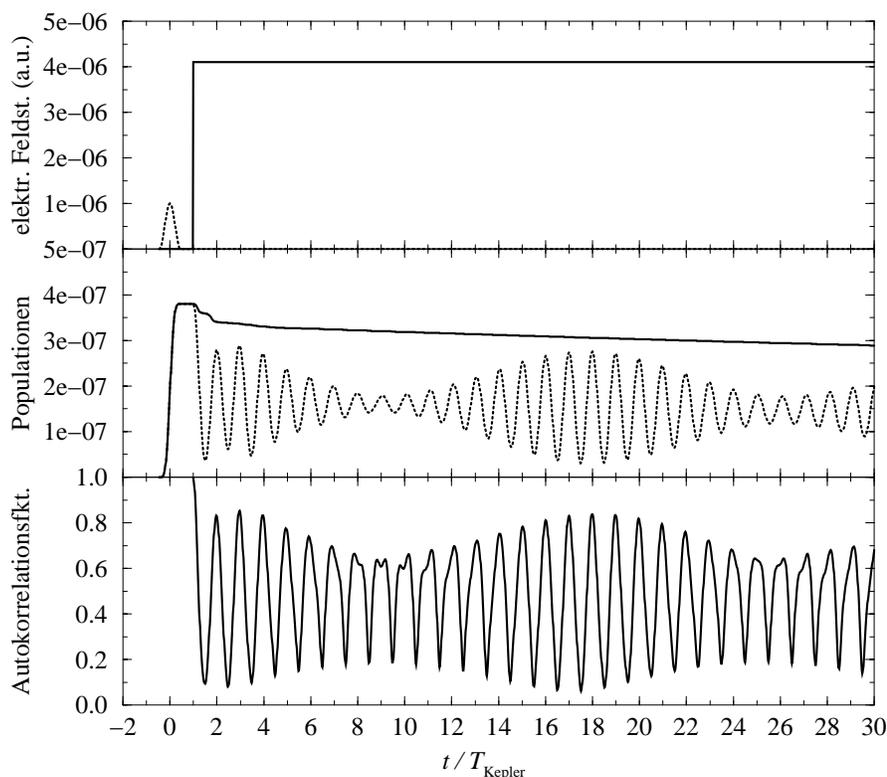


Abbildung 3.4: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit Atomrumpf-treibendem Laserfeld, welches bei  $t = T_{\text{Kepler}}$  startet und Rabi-Oszillationen mit  $T_{\text{Rabi}} = T_{\text{Kepler}}$  induziert. Beschreibung der Kurven: siehe Abb. 3.3.

riode  $T_{\text{Rabi}}$  der Rabi-Oszillation des Atomrumpfs gleich groß wie die Kepler-Periode  $T_{\text{Kepler}}$  des Wellenpakets ist. Die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes beträgt nach dessen Start  $\mathcal{E}_0 = 4.1 \times 10^{-6}$  a.u. und entspricht damit einer Intensität von  $I = 5.9 \times 10^5$  W/cm<sup>2</sup>. Die Gesamtpopulation des Wellenpakets zeigt nun einen Verlauf, der mit Hilfe der in Abschnitt 3.1 gegebenen Erklärung verstanden werden kann: Direkt nach dem Start des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes bei  $t = T_{\text{Kepler}}$  verliert das Wellenpaket einen Teil seiner Population. Diese anfänglich relativ starke Ionisation kann darauf zurückgeführt werden, daß die räumliche Verteilung des Wellenpakets in radialer Richtung zunächst dem Stabilisierungseffekt angepaßt werden muß. Und zwar geschieht diese Anpassung dadurch, daß diejenigen Anteile des Wellenpakets autoionisiert werden, die nicht stabilisiert werden können. Die verbleibenden Anteile des Wellenpakets werden dann entsprechend der in Abschnitt 3.1 gegebenen Erklärung sehr effektiv gegen Autoionisation stabilisiert. Nach sehr wenigen Kepler-Perioden verringert sich deshalb die Ionisationsrate signifikant, und das Wellenpaket zerfällt nur noch sehr langsam, was im mittleren Graphen von Abb. 3.4 deutlich wird. Das Wellenpaket zerfällt insbesondere wesentlich langsamer, als

es die Autoionisationsrate,  $\bar{n}_{=50} = 4.4 \times 10^{-6}$  a.u. erwarten läßt, die ja eine Lebensdauer von nur  $\tau_{\bar{n}=50} = 1/\bar{n}_{=50} = 0.3 T_{\text{Kepler}}$ , also von weniger als einer Kepler-Periode impliziert. Bei einem gegen Autoionisation und gegen Dispersion stabilisierten Wellenpaket wird nämlich der Zerfall in erster Linie durch die Dispersion des Wellenpakets bestimmt, da laut Abschnitt 3.1 nur die sich verbreiternden Seitenbereiche des Wellenpakets ionisiert werden. Je größer also die Dispersion des Wellenpakets bei Abwesenheit der Stabilisierung wäre, desto schneller zerfällt das stabilisierte Wellenpaket. Die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Dispersion kann der Autokorrelationsfunktion entnommen werden. Sie zeigt eine sehr regelmäßige Oszillation. Zwar kommt es zu einer Modulation ihres ansonsten periodischen Verlaufs in denjenigen Zeitbereichen, in denen das nichtstabilisierte Wellenpaket im vorigen Beispiel zerflossen war. Diese Unterstruktur liegt daran, daß das Wellenpaket trotz der Stabilisierung nicht vollständig forminvariant bleibt, sondern durch den Stabilisierungsprozeß lediglich laufend seine Seitenbereiche verliert. Deshalb überrascht es nicht, daß die ursprünglichen Struktur von Zerfließen und Wiederkehren noch andeutungsweise vorhanden ist. Entscheidend ist jedoch, daß die Oszillation der Autokorrelationsfunktion zur Zeit der Halbwiederkehr um  $t \approx 17 T_{\text{Kepler}}$  die gleiche Phase besitzt wie zu Beginn seiner Zeitentwicklung. Daraus kann nämlich geschlossen werden, daß das Wellenpaket zwischenzeitlich nicht zerflossen ist. Es liegt also tatsächlich Stabilisierung gegen Dispersion vor.

Das nächste Beispiel dient der Demonstration dessen, was bei sehr schlechter Synchronisation von Wellenpaket- und Atomrumpfdynamik passiert. Wieder startet das konstante Atomrumpf-treibende Laserfeld bei  $t = T_{\text{Kepler}}$ . Nach dem Start ist dessen Feldstärkenamplitude mit  $\mathcal{E}_0 = 2.05 \times 10^{-6}$  a.u. bzw. Intensität mit  $I = 2.95 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  allerdings so gewählt, daß die Rabi-Frequenz des Atomrumpfs nur halb so groß wie die Kepler-Frequenz des Wellenpakets ist. Die Synchronisation ist in diesem Fall auf das Empfindlichste verletzt, da das Wellenpaket nach jedem zweiten Kepler-Umlauf den Atomrumpf in seinem angeregten Zustand vorfindet und somit autoionisieren kann. Deswegen wird das Wellenpaket nun nicht gegen Autoionisation stabilisiert und ist dadurch auch Dispersion unterworfen. In Abb. 3.5 werden diese Tatsachen sichtbar. Die Gesamtpopulation des Wellenpakets zerfällt nun auf der Zeitskala der ununterdrückten Autoionisation, nämlich innerhalb nur sehr weniger Kepler-Perioden. Auch die ausgeprägte Struktur von Zerfließen und Wiederkehren der Autokorrelationsfunktion einschließlich Phasenverschiebung zur Zeit der halben Wiederkehr kann wieder ausgemacht werden.

Bei den bisherigen Beispielen wurde lediglich der Fall eines zeitlich konstanten Atomrumpf-treibenden Laserfeldes betrachtet. Diese Annahme ist jedoch heutzutage noch unrealistisch, da noch keine konstanten Laserquellen mit entsprechender Frequenz und Intensität zur Verfügung stehen. Aber auch mit langen, langsam zeitabhängigen Laserpulsen, deren Intensität über einen genügend großen Zeitraum hinweg einigermaßen konstant bleibt, können die nichtzerflie-

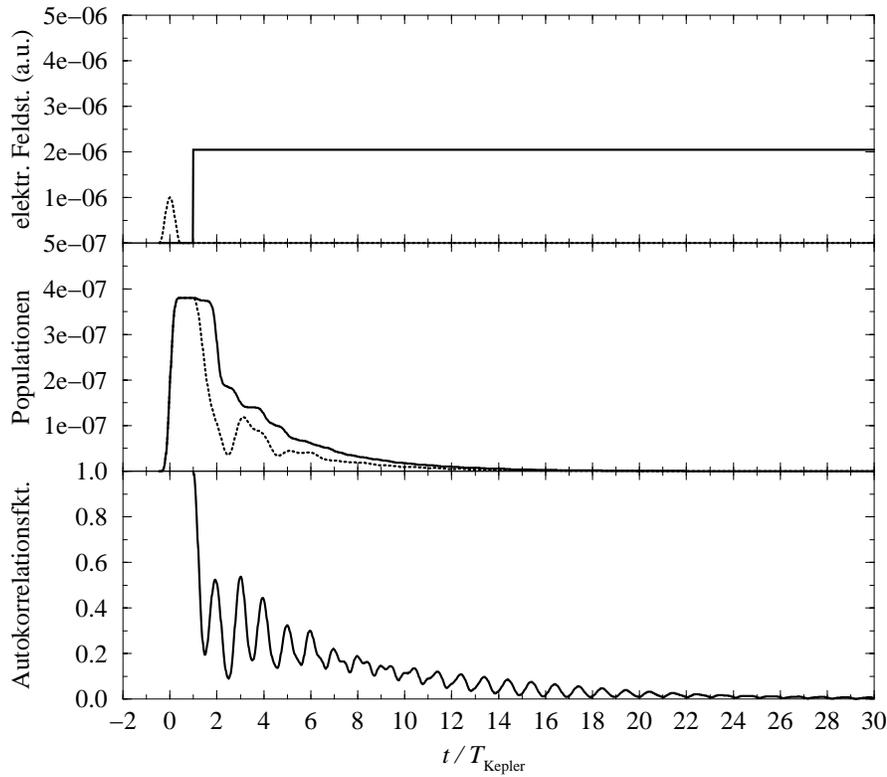


Abbildung 3.5: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit Atomrumpf-treibendem Laserfeld, welches bei  $t = T_{\text{Kepler}}$  startet und Rabi-Oszillationen mit  $T_{\text{Rabi}} = 2 T_{\text{Kepler}}$  induziert. Beschreibung der Kurven: siehe Abb. 3.3.

henden Rydbergwellenpakete realisiert werden. In diesem Fall wird das Wellenpaket nicht vor dem Atomrumpf-treibenden Laserpuls, sondern während dieses Laserpulses angeregt. Diese Vorgehensweise führt zu keinen unerwünschten Nebeneffekten, da das Atomrumpf-treibende Laserfeld vor der Wellenpaketanregung mit keinem atomaren Übergang resonant ist und erst an das Atom koppelt, nachdem das Wellenpaket angeregt worden ist. In Abb. 3.6 ist ein Wellenpaket unter dem Einfluß eines nichtkonstanten Atomrumpf-treibenden Laserpulses illustriert. Die Form des Atomrumpf-treibenden Pulses ist entsprechend Gleichung (B.6) cosinusförmig. Seine Dauer beträgt  $\Delta t = 20 T_{\text{Kepler}} = 340$  ps, und die maximale Feldstärke ist  $\mathcal{E}_0^{\text{max}} = 5 \times 10^{-6}$  a.u., was einer maximalen Intensität von  $I^{\text{max}} = 8.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Das Maximum des Laserpulses wird zum Zeitpunkt  $t^{\text{max}} = 7.5 T_{\text{Kepler}} = 128$  ps erreicht. In diesem Fall ist die Stabilisierung gegen Autoionisation zwar nicht so ausgeprägt wie im Fall optimaler Synchronisation (vgl. Abb. 3.4). Der Stabilisierungseffekt ist aber trotzdem deutlich vorhanden: Die Gesamtpopulation des Wellenpakets zerfällt wesentlich langsamer als in Abb. 3.5, und die Autokorrelationsfunktion weist eine sehr regelmäßige Oszillation ohne ausgeprägte Struktur von Zerfließen und Wiederkehren auf. Insbesondere

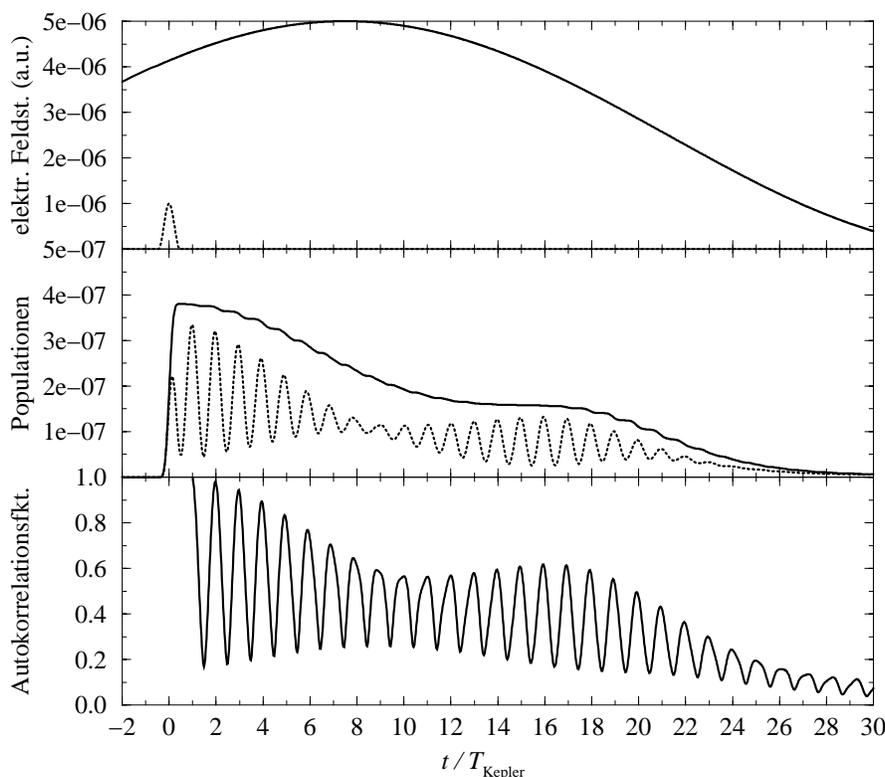


Abbildung 3.6: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit zeitabhängigem Atomrumpf-treibendem Laserfeld. Genaue Daten dieses Feldes: siehe Text. Beschreibung der Kurven: siehe Abb. 3.3.

fehlt der Autokorrelationsfunktion wie in Abb. 3.4 die Phasenverschiebung zur Zeit der Halbwiederkehr um  $t \approx 17 T_{\text{Kepler}}$ , was bereits zuvor als Beweis für die Unterdrückung der Dispersion herangezogen wurde. Unter günstig gewählten Bedingungen kann also auch bei Verwendung von zeitabhängigen Laserpulsen eine Stabilisierung des Wellenpakets gegen Ionisation und Dispersion erreicht werden. Diese Tatsache rückt das untersuchte System näher an eine experimentelle Realisation.

An dieser Stelle könnten noch mehr Beispiele von Wellenpaketen im untersuchten System präsentiert werden. So kann u.a. auch noch der Fall untersucht werden, daß der Atomrumpf-treibende Laserpuls eine Rabi-Oszillation induziert, deren Frequenz ein ganzzahliges Vielfaches der Kepler-Frequenz ist. Interessant ist auch der Fall eines leicht verstimmteten Atomrumpf-treibenden Laserfeldes. Es konnte berechnet werden, daß in beiden Fällen Stabilisierung gegen Autoionisation und gegen Dispersion auftritt, die zwar weniger effektiv aber dennoch deutlich vorhanden ist. Allerdings würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, auch diese Beispiele noch ausführlich aufzuführen.

### 3.3 Effekte spontaner Emission auf die nichtzerfließenden Wellenpakete

Bisher wurde bei der Untersuchung der nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete die spontane Emission nicht berücksichtigt. Dabei ist jedoch zunächst unbekannt, welchen Einfluß sie besitzt und unter welchen Bedingungen sie vernachlässigt werden kann. Deshalb ist es im Rahmen einer quantitativen Untersuchung wichtig, den Einfluß des spontanen Zerfalls detailliert zu studieren [15, 67, 79]. In diesem Abschnitt dient wiederum Calcium als konkretes Beispiel für die Untersuchung.

Bei den nichtzerfließenden Wellenpaketen, die in diesem Kapitel untersucht werden, kann lediglich der spontane Zerfall des Atomrumpfs eine signifikante Rolle spielen. Von Bedeutung ist also nur die spontane Emission derjenigen Rydbergzustände, die über den Übergang des Atomrumpfs spontan zerfallen können. Diese Aussage folgt aus den extrem langen Lebensdauern (bezüglich spontaner Emission) derjenigen Rydbergzustände, bei denen sich der Atomrumpf im Grundzustand befindet. Ihre Lebensdauern liegen nämlich im Bereich von Mikrosekunden [44] und sind somit um mehrere Größenordnungen länger als die in diesem Kapitel beobachteten Zeiträume. Viel kleiner hingegen ist die Lebensdauer  $\tau^{\text{SE}}$  des angeregten Atomrumpf-Zustands, die über die Gleichung

$$\tau^{\text{SE}} = 1/\gamma^{\text{SE}} \quad (3.20)$$

aus der Zerfallsbreite  $\gamma^{\text{SE}}$  folgt. In Calcium beträgt sie  $\tau^{\text{SE}} = 2.6 \times 10^8$  a.u. = 6.4 ns, falls nur der Zerfall des 4p-Zustands zum 4s-Zustands berücksichtigt und der um über eine Größenordnung langsamere Zerfall des 4p-Zustands zum 3d-Zustand vernachlässigt wird. Nun betragen die Zeiträume, die für die nichtzerfließenden Wellenpakete relevant sind, typischerweise viele Kepler-Perioden. Dadurch wird für Wellenpakete mit einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle > 50$  der Nanosekundenbereich erreicht, auf dem sich die spontane Emission des Atomrumpfs abspielt. Darum ist dieser Zerfallsmechanismus nicht ohne weiteres vernachlässigbar.

An diese Abschätzung schließt sich die Frage an, was der spontane Zerfall des Atomrumpfs überhaupt bewirkt. Zunächst koppelt er das Wellenpaket ja nicht an das atomare, d.h. elektronische Kontinuum und führt somit nicht zu einer direkten Ionisation des Atoms. Allerdings zerstört er die im vorliegenden System auftretende Kohärenz, die für die Unterdrückung von Autoionisation und Dispersion essentiell ist. Deshalb ist ein negativer Einfluß der spontanen Emission auf die Stabilisierung gegen Autoionisation und Dispersion zu erwarten. Und diese Verminderung der Stabilisierung führt indirekt zu einer Verstärkung der Ionisation. Diese Erkenntnis folgt auch aus der semiklassischen Sichtweise, die von Zabay und Alber vorgeschlagen wurde [15]: Die spontane Emission eines Photons zu einem beliebigen Zeitpunkt zerstört die in Abschnitt 3.1 erläuterte Synchronisation

von Wellenpaket- und Atomrumpfdynamik, auf der die Stabilisierung beruht.

Neben der Bedeutung der spontanen Emission für eine quantitative Untersuchung der nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete ist die Fragestellung auch von allgemeinerem Interesse, wie bereits in der Einleitung angedeutet wurde. Es liegt nämlich ein System vor, bei dem gleichzeitig zwei inkohärente Zerfallsmechanismen vorhanden sind. Zum einen kommt es aufgrund der Autoionisation und der Wechselwirkung mit den Laserfeldern zu einem Zerfall ins elektronische Kontinuum. Zum anderen tritt spontaner Zerfall ins photonische Kontinuum auf. Die damit verwandte Frage nach der Interferenz von spontanem Zerfall und Autoionisation eines einzigen atomaren Zustands wurde bereits vor ca. 20 Jahren untersucht [29]. Damals wurde festgestellt, daß die spontane Emission nur im Fall von hochgeladenen Ionen mit relativ hoher Kernladungszahl  $Z$  von Bedeutung ist, da dort die Lebensdauern bezüglich spontanem Zerfall und Autoionisation vergleichbar sind. Bei neutralen Atomen jedoch ist die Lebensdauer bezüglich Autoionisation typischerweise wesentlich kleiner als die Lebensdauer bezüglich spontaner Emission. Deswegen ist der atomare Zustand in der Regel längst durch Autoionisation zerfallen, bevor der spontane Zerfall überhaupt eine Rolle spielen kann. Lediglich für sehr hohe atomare Zustände mit Hauptquantenzahlen von mindestens  $n \approx 200$  zeigt die spontane Emission einen Einfluß, da in diesem Fall die Autoionisation sehr schwach ist. Einzelne Rydbergzustände mit solch hohen Hauptquantenzahlen sind jedoch nur sehr schwer anzuregen, weil dazu ein Laserpuls mit extrem geringer spektraler Breite nötig ist. Deshalb ist eine experimentelle Untersuchung eines autoionisierenden Zustands, der spontaner Emission unterworfen ist, sehr schwierig.

Eine ähnliche Fragestellung besteht in dem Einfluß spontaner Emission auf stark getriebene autoionisierende Resonanzen. Sie wurde Anfang der 80er Jahre theoretisch untersucht [30, 31]. Dabei ist interessant, daß der Effekt starken Treibens auf die Linienform autoionisierender Zustände überhaupt erst vor wenigen Jahren experimentell beobachtet werden konnte [80, 81] – 15 Jahre nach der ursprünglichen theoretischen Vorhersage [82, 77, 83, 84].

Mit den nichtzerfließenden Wellenpaketen am engsten verwandt ist die Untersuchung des Effekts spontaner Emission auf einen durch starkes Treiben stabilisierten autoionisierenden Zustand [77, 85, 32]. In diesem System wirkt sich bei einer idealisierten Untersuchung (d.h. unter Vernachlässigung aller Zerfallskanäle außer der Autoionisation und der spontanen Emission) der spontane Zerfall ebenfalls negativ auf die Stabilisierung gegen Autoionisation aus. Auch in diesem Fall wird nämlich durch den spontanen Zerfall die Kohärenz zerstört, die für die Stabilisierung verantwortlich ist. Bei einer realistischeren Untersuchung jedoch, welche alle relevanten Zerfallskanäle berücksichtigt, kann der Einfluß spontaner Emission in diesem System nicht uneingeschränkt beobachtet werden. Der spontane Zerfall wird nämlich von den anderen Zerfallskanälen, insbesondere der Photoionisation durch das relativ starke Laserfeld, dominiert [32].

Im Gegensatz zu den eben erwähnten Systemen stellen die nichtzerfließen-

den radialen Rydbergwellenpakete ein experimentell zugängliches System dar, anhand dessen das Zusammenspiel von spontaner Emission und Autoionisation in neutralen Atomen untersucht werden kann.

### 3.3.1 Formalismus

Zobay und Alber, die erstmals auf den Einfluß spontaner Emission auf die nichtzerließenden radialen Rydbergwellenpakete hingewiesen haben, verwenden für ihre Untersuchungen [15, 79] einen Monte-Carlo-ähnlichen Ansatz in Kombination mit der Mehrkanal-Quantendefekttheorie (MQDT). In der vorliegenden Arbeit hingegen wird der in Abschnitt 3.2 verwendete Formalismus erweitert, indem die entsprechenden Dichteoperatorgleichungen aufgestellt werden, in die die spontane Emission relativ unproblematisch miteinbezogen werden kann. Der Dichteoperatorformalismus ist vorteilhaft, da er sehr flexibel und zudem günstig für die quantitativen Berechnungen ist.

Der Hamiltonoperator des Systems vor der Einführung spontaner Emission ist durch Gleichung (3.3) gegeben. Ausgegangen wird nun von der Liouville-Gleichung

$$i\hbar\dot{\rho}(t) = [H(t), \rho(t)] = [H^0 + V + D^{\text{ex}}(t) + D(t), \rho(t)] \quad (3.21)$$

für den Dichteoperator  $\rho(t)$ . Dabei bezeichnet  $V$  wieder die Konfigurationswechselwirkung, die zusammen mit  $H^0$  den ungestörten atomaren Hamiltonoperator  $H^{\text{Atom}} = H^0 + V$  ergibt. Die Wechselwirkungen  $D^{\text{ex}}(t)$  und  $D(t)$  des Atoms mit den äußeren Laserfeldern sind wie in Gleichungen (3.6a) und (3.6b) über die elektrischen Felder (3.5a) und (3.5b) definiert. Die Liouville-Gleichung wird nach den Basiszuständen  $\{|g\rangle, |n\rangle, |\bar{n}\rangle, |\bar{\bar{n}}\rangle, |c_1\rangle, |c_2\rangle, |\bar{c}\rangle\}$  entwickelt, die im Termschema in Abb. 3.2 dargestellt sind und bereits in Unterabschnitt 3.2.1 benutzt wurden. Aus dieser Vorgehensweise ergibt sich ein System von linearen Differentialgleichungen erster Ordnung, in welche die spontane Emission eingeführt werden kann. Dabei wird aus den zuvor angegebenen Gründen nur die spontane Emission des Atomrumpfs berücksichtigt, und zwar nur der Zerfall des 4p-Zustands zum 4s-Zustand. Der Zerfall des 4p-Zustands zum 3d-Zustand kann vernachlässigt werden, da die entsprechende Zerfallsrate um mehr als eine Größenordnung kleiner als diejenige des Zerfalls zum 4s-Zustand ist (siehe Anhang A). Nach Einführung der spontanen Emission mit der Zerfallsrate, <sup>SE</sup> besitzen die Differentialgleichungen die Form

$$i\hbar\dot{\rho}_{gg} = \dots \quad (3.22a)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{ng} = (E_n - E_g)\rho_{ng} + \dots \quad (3.22b)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{n}g} = (E_{\bar{n}} - E_g - i, {}^{\text{SE}}/2)\rho_{\bar{n}g} + \dots \quad (3.22c)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{c_jg} = (E_{c_j} - E_g)\rho_{c_jg} + \dots \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.22d)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{c}g} = (E_{\bar{c}} - E_g - i, {}^{\text{SE}}/2)\rho_{\bar{c}g} + \dots \quad (3.22e)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{n_1 n_2} = (E_{n_1} - E_{n_2})\rho_{n_1 n_2} + i, {}^{\text{SE}}\delta_{n_1, n_2}\rho_{\bar{n}_1 \bar{n}_2} + \dots \quad (3.22f)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{n}_1 n_2} = (E_{\bar{n}_1} - E_{n_2} - i, {}^{\text{SE}}/2)\rho_{\bar{n}_1 n_2} + \dots \quad (3.22g)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{c_j n} = (E_{c_j} - E_n)\rho_{c_j n} + \dots \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.22h)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{c} n} = (E_{\bar{c}} - E_n - i, {}^{\text{SE}}/2)\rho_{\bar{c} n} + \dots \quad (3.22i)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{n}_1 \bar{n}_2} = (E_{\bar{n}_1} - E_{\bar{n}_2} - i, {}^{\text{SE}})\rho_{\bar{n}_1 \bar{n}_2} + \dots \quad (3.22j)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{c_j \bar{n}} = (E_{c_j} - E_{\bar{n}} - i, {}^{\text{SE}}/2)\rho_{c_j \bar{n}} + \dots \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.22k)$$

$$i\hbar\dot{\rho}_{\bar{c} \bar{n}} = (E_{\bar{c}} - E_{\bar{n}} - i, {}^{\text{SE}})\rho_{\bar{c} \bar{n}} + \dots \quad (3.22l)$$

Dabei ist  $\delta_{n_1, n_2}$  das Kroneckersymbol. Wieder bezeichnen  $E_a$  die Energien der Zustände. Aus Platzgründen und für eine bessere Übersichtlichkeit sind in den obigen Gleichungen diejenigen Anteile weggelassen, die die Wechselwirkungen mit den Laserfeldern und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthalten. Diese Terme sind weiter unten bei den endgültigen Gleichungen wieder aufgeführt. Im Prinzip könnte die Art und Weise, wie  $, {}^{\text{SE}}$  in die Dichteoperator-Gleichungen eingeht, explizit hergeleitet werden. Dazu müßte das Vakuumfeld zunächst in den Formalismus miteinbezogen und unter Voraussetzung schwacher Kopplung an das Vakuumfeld und nach Durchführen der Born-Markov-Näherung eliminiert werden. Dies ist jedoch eine bekannte und oft angewandte Vorgehensweise [78] und muß an dieser Stelle nicht explizit wiederholt werden.

Wie in Unterabschnitt 3.2.1, der die Beschreibung des Formalismus bei Vernachlässigung spontaner Emission enthält, ist es günstig, zu langsam veränderlichen Variablen

$$\sigma_{gg}(t) = \rho_{gg}(t) \quad (3.23a)$$

$$\sigma_{ng}(t) = \rho_{ng}(t) \exp(i\omega^{\text{ex}}t) \quad (3.23b)$$

$$\sigma_{\bar{n}g}(t) = \rho_{\bar{n}g}(t) \exp(i(\omega^{\text{ex}} + \omega)t) \quad (3.23c)$$

$$\sigma_{c_j g}(t) = \rho_{c_j g}(t) \exp(i(\omega^{\text{ex}} + \omega)t) \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.23d)$$

$$\sigma_{\bar{c}g}(t) = \rho_{\bar{c}g}(t) \exp(i(\omega^{\text{ex}} + 2\omega)t) \quad (3.23e)$$

$$\sigma_{n_1 n_2}(t) = \rho_{n_1 n_2}(t) \quad (3.23f)$$

$$\sigma_{\bar{n}_1 n_2}(t) = \rho_{\bar{n}_1 n_2}(t) \exp(i\omega t) \quad (3.23g)$$

$$\sigma_{c_j n}(t) = \rho_{c_j n}(t) \exp(i\omega t) \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.23h)$$

$$\sigma_{\bar{c}n}(t) = \rho_{\bar{c}n}(t) \exp(2i\omega t) \quad (3.23i)$$

$$\sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t) = \rho_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t) \quad (3.23j)$$

$$\sigma_{c_j \bar{n}}(t) = \rho_{c_j \bar{n}}(t) \quad \text{für } j = 1, 2 \quad (3.23k)$$

$$\sigma_{\bar{c} \bar{n}}(t) = \rho_{\bar{c} \bar{n}}(t) \exp(i\omega t) \quad (3.23l)$$

überzugehen. Das weitere Vorgehen ist nun sehr ähnlich zu Unterabschnitt 3.2.1. Wieder wird die Drehwellennäherung durchgeführt und anschließend das Kontinuum adiabatisch eliminiert. Dadurch ergeben sich wieder die Parameter (3.10a)–(3.10g), deren Definitionen durch die Miteinbeziehung der spontanen Emission

nur sehr geringfügig durch das Auftreten von  $\rho_{,SE}$  verändert sind. Diese Unterschiede können jedoch aufgrund der Kleinheit von  $\rho_{,SE}$  getrost vernachlässigt werden, so daß bei Berücksichtigung der spontanen Emission dieselben atomaren Parameter wie bei deren Vernachlässigung verwendet werden können. Mit den laserinduzierten Verschiebungen  $s_a(t)$  und Breiten  $\gamma_a(t)$ , den durch die Autoionisation bedingten Verschiebungen  $S_a$  und Breiten  $\rho_{,a}$ , den Rabi-Frequenzen  $\Omega_{ab}^{\text{ex}}(t)$  und den verallgemeinerten Rabi-Frequenzen  $\Omega_{ab}(t)(1 - i/q_{ab})$  (mit  $a, b \in \{g, n, \bar{n}, c_{c_1}, c_{c_2}, \bar{c}\}$ ) ergibt sich letztendlich der endgültige Satz von Dichteoperatorgleichungen zu

$$i\hbar\dot{\sigma}_{gg}(t) = \sum_{n'} \Omega_{gn'}^{\text{ex}}(t)\sigma_{n'g}(t) - \sum_{n'} \Omega_{n'g}^{\text{ex}}(t)\sigma_{gn'}(t) \quad (3.24a)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\sigma}_{ng}(t) &= \left( (E_n + s_n(t)) - (E_g + \omega^{\text{ex}}) - \frac{i}{2}\gamma_n(t) \right) \sigma_{ng}(t) + \Omega_{ng}^{\text{ex}}(t)\sigma_{gg}(t) \\ &+ \sum_{n' \neq n} \Omega_{nn'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{nn'}} \right) \sigma_{n'g}(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}'} \Omega_{n\bar{n}'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{n\bar{n}'}} \right) \sigma_{\bar{n}'g}(t) - \sum_{n'} \Omega_{n'g}^{\text{ex}}(t)\sigma_{nn'}(t) \end{aligned} \quad (3.24b)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\sigma}_{\bar{n}g}(t) &= \left( (E_{\bar{n}} + S_{\bar{n}}) - (E_g + \omega^{\text{ex}} + \omega) - \frac{i}{2}(\rho_{,\bar{n}} + \rho_{,SE}) \right) \sigma_{\bar{n}g}(t) \\ &+ \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}n'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{\bar{n}n'}} \right) \sigma_{n'g}(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}} \right) \sigma_{\bar{n}'g}(t) - \sum_{n'} \Omega_{n'g}^{\text{ex}}(t)\sigma_{\bar{n}n'} \end{aligned} \quad (3.24c)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\sigma}_{n_1n_2} &= \left( (E_{n_1} + s_{n_1}(t)) - (E_{n_2} + s_{n_2}(t)) - \frac{i}{2}(\gamma_{n_1}(t) + \gamma_{n_2}(t)) \right) \sigma_{n_1n_2}(t) \\ &+ i, \text{SE} \delta_{n_1, n_2} \sigma_{\bar{n}_1\bar{n}_2}(t) \\ &+ \Omega_{n_1g}^{\text{ex}}(t)\sigma_{gn_2}(t) + \sum_{n' \neq n_1} \Omega_{n_1n'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{n_1n'}} \right) \sigma_{n'n_2}(t) \\ &+ \sum_{\bar{n}'} \Omega_{n_1\bar{n}'}(t) \left( 1 - \frac{i}{q_{n_1\bar{n}'}} \right) \sigma_{\bar{n}'n_2}(t) \\ &- \Omega_{gn_2}^{\text{ex}}(t)\sigma_{n_1g}(t) - \sum_{n' \neq n_2} \Omega_{n'n_2}(t) \left( 1 + \frac{i}{q_{n'n_2}} \right) \sigma_{n_1n'}(t) \\ &- \sum_{\bar{n}'} \Omega_{\bar{n}'n_2}(t) \left( 1 + \frac{i}{q_{\bar{n}'n_2}} \right) \sigma_{n_1\bar{n}'}(t) \end{aligned} \quad (3.24d)$$

$$i\hbar\dot{\sigma}_{\bar{n}_1n_2}(t) = \left( (E_{\bar{n}_1} + S_{\bar{n}_1}) - (E_{n_2} + s_{n_2}(t) + \omega) - \frac{i}{2}(\rho_{,\bar{n}_1} + \gamma_{n_2}(t) + \rho_{,SE}) \right)$$

$$\begin{aligned}
& \times \sigma_{\bar{n}_1 n_2}(t) + \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}_1 n'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}_1 n'}}\right) \sigma_{n' n_2}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}_1} \Omega_{\bar{n}_1 \bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}_1 \bar{n}'}}\right) \sigma_{\bar{n}' n_2}(t) \\
& - \Omega_{g n_2}^{\text{ex}}(t) \sigma_{\bar{n}_1 g}(t) - \sum_{n' \neq n_2} \Omega_{n' n_2}(t) \left(1 + \frac{i}{q_{n' n_2}}\right) \sigma_{\bar{n}_1 n'}(t) \\
& - \sum_{\bar{n}'} \Omega_{\bar{n}' n_2}(t) \left(1 + \frac{i}{q_{\bar{n}' n_2}}\right) \sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}'}(t) \tag{3.24e}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{\sigma}_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t) &= \left( (E_{\bar{n}_1} + S_{\bar{n}_1}) - (E_{\bar{n}_2} + S_{\bar{n}_2}) - \frac{i}{2} (\bar{n}_1 + \bar{n}_2) - i,^{\text{SE}} \right) \sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}_2}(t) \\
& + \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}_1 n'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}_1 n'}}\right) \sigma_{n' \bar{n}_2}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}_1} \Omega_{\bar{n}_1 \bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}_1 \bar{n}'}}\right) \sigma_{\bar{n}' \bar{n}_2}(t) \\
& - \sum_{n'} \Omega_{n' \bar{n}_2}(t) \left(1 + \frac{i}{q_{n' \bar{n}_2}}\right) \sigma_{\bar{n}_1 n'}(t) \\
& - \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}_2} \Omega_{\bar{n}' \bar{n}_2}(t) \left(1 + \frac{i}{q_{\bar{n}' \bar{n}_2}}\right) \sigma_{\bar{n}_1 \bar{n}'}(t). \tag{3.24f}
\end{aligned}$$

Die Lösung dieses Differentialgleichungssystems teilt sich wie in Unterabschnitt 3.2.1 in zwei Schritte ein. Zuerst müssen die atomaren Parameter bestimmt werden. Dann wird die Anzahl der Rydbergzustände eingeschränkt, indem für die Hauptquantenzahlen die Bedingungen  $n_{\min} \leq n \leq n_{\max}$  und  $n_{\min} \leq \bar{n} \leq n_{\max}$  mit konvergierten Parametern  $n_{\min}$  und  $n_{\max}$  gefordert werden. Die numerische Integration des Gleichungssystems unter der Anfangsbedingung  $\sigma_{gg}(t_{\text{start}}) = 1$  und  $\sigma_{ab}(t_{\text{start}}) = 0$  für  $\{ab\} \neq \{gg\}$  erfolgt über die Verfahren, die in Anhang C dargestellt sind. Dabei ist  $t_{\text{start}}$  der Startzeitpunkt der Integration vor Beginn des anregenden Laserpulses.

Die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergmannigfaltigkeit ergibt sich im Dichteoperatorformalismus durch Summation der relevanten Diagonalelemente der Dichtematrix zu

$$p_{\text{low}}(t) = \sum_{n=n_{\min}}^{n_{\max}} \rho_{nn}(t), \tag{3.25}$$

und die Gesamtpopulation der autoionisierenden Rydbergmannigfaltigkeit berechnet sich entsprechend über

$$p_{\text{up}}(t) = \sum_{\bar{n}=n_{\min}}^{n_{\max}} \rho_{\bar{n}\bar{n}}(t). \tag{3.26}$$

Die Gesamtpopulation des Wellenpakets ist wieder durch

$$p_{\text{WP}}(t) = p_{\text{low}}(t) + p_{\text{up}}(t) \quad (3.27)$$

gegeben. Um mit Hilfe des Dichteoperators  $\rho(t)$  die Autokorrelationsfunktion zu einem Referenzzeitpunkt  $t_0$  berechnen zu können, wird zunächst angenommen, das Wellenpaket sei durch einen reinen Zustand gegeben, so daß es durch die Wellenfunktion  $|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle$  beschrieben werden kann. In dem Fall gilt (vgl. Gleichung (3.16))

$$|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t) \rangle|^2 = \text{Tr} \{ \rho(t_0) \rho(t) \} \quad (3.28)$$

( $\text{Tr}\{\hat{O}\}$  bezeichnet die Spur des Operators  $\hat{O}$ ), und die Gleichung

$$f_{\text{AC}}(t, t_0) = \frac{\sqrt{\text{Tr} \{ \rho(t_0) \rho(t) \}}}{p_{\text{WP}}(t_0)} \quad (3.29)$$

für die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets zum Referenzzeitpunkt  $t_0$  ist äquivalent zu Gleichung (3.17). Auch bei einer Verallgemeinerung auf gemischte Zustände ist Gleichung (3.29) sinnvoll und dient darum der Berechnung der Autokorrelationsfunktion bei Berücksichtigung spontaner Emission.

### 3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Mit Hilfe des soeben hergeleiteten Formalismus kann quantitativ untersucht werden, wie der Einfluß der spontanen Emission von der mittleren Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  des Wellenpakets abhängt. Dazu wird als konkretes Atom wieder Calcium herangezogen. Mit der mittleren Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  ändert sich in erster Linie die Kepler-Periode des Wellenpakets – sie ist um so größer, je höher  $\langle n \rangle$  ist. Damit muß auch die Intensität des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes geändert werden, um Stabilisierung im Fall optimaler Synchronisation zu erreichen. Vor allem jedoch hängt von der Kepler-Periode der interessante Zeitbereich ab, auf dem die nichtzerfließenden Wellenpakete beobachtet werden können. Dieser interessante Zeitbereich beträgt typischerweise einige zehn Kepler-Perioden und ist damit um so länger, je höher  $\langle n \rangle$  ist. Im Gegensatz dazu ist die spontane Zerfallsrate,  $^{\text{SE}}$  und die damit verbundene Lebensdauer  $\tau^{\text{SE}}$  des angeregten Atomrumpfs unabhängig von  $\langle n \rangle$ .

Zunächst seien die Gemeinsamkeiten der folgenden Beispiele aufgezählt. Für die atomaren Parameter werden stets die Werte aus Anhang A verwendet. Die Wellenpaketanregung erfolgt über einen Laserpuls, der in Resonanz mit dem Übergang zwischen Grundzustand  $(4s)^2$  und dem Rydbergzustand  $4s\langle n \rangle p$  ist. Dieser anregende Laserpuls besitzt den cosinusförmigen Verlauf aus Gleichung (B.4) mit einer Dauer von  $\Delta t^{\text{ex}} = T_{\text{Kepler}}/3$  und einer maximalen elektrischen Feldstärke von  $\mathcal{E}_0^{\text{ex,max}} = 10^{-6}$  a.u., die einer maximalen Intensität von  $I^{\text{ex,max}} = 3.51 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Des weiteren beziehen sich alle folgenden Beispiele

auf die optimale Synchronisation zwischen Wellenpaket- und Atomrumpfdynamik (vgl. Abschnitt 3.1). Das Atomrumpf-treibende Laserfeld ist also zeitlich konstant und startet zum Zeitpunkt  $t = T_{\text{Kepler}}$ . Seine Frequenz ist in Resonanz mit dem  $4s \leftrightarrow 4p$ -Übergang im Calcium-Ion, d.h. sie beträgt  $\omega = 0.12 \text{ a.u.} = 3.1 \text{ eV}$ . Die Intensität des Atomrumpf-treibenden Laserfeldes ist so gewählt, daß die Kepler-Periode und die Periodendauer der Rabi-Oszillation gleich groß sind. Dabei bestimmt sich die Kepler-Periode  $T_{\text{Kepler}}$  aus Gleichung (1.14) mit dem über die  $4snp$ - und  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserien gemittelten Quantendefekt von  $\delta = 1.8$  (siehe Anhang A). Die Periode der Rabi-Oszillation  $T_{\text{Rabi}}$  berechnet sich aus Gleichung (3.19). Die Anzahl der in der Rechnung berücksichtigten Rydbergzustände kann durch  $n_{\text{min}} = \langle n \rangle - 40$  und  $n_{\text{max}} = \langle n \rangle + 40$  beschränkt werden. Das zu lösende Gleichungssystem (3.24a)–(3.24f) besteht also aus 26 569 reellen Gleichungen. Seine Dimension ist damit um ein Vielfaches größer als bei den Amplitudengleichungen im Fall vernachlässigbarer spontaner Emission (324 reelle Gleichungen), so daß seine Lösung um ein Vielfaches mehr Rechenzeit erfordert.

In den folgenden Beispielen werden die Wellenpakete, die unter Berücksichtigung spontaner Emission gewonnen wurden, den Wellenpaketen, die unter Vernachlässigung spontaner Emission berechnet wurden, gegenübergestellt. Die Abbildungen der einzelnen Beispiele sind in zwei Teile aufgegliedert. In den oberen Graphen sind die Gesamtpopulation des Wellenpakets  $p_{\text{WP}}(t)$  (siehe Gleichung (3.27)) und die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergzustände  $p_{\text{low}}(t)$  (siehe Gleichung (3.25)) dargestellt. Die unteren Graphen beinhalten die Autokorrelationsfunktion  $f_{\text{AC}}(t, T_{\text{Kepler}})$  zum Referenzzeitpunkt  $t_0 = T_{\text{Kepler}}$  (siehe Gleichung (3.29)). Die Aussagekraft all dieser Größen wurde bereits im vorangegangenen Abschnitt 3.2 erläutert. Grundsätzlich beziehen sich in den folgenden Beispielen die durchgezogenen und die gepunkteten Kurven auf die Wellenpakete, die unter Berücksichtigung des spontanen Zerfalls mit Hilfe des oben präsentierten Dichteoperatorformalismus berechnet wurden. Im Gegensatz dazu zeigen die gestrichelten Kurven zum Vergleich die Ergebnisse bei Vernachlässigung spontaner Emission, die ebenfalls aus dem Dichteoperatorformalismus, aber mit  $\gamma^{\text{SE}} = 0$  gewonnen wurden.

Zuerst wird ein Wellenpaket mit einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 50$  betrachtet. Um optimale Stabilisierung zu realisieren, ist eine Amplitude der elektrischen Feldstärke von  $\mathcal{E}_0 = 4.1 \times 10^{-6} \text{ a.u.}$  vonnöten. Die entsprechende Intensität beträgt  $I = 5.9 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ . Abb. 3.7 bezieht sich auf dieses Beispiel. Bei Vernachlässigung des spontanen Zerfalls ist das Wellenpaket identisch mit dem Wellenpaket bei optimaler Stabilisierung, das bereits in Unterabschnitt 3.2.2 untersucht und diskutiert wurde (vgl. Abb. 3.4). Für eine Diskussion der in Abb. 3.7 aufgetragenen Größen sei darum auf Unterabschnitt 3.2.2 verwiesen. Nur zwei Dinge seien kurz wiederholt: Die Gesamtpopulation des Wellenpakets nimmt insgesamt nur sehr langsam ab und belegt deshalb die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Autoionisation. Die Autokorrelationsfunktion besitzt ein sehr regelmäßiges Verhalten, das die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Dispersion

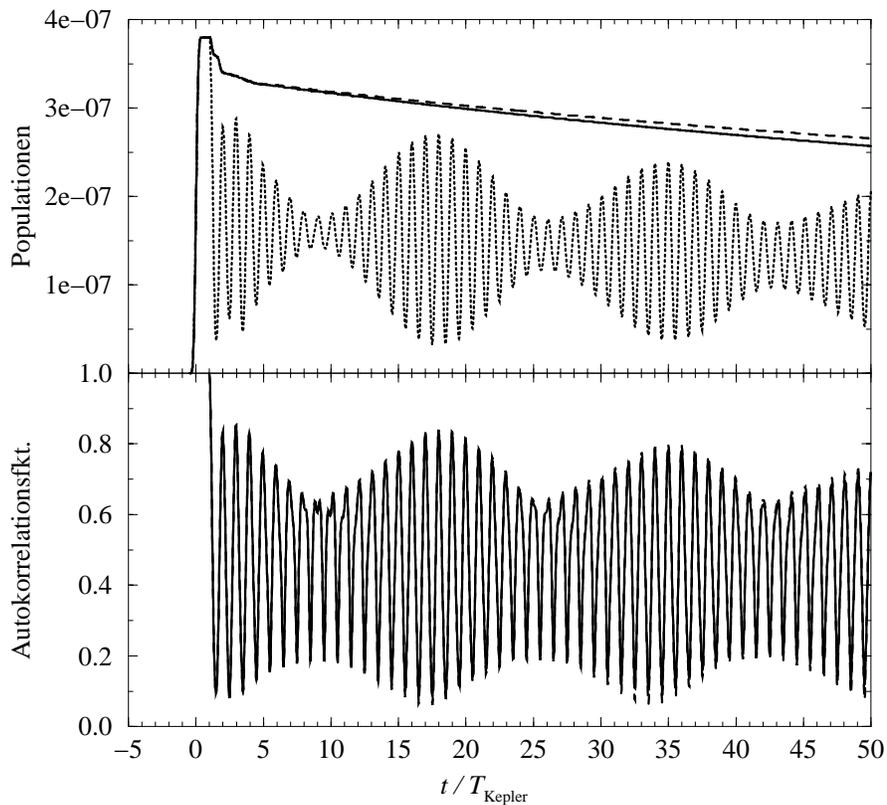


Abbildung 3.7: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit  $\langle n \rangle = 50$  im Fall optimaler Synchronisation. Oberer Graph: Gesamtpopulation des Wellenpakets (durchgezogene Kurve) sowie der nichtautoionisierenden Rydbergzustände (gepunktete Kurve) unter Berücksichtigung spontaner Emission. Außerdem Gesamtpopulation des Wellenpakets unter Vernachlässigung spontaner Emission (gestrichelte Kurve). Unterer Graph: Autokorrelationsfunktion  $f_{AC}(t, T_{\text{Kepler}})$  des Wellenpakets unter Berücksichtigung (durchgezogene Kurve) und unter Vernachlässigung (gestrichelte Kurve) spontaner Emission.

unter Beweis stellt.

Das eigentlich Interessante an Abb. 3.7 ist der Vergleich zwischen der Berechnung des Wellenpakets unter Berücksichtigung bzw. unter Vernachlässigung des spontanen Zerfalls. Es stellt sich heraus, daß im Fall von  $\langle n \rangle = 50$  der Unterschied sehr gering ist. Zwar zerfällt die Gesamtpopulation des Wellenpakets bei Berücksichtigung des spontanen Zerfalls geringfügig schneller. Dennoch bleibt das Wellenpaket über viele Kepler-Perioden stabilisiert gegen Autoionisation. Bei der Autokorrelationsfunktion ist fast kein Unterschied zwischen den beiden Kurven auszumachen. Daraus folgt, daß es auch bei der Berücksichtigung des spontanen Zerfalls zu einer Stabilisierung des Wellenpakets gegen Dispersion kommt. Das Verhältnis von Kepler-Periode zu spontaner Lebensdauer im Fall von  $\langle n \rangle = 50$

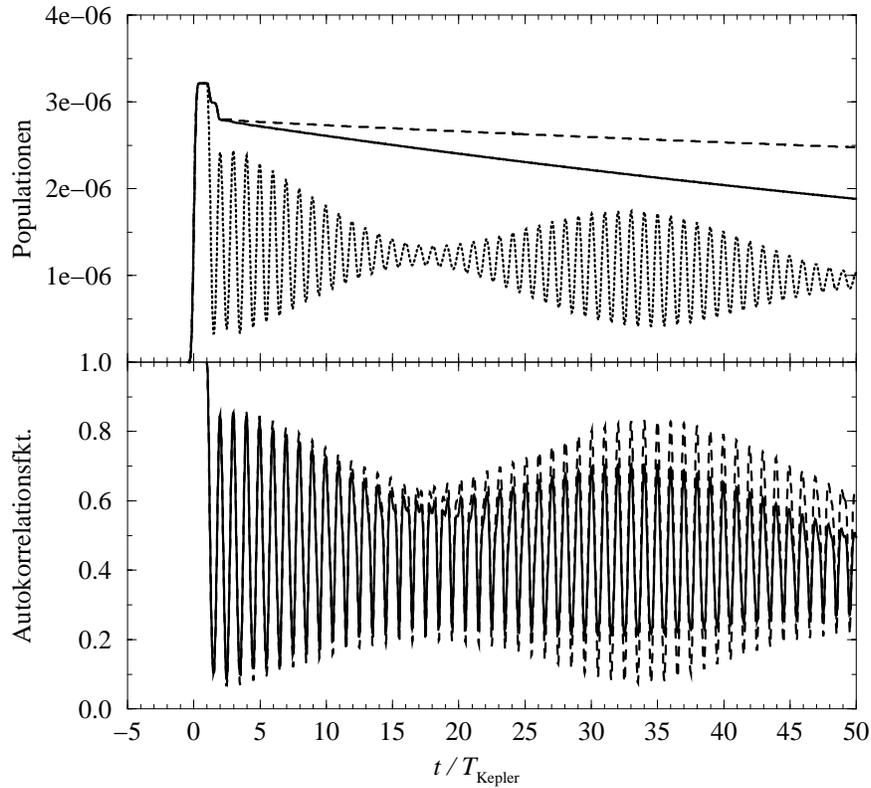


Abbildung 3.8: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit  $\langle n \rangle = 100$  im Fall optimaler Synchronisation. Beschreibung der Kurven: siehe Abb. 3.7.

beträgt  $T_{\text{Kepler}}/\tau^{\text{SE}} = 2.7 \times 10^{-3}$ . Dieser sehr kleine Wert legt nahe, daß sehr viele Kepler-Perioden betrachtet werden müssen, bevor ein signifikanter Einfluß der spontanen Emission festgestellt werden kann.

Abb. 3.8 bezieht sich nun auf ein Wellenpaket mit einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 100$ . In dem Fall beträgt die für eine optimale Stabilisierung benötigte Amplitude der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 4.9 \times 10^{-7}$  a.u.. Sie entspricht einer Intensität von  $I = 8.4 \times 10^3 \text{ W/cm}^2$ . Das Verhältnis von Kepler-Periode zu spontaner Lebensdauer beträgt in diesem Beispiel immerhin  $T_{\text{Kepler}}/\tau^{\text{SE}} = 2.2 \times 10^{-2}$ . Es kann also erwartet werden, daß innerhalb einiger Kepler-Perioden ein Unterschied zwischen den Kurven aufgrund der spontanen Emission zu beobachten ist. In der Tat kommt es bei Berücksichtigung der spontanen Emission zu einer deutlichen Beeinträchtigung des Stabilisierungseffekts, so daß die Gesamtpopulation des Wellenpakets schneller zerfällt, als bei Vernachlässigung der spontanen Emission. Außerdem besitzen die Oszillationen der Autokorrelationsfunktion bei Berücksichtigung der spontanen Emission eine immer kleiner werdende Amplitude. Dies ist auf einen Zerfall der Kohärenz der Wellenfunktion zurückzuführen. Der ursprünglich reine Zustand des Systems geht

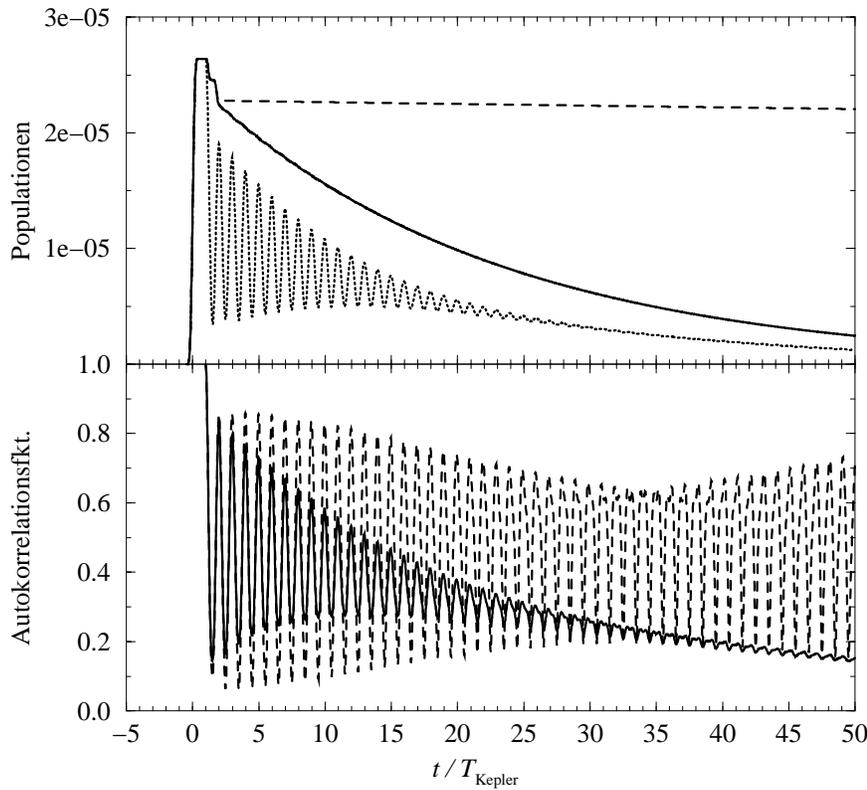


Abbildung 3.9: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit  $\langle n \rangle = 200$  im Fall optimaler Synchronisation. Beschreibung der Kurven: siehe Abb. 3.7.

mehr und mehr in einen gemischten Zustand über, d.h. die zunächst quantenmechanische, kohärente Überlagerung der Rydbergzustände weicht mit der Zeit einer statistischen, inkohärenten Überlagerung.

Das nächste Beispiel in Abb. 3.9 behandelt den Fall einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 200$ . Die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Atomrumpf-treibenden Feldes beträgt nach dessen Start  $\mathcal{E}_0 = 5.9 \times 10^{-8}$  a.u. und entspricht damit einer Intensität von  $I = 122 \text{ W/cm}^2$ . Bei  $\langle n \rangle = 200$  beträgt das Verhältnis von Kepler-Periode zu Lebensdauer des angeregten Atomrumpf-Zustands  $T_{\text{Kepler}}/\tau^{\text{SE}} = 0.19$ , so daß ein sehr starker Effekt des spontanen Zerfalls zu erwarten ist. Tatsächlich sind in Abb. 3.9 alle Eigenschaften, die durch die spontane Emission bedingt sind, wesentlich ausgeprägter als im vorigen Beispiel. Die Gesamtpopulation des Wellenpakets zerfällt nun sehr schnell und die Oszillation der Autokorrelationsfunktion hört innerhalb 50 Kepler-Perioden fast vollständig auf. Außerdem endet auch die Rabi-Oszillation des Atomrumpfs, die sich in der Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden Rydbergserie zeigt. Dieses Abklingen der Rabi-Oszillation ist darauf zurückzuführen, daß der Atomrumpf durch die spontane Emission mit der Zeit in eine inkohärente, statistische Über-

lagerung von Grundzustand und angeregtem Zustand übergeht. Das Resultat für ein Wellenpaket mit  $\langle n \rangle = 200$  ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis in [15]. In dieser Publikation wurden die numerischen Parameter entsprechend dem Fall  $T_{\text{Kepler}}/\tau^{\text{SE}} = 0.2$  gewählt, allerdings nicht bezogen auf das spezifische Beispiel Calcium.

Zusammenfassend folgt also, daß die grundsätzliche Auswirkung der spontanen Emission in der allmählichen Zerstörung der Kohärenz der Atomrumpfdynamik besteht. Dadurch kann nach einer gewissen Zeit keine Stabilisierung des Wellenpakets gegen Autoionisation und gegen Dispersion mehr stattfinden, was sich in erster Linie in einer erhöhten Ionisation zeigt. Das Ausmaß, in welchem die spontane Emission den Stabilisierungseffekt beeinträchtigt, hängt von der Kepler-Periode des Wellenpakets ab. Typischerweise werden für die Beobachtung der nichtzerfließenden Wellenpakete einige zehn Kepler-Perioden benötigt. Nur wenn dieser Zeitraum der Zeitskala der spontanen Emission entspricht, kann es zu einem Einfluß des spontanen Zerfalls kommen. Für Wellenpakete mit einer mittleren Hauptquantenzahl von ungefähr  $\langle n \rangle < 50$  ist der Beobachtungszeitraum wesentlich kleiner als die Zeitskala des spontanen Zerfalls, so daß die Wellenpakete weitgehend ungestört von der spontanen Emission gegen Autoionisation und Dispersion stabilisiert werden können. Für Wellenpakete mit einer mittleren Hauptquantenzahl von ca.  $\langle n \rangle > 100$  ist die Kepler-Periode jedoch so groß, daß der Beobachtungszeitraum vergleichbar mit der Lebensdauer des angeregten Atomrumpfs ist und deshalb der destabilisierende Einfluß des spontanen Zerfalls zum Tragen kommt.

### 3.4 Unterdrückung der spontanen Emission

Die vorigen Abschnitte 3.2 und 3.3 widmeten sich dem Studium von radialen Rydbergwellenpaketen in dem ursprünglichen System, das in Abschnitt 3.1 vorgestellt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten zum einen die prinzipielle Stabilisierung der Wellenpakete gegen Autoionisation und gegen Dispersion. Zum anderen zeigten sie aber auch, daß die spontane Emission einen Einfluß ausübt, der sich negativ auf den Stabilisierungseffekt auswirkt. Insbesondere stellte sich heraus, daß dieser negative Einfluß um so stärker ist, je höher das Wellenpaket angeregt wird, also je größer die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  ist. Obwohl bei Calcium der Einfluß der spontanen Emission für mittlere Hauptquantenzahlen von ungefähr  $\langle n \rangle < 50$  vernachlässigbar ist, wäre es wünschenswert, den spontanen Zerfall vermeiden (also sozusagen ausschalten) zu können.

Am Beispiel von Calcium bietet sich eine Möglichkeit, das bisher untersuchte System sinnvoll abzuwandeln. Sie nützt die Tatsache aus, daß die drei niedrigsten Zustände des Calcium-Ions (und damit auch des Atomrumpfs von Calcium) eine Lambda-Anordnung aufweisen, wie es in Abb. 3.10 dargestellt ist. Bisher dienten die  $4p\bar{n}p$ -Rydbergzustände, die zum  $4p$ -Zustand des Atomrumpfs

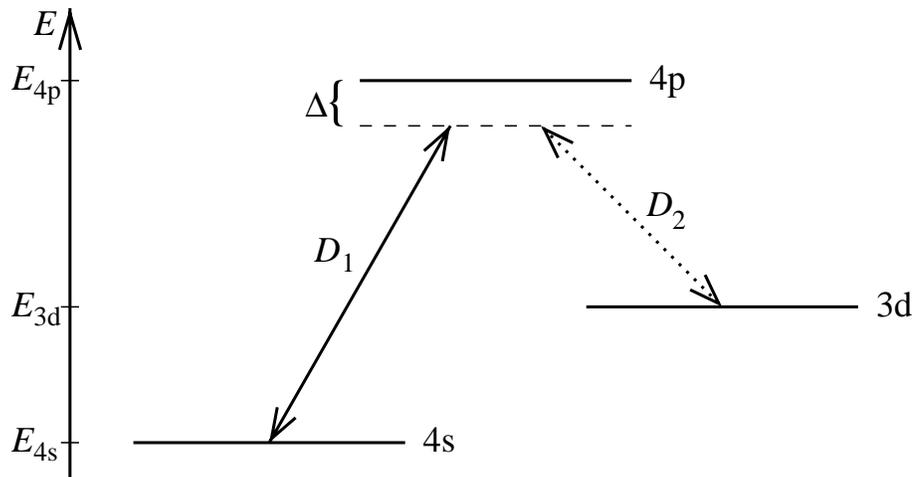


Abbildung 3.10: Termschema des Calcium-Atomrumpfs, der mit zwei Laserfeldern wechselwirkt.  $E_{4s}$ ,  $E_{4p}$  und  $E_{3d}$  bezeichnen die Energien der Zustände,  $D_1$  und  $D_2$  sind Wechselwirkungen mit den Laserfeldern und  $\Delta$  steht für die gemeinsame Verstimmung beider Laserfelder vom 4p-Zustand.

gehören, als autoionisierende Rydbergserie, welche für die Stabilisierung gegen Dispersion notwendig ist. Könnten nun stattdessen die  $3d\bar{n}p$ -Rydbergzustände, die zum 3d-Zustand des Atomrumpfs gehören und ebenfalls autoionisierend sind, die Rolle der  $4p\bar{n}p$ -Rydbergzustände übernehmen, so könnte der Einfluß spontaner Emission praktisch vollständig unterdrückt werden. Der 3d-Zustand ist nämlich metastabil und besitzt damit eine Lebensdauer, die wesentlich länger als die in diesem Kapitel betrachteten Zeiträume ist. Um die Rolle der  $4p\bar{n}p$ -Serie spielen zu können, kann die  $3d\bar{n}p$ -Serie über die Lambda-Anordnung getrieben werden, so wie es in Abb. 3.10 dargestellt ist und im nächsten Unterabschnitt näher erläutert wird. Allerdings ist dazu ein zweites Atomrumpf-treibendes Laserfeld notwendig. Diese Tatsache beinhaltet zwar eine experimentelle Komplikation, die die Anordnung aber dennoch nicht unrealisierbar macht.

Eine Lambda-Anordnung der drei niedrigsten Zustände des Atomrumpfs ist zwar nicht in jedem Zwei-Elektronen-Atom realisiert. Aber sie tritt immerhin in einigen verschiedenen Atomen, wie z.B. in Calcium, Strontium und Barium auf, so daß das vorgeschlagene System als hinreichend allgemein betrachtet werden kann.

### 3.4.1 Drei-Niveau-System in Lambda-Anordnung

Bevor in den folgenden Unterabschnitten das vollständige, erweiterte, atomare System beschrieben und untersucht wird, werden in diesem Unterabschnitt zunächst die grundlegenden Eigenschaften und die Dynamik des Atomrumpfs

zusammengefaßt. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, bildet der Atomrumpf ein Drei-Niveau-System in Lambda-Anordnung, das entsprechend Abb. 3.10 mit zwei Laserfeldern getrieben wird. Nur der obere Zustand dieses Lambda-Systems kann zerfallen, während die unteren Zustände stabil bzw. metastabil sind. Im folgenden werden die Intensitäten der Laserfelder als zeitlich konstant angenommen.

Die Motivation, solch ein Lambda-System zu betrachten, stammt u.a. von dessen Möglichkeit, einen sogenannten dunklen Zustand („dark state“) einzunehmen, der nicht vom Zerfall des oberen Zustands betroffen ist [86]. Und zwar gibt es unter bestimmten Bedingungen für die Frequenzen und Intensitäten der beiden Laserfelder einen Eigenzustand des getriebenen Drei-Niveau-Systems, bei dem sich die gesamte Population ausschließlich in den beiden unteren Zuständen der Lambda-Anordnung befindet, obwohl diese Zustände ja durch die Laserfelder an den oberen, zerfallenden Zustand gekoppelt sind. In einem solchen dunklen Zustand besitzt der obere Zustand also keine Population, so daß dessen Zerfall effizient unterdrückt ist. Nun besteht das Ziel dieses Unterabschnitts ja genau darin, in Hinblick auf die nichtzerfallenden Wellenpakete den spontanen Zerfall des oberen Zustands des Atomrumpfs zu vermeiden.

Die Stabilisierung der radialen Rydbergwellenpakete gegen Autoionisation und Dispersion kann aber nicht über einen stationären Zustand des Atomrumpfs erfolgen. Vielmehr ist eine Rabi-Oszillation des Atomrumpfs erforderlich. Für die Unterdrückung der spontanen Emission muß eine Rabi-Oszillation zwischen den beiden unteren Zuständen der Lambda-Anordnung angestrebt werden. Darum wird im folgenden die Dynamik des getriebenen Drei-Niveau-Systems untersucht.

Die Untersuchung wird wieder am speziellen Beispiel von Calcium illustriert. Sie erfolgt unter der Annahme, daß beide Laserfelder um den gleichen Betrag  $\Delta$  vom 4p-Zustand verstimmt sind (vgl. Abb. 3.10), so daß die Bedingungen

$$E_{4p}^+ - E_{4s}^+ = \hbar\omega_1 + \hbar\Delta \quad (3.30a)$$

$$E_{4p}^+ - E_{3d}^+ = \hbar\omega_2 + \hbar\Delta \quad (3.30b)$$

$$\Rightarrow E_{4s}^+ + \hbar\omega_1 = E_{3d}^+ + \hbar\omega_2 \quad (3.30c)$$

erfüllt sind. Dabei sind  $E_{4s}^+$ ,  $E_{4p}^+$  und  $E_{3d}^+$  die Energien der verschiedenen Zustände und  $\omega_1$  bzw.  $\omega_2$  bezeichnen die Laserfrequenzen. Für die Amplituden  $c_{4s}(t)$ ,  $c_{4p}(t)$  und  $c_{3d}(t)$  der Zustände ergibt sich aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung das Differentialgleichungssystem

$$i\hbar\dot{c}_{4s}(t) = -\hbar\Delta c_{4s}(t) + D_1 c_{4p}(t) \quad (3.31a)$$

$$i\hbar\dot{c}_{4p}(t) = D_1 c_{4s}(t) + D_2 c_{4p}(t) \quad (3.31b)$$

$$i\hbar\dot{c}_{3d}(t) = -\hbar\Delta c_{3d}(t) + D_2 c_{4p}(t) . \quad (3.31c)$$

Dabei hängen die konstanten Kopplungsstärken  $D_1$  und  $D_2$  über

$$D_1 = \mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+ \mathcal{E}_{0,1}/2 \quad (3.32a)$$

$$D_2 = \mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+ \mathcal{E}_{0,2}/2 \quad (3.32b)$$

mit den zeitunabhängigen Amplituden der elektrischen Feldstärken  $\mathcal{E}_{0,1}$  und  $\mathcal{E}_{0,2}$  und den Dipolmatrixelementen  $\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+$  und  $\mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+$  zwischen den Zuständen zusammen. Um die analytische Lösung des obigen Gleichungssystems unter den Anfangsbedingungen  $c_{4s}(0) = 1$  und  $c_{4p}(0) = c_{3d}(0) = 0$  zu finden, wird der Ansatz

$$c_{4p}(t) = \alpha (\exp(-i\Omega_a t) - \exp(i\Omega_b t)) \quad (3.33)$$

mit den noch zu bestimmenden Konstanten  $\alpha$ ,  $\Omega_a$  und  $\Omega_b$  gemacht. Einsetzen dieses Ansatzes in (3.31a) und (3.31c) führt zu entkoppelten Differentialgleichungen für  $c_{4s}(t)$  und  $c_{3d}(t)$ , welche direkt integriert werden können. Die Lösungen

$$c_{4s}(t) = \exp(i\Delta t) \left[ 1 + \frac{\alpha D_1}{\hbar} \left( \frac{\exp(-i(\Omega_b + \Delta)t) - 1}{\Omega_b + \Delta} + \frac{\exp(i(\Omega_a - \Delta)t) - 1}{\Omega_a - \Delta} \right) \right] \quad (3.34a)$$

$$c_{3d}(t) = \exp(i\Delta t) \frac{\alpha D_2}{\hbar} \left( \frac{\exp(-i(\Omega_b + \Delta)t) - 1}{\Omega_b + \Delta} + \frac{\exp(i(\Omega_a - \Delta)t) - 1}{\Omega_a - \Delta} \right) \quad (3.34b)$$

erfüllen genau die geforderten Anfangsbedingungen. Werden Gleichungen (3.33), (3.34a) und (3.34b) in (3.31b) eingesetzt, so ergeben sich die Konstanten zu

$$\Omega_{a/b} = \sqrt{(D_1^2 + D_2^2)/\hbar^2 + \Delta^2/4} \pm |\Delta|/2 \quad (3.35)$$

und

$$\alpha = \frac{D_1}{2\hbar \sqrt{(D_1^2 + D_2^2)/\hbar^2 + \Delta^2/4}}. \quad (3.36)$$

Damit ist die Dynamik der Populationen der Zustände

$$p_{4s/4p/3d}(t) = |c_{4s/4p/3d}(t)|^2 \quad (3.37)$$

durch

$$p_{4s}(t) = 1 - p_{4p}(t) - p_{3d}(t) \quad (3.38a)$$

$$p_{3d}(t) = 4 \left( \frac{D_1 D_2}{D_1^2 + D_2^2} \right)^2 \left[ \frac{\Omega_b}{\Omega_a + \Omega_b} \sin^2 \left( \frac{1}{2} \Omega_a t \right) + \frac{\Omega_a}{\Omega_a + \Omega_b} \sin^2 \left( \frac{1}{2} \Omega_b t \right) \right] - \frac{D_2^2}{D_1^2 + D_2^2} p_{4p}(t) \quad (3.38b)$$

$$p_{4p}(t) = \frac{D_1^2}{D_1^2 + D_2^2 + (\hbar\Delta)^2/4} \sin^2 \left( \frac{1}{2} (\Omega_a + \Omega_b) t \right) \quad (3.38c)$$

gegeben, falls sich bei  $t = 0$  die gesamte Population im 4s-Zustand befindet. Insbesondere sei nun der Fall gleicher Kopplungsstärken  $|D_1| = |D_2| =: D$  und

großer Verstimmung  $|\Delta| \ll D/\hbar$  betrachtet. Mit Hilfe der Gleichungen (3.38a)–(3.38c) kann direkt gezeigt werden, daß unter diesen Bedingungen der 4p-Zustand praktisch unbesetzt bleibt, während zwischen dem 4s- und dem 3d-Zustand ein nahezu vollständiger, periodischer Populationstransfer stattfindet. Die Frequenz dieser Rabi-artigen Oszillation ist durch

$$\Omega_{\text{Rabi}} = \Omega_b = \sqrt{2(D/\hbar)^2 + \Delta^2/4} - |\Delta|/2 \approx 2(D/\hbar)^2/|\Delta|. \quad (3.39)$$

gegeben. Die Rabi-artige Oszillation des Atomrumpfs erlaubt es schließlich, in dem erweiterten, atomaren System eine Synchronisation zwischen Atomrumpf- und Wellenpaketdynamik vorzunehmen, die in Analogie zu Abschnitt 3.1 steht und wieder zu nichtzerfließenden Rydbergwellenpaketen führt. Da nun der 4p-Zustand des Atomrumpfs während der ganzen Zeit praktisch keine Population erhält und da der 4s-Zustand des Atomrumpfs stabil und der 3d-Zustand des Atomrumpfs metastabil ist, spielt die spontane Emission in dem erweiterten System keine nennenswerte Rolle.

### 3.4.2 Vollständiges System und Formalismus

Abb. 3.11 enthält eine Skizze des vollständigen, erweiterten Systems, in welchem laut dem vorigen Unterabschnitt unter den geeigneten und angestrebten Bedingungen die spontane Emission keine signifikante Rolle spielt. Sowohl Abb. 3.11 als auch die folgenden Untersuchungen beziehen sich wieder auf das konkrete Beispiel von Calcium. Da der spontane Zerfall vernachlässigt werden kann, wird bei diesem erweiterten System derselbe Formalismus wie beim ursprünglichen System ohne spontane Emission (siehe Unterabschnitt 3.2.1) angewandt.

Mit den Abkürzungen  $|n\rangle := |4snp\rangle$ ,  $|\bar{n}\rangle := |4p\bar{n}p\rangle$  und  $|\bar{\bar{n}}\rangle := |3d\bar{\bar{n}}p\rangle$  für die Rydbergzustände und mit den zugehörigen Amplituden  $c_n(t)$ ,  $c_{\bar{n}}(t)$  und  $c_{\bar{\bar{n}}}(t)$  ist die Wellenfunktion des radialen Rydbergwellenpakets durch die Entwicklung

$$|\Psi_{\text{WP}}(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle + \sum_{\bar{n}} c_{\bar{n}}(t) |\bar{n}\rangle + \sum_{\bar{\bar{n}}} c_{\bar{\bar{n}}}(t) |\bar{\bar{n}}\rangle \quad (3.40)$$

gegeben. Der Hamiltonoperator lautet

$$H(t) = H^0 + V + D^{\text{ex}}(t) + D_1(t) + D_2(t) \quad (3.41)$$

mit dem atomaren Anteil  $H^{\text{Atom}} = H^0 + V$ , der Konfigurationswechselwirkung  $V$ , der Wechselwirkung mit dem anregenden Laserpuls  $D^{\text{ex}}(t)$  und den Wechselwirkungen mit den Atomrumpf-treibenden Laserfeldern  $D_1(t)$  und  $D_2(t)$ . Die elektrischen Feldstärken der Laserfelder sind durch

$$\mathcal{E}^{\text{ex}}(t) = \mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t) \cos(\omega^{\text{ex}}t) \quad (3.42a)$$

$$\mathcal{E}_1(t) = \mathcal{E}_{1,0}(t) \cos(\omega_1t) \quad (3.42b)$$

$$\mathcal{E}_2(t) = \mathcal{E}_{2,0}(t) \cos(\omega_2t) \quad (3.42c)$$

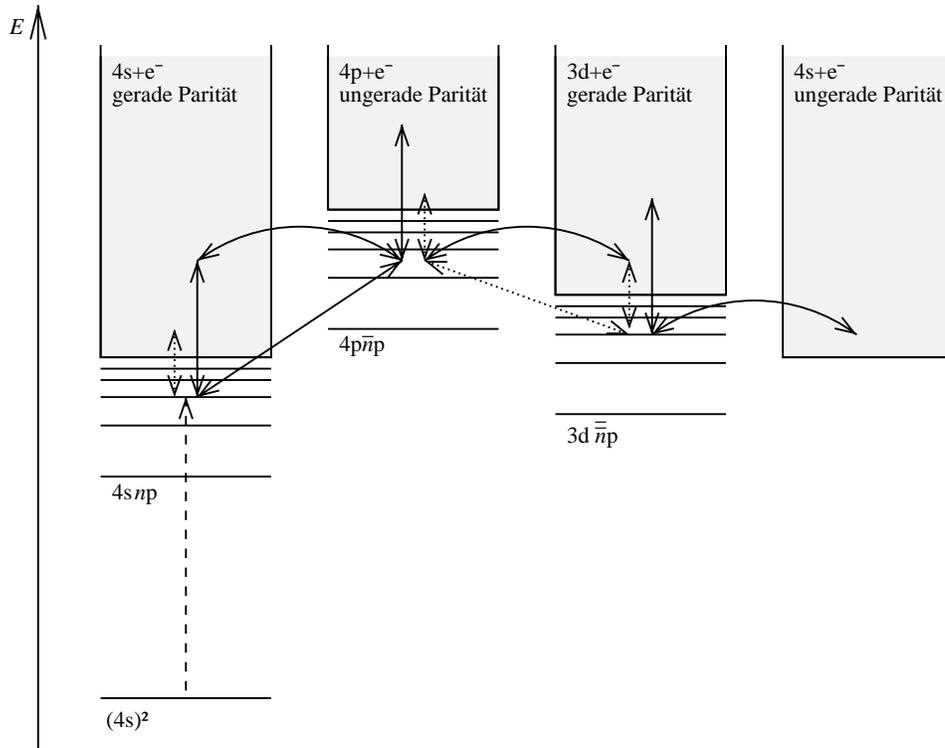


Abbildung 3.11: Termschema von Calcium mit allen relevanten Zuständen und mit den meisten der relevanten Wechselwirkungen. Gestrichelter Pfeil:  $D^{\text{ex}}$ , gerade Pfeile:  $D_1$ , gepunktete Pfeile:  $D_2$ , runde Pfeile:  $V$  (vgl. Text). Lediglich die Photoionisation der  $4snp$ -Zustände in das  $3d$ -Kontinuum, die der  $4p\bar{n}p$ -Zustände in die  $4s$ - und  $3d$ -Kontinua und die der  $3d\bar{n}p$ -Zustände in das  $4s$ -Kontinuum sind in dieser Abbildung nicht dargestellt, obwohl sie prinzipiell in den Formalismus miteingehen.

mit den Frequenzen  $\omega^{\text{ex}}$ ,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  gegeben. Wie in Unterabschnitt 3.2.1 wird zuerst die Schrödingergleichung nach den Basiszuständen (in dem Fall nach den in Abb. 3.11 gezeigten Zuständen) entwickelt, dann zu langsam veränderlichen Variablen übergegangen, die Drehwellennäherung durchgeführt und zuletzt das Kontinuum und der Anfangszustand  $(4s)^2$  eliminiert. Letztendlich ergeben sich für die transformierten Amplituden

$$\tilde{c}_n(t) = c_n(t) \exp(i(E_g + \hbar\omega^{\text{ex}})t) \quad (3.43a)$$

$$\tilde{c}_{\bar{n}}(t) = c_{\bar{n}}(t) \exp(i(E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega_1)t) \quad (3.43b)$$

$$\tilde{c}_{\bar{\bar{n}}}(t) = c_{\bar{\bar{n}}}(t) \exp(i(E_g + \hbar\omega^{\text{ex}} + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)t) \quad (3.43c)$$

$$(3.43d)$$

die Differentialgleichungen

$$i\hbar\dot{\tilde{c}}_n(t) = \left( E_n + s_n(t) - \hbar\omega^{\text{ex}} - E_g - \frac{i}{2}\gamma_n(t) \right) \tilde{c}_n(t) + \Omega_{ng}^{\text{ex}}(t)$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{n' \neq n} \Omega_{nn'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{nn'}}\right) \tilde{c}_{n'}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}'} \Omega_{n\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{n\bar{n}'}}\right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t)
\end{aligned} \tag{3.44a}$$

$$\begin{aligned}
i\hbar \dot{\tilde{c}}_{\bar{n}}(t) & = \left( E_{\bar{n}} + s_{\bar{n}}(t) + S_{\bar{n}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega_1 - E_g - \frac{i}{2}\gamma_{\bar{n}}(t) - \frac{i}{2}, \bar{n} \right) \tilde{c}_{\bar{n}}(t) \\
& + \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}n'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}n'}}\right) \tilde{c}_{n'}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}}\right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}'} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}}\right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t) \\
i\hbar \dot{\tilde{c}}_{\bar{n}}(t) & = \left( E_{\bar{n}} + s_{\bar{n}}(t) + S_{\bar{n}} - \hbar\omega^{\text{ex}} - \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 - E_g - \frac{i}{2}\gamma_{\bar{n}}(t) - \frac{i}{2}, \bar{n} \right) \tilde{c}_{\bar{n}}(t) \\
& + \sum_{n'} \Omega_{\bar{n}n'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}n'}}\right) \tilde{c}_{n'}(t) \\
& + \sum_{\bar{n}' \neq \bar{n}} \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) \left(1 - \frac{i}{q_{\bar{n}\bar{n}'}}\right) \tilde{c}_{\bar{n}'}(t).
\end{aligned} \tag{3.44b}$$

Sie enthalten wieder die durch Photoionisation bzw. durch Autoionisation induzierten Verschiebungen und Breiten  $s_a(t)$  und  $\gamma_a(t)$  bzw.  $S_a$  und  $\gamma_a$ , die Rabi-Frequenzen  $\Omega_{ab}^{\text{ex}}$  und die verallgemeinerten Rabi-Frequenzen  $\Omega_{ab}(t)(1 - i/q_{ab})$  (mit  $a, b \in \{n, \bar{n}, \bar{\bar{n}}\}$ ). Diese Parameter sind zum Teil genauso wie in (3.10a)–(3.10g) definiert, zum Teil in Analogie dazu. Aus Gründen des Platzes und der Übersichtlichkeit sind die abweichenden und neuen Definitionen an dieser Stelle nicht aufgeführt.

Um die Wellenpakete im erweiterten System berechnen zu können, müssen – wie in den vorangegangenen Abschnitten – wieder zwei Schritte durchgeführt werden. Zuerst müssen die atomaren Parameter bestimmt werden, was in Anhang A für Calcium dargestellt ist. Im Anschluß daran muß das Differentialgleichungssystem (3.44a)–(3.44b) numerisch gelöst werden. Um diesen zweiten Schritt praktisch durchführen zu können, müssen die Hauptquantenzahlen der Rydbergzustände wieder mit Hilfe von konvergiertern Parametern  $n_{\min}$  und  $n_{\max}$  eingeschränkt werden. Die Integration des Gleichungssystems unter der Anfangsbedingung  $\tilde{c}_n(t_{\text{start}}) = 0$ ,  $\tilde{c}_{\bar{n}}(t_{\text{start}}) = 0$  und  $\tilde{c}_{\bar{\bar{n}}}(t_{\text{start}}) = 0$  mit einem Anfangszeitpunkt  $t_{\text{start}}$  vor dem anregenden Laserpuls kann laut Anhang C erfolgen.

Sind die Amplituden  $c_n(t)$ ,  $c_{\bar{n}}(t)$  und  $c_{\bar{\bar{n}}}(t)$  zu den gewünschten Zeiten  $t$  bekannt, so können aus ihnen wieder eine Reihe von interessanten Größen abgeleitet werden. Die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden  $4snp$ -Rydbergzustän-

de berechnet sich aus

$$p_{\text{low}}(t) = \sum_{n=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} |c_n(t)|^2, \quad (3.45)$$

die Gesamtpopulation der autoionisierenden  $4p\bar{n}p$ -Rydbergzustände aus

$$p_{\text{mid}}(t) = \sum_{\bar{n}=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} |c_{\bar{n}}(t)|^2 \quad (3.46)$$

und die Gesamtpopulation der autoionisierenden  $3d\bar{n}p$ -Rydbergzustände aus

$$p_{\text{up}}(t) = \sum_{\bar{n}=n_{\text{min}}}^{n_{\text{max}}} |c_{\bar{n}}(t)|^2. \quad (3.47)$$

Die Gesamtpopulation des Wellenpakets beträgt

$$p_{\text{WP}}(t) = p_{\text{low}}(t) + p_{\text{mid}}(t) + p_{\text{up}}(t). \quad (3.48)$$

Die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets zum Referenzzeitpunkt  $t_0$  ist wie in Unterabschnitt 3.2.1 durch

$$f_{\text{AC}}(t, t_0) = \frac{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t) \rangle|}{|\langle \psi_{\text{WP}}(t_0) | \psi_{\text{WP}}(t_0) \rangle|} \quad (3.49)$$

mit der Wellenfunktion des Wellenpakets  $|\psi_{\text{WP}}(t)\rangle$  aus Gleichung (3.40) gegeben.

### 3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Nun wird ein nichtzerfließendes radiales Rydbergwellenpaket in der erweiterten Anordnung präsentiert, welches keiner spontanen Emission unterworfen ist, obwohl es eine relativ hohe mittlere Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 100$  besitzt. Dabei beziehen sich die Ergebnisse wieder auf Calcium, und die atomaren Parameter können wieder in Anhang A gefunden werden.

Die Wellenpaketanregung erfolgt mit einem cosinusförmigen Laserpuls entsprechend Gleichung (B.4). Er ist in Resonanz mit dem Übergang zwischen Grundzustand  $(4s)^2$  und dem Rydbergzustand  $4s100p$ , so daß seine Frequenz  $\omega^{\text{ex}} = 0.2187 \text{ a.u.} = 5.950 \text{ eV}$  beträgt. Es wird also ein Wellenpaket mit mittlerer Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle = 100$  angeregt, dessen Kepler-Periode sich über Gleichung (1.14) mit dem über die verschiedenen Rydbergserien gemittelten Quantendefekt  $\delta = 1.8$  (vgl. Anhang A) zu  $T_{\text{Kepler}} = 5.95 \times 10^6 \text{ a.u.} = 144 \text{ ps}$  bestimmt. Die Dauer des anregenden Laserpulses ist  $\Delta t^{\text{ex}} = T_{\text{Kepler}}/3 = 48 \text{ ps}$  und seine maximale elektrische Feldstärke beträgt  $\mathcal{E}_0^{\text{ex,max}} = 10^{-6} \text{ a.u.}$ , was einer maximalen Intensität von  $I^{\text{ex,max}} = 3.51 \times 10^4 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Das so angeregte Wellenpaket kann mit einer Begrenzung der Hauptquantenzahlen durch die Parameter  $n_{\text{min}} = 60$  und  $n_{\text{max}} = 140$  berechnet werden.

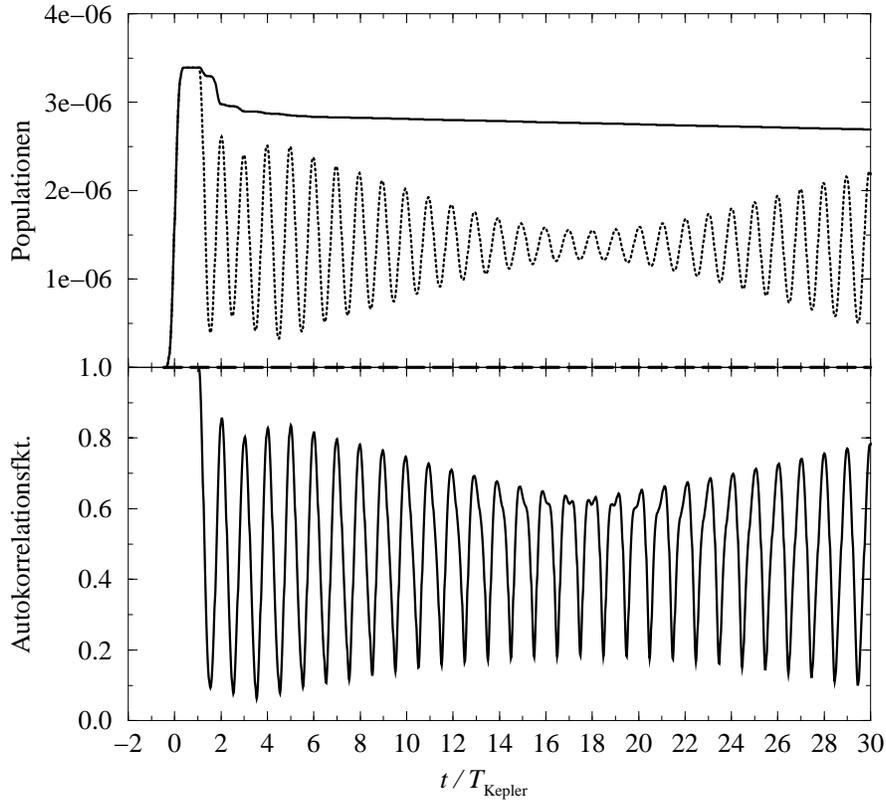


Abbildung 3.12: Radiales Rydbergwellenpaket in Calcium mit zwei Atomrumpftreibenden Laserfeldern im Fall optimaler Synchronisation. Oberer Graph: Gesamtpopulation des Wellenpakets (durchgezogene Kurve), Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden  $4snp$ -Rydbergzustände (gepunktete Kurve) sowie Gesamtpopulation der autoionisierenden  $4p\bar{n}p$ -Rydbergzustände (gestrichelte Kurve). Unterer Graph: Autokorrelationsfunktion  $f_{AC}(t, T_{\text{Kepler}})$  des Wellenpakets.

Die Atomrumpftreibenden Laserfelder sind so gewählt, daß die optimale Synchronisation zwischen der Wellenpaketdynamik und der Rabi-artigen Oszillation des Atomrumpfs gewährleistet ist. Dazu starten beide Laserfelder zum Zeitpunkt  $t = T_{\text{Kepler}}$ . Für die Frequenzen und Amplituden der elektrischen Feldstärken gilt die Kombination der Werte  $\mathcal{E}_{0,1} = 6.33 \times 10^{-5}$  a.u.,  $\mathcal{E}_{0,2} = 1.17 \times 10^{-4}$  a.u.,  $\omega_1 = 0.106$  a.u. = 2.90 eV und  $\omega_2 = 0.044$  a.u. = 1.20 eV. In dem Fall sind die Periodendauer der Rabi-artigen Oszillation  $T_{\text{Rabi}} = 2\pi/\Omega_{\text{Rabi}}$  (vgl. Gleichung (3.39)) und die Kepler-Periode  $T_{\text{Kepler}}$  gleich groß. Die Feldstärken entsprechen Intensitäten von  $I_{0,1} = 1.41 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup> und  $I_{0,2} = 4.80 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>. Die Frequenzen bedeuten eine gemeinsame Verstimmung von  $\Delta = 9 \times 10^{-3}$  a.u.. Verglichen mit den Laserfrequenzen ist die Verstimmung  $\Delta \approx 0.08\omega_1 \approx 0.20\omega_2$  relativ klein.

Abb. 3.12 zeigt im oberen Graphen die Gesamtpopulation des Wellenpakets

$p_{\text{WP}}(t)$  (siehe Gleichung (3.48)), die Gesamtpopulation der nichtautoionisierenden  $4snp$ -Rydbergserie  $p_{\text{low}}(t)$  (siehe Gleichung (3.45)) und die Gesamtpopulation der autoionisierenden  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie (siehe Gleichung (3.46)). Im unteren Graphen ist die Autokorrelationsfunktion  $f_{\text{AC}}(t, T_{\text{Kepler}})$  des Wellenpakets zum Referenzzeitpunkt  $t_0 = T_{\text{Kepler}}$  aufgetragen. Zunächst sei darauf hingewiesen, daß die Gesamtpopulation der  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie verschwindend gering ist. Diese Beobachtung stützt die Tatsache, daß der  $4p$ -Zustand des Atomrumpfs stets praktisch unbesetzt bleibt und damit auch nicht spontan zerfallen kann. Dadurch wird die Vernachlässigbarkeit der spontanen Emission unter Beweis gestellt und die Gültigkeit der Amplitudengleichungen bestätigt. Interessant ist ein Vergleich mit Abb. 3.4. Diese Abbildung bezieht sich auf ein nichtzerfließendes radiales Rydbergwellenpaket im ursprünglichen System im Fall optimaler Synchronisation. Die Übereinstimmung dieser Abbildung 3.4 und der aktuellen Abb. 3.12 in den wesentlichen Zügen ist ausgeprägt. Auch im erweiterten System tritt eine deutliche Stabilisierung gegen Autoionisation auf, was am langsamen Zerfall des Wellenpakets in Abb. 3.12 deutlich wird. Die Stabilisierung gegen Dispersion kann wieder der Autokorrelationsfunktion entnommen werden, die keine Anzeichen von Zerfließen besitzt. Prinzipiell können alle Eigenschaften der Größen, die bei Abb. 3.4 im Fall des ursprünglichen Systems bei optimaler Synchronisation diskutiert wurden, auch auf das aktuelle Beispiel im erweiterten System übertragen werden.

In diesem Abschnitt konnte also gezeigt werden, daß durch den zusätzlichen Aufwand eines zweiten Atomrumpf-treibenden Laserfeldes der Einfluß der spontanen Emission auf die nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete unterdrückt werden kann.

### 3.5 Erste experimentelle Ergebnisse

Für die in diesem Kapitel besprochenen nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete sind aus experimenteller Hinsicht zwei Publikationen von besonderer Relevanz. Beide sind im Jahr 1998, also während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit erschienen. Sie berichten von Experimenten an Calcium, die mit den nichtzerfließenden Wellenpaketen in direktem Zusammenhang stehen. Strehle, Weichmann und Gerber [13] präsentieren eine effiziente und aussagekräftige Methode zur Beobachtung radialer Rydbergwellenpakete in Calcium und führen ein unmittelbares Vorexperiment zu den nichtzerfließenden Wellenpaketen durch. Chen und Yeazell [14] nehmen die erste Beobachtung der nichtzerfließenden Wellenpakete für sich in Anspruch.

Der Versuchsaufbau von Strehle, Weichmann und Gerber [13] sieht folgendermaßen aus. Ein effusiver Strahl von Calcium-Atomen wird in eine Hochvakuumkammer geleitet, in der sich sowohl die Wechselwirkungszone der Atome mit den äußeren Laserfeldern als auch ein Flugzeit-Spektrometer befindet. Wahlweise können damit entweder die Ionen oder die Elektronen detektiert werden, die durch

die Wechselwirkung mit den Laserfeldern entstehen. Als Quelle für die Laserpulse, die zur Wellenpaketanregung dienen und aufgrund der schnellen Wellenpaketdynamik im Femtosekundenbereich sein müssen, dient ein Ti:Saphir-Lasersystem. Es wird so manipuliert, daß es paarweise Laserpulse mit einer Dauer von ca. 80 fs und einer Wellenlänge von  $\lambda = 408$  nm erzeugt, wobei der zeitliche Abstand zwischen jeweils zweien dieser Laserpulse über eine Michelson-artige Anordnung kontrolliert werden kann. Mit jeweils einem dieser Laserpulse kann mittels Zweiphotonenabsorption ein radiales Rydbergwellenpaket in der  $4snd$ -Rydbergserie von Calcium angeregt werden.

Um die Dynamik dieses Wellenpakets zu detektieren, kann nach einer Zeitverzögerung auf dessen Anregung ein weiterer Laserpuls angewandt werden, der das Wellenpaket ionisiert. Allerdings ist die Ionisation von Rydbergzuständen mit Photonen im sichtbaren oder ultravioletten Bereich so schwach, daß die Wellenpaketdynamik mit dieser Methode kaum beobachtet werden kann. Darum wenden Strehle, Weichmann und Gerber das sogenannte phasensensitive Messen [37, 38, 39] an, welches nach geeigneter Auswertung des gemessenen Signals die Autokorrelationsfunktion des Wellenpakets (vergleichbar zu den Gleichungen (3.17), (3.29) und (3.49)) ergibt. Das Prinzip des phasensensitiven Messens besteht darin, zwei identische Laserpulse mit einer Zeitverzögerung anzuwenden. Der erste Puls, der sogenannte Pumpimpuls, regt das zu untersuchende Wellenpaket an, und der zweite Puls, der sogenannte Probestimpuls, regt ein identisches Wellenpaket an, welches mit dem ersten Wellenpaket interferieren kann. Anschließend wird die Gesamtpopulation der Rydbergzustände detektiert, indem sie mit Hilfe eines weiteren, langen Laserpulses ionisiert wird. Die Gesamtpopulation der Rydbergzustände hängt nun von der Zeitverzögerung zwischen den beiden identischen Laserpulsen ab. Wird das zweite Wellenpaket, das ja an seinem inneren Umkehrpunkt erzeugt wird, dann angeregt, wenn das erste Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt ist, so ist die Gesamtpopulation der Rydbergzustände einfach die Summe der Populationen beider Wellenpakete. Wird das zweite Wellenpaket jedoch dann angeregt, wenn sich das erste Wellenpaket auch gerade am inneren Umkehrpunkt befindet, dann können die beiden Wellenpakete entweder konstruktiv oder destruktiv interferieren. Wird nun die Zeitverzögerung zwischen den Laserpulsen variiert, so zeigt die Gesamtpopulation der Rydbergzustände einen konstanten Wert, wenn sich das erste, also das zu untersuchende Wellenpaket am äußeren Umkehrpunkt befindet. Wenn sich hingegen das erste Wellenpaket am inneren Umkehrpunkt befindet, so weist die Gesamtpopulation starke Oszillationen auf. Aus der Amplitude dieses Signals läßt sich dann die Autokorrelationsfunktion ableiten. Die dadurch gewonnenen und in [13] präsentierten Resultate für ein Wellenpaket mit mittlerer Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle = 20$  zeigen sehr gute Auflösung und stimmen qualitativ gut mit der in Abb. 3.4 in Abschnitt 3.2 gezeigten theoretischen Autokorrelationsfunktion eines sich frei entwickelnden Wellenpakets mit  $\langle n \rangle = 50$  überein. Diese soeben beschriebene Detektionsmethode ist ebenso geeignet für die Messung der nichtzerfließenden Wellenpakete.

Als weiterer Schritt in Richtung der nichtzerfließenden Wellenpakete präsentieren Strehle, Weichmann und Gerber in [13] ein weiteres Experiment, und zwar diesmal mit einem Atomrumpf-treibenden Laserpuls. Mit zeitlichem Überlapp wird sowohl ein radiales Rydbergwellenpaket erzeugt als auch der Übergang des Atomrumpfs mit einem Nanosekundenpuls angeregt. Durch die Länge des Atomrumpf-treibenden Pulses ergibt sich ein zeitlich integriertes Signal der Autoionisation der zu dem angeregten Atomrumpf gehörenden Rydbergzustände, ohne jedoch die Dynamik des Wellenpakets auflösen zu können. Aber das zugehörige Spektrum kann aufgezeichnet und damit die Übergangsfrequenz des Atomrumpfs einschließlich der Feinstrukturaufspaltung des angeregten Zustands des Atomrumpfs gemessen werden. Die so ermittelten Frequenzen stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für einfach positiv geladenes Calcium überein. Daraus kann gefolgert werden, daß sich der Atomrumpf in der Tat kaum vom Calcium-Ion unterscheidet. Der Atomrumpf spürt also praktisch nichts von dem Rydbergelektron und verhält sich deshalb nahezu wie ein Calcium-Ion, so wie es in den Rechnungen der vorliegenden Arbeit stets angenommen wird.

Chen und Yeazell [14] behaupten nun, einen tatsächlichen experimentellen Nachweis für die nichtzerfließenden radialen Rydbergwellenpakete erbracht zu haben. Ihr experimenteller Aufbau ist im Prinzip vergleichbar zu dem oben geschilderten. Für die Detektion verwenden sie ebenfalls die Methode des phasensensitiven Messens. Allerdings detektieren sie nicht die Dynamik des durch den Pumpuls angeregten Wellenpakets in Abhängigkeit von der Zeit. Vielmehr variieren sie die Frequenz von Pump- und Probepuls und damit die mittlere Hauptquantenzahl der Wellenpakete. In Abhängigkeit von der mittleren Hauptquantenzahl messen sie den Überlapp des zu untersuchenden ersten Wellenpakets mit dem nach einer festgelegten Zeitverzögerung durch den Probepuls angeregten Wellenpaket. Dadurch wird gemessen, wie sehr ein Wellenpaket nach der festen Zeitverzögerung noch dem Wellenpaket zum Zeitpunkt seiner Anregung ähnelt. In Ref. [14] zeigen Chen und Yeazell zunächst das Ergebnis für freie Wellenpakete ohne Atomrumpf-treibendes Feld. Der Überlapp der Wellenpakete ist immer dann groß, wenn die feste Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probepuls ein ganzzahliges Vielfaches der Kepler-Periode ist. In dem Fall befindet sich das Wellenpaket nämlich nach der festen Zeitverzögerung wieder ungefähr am Ausgangspunkt. Dadurch ergeben sich einige Maxima des Überlapps in Abhängigkeit von der mittleren Hauptquantenzahl der Wellenpakete. Wenn dann zusätzlich das Atomrumpf-treibende Laserfeld angewandt wird, dann bleibt dasjenige Maximum ausgeprägt, bei dem die Kepler-Frequenz zusätzlich noch mit der Rabi-Frequenz des Atomrumpfs übereinstimmt, bei dem also die Synchronisation von Kepler- und Rabi-Oszillation realisiert ist. Diejenigen Maxima hingegen, die zu anderen mittleren Hauptquantenzahlen gehören, verlieren relativ an Höhe.

Prinzipiell scheint diese Meßmethode plausibel zu sein. Allerdings besitzen die Ergebnisse von Yeazell und Stroud aus mehreren Gründen eine nur bedingte Aussagekraft. Erstens beträgt die festgelegte Zeitverzögerung gerade einmal zwei

Kepler-Perioden für das stabilisierte Wellenpaket. Während der ersten beiden Kepler-Perioden läßt sich jedoch die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Autoionisation prinzipiell noch nicht in vollem Umfang beobachten, was z.B. an Abb. 3.4 in Abschnitt 3.2 leicht abzulesen ist. Während der ersten Kepler-Perioden muß das Wellenpaket nämlich durch Autoionisation erst in die Form gebracht werden, in welcher es zu späteren Zeiten gegen Autoionisation immun ist. Des weiteren sind die in [14] dargestellten Daten nur in beliebigen Einheiten angegeben, so daß die absolute Autoionisation während der Zeitverzögerung nicht ablesbar ist. Somit kann auch nicht unterschieden werden, ob die verminderte Höhe der Maxima, welche zu unsynchronisierten Wellenpaketen gehören, wirklich von der Abwesenheit der Stabilisierung herrührt, oder ob sie lediglich daher kommt, daß die Autoionisation von Rydbergzuständen mit niedrigeren Hauptquantenzahlen stärker ist. In [14] wird zwar ein Vergleich mit theoretischen Rechnungen aufgeführt. Allerdings basieren die theoretischen Kurven auf einem vereinfachten Formalismus [87]; die verwendeten Parameter werden nicht angegeben.

Beide soeben erläuterten Vorexperimente wurden mit Calcium durchgeführt. Daher erscheint es gerechtfertigt und sinnvoll, daß im vorliegenden Kapitel stets Calcium als quantitatives Beispiel herangezogen wurde.

# Kapitel 4

## Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete in Ein-Elektronen-Atomen

Eine allgemeine Definition für angulare und radial-angulare Rydbergwellenpakete wurde bereits in der Einleitung gegeben. Sie besagt, daß es sich bei einem angularen Rydbergwellenpaket um eine kohärente Überlagerung von mehreren atomaren Rydbergzuständen mit einigen verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  handelt. Solch ein Wellenpaket kann Lokalisierung in den angularen Variablen aufweisen. Falls zudem die Hauptquantenzahlen  $n$  um einen nicht zu kleinen Mittelwert  $\langle n \rangle$  verteilt sind, kann zugleich radiale und angulare Lokalisierung auftreten. In diesem Fall handelt es sich um ein radial-angulares Rydbergwellenpaket. In der Einleitung wurden einige Anregungsmöglichkeiten für angulare und radial-angulare Rydbergwellenpakete aufgeführt. Darunter befindet sich jedoch kein Anregungsschema, welches einigermaßen einfach zu realisieren wäre.

Eine überraschend einfache Möglichkeit zur Laseranregung von angularen Rydbergwellenpaketen wurde vor ca. zwei Jahren von Corless und Stroud vorgeschlagen. In Referenz [28] behaupten sie anhand eines einfachen Modells, daß bei der Anregung von Rydbergzuständen mit einem einzigen Laserpuls moderater (d.h. nicht zu schwacher aber auch nicht zu starker) Intensität die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  gemischt werden. Diese Aussage beruht auf den sehr großen Dipolmatrixelementen in Längeneichung zwischen Rydbergzuständen mit nahe beieinander liegenden Hauptquantenzahlen  $n$  und verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen  $l$ . Die enorme Größe dieser Dipolmatrixelemente führt zu der Vermutung, daß die Rydbergzustände unter dem Einfluß des moderaten Laserpulses aneinander koppeln können, obwohl die entsprechenden Übergänge stark verstimmt sind. Demzufolge könnte also ein angulares Rydbergwellenpaket durch die Anwendung eines einzigen Laserpulses moderater Intensität angeregt werden. Die Anregung angularer Rydbergwellenpakete wäre also nicht komplizierter als die Anregung radialer Rydbergwellenpakete (vgl. Kapitel 1).

Weitere theoretische Untersuchungen zu diesem Vorschlag anhand vereinfachter Modelle folgten [88, 89], die jedoch zu unterschiedlichen und widersprüchlichen Aussagen über das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen kommen. Da bislang noch keine experimentelle Untersuchung erfolgt ist, kann nur eine gründliche Rechnung anhand eines realistischen Systems Klarheit bringen [90]. Das vorliegende Kapitel widmet sich einer solchen realistischen Untersuchung. Dabei tritt eine Reihe von interessanten Aspekten der theoretischen Behandlung zutage, z.B. die Gegenüberstellung von Längen- und Geschwindigkeitseichung und die Frage nach der Gültigkeit der Dipolnäherung.

In Abschnitt 4.1 wird zunächst etwas ausführlicher auf das ursprüngliche Modell von Corless und Stroud eingegangen. Abschnitt 4.2 enthält den Formalismus zur Berechnung der Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete, der in dieser Arbeit angewandt wird. Damit wird in Abschnitt 4.3 das von Corless und Stroud vorgeschlagene Anregungsschema anhand eines realistischen Systems im Rahmen der Dipolnäherung untersucht. Da im Rahmen dieser Untersuchungen jedoch bei moderaten Laserintensitäten kein Mischen der Drehimpulsquantenzahlen gefunden werden kann, wird das Schema in Abschnitt 4.4 erweitert. Das neue System erlaubt dann die Anregung radial-angularer Rydbergwellenpakete [90]. Zuletzt gibt Abschnitt 4.5 einen Ausblick auf die noch zu untersuchenden Aspekte des Projekts.

## 4.1 Ursprüngliches Modell

Das von Corless und Stroud in [28] vorgeschlagene Modell besteht aus einem energetisch tief liegenden Anfangszustand, in dem sich zunächst die gesamte Population befindet, sowie einer einzigen  $n$ -Mannigfaltigkeit von Rydbergzuständen, wobei unter  $n$ -Mannigfaltigkeit die Menge aller Rydbergzustände mit Hauptquantenzahl  $n$  verstanden wird. Auf diese Zustände wird ein langer Laserpuls moderater Intensität angewandt, der mit dem Übergang zwischen Anfangszustand und  $n$ -Mannigfaltigkeit resonant ist. Was in diesem Zusammenhang „moderate Intensität“ bedeutet, wird weiter unten erläutert. Da der Laserpuls als linear polarisiert angenommen wird, werden im Rahmen der Dipolnäherung die magnetischen Quantenzahlen  $m$  nicht gemischt. Da die magnetische Quantenzahl  $m$  also für alle relevanten Zustände den gleichen Wert (nämlich den des Anfangszustands) besitzt, wird sie im folgenden in der Notation nicht berücksichtigt. In Dipolnäherung und Längeneichung lassen sich die zeitabhängigen Amplituden  $c_{n_0,0}(t)$  und  $c_{n,l}(t)$  für den Anfangszustand  $|n_0, 0\rangle$  und die Rydbergzustände  $|n, l\rangle$  ( $l = 0, \dots, n-1$ ) durch Lösen des Differentialgleichungssystems

$$i\hbar\dot{c}_{n_0,0}(t) = E_{n_0,0}c_{n_0,0}(t) + \mathcal{E}(t)\cos(\omega t)\mu_{(n_0,0)(n,1)}^{\text{LG}}c_{n,1}(t) \quad (4.1a)$$

$$i\hbar\dot{c}_{n,l}(t) = E_{n,l}c_{n,l}(t) + \mathcal{E}(t)\cos(\omega t)\left[\delta_{l,1}\mu_{(n,l)(n_0,0)}^{\text{LG}}c_{n_0,0}(t) + \sum_{l'=0}^{n-1}\mu_{(n,l)(n,l')}^{\text{LG}}c_{n,l'}(t)\right]$$

$$\text{für } l = 0, \dots, n - 1, \quad (4.1b)$$

welches aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung hervorgeht, bestimmen. Dabei sind  $E_{n_0,0}$  und  $E_{n,l}$  die Energien der Zustände, und  $\mu_{(n_0,0)(n,1)}^{\text{LG}}$ ,  $\mu_{(n,1)(n_0,0)}^{\text{LG}}$  und  $\mu_{(n,l)(n,l')}^{\text{LG}}$  sind die Dipolmatrixelemente in Längeneichung zwischen den Zuständen.  $\mathcal{E}(t)$  bezeichnet die Amplitude der elektrischen Feldstärke und  $\omega = (E_{n,1} - E_{n_0,0})/\hbar$  die Frequenz des Laserfeldes.  $\delta_{l,1}$  ist das Kroneckersymbol.

Im Gleichungssystem (4.1a) / (4.1b) wird die Kopplung der Rydbergzustände  $|n, l\rangle$  ( $l = 0, \dots, n - 1$ ) untereinander berücksichtigt. Daher kann die Lösung des Gleichungssystems ergeben, daß Population nicht nur vom Anfangszustand  $|n_0, 0\rangle$  zum Rydbergzustand  $|n, 1\rangle$ , sondern auch zu Rydbergzuständen  $|n, l\rangle$  mit  $l > 1$  transferiert wird. Die Stärke dieses Populationstransfers hin zu höheren Drehimpulsquantenzahlen hängt von den Größenverhältnissen zwischen der Laserfrequenz  $\omega$ , der Amplitude der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}(t)$  und den Dipolmatrixelementen  $\mu_{(n,l)(n,l')}^{\text{LG}}$  ab. Da die Verstimmungen zwischen den Rydbergzuständen ungefähr gleich groß wie die Laserfrequenz  $\omega$  sind, müssen die Dipolmatrixelemente zwischen den Rydbergzuständen und/oder die Amplitude der elektrischen Feldstärke des Laserpulses sehr groß sein, damit Rydbergzustände mit  $l > 1$  besetzt werden können. Nun wachsen die Dipolmatrixelemente  $\mu_{(n,l)(n,l\pm 1)}^{\text{LG}}$  ungefähr proportional zu  $n^2$  für  $l \ll n$  [36]. Die kritische elektrische Feldstärke, oberhalb derer die Drehimpulsquantenzahlen gemischt werden, skaliert also in etwa mit  $n^{-2}$  und die kritische Intensität  $I_c$  somit mit  $n^{-4}$ . Corless und Stroud geben in [28] für eine Hauptquantenzahl von  $n = 30$  den konkreten Richtwert von  $I_c \approx 10^{10} \text{ W/cm}^2$  an, der im moderaten Intensitätsbereich liegt.

Diese Abschätzung bezieht sich lediglich auf das einfache Modellsystem. Deshalb sollte aus ihr noch nicht geschlossen werden, daß es auch in einem realen Atom bei der Anregung von Rydbergzuständen mit einem einzigen Laserpuls moderater Intensität zu einem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen kommt und dadurch angulare Rydbergwellenpakete angeregt werden. Vielmehr muß zunächst das Modell auf seine Anwendbarkeit auf ein reales System untersucht werden. Zuerst drängt sich dabei die Frage auf, ob es überhaupt zulässig ist, die Rechnung auf eine einzige  $n$ -Mannigfaltigkeit von Rydbergzuständen zu beschränken. Corless und Stroud rechtfertigen diese Näherung, indem sie darauf hinweisen, daß die Dipolmatrixelemente zwischen Zuständen aus benachbarten  $n$ -Mannigfaltigkeiten nur ca. 20% der Dipolmatrixelemente zwischen Zuständen innerhalb einer  $n$ -Mannigfaltigkeit betragen [28]. In einer kritischeren Betrachtungsweise können allerdings – je nach Länge des Laserpulses – auch die geringeren Dipolmatrixelemente zwischen benachbarten  $n$ -Mannigfaltigkeiten zu einem signifikanten Populationstransfer zwischen den verschiedenen  $n$ -Mannigfaltigkeiten führen. Daß in der Tat die Beschränkung auf eine einzige  $n$ -Mannigfaltigkeit fraglich ist, demonstriert die folgende Rechnung.

Wird das ursprüngliche Modell erweitert, indem alle Zustände mit Hauptquantenzahlen  $n_0 \leq n \leq n_{\text{max}}$  berücksichtigt werden, so gehorchen die zeitab-

hängigen Amplituden  $c_{n_0,0}(t)$  und  $c_{n,l}(t)$  der beteiligten Zustände dem Differentialgleichungssystem

$$i\hbar\dot{c}_{n_0,0}(t) = E_{n_0,0}c_{n_0,0}(t) + \mathcal{E}(t)\cos(\omega t)\sum_{n'=n_0}^{n_{\max}}\mu_{(n_0,0)(n',1)}^{\text{LG}}c_{n',1}(t) \quad (4.2a)$$

$$i\hbar\dot{c}_{n,l}(t) = (E_{n,l} - i\gamma_{n,l}(t)/2)c_{n,l}(t) + \mathcal{E}(t)\cos(\omega t) \\ \times \left[ \delta_{l,1}\mu_{(n,l)(n_0,0)}^{\text{LG}}c_{n_0,0}(t) + \sum_{n'=n_0}^{n_{\max}}\sum_{l'=0}^{n'-1}\mu_{(n,l)(n',l')}^{\text{LG}}c_{n',l'}(t) \right] \\ \text{für } n = n_0, \dots, n_{\max} \text{ und } l = 0, \dots, n-1 \text{ mit } (n,l) \neq (n_0,0), \quad (4.2b)$$

wobei für die Wechselwirkung wieder die Längeneichung herangezogen wird. Die Photoionisation der Zustände wird durch die Breiten  $\gamma_{n,l}(t)$  berücksichtigt, welche mit  $\gamma_{n,l}(t) = \tilde{\gamma}_{n,l}\mathcal{E}^2(t)/4$  proportional zum Quadrat der elektrischen Feldstärke sind.

Im folgenden wird – wie in Kapitel 1 – Wasserstoff mit dem metastabilen Anfangszustand  $2s$  (d.h.  $n_0 = 2$ ) als konkretes Beispiel herangezogen. Für Wasserstoff können die Wert für die Energien  $E_{n_0,0}$  und  $E_{n,l}$ , die Dipolmatrixelemente  $\mu_{(n_0,0)(n,1)}^{\text{LG}}$ ,  $\mu_{(n,1)(n_0,0)}^{\text{LG}}$  und  $\mu_{(n,l)(n',l')}^{\text{LG}}$  und die Proportionalitätsfaktoren  $\tilde{\gamma}_{n,l}$  aus bekannten Formeln und Verfahren gewonnen werden [36, 91, 92]. Für einen Vergleich mit den Ergebnissen von Corless und Stroud ist es sinnvoll, einen Laserpuls entsprechend der in [28] aufgeführten Angaben zu wählen. So wird eine mittlere Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 30$  betrachtet. Der Laserpuls ist in Resonanz mit dem Übergang zwischen den Zuständen  $2s$  und  $30p$ , so daß seine Frequenz  $\omega = 0.124 \text{ a.u.} = 3.4 \text{ eV}$  beträgt. Die maximale elektrische Feldstärke des Laserpulses ist  $\mathcal{E}^{\max} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ a.u.}$ , so daß sich die maximale Intensität mit  $I^{\max} = 5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$  oberhalb der von Corless und Stroud vorgeschlagenen kritischen Intensität von  $I_c \approx 10^{10} \text{ W/cm}^2$  befindet. Die elektrische Feldstärke besitzt den cosinusförmigen Verlauf von Gleichung (B.4) mit einer Dauer von  $\Delta t = 3.4 \times 10^5 \text{ a.u.} = 8.2 \text{ ps}$  (siehe Anhang B).

Diese relativ lange Pulsdauer impliziert eine spektrale Breite, die zu schmal ist, um Zustände mit  $n = \langle n \rangle - 1 = 29$  und  $n = \langle n \rangle + 1 = 31$  zu überlappen. Nach der Argumentation von Corless und Stroud, die auf der vorigen Seite wiedergegeben wurde, müßte in dem Fall die Population in den Zuständen mit  $n \neq \langle n \rangle = 30$  stets vernachlässigbar sein, so daß diese Zustände in der Rechnung gar nicht berücksichtigt werden müßten. Die Ergebnisse in Abb. 4.1 zeigen jedoch das Gegenteil. Sie wurden durch numerische Integration (siehe Anhang C) des erweiterten Differentialgleichungssystems (4.2a) / (4.2b) unter der Anfangsbedingung  $c_{n_0,0}(-1.375\Delta t) = 1$  und  $c_{n,l}(-1.375\Delta t) = 0$  für  $\{n,l\} \neq \{n_0,0\}$  gewonnen. In Abb. 4.1 ist die Summe der Populationen aller Rydbergzustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  am Ende des Laserpulses über  $l$  aufgetragen, und zwar einmal für eine maximal miteinbezogene Hauptquantenzahl von  $n_{\max} = 42$

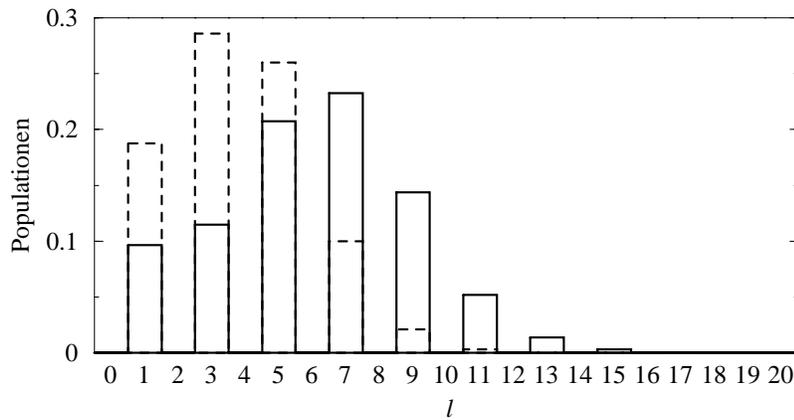


Abbildung 4.1: Summe der Populationen aller Zustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  am Ende des Laserpulses für  $n_{\max} = 42$  (durchgezogenes Histogramm) und  $n_{\max} = 52$  (gestricheltes Histogramm).

(durchgezogenes Histogramm) und einmal für  $n_{\max} = 52$  (gestricheltes Histogramm). Offensichtlich bewirkt das Miteinbeziehen der Rydbergzustände mit den Hauptquantenzahlen  $\langle n \rangle + 13 \leq n \leq \langle n \rangle + 22$  einen signifikanten Unterschied im Endergebnis. Daraus folgt direkt, daß bei einer Rechnung in Längeneichung in der Basis der Wasserstoffeigenfunktionen auch  $n$ -Mannigfaltigkeiten mit  $n \neq \langle n \rangle$  eine wesentliche Rolle spielen. Zudem ist aus Abb. 4.1 eine gewisse Tendenz hin zu geringerem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen bei größerem  $n_{\max}$  abzulesen. Es ist anhand dieser Abbildung nicht zu entscheiden, ob und wie stark sich dieser Trend fortsetzt, insbesondere ob das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen überhaupt noch vorhanden ist, wenn wesentlich mehr Wasserstoffeigenfunktionen – insbesondere auch Kontinuumszustände – in der Rechnung berücksichtigt werden. Diese Untersuchung am erweiterten System legt also nahe, daß die Beschränkung auf ein Modell mit nur einer einzigen  $n$ -Mannigfaltigkeit fragwürdig ist.

Ein wichtiger Aspekt, der von Corless und Stroud in [28] nicht berücksichtigt wird, ist die Frage, ob in ihrem Modell die Rechnung in Längeneichung überhaupt angebracht ist. Da die Physik eichungsunabhängig ist, gilt folgendes: Wird bei der Behandlung eines Problems zur Wechselwirkung von Atomen mit Laserfeldern eine vollständige Basis von Funktionen verwendet, nach der die atomare Wellenfunktion entwickelt wird, so ist das Ergebnis unabhängig davon, ob es mit einer Rechnung in Längen- oder in Geschwindigkeitseichung gewonnen wurde [93]. Es ist lediglich möglich, daß in der Praxis eine der Eichungen wesentlich ökonomischer ist und ihr deshalb der Vorzug gegeben wird [94]. Wird allerdings nur ein unvollständiger Teil der Basis in die Rechnung miteinbezogen, so ist insbesondere bei verstimmten Übergängen Vorsicht bei der Wahl der Eichung geboten (siehe Aufgabe E<sub>IV.2</sub> in [93]). In der Tat ist die Äquivalenz von Längen- und Geschwin-

digkeitseichung in dem von Corless und Stroud vorgeschlagenen Modell, das ja in einer extrem reduzierten atomaren Basis besteht, auf das Empfindlichste verletzt. Am besten läßt sich diese Tatsache am Beispiel von Wasserstoff verdeutlichen, bei dem wegen der Entartung der  $n$ -Mannigfaltigkeiten für die Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung

$$\mu_{(n,l)(n,l\pm 1)}^{\text{VG}} = -i(E_{n,l\pm 1} - E_{n,l})\mu_{(n,l)(n,l\pm 1)}^{\text{LG}} = 0 \quad (4.3)$$

gilt (vgl. Gleichung (2.31)). In Geschwindigkeitseichung gibt es also keine Kopplungen zwischen den Rydbergzuständen einer  $n$ -Mannigfaltigkeit. Eine Rechnung in Geschwindigkeitseichung im Modell von Corless und Stroud würde deshalb zu keinerlei Mischen der Drehimpulsquantenzahlen führen. Die Wahl der Eichung wird in Abschnitt 4.3 weiterdiskutiert.

Ein weiterer Kritikpunkt an dem von Corless und Stroud vorgeschlagenen Modell bezieht sich auf die Dipolnäherung, die ja nur dann gilt, wenn die räumliche Ausdehnung  $\Delta x$  des Atoms wesentlich kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  des Laserlichts ist. Die räumliche Ausdehnung des Wellenpakets läßt sich in grober Näherung durch den mit dem Rydbergzustand  $|\langle n \rangle, l\rangle$  gebildeten Erwartungswert  $\langle r \rangle$  des radialen Ortsoperators abschätzen, und zwar durch  $\Delta x \approx 2\langle r \rangle$ . Für Rydbergzustände  $|\langle n \rangle, l\rangle$  in Wasserstoff mit kleinen Drehimpulsquantenzahlen  $l$  gilt in atomaren Einheiten  $\langle r \rangle \approx 1.5 \langle n \rangle^2$  [36]. In dem zuvor untersuchten Beispiel von Wasserstoff mit Anfangszustand  $2s$  und einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 30$  ist  $\Delta x \approx 143$  nm und  $\lambda \approx 366$  nm. Damit ist die Voraussetzung  $\Delta x \ll \lambda$  für die Gültigkeit der Dipolnäherung nicht überzeugend erfüllt. Noch weniger ist die Bedingung  $\Delta x \ll \lambda$  erfüllt, wenn der Grundzustand  $1s$  als Anfangszustand gewählt wird, was eine noch kleinere Wellenlänge des Laserpulses impliziert.

Allerdings muß die Frage nach der Gültigkeit der Dipolnäherung differenzierter betrachtet werden, als es die Abschätzung des Größenverhältnisses zwischen räumlicher Ausdehnung des Wellenpakets und verwendeter Wellenlänge zuläßt. So ist zum Beispiel die Dipolnäherung bei Übergängen zwischen einem energetisch tief liegenden Zustand und einem Rydbergzustand anwendbar, obwohl die Voraussetzung  $\Delta x \ll \lambda$  für den Rydbergzustand nicht erfüllt ist. Die Begründung für diesen Sachverhalt berücksichtigt die kleine räumliche Ausdehnung des tief liegenden Zustands. Es kommt nämlich auf den räumlichen Bereich an, in dem die Wellenfunktionen der beiden Zustände überlappen, und der ist wegen der Kleinheit des unteren Zustands gering. Er ist insbesondere wesentlich kleiner als die angewandte Wellenlänge. Diese Argumentation kann aber nicht auf Übergänge zwischen zwei Rydbergzuständen, die ja beide räumlich ausgedehnt sind, übertragen werden. In dem Fall ist ein Vergleich der Dipolwechselwirkung mit der Quadrupolwechselwirkung und eventuell weiteren Multipolwechselwirkungen höherer Ordnung nötig, um eine sichere Aussage über die Gültigkeit der Dipolnäherung erhalten zu können. Im Idealfall müßte die Dipolwechselwirkung

mit der gesamten Wechselwirkung, die alle Terme der Multipolentwicklung beinhaltet, verglichen werden. Eine Untersuchung dieser Art für die Kopplung von Rydbergzuständen innerhalb einer  $n$ -Mannigfaltigkeit von Wasserstoff wurde von Madsen, Hansen und Nilsen in Hinblick auf das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen mit einem Laserfeld durchgeführt [95]. Dabei stellte sich heraus, daß für Laserlicht, welches mit dem  $1s \leftrightarrow np$ -Übergang resonant ist, die Dipolnäherung für Hauptquantenzahlen von  $n > 15$  ungültig ist.

Der Vorschlag von Corless und Stroud zur Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete rief in der Zwischenzeit eine Reihe von weiteren Untersuchungen der Fragestellung hervor. Nilsen, Hansen, Selstø und Madsen verwenden in [88] ein Modell, welches im wesentlichen aus den gebundenen Wasserstoffeigenfunktionen besteht, aber das atomare Kontinuum vernachlässigt. Im Rahmen dieses Modells bestätigen sie das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen. Muller und Noordam hingegen betrachten in einer Publikation, die erst kurz vor Beenden der vorliegenden Arbeit erschienen ist, ein Modell, das aus unendlich vielen, äquidistanten  $n$ -Mannigfaltigkeiten aufgebaut ist [89]. Mit Hilfe einer analytischen Rechnung zeigen sie, daß es in diesem System zu keinem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen kommt. Die endgültige Entscheidung kann aber – gerade in Hinblick auf die Fülle der oben angeführten Kritikpunkte am ursprünglichen Modell und der Widersprüchlichkeit der Ergebnisse bei der Anwendung anderer vereinfachter Modelle – nur eine umfassende Rechnung an einem realistischen System (siehe Abschnitt 4.3 und [90]) und/oder ein aussagekräftiges Experiment bringen.

## 4.2 Formalismus für realistische Systeme

In Abschnitt 4.1 wurde deutlich, wie wichtig es bei der theoretischen Behandlung der Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete ist, eine vollständige Beschreibung des Atoms durchzuführen. Dazu gehört auch eine adäquate Behandlung des atomaren Kontinuums. In diesem Zusammenhang bietet sich die Arbeit mit  $L^2$ -diskretisierten Basen an, die bereits mit viel Erfolg auf die nichtperturbative Lösung zahlreicher anderer zeitabhängiger Probleme der Wechselwirkung von Atomen mit Laserfeldern angewandt worden sind (siehe [55] und darin enthaltene Referenzen).

Die  $L^2$ -diskretisierten Basen, die in den Rechnungen dieses Kapitels benutzt werden, basieren auf dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren zur Atomstrukturberechnung von Ein-Elektronen-Atomen. Die folgenden beiden Eigenschaften dieser Basen sind bei der Behandlung der Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete besonders wichtig. Zum einen ist in den Basen das atomare Kontinuum diskretisiert, so daß es durch eine endliche Anzahl von Zuständen beschrieben wird. Zum anderen werden die Basiszustände auf einem endlichen radialen Intervall  $[0, r_{\max}]$  bestimmt, dessen Größe  $r_{\max}$  darüber entscheidet, wieviele der energetisch tief liegenden Basiszustände den physikalischen, tief liegen-

den, atomaren Eigenzuständen entsprechen. Da diejenigen physikalischen Rydbergzustände, aus denen das angeregte Wellenpaket aufgebaut ist, gut durch die Basiszustände beschrieben werden müssen, muß  $r_{\max}$  sehr groß gewählt werden. In einer physikalischen Sichtweise muß das Intervall  $[0, r_{\max}]$  nämlich das gesamte angeregte Rydbergwellenpaket umfassen. Diese Forderung macht die im folgenden präsentierte numerische Rechnung zwar technisch umständlich und langwierig, da sie zu großem Speicherplatzverbrauch und langen Rechenzeiten führt. Sie stellt aber kein prinzipielles Hindernis für die vorgestellte Methode dar.

Im folgenden wird der Formalismus für die Wechselwirkung eines durch eine  $L^2$ -diskretisierte Basis beschriebenen Atoms mit einer beliebigen Anzahl  $N$  von linear polarisierten Laserpulsen (Polarisationsachse für alle Laserpulse gleich) dargestellt. Dabei wird die Dipolnäherung als gültig angenommen. Die Ortswellenfunktionen der Basiszustände entsprechen

$$u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) = \frac{\chi_{n,l}(r)}{r} Y_{l,m}(\vartheta, \varphi) \sigma_{m_s} \quad (4.4)$$

(vgl. Gleichung (2.22)) mit einem radialen, einem angularen und einem Spin-Anteil, wobei der Ortsvektor  $\mathbf{r}$  in den Kugelkoordinaten  $r$ ,  $\vartheta$  und  $\varphi$  dargestellt wird.  $l$ ,  $m$  und  $m_s$  übernehmen die Rollen der üblichen Drehimpulsquantenzahl, magnetischen Quantenzahl und Spinquantenzahl.  $n$  numeriert die gewonnenen Basiswellenfunktionen durch und ist für diejenigen Basiszustände, die die physikalischen Wellenfunktionen gut beschreiben, mit der Hauptquantenzahl identisch. Da sich die magnetische Quantenzahl  $m$  und die Spinquantenzahl  $m_s$  bei der Dipolwechselwirkung mit linear polarisiertem Licht nicht ändern, werden sie im folgenden in der Notation unterdrückt. Die Basiswellenfunktionen werden also kurz mit

$$\psi_{n,l}(\mathbf{r}) := u_{n,l,m,m_s}(\mathbf{r}) \quad (4.5)$$

bezeichnet, die Energien mit  $E_{n,l}$  und die Dipolmatrixelemente zwischen den Basiszuständen mit  $\mu_{(n,l)(n',l')}^{\text{VG}}$  (Geschwindigkeitseichung) bzw. mit  $\mu_{(n,l)(n',l')}^{\text{LG}}$  (Längeneichung). Sei nun  $N_{\text{Basis}}$  die Anzahl der Basiswellenfunktionen und  $l_{\max} < N_{\text{Basis}}$  die maximale Drehimpulsquantenzahl, die in der Rechnung berücksichtigt wird. Damit ist die Wellenfunktion des Systems zur Zeit  $t$  durch

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{n=l+1}^{N_{\text{Basis}}} c_{n,l}(t) \psi_{n,l}(\mathbf{r}) \quad (4.6)$$

gegeben.

Die Entwicklungskoeffizienten bzw. Amplituden  $c_{n,l}(t)$  folgen aus der zeitabhängigen Schrödingergleichung in Dipolnäherung, welche in der verwendeten

Basis in Geschwindigkeitseichung zu dem Differentialgleichungssystem

$$i\hbar\dot{c}_{n,l}(t) = E_{n,l}(t) + \left( \sum_{i=1}^N \mathcal{A}_i(t) \cos \omega_i t \right) \times \left( \sum_{\substack{l'=l\pm 1 \\ 0 \leq l' \leq l_{\max}}} \sum_{n'=l'+1}^{N_{\text{Basis}}} \mu_{(n,l)(n',l\pm 1)}^{\text{VG}} c_{n',l'}(t) \right) \quad (4.7)$$

und in Längeneichung zu dem entsprechenden Differentialgleichungssystem

$$i\hbar\dot{c}_{n,l}(t) = E_{n,l}(t) + \left( \sum_{i=1}^N \mathcal{E}_i(t) \sin \omega_i t \right) \times \left( \sum_{\substack{l'=l\pm 1 \\ 0 \leq l' \leq l_{\max}}} \sum_{n'=l'+1}^{N_{\text{Basis}}} \mu_{(n,l)(n',l\pm 1)}^{\text{LG}} c_{n',l'}(t) \right) \quad (4.8)$$

für  $l = 0, \dots, l_{\max}$  und  $n = l + 1, \dots, N_{\text{Basis}}$  führt. Dabei werden für die  $N$  Laserpulse die Bezeichnungen  $\mathcal{E}_i(t)$  für die Einhüllenden der Feldstärken,  $\mathcal{A}_i(t)$  für die Einhüllenden der Vektorpotentiale und  $\omega_i$  für die Frequenzen (jeweils  $i = 1, \dots, N$ ) verwendet. Die Einhüllenden von Feldstärke und Vektorpotential hängen über

$$\mathcal{A}_i(t) = \mathcal{E}_i(t)/\omega_i \quad \text{für } i = 1, \dots, N \quad (4.9)$$

miteinander zusammen, falls sich die Einhüllenden nur sehr langsam im Vergleich zu den optischen Perioden  $2\pi/\omega_i$  ( $i = 1, \dots, N$ ) verändern. Wegen der großen Verstimmungen, die bei der Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete auftreten können, kann keine Drehwellennäherung in den Gleichungssystemen (4.7) und (4.8) durchgeführt werden, so daß die schnellen, zeitabhängigen Terme  $\cos \omega_i t$  bzw.  $\sin \omega_i t$  ( $i = 1, \dots, N$ ) in den Gleichungen explizit erhalten bleiben.

Um die Amplituden  $c_{n,l}(t)$  zu ermitteln, müssen die Gleichungssysteme (4.7) bzw. (4.8) unter der Anfangsbedingung  $c_{n_0,0}(t_{\text{start}}) = 1$  und  $c_{n,l}(t_{\text{start}}) = 0$  für  $\{n, l\} \neq \{n_0, 0\}$  integriert werden, wobei  $t_{\text{start}}$  ein Zeitpunkt vor Beginn des Laserpulses bzw. der Laserpulse ist. Die numerische Integration von Gleichungssystemen der entsprechenden Form ist in Anhang C beschrieben. Da im Formalismus grundsätzlich alle dipolerlaubten Kopplungen des atomaren Systems ohne Rücksicht auf die jeweiligen Verstimmungen miteinbezogen werden, ist die numerische Integration sehr langsam. Um sie etwas zu beschleunigen, wird eine maximale Energie  $E_{\max}$  eingeführt, oberhalb derer die Basiszustände aus dem Formalismus ausgeschlossen werden. D.h. es werden nur diejenigen Basiszustände in die numerische Integration miteinbezogen, deren Energie  $E_{n,l} \leq E_{\max}$  ist. Des weiteren kann im konkreten Fall von Wasserstoff mit Anfangszustand 2s auch der Grundzustand 1s in der Rechnung vernachlässigt werden, da er zu weit verstimmt ist, um Population erhalten zu können.

Der soeben beschriebene Formalismus beinhaltet eine Reihe von technischen Parametern (im wesentlichen die Anzahl der Basiszustände  $N_{\text{Basis}}$ , die Intervallgröße  $r_{\max}$ , der maximale Drehimpuls  $l_{\max}$  und die maximale Energie  $E_{\max}$ ), für welche Konvergenz erzielt werden muß. Die Rechnung für ein bestimmtes

Beispiel muß also einige Male für immer größere Werte der Parameter durchgeführt werden, bis sich die Ergebnisse nicht mehr ändern. Dabei ist es sinnvoll, nicht nur die Populationen der gebundenen Zustände zu überprüfen, sondern auch die sogenannten „above-threshold-ionization“-Spektren (ATI-Spektren). Die ATI-Spektren folgen aus den Populationen der Kontinuumszustände und geben Information darüber, ob die Ergebnisse auch bezüglich der Kontinua konvergiert sind. Letztendlich besteht ein guter Test für die Richtigkeit der Ergebnisse darin, die Äquivalenz von Längen- und Geschwindigkeitseichung zu überprüfen. Dieser Vergleich ist jedoch aus praktischen Gründen nur bei relativ kleinen Systemen möglich, was im nächsten Abschnitt ausführlich erläutert wird.

Falls die ermittelten Amplituden  $c_{n,l}(t)$  der Basiszustände in den technischen Parametern konvergiert sind, können sie als zuverlässig im Rahmen der Dipolnäherung betrachtet werden. Auswerten der Gleichung (4.6) ergibt dann also die realistische Wellenfunktion des Systems. Um die Wellenfunktion des angeregten Rydbergwellenpakets zu erhalten, dürfen nur die gebundenen Zustände oberhalb des Anfangszustands miteinbezogen werden. Im folgenden wird die Hauptquantenzahl des obersten gebundenen Basiszustands mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  als  $n_{\max}(l)$  bezeichnet. Damit gilt

$$\psi_{\text{WP}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_{n=\max(n_0+1, l+1)}^{n_{\max}(l)} c_{n,l}(t) \psi_{n,l}(\mathbf{r}) . \quad (4.10)$$

Nun sei  $t_{\text{Ende}}$  ein Zeitpunkt, bei dem der (letzte) Laserpuls abgeklungen ist. Dann können aus den ermittelten Amplituden die Verteilung der Population über die Hauptquantenzahlen  $n$

$$p_n = \sum_{l=0}^{\min(n-1, l_{\max})} |c_{n,l}(t_{\text{Ende}})|^2 \quad \text{für } n_0 < n \leq \max(n_{\max}(1), \dots, n_{\max}(l_{\max})) \quad (4.11)$$

(d.i. die Summe der Populationen aller Rydbergzustände mit Hauptquantenzahl  $n$ ) sowie die Verteilung der Population über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$

$$p_l = \sum_{n=\min(n_0+1, l+1)}^{n_{\max}(l)} |c_{n,l}(t_{\text{Ende}})|^2 \quad \text{für } 0 \leq l \leq l_{\max} \quad (4.12)$$

(d.i. die Summe der Populationen aller Rydbergzustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$ ) des angeregten Rydbergwellenpakets gewonnen werden.

Eine sehr angenehme Eigenschaft dieses Formalismus besteht darin, daß er auf Wasserstoff und auf alle nicht zu schweren Alkali-Atome gleichermaßen anwendbar ist. Mit ihm stellt es also keinerlei Schwierigkeiten dar, nicht nur Wasserstoff zu behandeln, sondern auch andere Ein-Elektronen-Atome, sofern sie nichtrelativistisch beschrieben werden können.

### 4.3 Wellenpaketanregung mit einem Laserpuls

Nun wird der Vorschlag von Corless und Stroud, mit einem einzigen Laserpuls moderater Intensität ein angulares Rydbergwellenpaket anzuregen, in einem realistischen Zusammenhang untersucht. Dazu wird der in Abschnitt 4.2 eingeführte Formalismus angewandt. Als konkretes Beispiel wird wieder Wasserstoff mit dem metastabilen Anfangszustand  $2s$  betrachtet. Für ein entsprechendes Experiment würde die Präparation des  $2s$ -Zustands als Anfangszustand zwar eine Komplikation, aber keine grundsätzliche Schwierigkeit darstellen. Der Vorteil des  $2s$ -Zustands als Anfangszustand gegenüber dem  $1s$ -Zustand liegt in der Frequenz, die zur Wellenpaketanregung nötig ist. Im Fall des  $2s$ -Zustands ist sie experimentell besser zugänglich. Außerdem entspricht sie einer Wellenlänge, bei der die Dipolnäherung für die gegenseitige Kopplung von Rydbergzuständen mit Hauptquantenzahlen  $n \approx 30$  zwar nicht unbedingt gültig ist, aber dennoch eine weniger dramatische Näherung darstellt als im Fall des  $1s$ -Zustands als Anfangszustand (siehe Abschnitt 4.1). Des weiteren ähnelt die Frequenz bei Start im  $2s$ -Zustand derjenigen bei der Wellenpaketanregung in einem Alkali-Atom, dessen Grundzustand als Anfangszustand gewählt wird. Durch die Wahl des  $2s$ -Zustands als Anfangszustand bietet die Untersuchung in Wasserstoff also ein relativ allgemeines Bild.

Das betrachtete System ist in Abb. 4.2 dargestellt. Anhand dieser Skizze läßt sich erkennen und erklären, warum es durch den Laserpuls zu der Anregung eines angularen Wellenpakets kommen könnte. Zunächst koppelt das Laserfeld den Anfangszustand  $2s$  an die Rydbergzustände  $np$  mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 1$ . Je nach der spektralen Breite des Pulses wird dadurch eine gewisse Anzahl von verschiedenen Hauptquantenzahlen  $n$  besetzt, die um die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  verteilt sind. Falls der Laserpuls stark und lange genug ist, induziert er außerdem Raman-artige Übergänge zwischen den Rydbergzuständen mit ungeraden Drehimpulsquantenzahlen  $l$ . Diese Übergänge transferieren Population zu höheren  $l$ 's. Dabei haben die Raman-artigen Übergänge keine einzelnen, speziellen Zwischenzustände. Stattdessen erfolgen die Kopplungen der Zustände mit Drehimpulsquantenzahlen  $l$  und  $l + 2$  über die gesamte Mannigfaltigkeit von Zuständen mit Drehimpulsquantenzahl  $l + 1$ . Diese Kopplungen sind in Abb. 4.2 durch nach oben und nach unten zeigende Pfeilepaare angedeutet.

Das konkrete Beispiel bezieht sich auf eine mittlere Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 30$ . Die Frequenz des Laserpulses ist in Resonanz mit dem Übergang zwischen den Zuständen  $2s$  und  $30p$  und beträgt somit  $\omega = 0.124 \text{ a.u.} = 3.4 \text{ eV}$ . Die Dauer des Laserpulses ist  $\Delta t = 3.4 \times 10^5 \text{ a.u.} = 0.82 \text{ ps}$ . Seine maximale Intensität beträgt  $I^{\max} = 10^{11} \text{ W/cm}^2$  und ist damit um eine Größenordnung stärker als die von Corless und Stroud angegebene kritische Intensität  $I_c$ . Deshalb sollte es dem ursprünglichen Modell zufolge in diesem Beispiel zu einem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  kommen. Da in diesem Abschnitt Rechnungen in Längeneichung mit Rechnungen in Geschwindigkeitseichung verglichen

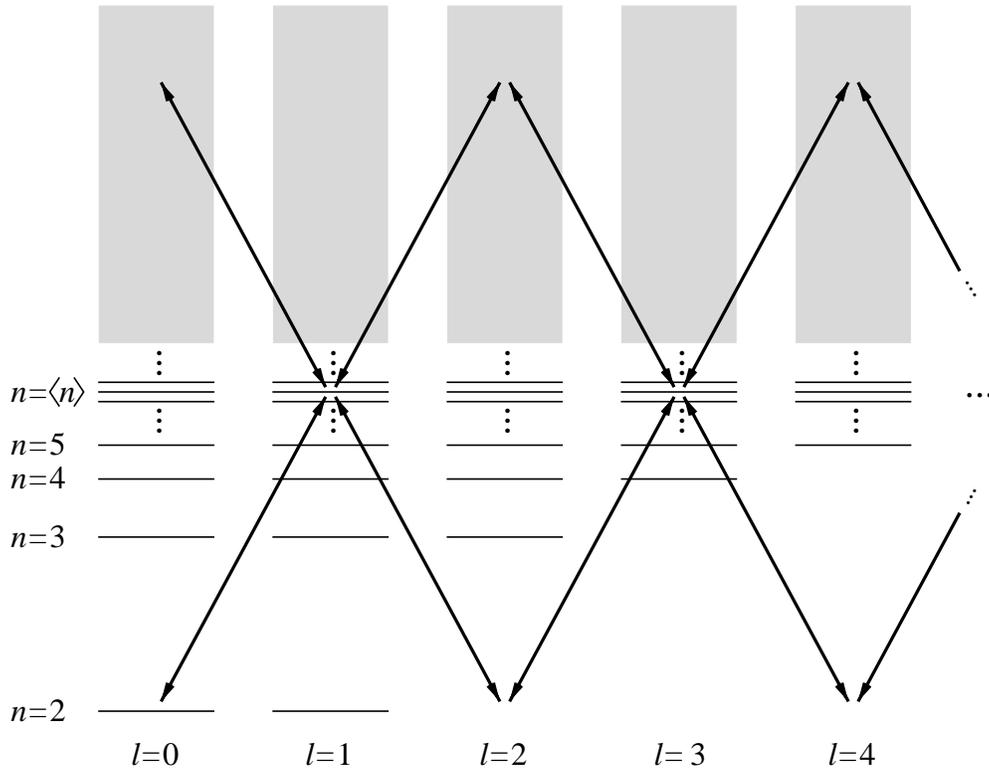


Abbildung 4.2: Termschema von Wasserstoff (die grauen Flächen repräsentieren die atomaren Kontinua). Die Pfeile stellen die Wechselwirkung mit dem Laserpuls dar.

werden, wird neben der Amplitude der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}(t)$  auch die des Vektorpotentials  $\mathcal{A}(t)$  benötigt. Für beide Amplituden werden die cosinusförmigen Profile (B.4) und (B.5) aus Anhang B verwendet, und zwar mit den Maximalwerten  $\mathcal{E}^{\max} = 1.7 \times 10^{-3}$  a.u. und  $\mathcal{A}^{\max} = 1.4 \times 10^{-2}$  a.u., die der oben angegebenen Intensität  $I^{\max}$  entsprechen. Die Parameter der verwendeten Basis betragen  $r_{\max} = 5000$  a.u. = 265 nm,  $N_{\text{Basis}} = 500$  und  $l_{\max} \geq 5$  und wurden auf Konvergenz bezüglich der Rechnung in Geschwindigkeitseichung überprüft.

Abb. 4.3 widmet sich der Konvergenz der Berechnung des durch den Laserpuls angeregten Wellenpakets bezüglich der Wahl der Eichung und der verwendeten Parameter. Aufgetragen ist jeweils die Populationsverteilung des Wellenpakets über die Drehimpulsquantenzahl  $l$ , d.h. die Summe der Populationen aller Rydbergzustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$ , und zwar nach dem Laserpuls (vgl. Gleichung (4.12)). Die verschiedenen Histogramme beziehen sich auf verschiedene Eichungen und/oder verschiedene Werte von  $E_{\max}$  (maximale Energie der in die Rechnung miteinbezogenen Basiszustände) und  $l_{\max}$  (maximale Drehimpulsquantenzahl der in die Rechnung miteinbezogenen Basiszustände). Dabei liegt der Energienullpunkt für  $E_{\max}$  auf der Ionisationsschwelle, d.h. bei einer maximalen Energie von  $E_{\max} = 0$  a.u. = 0 eV werden nur die gebundenen Basiszustände in

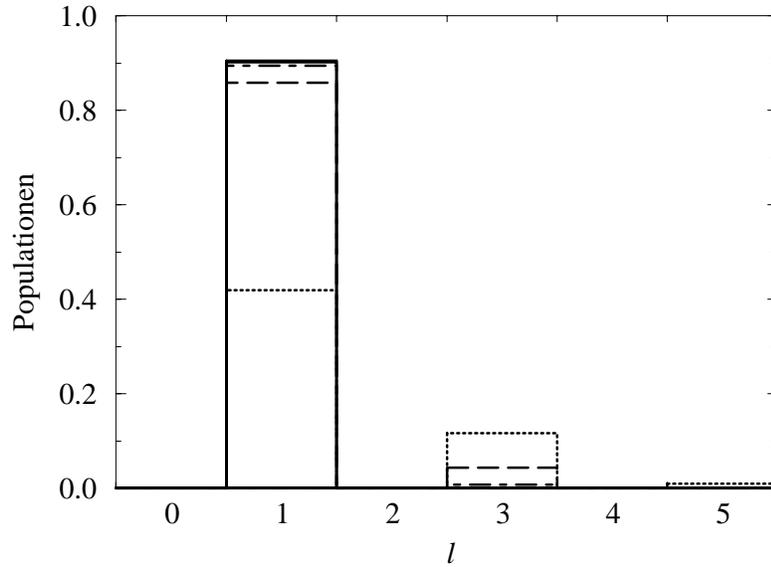


Abbildung 4.3: Summe der Populationen aller Zustände mit Drehimpulsquantenzahl  $l$  am Ende des Laserpulses bei Rechnung in verschiedenen Eichungen und mit unterschiedlichen Parametern: Geschwindigkeitseichung,  $E_{\max} = 0$  a.u. = 0 eV bzw.  $E_{\max} = 0.05$  a.u. = 1.36 eV und  $l_{\max} = 5$  (durchgezogene Histogramme); Längeneichung,  $E_{\max} = 0$  a.u. = 0 eV und  $l_{\max} = 5$  (gepunktetes Histogramm); Längeneichung,  $E_{\max} = 0.02$  a.u. = 0.54 eV und  $l_{\max} = 5$  (gestricheltes Histogramm); Längeneichung,  $E_{\max} = 0.02$  a.u. = 0.54 eV und  $l_{\max} = 9$  (gestrichpunktetes Histogramm)

die Rechnung miteinbezogen.

Die beiden durchgezogenen Histogramme in Abb. 4.3 (sie liegen aufeinander) beziehen sich auf Rechnungen in Geschwindigkeitseichung mit maximalen Energien von  $E_{\max} = 0$  a.u. = 0 eV bzw.  $E_{\max} = 0.05$  a.u. = 1.36 eV und mit einer maximalen Drehimpulsquantenzahl von  $l_{\max} = 5$ . Die beiden Histogramme sind praktisch nicht voneinander zu unterscheiden. Da sie sich weiteren Rechnungen zufolge, die an dieser Stelle der Übersichtlichkeit halber nicht aufgeführt werden, auch bei einer Variation von  $l_{\max}$  nicht ändern, können sie als das konvergierte Resultat in Geschwindigkeitseichung betrachtet werden. Dieses Ergebnis weist keinerlei Mischen der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  auf; durch den Laserpuls wird lediglich ca. 90% der Population in die  $np$ -Zustände gebracht, so daß ein radiales Rydbergwellenpaket entsteht.

Das gepunktete Histogramm in Abb. 4.3 bezieht sich auf eine Rechnung in Längeneichung mit  $E_{\max} = 0$  a.u. = 0 eV und  $l_{\max} = 5$ . Das Ergebnis zeigt ein signifikantes Mischen der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  und weicht damit deutlich von dem konvergierten Resultat in Geschwindigkeitseichung ab. Bei der Rechnung in Längeneichung ist nach dem Laserpuls nur ca. 40% der Population in den Zuständen mit  $l = 1$ , während sich über 10% der Population in den Zuständen

mit  $l = 3$  und  $l = 5$  befindet. Dabei handelt es sich jedoch nicht um ein konvergiertes Ergebnis, was die Rechnungen in Längeneichung mit den erweiterten Parametern  $E_{\max} = 0.02 \text{ a.u.} = 0.54 \text{ eV}$  und  $l_{\max} = 5$  (gestricheltes Histogramm) und  $E_{\max} = 0.02 \text{ a.u.} = 0.54 \text{ eV}$  und  $l_{\max} = 9$  (gestrichpunktetes Histogramm) beweisen. Werden nämlich die maximale Energie  $E_{\max}$  und die maximale Drehimpulsquantenzahl  $l_{\max}$  erhöht, so wird das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  immer geringer, bis letztendlich auch die Rechnung in Längeneichung zu dem Ergebnis in Geschwindigkeitseichung konvergiert.

Aus technischer Hinsicht kann aus diesen Resultaten zunächst geschlossen werden, daß die Rechnungen in Längen- und in Geschwindigkeitseichung – sofern sie konvergiert sind – zum gleichen Resultat führen. Diese Äquivalenz entspricht der Erwartung, da die Physik ja eichungsunabhängig ist (siehe Abschnitt 4.1 und [93]), und untermauert die Korrektheit des angewandten Formalismus. Die Parameter, die die Konvergenz gewährleisten, sind jedoch für die verschiedenen Eichungen unterschiedlich. So konvergiert die Rechnung in Geschwindigkeitseichung bereits für kleinere maximale Energien  $E_{\max}$  und kleinere maximale Drehimpulsquantenzahlen  $l_{\max}$  als die Rechnung in Längeneichung. Bei der Geschwindigkeitseichung muß also ein kleineres Gleichungssystem gelöst werden, was eine erheblich geringere Rechenzeit erfordert. Eine sehr instruktive Gegenüberstellung der Berechnung von ATI-Spektren in Längen- und in Geschwindigkeitseichung befindet sich in [94]. Auch dort stellt sich die Geschwindigkeitseichung als die numerisch ökonomischere Eichung heraus.

Aus physikalischer Hinsicht besagen die Ergebnisse in Abb. 4.3, daß das angeregte Wellenpaket nur aus Rydbergzuständen mit Drehimpulsquantenzahl  $l = 1$  besteht und deshalb lediglich radialen Charakter besitzt. Im Rahmen einer Untersuchung in Dipolnäherung kann also die Anregung eines angularen Rydbergwellenpakets mit Hilfe eines einzigen Laserpulses moderater Intensität nicht bestätigt werden, was den Ergebnissen von Corless und Stroud in Referenz [28] widerspricht. Erst bei hohen Intensitäten von  $I^{\max} = 10^{14} \dots 10^{15} \text{ W/cm}^2$  ergeben provisorische Rechnungen Hinweise auf ein Mischen der Drehimpulsquantenzahlen. Diese Rechnungen benötigen jedoch soviel Rechenzeit, daß das Erzielen von Konvergenz für so große Laserintensitäten mit heutigen computertechnischen Möglichkeiten unrealistisch ist. Außerdem sind auch aus physikalischen Gründen Laserpulse mit so großen Intensitäten ungünstig für die Wellenpaketanregung, und zwar nicht nur, weil sie zu starker Photoionisation führen, sondern auch weil sie starke, zeitabhängige Verschiebungen der Rydbergzustände induzieren. Diese Verschiebungen machen eine gezielte Anregung weniger, bestimmter Rydbergzustände nahezu unmöglich.

Wie bereits mehrfach erwähnt wurde, basieren die Rechnungen dieses Kapitels auf der Dipolnäherung. Deshalb muß auch die soeben durchgeführte Schlußfolgerung über das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen  $l$  vor diesem Hintergrund gesehen werden. Für die Kopplung der Rydbergzustände untereinander mit einem Laserpuls der betrachteten Frequenz ist die Dipolnäherung nämlich eventuell

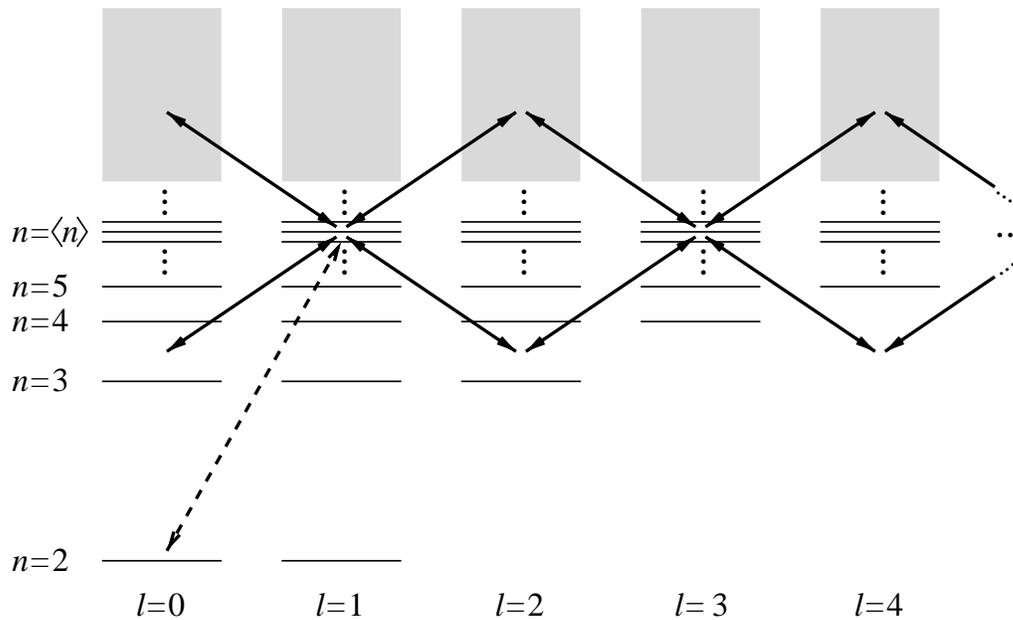


Abbildung 4.4: Termschema von Wasserstoff (die grauen Flächen repräsentieren die atomaren Kontinua). Der gestrichelte Pfeil stellt die Wechselwirkung mit dem anregenden Laserpuls dar; die durchgezogenen Pfeile stellen die Wechselwirkung mit dem mischenden Laserpuls dar.

gar nicht erfüllt (siehe [95] und Abschnitt 4.1). Deshalb ist es durchaus möglich, daß die Drehimpulsquantenzahlen doch durch den Laserpuls gemischt werden, wenn neben der Dipolwechselwirkung auch die Quadrupolwechselwirkung und eventuell auch Multipolwechselwirkungen noch höherer Ordnung im Formalismus berücksichtigt werden. Eine Erweiterung des verwendeten Formalismus über die Dipolnäherung hinaus ist jedoch extrem aufwendig, da die Multipolwechselwirkungsterme höherer Ordnung auch Zustände mit verschiedenen magnetischen Quantenzahlen  $m$  miteinander koppeln. Die Rechnung könnte in dem Fall also nicht mehr auf Zustände mit einem einzigen Wert für  $m$  beschränkt werden. Dadurch würden die zu lösenden Gleichungssysteme so groß werden, daß ein konvergiertes Ergebnis unter den heutigen computertechnischen Gegebenheiten praktisch nicht zu erzielen ist.

## 4.4 Wellenpaketanregung mit zwei Laserpulsen

Nachdem im vorigen Abschnitt 4.3 die Anregung eines angularen Rydbergwellenpakets mit Hilfe eines einzigen Laserpulses mit einer Untersuchung im Rahmen der Dipolnäherung nicht demonstriert werden konnte, wird in diesem Abschnitt ein erweitertes Anregungsschema präsentiert und untersucht. Dieses neue Sche-

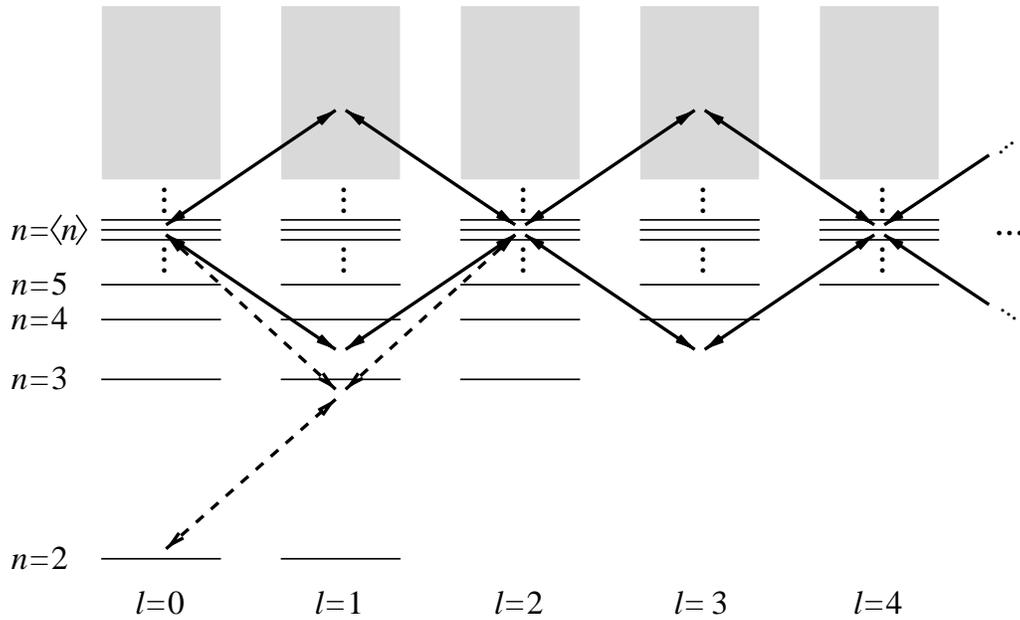


Abbildung 4.5: Termschema von Wasserstoff (die grauen Flächen repräsentieren die atomaren Kontinua). Die gestrichelten Pfeile stellen die Wechselwirkung mit dem anregenden Laserpuls dar; die durchgezogenen Pfeile stellen die Wechselwirkung mit dem mischenden Laserpuls dar.

ma besteht darin, zuerst mit einem schwachen und kurzen Laserpuls ein radiales Rydbergwellenpaket anzuregen (vgl. Kapitel 1) und danach einen zweiten Laserpuls geeigneter Dauer und wesentlich kleinerer Frequenz anzuwenden, der das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen bewirken soll. Der erste Laserpuls wird im folgenden auch als der anregende Laserpuls und der zweite Laserpuls als der mischende Laserpuls bezeichnet. Das erweiterte System ist in den Abb. 4.4 und 4.5 dargestellt, und zwar wieder am Beispiel von Wasserstoff mit Anfangszustand  $2s$ . Dabei bezieht sich Abb. 4.4 auf die Anregung des radialen Rydbergwellenpakets mit einem Einphotonenübergang, während in Abb. 4.5 die Anregung des radialen Rydbergwellenpakets über einen Zweiphotonenübergang erfolgt. Die Begründung für den beabsichtigten Transfer von Population zu Rydbergzuständen mit höheren Drehimpulsquantenzahlen  $l > 2$  beruht wieder auf den Ramanartigen Übergängen zwischen den Rydbergzuständen, die in diesem Fall durch den mischenden Laserpuls induziert werden.

Durch das zeitliche Separieren der anfänglichen Anregung der Rydbergzustände und des beabsichtigten Mischens der Drehimpulsquantenzahlen beinhaltet dieses neue System zwei grundsätzliche Vorteile gegenüber dem vorigen System. Erstens können die Dauer und die Intensität des anregenden Laserpulses ohne Rücksicht auf das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen gewählt werden. Dadurch kann gezielt eine um eine mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle$  zentrierte Vertei-

lung von Hauptquantenzahlen populiert werden, so daß das Wellenpaket zunächst radial lokalisiert ist (vgl. Kapitel 1). Sollte es in diesem System also zum Mischen von Drehimpulsquantenzahlen kommen, so könnten radial-angular Wellenpakete entstehen, die sowohl in der radialen als auch in den angularen Variablen Lokalisierung aufweisen. Zweitens kann die Frequenz des mischenden Laserpulses praktisch frei gewählt werden und muß nicht dem energetischen Abstand zwischen Anfangszustand und angeregten Rydbergzuständen entsprechen, wie es im vorigen System in Abschnitt 4.3 der Fall war. Durch die dadurch ermöglichte Variation der Wellenlänge kann die Stärke der in Abb. 4.4 dargestellten Ramanartigen Übergänge erheblich beeinflußt werden, wie es sich im weiteren Verlauf dieses Kapitels herausstellen wird. Insbesondere kann die Wellenlänge so groß gewählt werden, daß die Dipolnäherung erfüllt ist und der in Abschnitt 4.2 eingeführte Formalismus adäquat und aussagekräftig ist.

#### 4.4.1 Erweiterung des Formalismus

Für die Untersuchung des erweiterten Anregungsschemas, das auf zwei Laserpulsen beruht, wird der in Abschnitt 4.2 dargestellte Formalismus verwendet. Allerdings wird nun lediglich die Geschwindigkeitseichung berücksichtigt, da sich in Abschnitt 4.3 die Rechnungen in Geschwindigkeitseichung als wesentlich effizienter als die Rechnungen in Längeneichung herausgestellt haben. Bei den in Unterabschnitt 4.4.2 dargestellten Beispielen ist aufgrund der verwendeten physikalischen sowie technischen Parameter eine Rechnung in Längeneichung ohnehin so langwierig, daß sie als praktisch undurchführbar betrachtet werden muß.

Die Effizienz des Formalismus kann bei der Anregung mit zwei Laserpulsen erhöht werden, falls der anregende und der mischende Laserpuls zeitlich nicht überlappen und falls die Intensität des anregenden Laserpulses so klein ist, daß der Anfangszustand nicht nennenswert entleert wird. Unter diesen Bedingungen kann die durch den ersten Laserpuls induzierte Anregung eines radialen Rydbergwellenpakets wie in Kapitel 1 analytisch berechnet werden, wodurch sich die numerische Rechenzeit verkürzt.

Um diese Modifikation des Formalismus konkret auszuführen, wird angenommen, daß die Amplituden der Vektorpotentiale der Laserpulse durch Gleichung (B.7) aus Anhang B beschrieben werden, also cosinusförmige Profile besitzen. Der erste, anregende Laserpuls mit Dauer  $\Delta t_1$  startet somit zum Zeitpunkt  $t_1^{\text{Start}} = -1.375\Delta t_1$ , nimmt sein Maximum zur Zeit  $t_1^{\text{max}} = 0$  an und endet bei  $t_1^{\text{Ende}} = 1.375\Delta t_1$ . Der mischende Laserpuls mit Dauer  $\Delta t_2$  besitzt eine Zeitverzögerung von  $\tau$  auf den anregenden Laserpuls, d.h. er startet zum Zeitpunkt  $t_2^{\text{Start}} = \tau - 1.375\Delta t_2$ , nimmt sein Maximum bei  $t_2^{\text{max}} = \tau$  an und endet schließlich zur Zeit  $t_2^{\text{Ende}} = \tau + 1.375\Delta t_2$ . Bei zeitlich nicht überlappenden Laserpulsen, d.h. falls  $t_1^{\text{Ende}} \leq t_2^{\text{Start}}$  gilt, wirkt im Zeitraum  $t_1^{\text{Start}} \leq t \leq t_1^{\text{Ende}}$  nur der schwache, anregende Laserpuls. In dem Fall können alle Kopplungen, die nicht die Übergänge zwischen dem Anfangszustand  $|n_0, 0\rangle$  und den Rydbergzuständen  $|n, 1\rangle$  betreffen,

vernachlässigt werden. Außerdem kann die Drehwellennäherung durchgeführt und die Entleerung des Anfangszustands vernachlässigt werden. Nach diesen Näherungen kann das Gleichungssystem (4.7) für  $t_1^{\text{Start}} \leq t \leq t_2^{\text{Start}}$  unter der Anfangsbedingung  $c_{n_0,0}(t_1^{\text{Start}}) = 1$  und  $c_{n,l}(t_1^{\text{Start}}) = 0$  für  $\{n,l\} \neq \{n_0,0\}$  durch analytische Integration gelöst werden.

Im Fall der Wellenpaketanregung mit einem Einphotonenübergang ergibt sich konkret

$$c_{n_0,0}(t_2^{\text{Start}}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n_0,0} (t_2^{\text{Start}} - t_1^{\text{Start}})\right) \quad (4.13a)$$

$$c_{n,1}(t_2^{\text{Start}}) = -\frac{i}{2} \mu_{(n,1)(n_0,0)}^{\text{VG}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n,1} (t_2^{\text{Start}} - t_1^{\text{Start}})\right) \\ \times \int_{t_1^{\text{Start}}}^{t_1^{\text{Ende}}} \mathcal{A}_1(t') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_{n,1} - E_{n_0,0} - \omega_1) t'\right) dt' \quad (4.13b)$$

$$c_{n,l}(t_2^{\text{Start}}) = 0 \quad \text{sonst} \quad (4.13c)$$

zum Zeitpunkt  $t_2^{\text{Start}}$ , wobei die Lösung des Integrals in Gleichung (4.13b) durch (B.8) gegeben ist. Bei der Wellenpaketanregung mit einem Zweiphotonenübergang gilt

$$c_{n_0,0}(t_2^{\text{Start}}) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n_0,0} (t_2^{\text{Start}} - t_1^{\text{Start}})\right) \quad (4.14a)$$

$$c_{n,0}(t_2^{\text{Start}}) = \frac{i}{4} \left( \sum_{n'=1}^{N_{\text{Basis}}} \frac{\mu_{(n,0)(n',1)}^{\text{VG}} \mu_{(n',1)(n_0,0)}^{\text{VG}}}{E_{n',1} - E_{n_0,0} - \omega_1} \right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n,0} (t_2^{\text{Start}} - t_1^{\text{Start}})\right) \\ \times \int_{t_1^{\text{Start}}}^{t_1^{\text{Ende}}} \mathcal{A}_1^2(t') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_{n,0} - E_{n_0,0} - 2\omega_1) t'\right) dt' \quad (4.14b)$$

$$c_{n,2}(t_2^{\text{Start}}) = \frac{i}{4} \left( \sum_{n'=1}^{N_{\text{Basis}}} \frac{\mu_{(n,2)(n',1)}^{\text{VG}} \mu_{(n',1)(n_0,0)}^{\text{VG}}}{E_{n',1} - E_{n_0,0} - \omega_1} \right) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n,2} (t_2^{\text{Start}} - t_1^{\text{Start}})\right) \\ \times \int_{t_1^{\text{Start}}}^{t_1^{\text{Ende}}} \mathcal{A}_1^2(t') \exp\left(-\frac{i}{\hbar} (E_{n,2} - E_{n_0,0} - 2\omega_1) t'\right) dt' \quad (4.14c)$$

$$c_{n,l}(t_2^{\text{Start}}) = 0 \quad \text{sonst,} \quad (4.14d)$$

wobei die Lösung der in den Gleichungen (4.14b) und (4.14c) auftretenden Integrale in Gleichung (B.9) gefunden werden kann. Die Bezeichnungen in den obigen Gleichungen sind in Abschnitt 4.2 definiert.

Im Zeitraum  $t_2^{\text{Start}} \leq t \leq t_2^{\text{Ende}}$  wirkt der mischende Laserpuls und es sind keine Vereinfachungen des Differentialgleichungssystems (4.7) möglich. Für  $t_2^{\text{Start}} \leq t \leq t_2^{\text{Ende}}$  muß das Gleichungssystem also wie in Abschnitt 4.2 numerisch integriert werden. Als Anfangsbedingungen zum Zeitpunkt  $t = t_2^{\text{Start}}$  dienen die durch die Gleichungen (4.13a)–(4.13c) bzw. (4.14a)–(4.14d) gegebenen Amplituden.

Zum Zeitpunkt  $t_2^{\text{Ende}}$  kann die numerische Integration beendet werden, da danach keine Laserfelder mehr anwesend sind und sich deshalb die Amplituden frei bewegen, also der Gleichung

$$c_{n,l}(t) = c_{n,l}(t_2^{\text{Ende}}) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_{n,l} (t - t_2^{\text{Ende}})\right) \quad \text{für } t > t_2^{\text{Ende}} \quad (4.15)$$

gehörchen.

Alle anderen Aspekte des Formalismus, wie z.B. das Erzielen von Konvergenz, entsprechen den in Abschnitt 4.2 erläuterten Umständen.

### 4.4.2 Ergebnisse und Diskussion

Für die folgenden Beispiele wird wieder das System Wasserstoff mit dem metastabilen Anfangszustand  $2s$  herangezogen, d.h.  $n_0 = 2$ . Das radiale Rydbergwellenpaket, das durch die Wechselwirkung mit dem ersten Laserpuls entsteht, wird entweder über einen Ein- oder über einen Zweiphotonenübergang angeregt und besitzt eine mittlere Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle = 30$ . Seine Keplerperiode beträgt somit wegen Gleichung (1.14)  $T_{\text{Kepler}} = 1.70 \times 10^5 \text{ a.u.} = 4.1 \text{ ps}$ .

Der mischende Laserpuls, der in den folgenden Beispielen verwendet wird, besitzt eine Frequenz von  $\omega_2 = 0.0043 \text{ a.u.} = 0.12 \text{ eV}$ . Sie liegt im infraroten Bereich und steht experimentell zur Verfügung, da sie der Frequenz eines  $\text{CO}_2$ -Lasers entspricht. Diese Frequenz ist wesentlich kleiner als diejenige im Fall der Wellenpaketanregung mit nur einem einzigen Laserpuls (vgl. Abschnitt 4.3), worin der Hauptunterschied zwischen dem aktuellen Anregungsschema mit zwei Laserpulsen und dem ursprünglichen Anregungsschema mit nur einem Laserpuls besteht. Die Dauer des mischenden Laserpulses beträgt  $\Delta t_2 = 2T_{\text{Kepler}}/5 = 67.9 \times 10^3 \text{ a.u.} = 1.64 \text{ ps}$  und sein maximales Vektorpotential ist  $\mathcal{A}_2^{\text{max}} = 6.8 \times 10^{-2} \text{ a.u.}$ , was einer maximalen Intensität von  $I_2^{\text{max}} = 3 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$  entspricht. Diese Intensität ist etwas kleiner als die kritische Intensität  $I_c$ , die Corless und Stroud in [28] für das ursprüngliche Modell vorgeschlagen haben.

Es ist sinnvoll, die Zeitverzögerung  $\tau$  zwischen den Laserpulsen sorgfältig auszuwählen, da das radiale Rydbergwellenpaket, das durch den ersten Laserpuls angeregt wird, in dem Augenblick am stärksten an den zweiten Laserpuls koppelt, wenn es sich an seinem inneren Umkehrpunkt befindet. Für ein maximales Mischen der Drehimpulsquantenzahlen erreicht der mischende Laserpuls sein Maximum also idealerweise in dem Moment, in dem das Wellenpaket sehr nahe am Atomrumpf ist. Mit  $\tau = 4.0 \text{ ps} \approx T_{\text{Kepler}}$  beim Einphotonenübergang und  $\tau = 4.5 \text{ ps} \approx T_{\text{Kepler}}$  beim Zweiphotonenübergang ist diese Bedingung in den konkreten Beispielen jeweils zufriedenstellend erfüllt.

Die technischen Parameter, für welche Konvergenz erzielt wurde, sind  $r_{\text{max}} = 7000 \text{ a.u.} = 370 \text{ nm}$ ,  $N_{\text{Basis}} = 700$ ,  $E_{\text{max}} = 0.05 \text{ a.u.} = 1.35 \text{ eV}$  und  $l_{\text{max}} = 9$ . Interessant ist ein Vergleich von dem maximalen Intervallradius  $r_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$  mit der Wellenlänge des mischenden Laserpulses  $\lambda_2 = 10640 \text{ nm}$ . Da die Rechnungen

bezüglich  $r_{\max}$  konvergiert sind, kann davon ausgegangen werden, daß sich die gesamte relevante Physik innerhalb des radialen Intervalls  $[0, r_{\max}]$  abspielt. Da nun  $\lambda_2$  um einen Faktor von ca. 30 größer als  $r_{\max}$  ist, kann die Dipolnäherung im vorliegenden Problem als gültig betrachtet werden, so daß der angewandte Formalismus tatsächlich aussagekräftig ist.

Bei der Präsentation der folgenden Ergebnisse werden jeweils die Verteilungen der Populationen über die Hauptquantenzahlen  $n$  entsprechend Gleichung (4.11) und über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  entsprechend Gleichung (4.12) sowie die räumlichen Verteilungen dargestellt. Dabei wird die räumliche Verteilung eines Wellenpakets durch die Größe

$$p(\mathbf{r}, t) = |r\psi_{\text{WP}}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (4.16)$$

repräsentiert, in der die Wellenfunktion des Wellenpakets  $\psi_{\text{WP}}(\mathbf{r}, t)$  (vgl. Gleichung (4.10)) mit der radialen Koordinate  $r$  multipliziert wird, um eine Singularität am Ursprung  $\mathbf{r} = \mathbf{0}$  zu vermeiden. Da das Wellenpaket nur aus Zuständen mit magnetischer Quantenzahl  $m = 0$  aufgebaut ist, was im wesentlichen in der linearen Polarisation der Laserpulse und in der Dipolnäherung begründet liegt, ist die Wellenfunktion des Wellenpakets rotationssymmetrisch bezüglich der Laserpolarisationsachse. Für ein vollständiges Bild der räumlichen Verteilung des Wellenpakets muß also  $p(\mathbf{r}, t)$  lediglich entlang einer Ebene, die die Laserpolarisationsachse enthält, aufgezeichnet werden. In den folgenden Abbildungen ist die Laserpolarisationsachse mit der  $z$ -Achse identisch. Die Wellenpakete werden im folgenden nicht direkt nach ihrer Anregung aufgezeichnet, sondern erst zu dem Zeitpunkt, an dem sie zum ersten Mal nach ihrer Anregung den äußeren Umkehrpunkt erreichen. Am äußeren Umkehrpunkt werden nämlich sowohl die radiale als auch die angulare Lokalisierung deutlicher sichtbar als zu einem beliebigen Zeitpunkt der Wellenpaketdynamik.

Zunächst wird nun der Fall der Anregung des radialen Rydbergwellenpakets über einen Einphotonenübergang mit anschließendem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen diskutiert. Der erste Laserpuls besitzt dabei eine Frequenz von  $\omega_1 = 0.124 \text{ a.u.} = 3.4 \text{ eV}$  und eine Dauer von  $\Delta t_1 = T_{\text{Kepler}}/5 = 33.9 \times 10^3 \text{ a.u.} = 0.82 \text{ ps}$ . Sein maximales Vektorpotential beträgt  $\mathcal{A}_1^{\max} = 1.4 \times 10^{-5} \text{ a.u.}$  und entspricht einer Intensität von  $I_1^{\max} = 10^5 \text{ W/cm}^2$ .

Bevor das Wellenpaket, das durch die Anregung mit beiden Laserpulsen entsteht, präsentiert und diskutiert wird, ist in Abb. 4.3 zum Vergleich das radiale Wellenpaket nach dem anregenden aber vor dem mischenden Laserpuls gezeigt. Die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahlen  $n$  ist um die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle = 30$  zentriert. Die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  besitzt nur einen einzigen Beitrag bei  $l = 1$ . Es handelt sich also um ein radiales Rydbergwellenpaket, was auch an der räumlichen Verteilung deutlich wird. Diese ist nämlich in der radialen Variablen stark lokalisiert, während sie in den angularen Variablen lediglich eine p-Symmetrie aufweist (wie

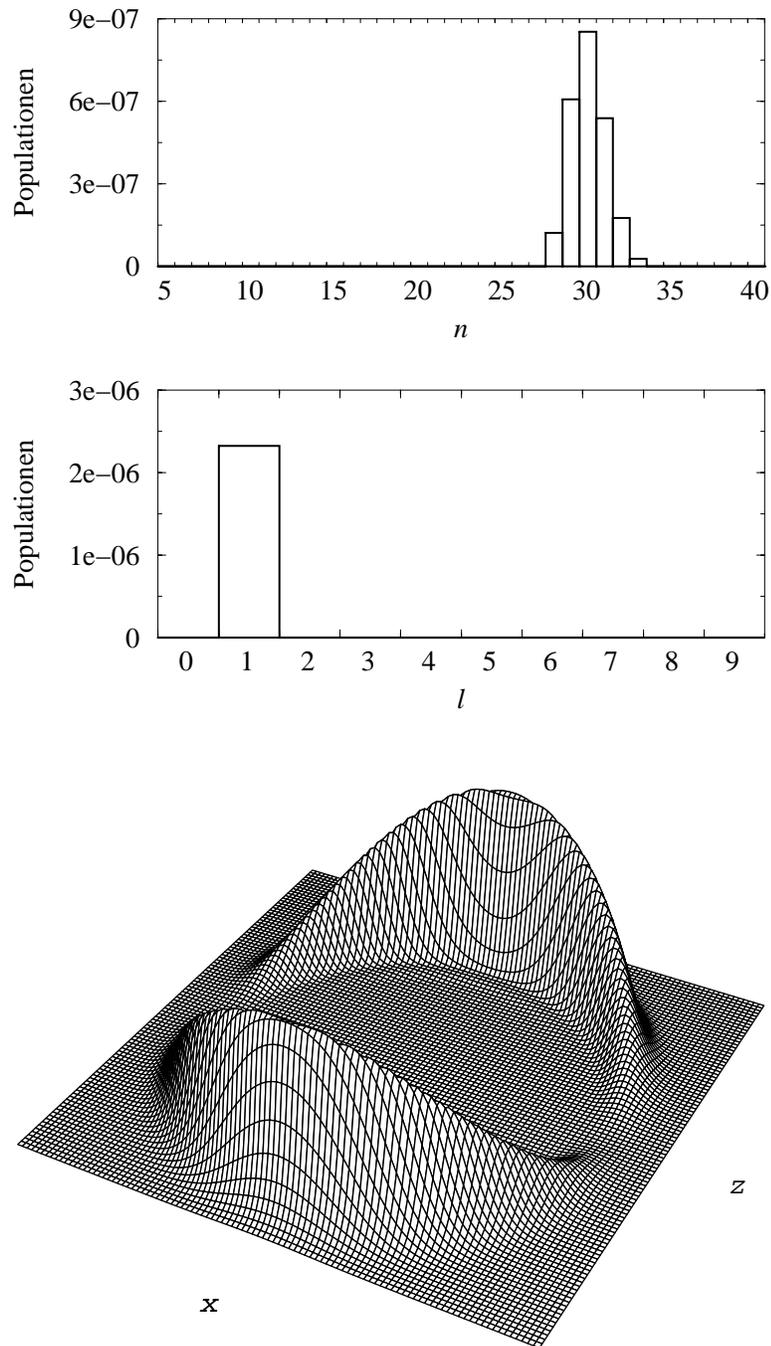


Abbildung 4.6: Radiales Rydbergwellenpaket nach dem anregenden aber vor dem mischenden Laserpuls. Der obere Graph beinhaltet die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahl  $n$  (siehe Gleichung (4.11)). Im mittleren Graphen befindet sich die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  (siehe Gleichung (4.12)). Die untere Abbildung zeigt die räumliche Verteilung des Wellenpakets (siehe Gleichung (4.16)). Die  $z$ -Achse ist die Laserpolarisationsachse.

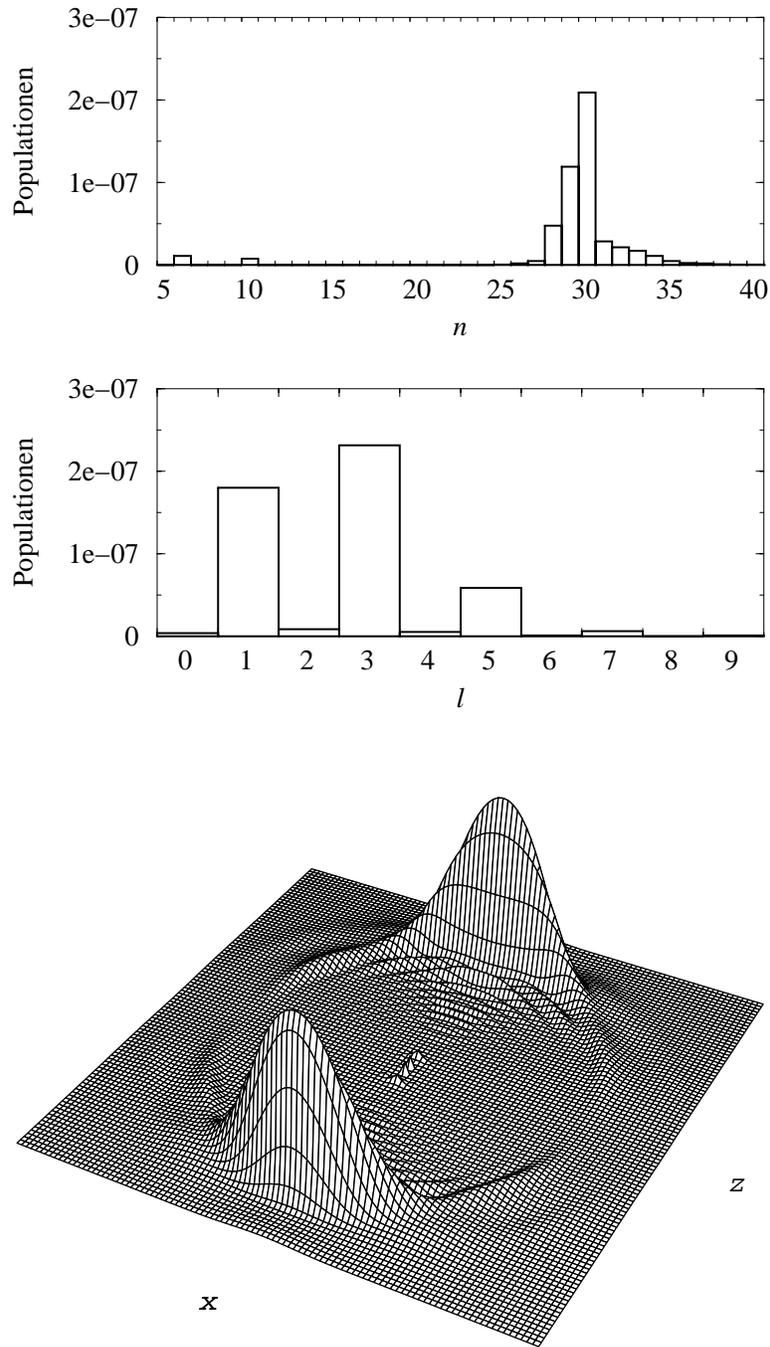


Abbildung 4.7: Radial-angulares Rydbergwellenpaket nach dem mischenden Laserpuls. Der obere Graph beinhaltet die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahl  $n$  (siehe Gleichung (4.11)). Im mittleren Graphen befindet sich die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  (siehe Gleichung (4.12)). Die untere Abbildung zeigt die räumliche Verteilung des Wellenpakets (siehe Gleichung (4.16)). Die  $z$ -Achse ist die Laserpolarisationsachse.

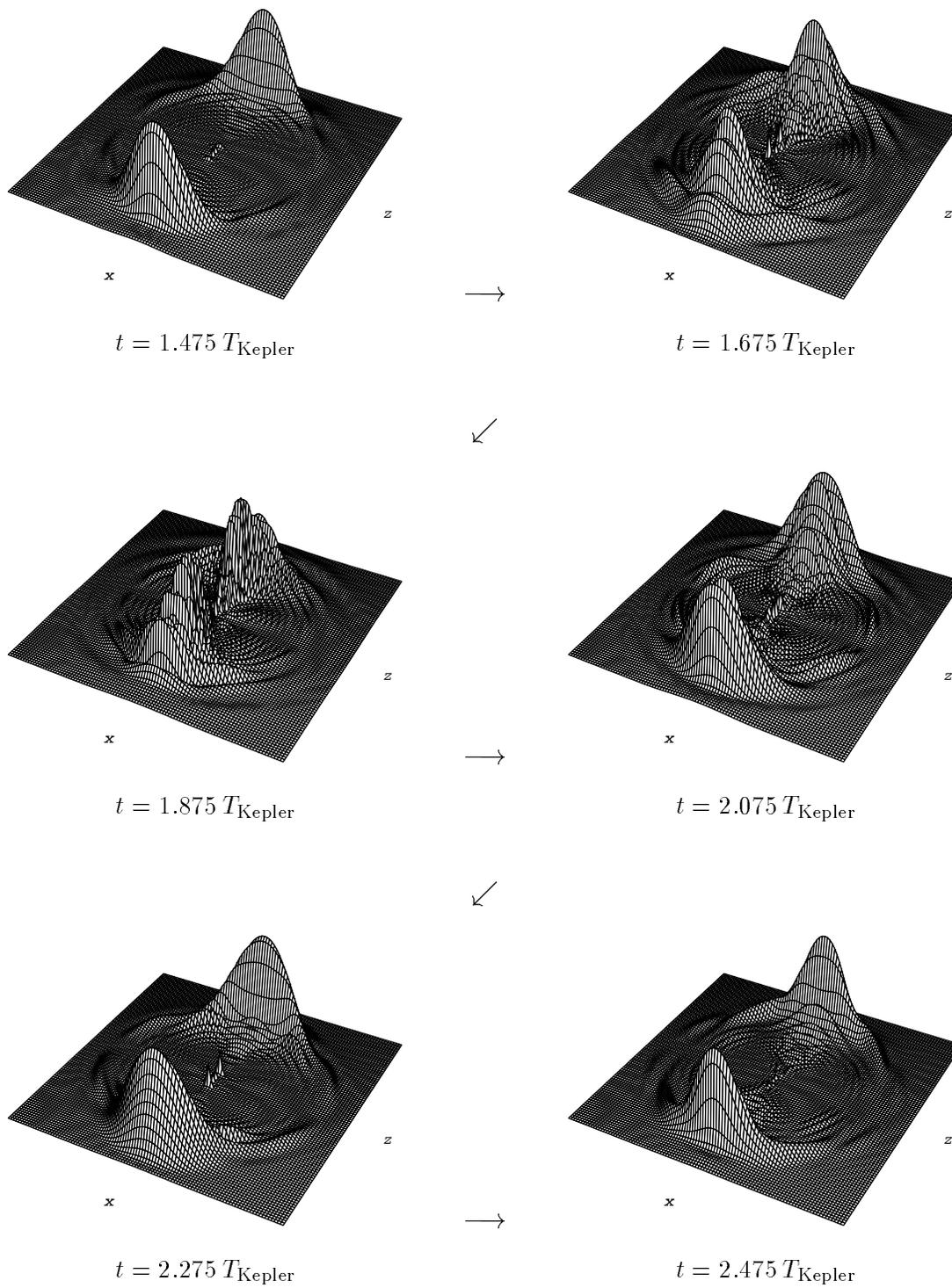


Abbildung 4.8: Dynamik des radial-angularen Rydbergwellenpakets während der ersten Kepler-Periode nach dem mischenden Laserpuls.

oben erwähnt, ist das Wellenpaket rotationssymmetrisch bezüglich der  $z$ -Achse). Dieses Wellenpaket ist identisch mit dem, dessen Anregung bereits in Abschnitt 1.1 beschrieben wurde.

Das interessantere Ergebnis ist in Abb. 4.7 dargestellt, in der das Wellenpaket nach beiden Laserpulsen gezeigt wird. Die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahlen  $n$  ist ähnlich wie beim radialen Wellenpaket in Abb. 4.6. Die Verteilung ist lediglich geringfügig breiter aufgrund der spektralen Breite des zweiten Laserpulses. Allerdings ist die Population in den Zuständen um  $\langle n \rangle = 30$  nach dem zweiten Puls geringer als nach dem ersten Puls, da Teile der Population dieser Zustände durch den mischenden Laserpuls photoionisiert bzw. zu tiefer liegenden, nahe resonanten Zuständen gebracht werden. So erhalten Zustände mit der Hauptquantenzahl  $n = 10$  etwas Population, da sie mit den zunächst angeregten Rydbergzuständen z.T. beinahe resonant sind. Zustände mit  $n = 6$  werden populierte, da sie um ca. zwei Photonenenergien von den Zuständen mit  $n = 10$  entfernt sind und deshalb über einen Zweiphotonenübergang erreicht werden können. Quantitativ beträgt die Population des Wellenpakets nach dem ersten Laserpuls  $2.3 \times 10^{-6}$ , während sie nach dem zweiten Laserpuls zu  $5.0 \times 10^{-7}$  zerfallen ist. Die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  demonstriert klar die Umverteilung von Population hin zu Zuständen mit höheren, überwiegend ungeraden Drehimpulsquantenzahlen  $l$ . Während nach dem ersten Laserpuls die gesamte Population des Wellenpakets in Zuständen mit  $l = 1$  ist, befindet sich nach dem zweiten Laserpuls ca. 64% der Wellenpaketpopulation in Zuständen mit  $l > 1$ . Daß sich die Population überwiegend in den Zuständen mit ungeraden  $l$ 's befindet, liegt an den Raman-artigen Übergängen, die für das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen verantwortlich sind. Die geringe Population in Zuständen mit  $l = 0, 2, 4$  ist identisch mit der kleinen Population in den Zuständen mit  $n = 6$  und  $n = 10$ . Die Auswirkung der gemischten Drehimpulsquantenzahlen auf die räumliche Verteilung ist im unteren Teil von Abb. 4.7 dargestellt. Das Wellenpaket weicht nach dem mischenden Laserpuls deutlich von dem radialen Wellenpaket in Abb. 4.6 ab. Es ist viel stärker entlang der  $z$ -Achse, der Laserpolarisationsachse, lokalisiert. Da es neben dieser angularen Lokalisierung zusätzlich noch radial lokalisiert ist, stellt es ein radial-angulares Rydbergwellenpaket dar.

In Abb. 4.8 ist die Dynamik des radial-angularen Rydbergwellenpakets während seines ersten Umlaufs (ausgehend vom äußeren Umkehrpunkt) nach der Anregung dargestellt. Die radiale Dynamik des Wellenpakets ist vergleichbar zu der eines radialen Rydbergwellenpakets (vgl. Abschnitt 1.2). Die angularer Lokalisierung entlang der Polarisationsachse wird während des gesamten Umlaufs beibehalten. In dem Moment, in dem das Wellenpaket zum zweiten Mal den äußeren Umkehrpunkt erreicht, ist es ähnlich wie zu dem Zeitpunkt, bei dem es zum ersten Mal dort war, aber nicht völlig gleich. Auch das radial-angulare Wellenpaket dispergiert, und zwar sowohl in der radialen als auch in den angularen Variablen.

Im soeben diskutierten Beispiel befindet sich nach den Laserpulsen signifikante Population nur in Zuständen mit ungeraden Drehimpulsquantenzahlen  $l$ . Der Grund hierfür liegt offensichtlich in der Anregung des radialen Rydbergwellenpakets über einen Einphotonenübergang, so daß zunächst nur Zustände mit  $l = 1$  besetzt werden, und im Mischen mit Hilfe von Raman-artigen Übergängen, die die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  jeweils um den Wert 2 verändern. Bei einem Zweiphotonenübergang für die Anregung des radialen Wellenpakets hingegen werden zunächst die Rydbergzustände mit  $l = 0$  und  $l = 2$  besetzt, so daß nach dem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen hauptsächlich Zustände mit geraden  $l$ 's Population besitzen (vgl. Abb. 4.5) sollten.

Dies wird im folgenden Beispiel untersucht. Dazu wird ein anregender Laserpuls mit einer Frequenz von  $\omega_1 = 0.062$  a.u. = 1.7 eV und einer Dauer von  $\Delta t_1 = 2T_{\text{Kepler}}/5 = 67.9 \times 10^3$  a.u. = 1.64 ps betrachtet.  $\Delta t_1$  wurde doppelt so groß wie beim Einphotonenübergang gewählt, um eine zur Einphotonenanregung vergleichbare Breite der Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahl  $n$  zu erreichen. Das maximale Vektorpotential des anregenden Laserpulses beträgt  $\mathcal{A}_1^{\text{max}} = 8.6 \times 10^{-4}$  a.u., was einer Intensität von  $I_1^{\text{max}} = 10^8$  W/cm<sup>2</sup> entspricht. Der mischende Puls und die technischen Parameter sind identisch zum Fall des Einphotonenübergangs.

Das Wellenpaket, das über den Zweiphotonenübergang mit anschließendem mischendem Laserpuls angeregt wird, ist in Abb. 4.9 dargestellt. Dabei ist die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahl  $n$  wieder um die mittlere Hauptquantenzahl  $\langle n \rangle = 30$  lokalisiert. Die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahl  $l$  besitzt im wesentlichen nur Beiträge für gerade  $l$ 's und entspricht somit dem vorhergesehenen Mischen der geraden Drehimpulsquantenzahlen. Die räumliche Verteilung des Wellenpakets ist in seinen wesentlichen Zügen sehr ähnlich zu derjenigen im Fall der Einphotonenanregung. Wieder ist das Wellenpaket entlang der Laserpolarisationachse und zudem auch in radialer Richtung lokalisiert und kann also als ein radial-angulares Rydbergwellenpaket bezeichnet werden.

Die Rechenzeit, die für die numerische Integration der soeben präsentierten Wellenpakete bei einem konvergierten Satz von Parametern benötigt wird, ist beträchtlich. Bei den Maschinen, die bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit zur Verfügung standen, liegt die Rechenzeit im Bereich von mehreren Wochen. Da die numerische Integration viele Male mit unterschiedlichen Parametern durchgeführt werden muß, um Konvergenz zu erreichen, vervielfacht sich die Rechenzeit entsprechend.

## 4.5 Ausblick

Das in diesem Kapitel diskutierte Projekt beinhaltet eine Reihe von interessanten Erweiterungsmöglichkeiten, die allerdings in dem in diesem Kapitel verwendeten

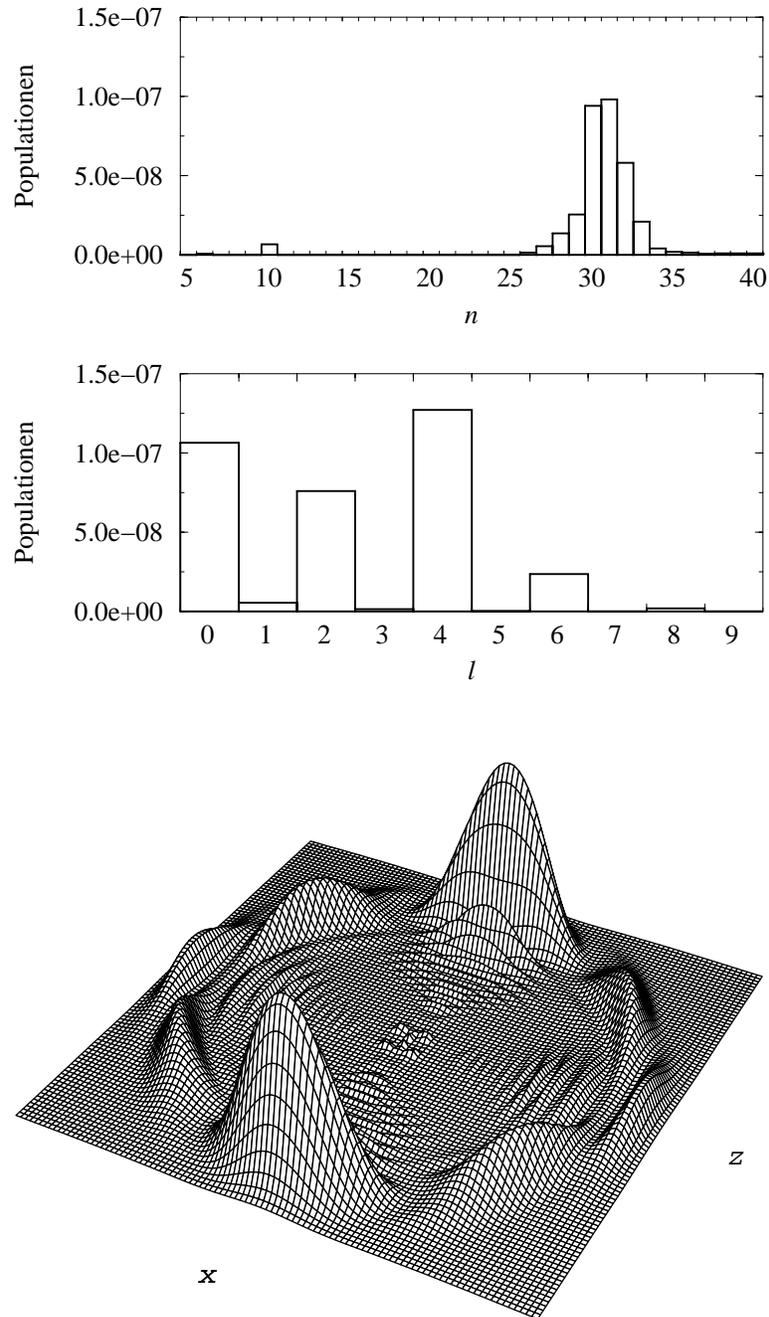


Abbildung 4.9: Radial-angulares Rydbergwellenpaket für den Fall, daß der erste Puls einen Zweiphotonenübergang anregt. Der obere Graph beinhaltet die Populationsverteilung  $p_n$  über die Hauptquantenzahl  $n$  (siehe Gleichung (4.11)). Im mittleren Graphen befindet sich die Populationsverteilung  $p_l$  über die Drehimpulsquantenzahlen  $l$  (siehe Gleichung (4.12)). Die untere Abbildung zeigt die räumliche Verteilung des Wellenpakets (siehe Gleichung (4.16)). Die  $z$ -Achse ist die Laserpolarisationsachse.

Formalismus aufgrund der langen Rechenzeiten sehr zeitaufwendig oder unter den heutigen computertechnischen Gegebenheiten überhaupt noch nicht zu behandeln sind.

In den Beispielen des Abschnitts 4.4 wurden Form und Dauer des mischenden Laserpulses nahezu beliebig gewählt. Die Absicht bestand dabei lediglich darin, die prinzipielle Möglichkeit der Anregung von radial-angularen Rydbergwellenpaketen zu demonstrieren. Es ist zu erwarten, daß mehr Drehimpulsquantenzahlen gemischt werden, wenn die Intensität und/oder die Dauer des mischenden Laserpulses erhöht werden. In dem Fall ist die Rechenzeit bei einer theoretischen Untersuchung jedoch noch länger als bei den im vorigen Abschnitt gezeigten Beispielen. Deshalb ist ein Experiment unter Umständen besser geeignet, um Frequenz, Intensität und Dauer für ein maximales Mischen der Drehimpulsquantenzahlen zu ermitteln. Z.B. bei der Photodissoziation von Molekülen wurde die experimentelle Optimierung von Laserpulsen bereits mit Erfolg durchgeführt [96]. Eine Optimierung des mischenden Laserpulses ist auch dann angebracht, wenn spezielle Forderungen an die Verteilung der Drehimpulsquantenzahlen des Wellenpakets gestellt werden.

Im Rahmen der Dipolnäherung können nur rotationssymmetrische Wellenpakete angeregt werden, da die magnetischen Quantenzahlen  $m$  nicht gemischt werden. Würde jedoch die Wellenlänge verkleinert bzw. die Ausdehnung des Wellenpakets vergrößert werden, so kämen auch die Quadrupolwechselwirkung und eventuell sogar Multipolwechselwirkungen noch höherer Ordnung ins Spiel. Bereits die Quadrupolwechselwirkung koppelt Zustände mit unterschiedlichen  $m$ 's aneinander und ist damit in der Lage, die magnetischen Quantenzahlen zu mischen. Dadurch könnte die Rotationssymmetrie des angeregten Wellenpakets bezüglich der Laserpolarisationsachse aufgehoben werden. Durch Variation des Verhältnisses von Wellenlänge des mischenden Laserpulses zu räumlicher Ausdehnung des Wellenpakets sollte also die Symmetrie des Wellenpakets gezielt beeinflussbar sein.

Letztendlich steht die theoretische Untersuchung der Laseranregung radial-angularer Rydbergwellenpakete in Alkali-Atomen noch aus. Grundsätzliche Unterschiede im Vergleich zu Wasserstoff sind zwar nicht zu erwarten, aber manche Alkali-Atome, wie z.B. Natrium oder Rubidium stellen ein experimentell leichter zu untersuchendes System als Wasserstoff dar.



# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Aspekte atomarer Rydbergwellenpakete untersucht. Die Hauptthemen bildeten dabei zum einen die Unterdrückung der Dispersion radialer Rydbergwellenpakete in Zwei-Elektronen-Atomen und zum anderen die Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete in Ein-Elektronen-Atomen.

Bei dem zuerst untersuchten System handelte es sich um ein Zwei-Elektronen-Atom, in dem zuerst ein radiales Rydbergwellenpaket angeregt wird und anschließend der Atomrumpf mit Hilfe eines Laserpulses zu Rabi-Oszillationen getrieben wird. In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß in diesem System bei einer geeigneten Synchronisation von Wellenpaket- und Atomrumpfdynamik nichtzerfließende radiale Rydbergwellenpakete existieren. Dieser Effekt beruht auf der Autoionisation der sich verbreitenden räumlichen Seitenbereiche des Wellenpakets, während dessen räumliches Zentrum praktisch nicht von der Autoionisation betroffen ist. In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Stabilisierungseffekt am Beispiel von Calcium quantitativ untersucht, wobei zunächst die spontane Emission vernachlässigt wurde. Für die quantitativen Untersuchungen wurden Atomstrukturberechnungen an Calcium durchgeführt. Die Stabilisierung des radialen Rydbergwellenpakets gegen Dispersion konnte über viele Kepler-Perioden hinweg beobachtet werden.

Im nächsten Schritt wurde der spontane Zerfall des Atomrumpfs berücksichtigt. Der spontane Zerfall beeinflusst die Dynamik des Atomrumpfs und beeinträchtigt dadurch dessen Synchronisation mit der Wellenpaketdynamik. Die Untersuchungen ergaben deshalb, daß die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Zerfließen aufgrund der spontanen Emission unter Umständen nicht in vollem Ausmaß realisierbar ist. Zusätzlich stellte sich heraus, daß es von der mittleren Hauptquantenzahl des Wellenpakets abhängt, wie stark der Stabilisierungseffekt von dem spontanen Zerfall beeinträchtigt wird. Je höher nämlich die mittlere Hauptquantenzahl ist, desto größer ist die Kepler-Periode des Wellenpakets und damit die Zeitskala, auf der die Stabilisierung des Wellenpakets gegen Dispersion stattfindet. Die Zeitskala, auf welcher die spontane Emission stattfindet, ist hingegen unabhängig von der mittleren Hauptquantenzahl des Wellenpakets. Ist nun die Zeitskala der Wellenpaketdynamik vergleichbar mit der Zeitskala der spontanen Emission, so ist der Einfluß des spontanen Zerfalls signifikant. Je höher also

das Wellenpaket angeregt wird, desto weniger kann es gegen Dispersion stabilisiert werden. Im Fall von Calcium konnte als grobe Richtlinie ermittelt werden, daß die spontane Emission bei Wellenpaketen mit einer mittleren Hauptquantenzahl von  $\langle n \rangle \ll 100$  keinen bedeutenden Einfluß besitzt, während sie sich für  $\langle n \rangle \gg 100$  deutlich negativ auf den Stabilisierungseffekt auswirkt. Für  $\langle n \rangle = 200$  konnte die Stabilisierung praktisch nicht mehr beobachtet werden.

Allerdings konnte eine Möglichkeit gefunden werden, das System so zu erweitern, daß in ihm nach wie vor nichtzerfließende radiale Rydbergwellenpakete existieren, jedoch ohne spontaner Emission unterworfen zu sein. Dazu wurde die Lambda-Anordnung der drei niedrigsten Zustände des Atomrumpfs von Calcium ausgenutzt. Das erweiterte System besteht darin, mit Hilfe eines zusätzlichen Laserpulses eine Rabi-artige Oszillation zwischen den beiden unteren Zuständen der Lambda-Anordnung zu induzieren und damit das Wellenpaket wie zuvor gegen Autoionisation und Dispersion zu stabilisieren. Da nun die beiden unteren Zustände des Atomrumpfs stabil oder zumindest metastabil sind, tritt in diesem System kein signifikanter spontaner Zerfall auf. Deshalb konnten im erweiterten System nichtzerfließende radiale Rydbergwellenpakete mit praktisch beliebig hohen mittleren Hauptquantenzahlen nachgewiesen werden.

Das zweite große Thema dieser Arbeit stellte die Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete dar. Dabei wurde zunächst der Vorschlag einer anderen Forschungsgruppe, mit Hilfe eines einzigen Laserpulses moderater Intensität das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen zu erzielen, unter die Lupe genommen. Diese Idee beruhte auf den großen Dipolmatrixelementen in Längeneichung zwischen Rydbergzuständen mit nahe beieinander liegenden Hauptquantenzahlen und verschiedenen Drehimpulsquantenzahlen und wurde zunächst nur anhand vereinfachter Modelle untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurde der Vorschlag in einem realistischen Kontext am Beispiel von Wasserstoff mit Anfangszustand  $2s$  studiert. Im Rahmen der Dipolnäherung stellte sich heraus, daß die Anregung eines angularen Rydbergwellenpakets mit nur einem einzigen Laserpuls nicht bei moderaten Laserintensitäten sondern allenfalls bei sehr hohen Laserintensitäten erreicht werden kann. Da es allerdings nicht garantiert ist, daß bei dieser Anordnung die Dipolnäherung überhaupt gültig ist, war eine endgültige Aussage über das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen bei der Wellenpaketanregung mit einem einzigen Laserpuls moderater Intensität nicht möglich. Eine aussagekräftige Rechnung, die über die Dipolnäherung hinausgeht, konnte nämlich aufgrund der heutigen computertechnischen Gegebenheiten nicht durchgeführt werden.

Im Anschluß an die Untersuchung des ursprünglichen Vorschlags zur Laseranregung angularer Rydbergwellenpakete wurde eine Variation des ursprünglichen Systems in Betracht gezogen. Die Erweiterung des Systems bestand darin, zuerst mit einem schwachen Laserpuls ein radiales Rydbergwellenpaket anzuregen und danach mit einem weiteren, separaten Laserpuls das Mischen der Drehimpulsquantenzahlen zu bewerkstelligen. Die Wellenlänge des mischenden Laserpulses konnte nun wesentlich größer gewählt werden als im Fall eines einzigen Laser-

pulses, so daß sich die Dipolnäherung in dem Fall als gültig erwies. Aufgrund der kleineren Frequenz des mischenden Laserpulses konnte schon bei moderaten Intensitäten ein Mischen der Drehimpulsquantenzahlen demonstriert werden. Aus diesem Mischen der Drehimpulsquantenzahlen resultierte eine Lokalisierung des Wellenpakets in den angularen Variablen entlang der Laserpolarisationsachse. Zusätzlich trat radiale Lokalisierung auf, da von dem zunächst angeregten, radialen Rydbergwellenpaket ausgegangen wurde. In dieser Arbeit konnte also gezeigt werden, daß die Laseranregung radial-angularer Rydbergwellenpakete möglich ist.



# Anhang A

## Berechnung einiger Parameter in Calcium

Dieser Anhang dient zweierlei Zwecken. Zum einen beinhaltet er ein konkretes Beispiel für die Anwendung der Methoden zur Atomstrukturberechnung, die in Kapitel 2 beschrieben wurden. Zum anderen werden in diesem Anhang genau diejenigen Parameter ermittelt, die für die Untersuchung der nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete in Kapitel 3 verwendet werden. Bei der Diskussion der berechneten Atomstrukturparameter wird oft auf die Wellenpakete Bezug genommen. Deshalb setzt ein eingehendes Verständnis des vorliegenden Anhangs neben der Kenntnis des Kapitels 2 auch die des Kapitels 3 voraus. Wenn im folgenden von der „Methode mit fester Randbedingung“ die Rede ist, so wird damit auf dasjenige Verfahren Bezug genommen, das in Unterabschnitt 2.4.1 beschrieben ist. Für die „Methode mit freier Randbedingung“ sei auf Unterabschnitt 2.4.2 verwiesen.

Wo immer es möglich ist, werden in diesem Anhang berechnete Werte mit experimentellen Daten verglichen. Dabei liegt die Intention aber nicht darin, sehr hohe Präzision einzelner Werte zu erreichen. Vielmehr wird angestrebt, auf ökonomische Weise die benötigten Parameter mit einer Genauigkeit zu berechnen, die für das eigentliche Problem der nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete in Kapitel 3 sinnvoll ist. Mit einem erheblichen rechentechnischen Aufwand könnte die Genauigkeit der ermittelten Parameter weiter erhöht werden. Dies liegt jedoch nicht im Interesse des eigentlich behandelten Projekts der nichtzerfließenden Wellenpakete.

Neben dem Vergleich der Ergebnisse mit experimentellen Daten können die verwendeten Programme noch anderweitig getestet werden. Und zwar können die Spektren für Übergänge zwischen einem gebundenen Zustand und einem nichtentarteten Kontinuum sowohl mit der Methode mit fester Randbedingung als auch mit der Methode mit freier Randbedingung berechnet und miteinander verglichen werden. Solche Vergleiche wurden während der Anfertigung dieser Arbeit für einige Übergänge in Magnesium und Calcium durchgeführt, und es konnte

eine zufriedenstellende Übereinstimmung der Spektren erzielt werden. Allerdings würde es den Rahmen dieser Arbeit sprengen, die verglichenen Spektren detailliert aufzuzeigen.

Der Anhang gliedert sich folgendermaßen. Abschnitt A.1 bezieht sich auf einfach ionisiertes Calcium ( $\text{Ca}^+$ ) und Abschnitt A.2 auf neutrales Calcium ( $\text{Ca}$ ). Abschnitt A.3 faßt die ermittelten Daten zusammen.

## A.1 Einfach ionisiertes Calcium

Im Zusammenhang mit den nichtzerfließenden Wellenpaketen in Kapitel 3 werden nur Parameter für atomares Ca, aber keine direkten Daten über einfach positiv geladenes  $\text{Ca}^+$  benötigt. Trotzdem sind sowohl die Energien  $E_{4s}^+$ ,  $E_{4p}^+$  und  $E_{3d}^+$  der drei niedrigsten Zustände 4s, 4p und 3d von  $\text{Ca}^+$  als auch die Dipolmatrixelemente  $\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+$  und  $\mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+$  zwischen diesen Zuständen im folgenden von Bedeutung. Und zwar werden diese Werte für die Extrapolation von Parametern für hohe Rydbergzustände in Ca benötigt (siehe Abschnitt A.2). Alle berechneten  $\text{Ca}^+$ -Daten in diesem Anhang wurden mit Hilfe des in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahrens für Ein-Elektronen-Atome gewonnen.

In Tabelle A.1 werden die berechneten Energien der betrachteten Zustände dargestellt und mit experimentellen Werten [97] verglichen. Der Energienullpunkt liegt dabei stets auf der Doppelionisationsgrenze, d.h. er entspricht der Energie des zweifach positiv geladenen  $\text{Ca}^{++}$ -Ions im Grundzustand. Beim Vergleich der

Zustand	berechnete Energie in a.u.	berechnete Energie in $\text{cm}^{-1}$	experimentelle Energie in $\text{cm}^{-1}$
4s	-0.436 279	-95 752.1	-95 748.0
4p	-0.320 820	-70 411.9	-70 407.9
3d	-0.373 878	-82 056.7	-82 061.4

Tabelle A.1: Energien der  $\text{Ca}^+$ -Zustände

berechneten mit den experimentellen Daten fällt auf, daß die berechneten um ca.  $4 \text{ cm}^{-1}$  ober- bzw. unterhalb der experimentellen liegen. Diese Diskrepanz könnte durch eine noch sorgfältigere Wahl der Parameter in den von der Drehimpulsquantenzahl  $l$  abhängigen Modellpotentialen (2.25) bereinigt werden. Eine entsprechende Optimierung der Modellpotentialparameter würde jedoch einen großen rechnerischen Aufwand erfordern. Diese Bemühungen sind in Hinblick auf die Wellenpakete in Kapitel 3 nicht erforderlich, da die berechneten Energieabstände mit relativen Abweichungen von nur  $3.9 \times 10^{-4}\%$  ( $4s \leftrightarrow 4p$ ) bzw.  $7.5 \times 10^{-2}\%$  ( $3d \leftrightarrow 4p$ ) ausgezeichnet mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Tabelle A.2 widmet sich den totalen Dipolmatrixelementen in Längeneichung zwischen den Zuständen. Zum Vergleich werden die berechneten Dipolmatrixelemente in die dimensionslosen Absorptionsoszillatorenstärken umgerechnet [98], für welche experimentelle Werte vorliegen [97]. Die Übereinstimmung der berech-

Übergang	berechnetes totales Dipol- matrixelement in a.u.	berechnete Absorptions- oszillatoren- stärke	experimentelle Absorptions- oszillatoren- stärke
$4s \leftrightarrow 4p$	2.18	1.100	1.040
$3d \leftrightarrow 4p$	1.18	0.075	0.072

Tabelle A.2: Dipolmatrixelemente zwischen den  $\text{Ca}^+$ -Zuständen

neten und experimentellen Oszillatorenstärken ist mit relativen Abweichungen von 5.8% ( $4s \leftrightarrow 4p$ ) bzw. 4.2% ( $3d \leftrightarrow 4p$ ) zufriedenstellend. Für die Quadratwurzeln aus den Oszillatorenstärken, die proportional zu den eigentlich benötigten Dipolmatrixelementen sind, ist die Übereinstimmung mit 2.8% bzw. 2.1% sogar noch etwas besser.

## A.2 Neutrales Calcium

In diesem Abschnitt wird nun die Berechnung derjenigen Parameter für neutrales Ca aufgezeigt, die in Kapitel 3 für die nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete benötigt werden. Dabei beziehen sich wieder alle Energien auf die Doppelionisationsgrenze, sofern nicht explizit eine andere Nullpunktsenergie angegeben wird.

Die Wellenpakete in Kapitel 3 besitzen mittlere Hauptquantenzahlen von  $\langle n \rangle = 50, 100$  oder sogar 200. Mit den in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren zur Atomstrukturberechnung können jedoch mit vertretbarem computertechnischem Aufwand (bezüglich Rechenzeit und Speicherplatz) nur Rydbergzustände mit Hauptquantenzahlen von kaum mehr als 20 ermittelt werden. Um dennoch auch für die höher liegenden Rydbergzustände die benötigten Parameter zu erhalten, werden die Parameter der tiefer liegenden Rydbergzustände extrapoliert. Dazu werden Formeln aus der Quantendefekttheorie (QDT, siehe z.B. [42, 43, 44, 40]) angewandt.

### Energie des Grundzustands:

Mit Hilfe der Methode mit fester Randbedingung bestimmt sich die Energie des Grundzustands ( $4s$ )<sup>2</sup> zu

$$E_g = -0.655\,063 \text{ a.u.} = -143\,769.7 \text{ cm}^{-1} . \quad (\text{A.1})$$

Sie stimmt zu 0.9% mit dem experimentellen Wert  $-145\,053.95\text{ cm}^{-1}$  [97, 99] überein. In Hinblick auf die Wellenpakete ist es jedoch sinnvoller, den Energieabstand zwischen Grundzustand und erster Ionisationsschwelle zu betrachten. Dabei ist die Energie der Ionisationsschwelle durch die Grundzustandsenergie  $E_{4s}^+$  von  $\text{Ca}^+$  gegeben (siehe Abschnitt A.1 sowohl für den berechneten als auch für den experimentellen Wert von  $E_{4s}^+$ ). Für den Energieabstand zwischen Grundzustand und erster Ionisationsschwelle besteht eine relative Abweichung von immerhin 2.6% zwischen Experiment und theoretischer Berechnung. Es ist bekannt [55], daß es mit der verwendeten Methode ausgesprochen aufwendig ist, eine sehr genaue Grundzustandsenergie zu ermitteln. Ein exakterer Wert könnte nämlich nur durch die Miteinbeziehung von wesentlich mehr Zwei-Elektronen-Konfigurationen in die Produktwellenfunktionen (siehe Abschnitt 2.4.1) erzielt werden. Dann müßte aber – um das Problem in Hinblick auf Rechenzeit und Speicherplatz überhaupt sinnvoll lösen zu können – insgesamt die Basis verkleinert werden. D.h. die Größe des Intervalls  $[0, r_{\max}]$ , auf dem die radialen Wellenfunktionen berechnet werden, und die Anzahl von B-Splines müßten reduziert werden. In dem Fall könnten aber nicht mehr genügend Rydbergzustände aufgelöst werden. Deshalb wird auf weitere Anstrengungen, die Grundzustandsenergie zu verbessern, verzichtet. Im Formalismus für die Wellenpakete in Kapitel 3 treten ohnehin nur die Verstimmungen zwischen Grundzustand und den Rydbergzuständen auf, so daß die Grundzustandsenergie gar nicht explizit, sondern nur in Kombination mit der Laserfrequenz in den Formalismus eingeht.

### Energien der $4snp$ -Rydbergserie:

Die Energiewerte für die Serie der gebundenen Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $L = 1$  können ebenfalls mit der Methode der festen Randbedingung gewonnen werden. Sie sind in Tabelle A.3 aufgeführt. Obwohl das Intervall  $[0, r_{\max}]$  mit  $r_{\max} = 1000\text{ a.u.} \approx 53\text{ nm}$  bei der konkreten Rechnung sehr groß ist, können nur  $4snp$ -Rydbergzustände mit Hauptquantenzahlen bis zu ca.  $n = 20$  ermittelt werden. Zur Erläuterung der Tabelle sei folgendes erwähnt. Die Energien  $E_n$  des  $4snp$ -Rydbergzustände beziehen sich wieder auf die Doppelionisationsschwelle. Die „Relativenergie“ steht hingegen für den Energieabstand zur ersten Ionisationsschwelle, deren Energie wieder durch die Grundzustandsenergie  $E_{4s}^+$  von  $\text{Ca}^+$  gegeben ist (siehe Abschnitt A.1).  $\delta_n$  bezeichnet den Quantendefekt des  $4snp$ -Zustands entsprechend der Formel

$$E_n = E_{4s}^+ - \frac{1}{2(n - \delta_n)^2} \quad (\text{A.2})$$

(in atomaren Einheiten) mit  $E_{4s}^+ = -0.436\,279\text{ a.u.}$  (siehe Abschnitt A.1). Für die Berechnung von  $\delta_n$  werden die berechneten Werte für  $E_n$  herangezogen.

Die Serie der gebundenen Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $L = 1$  besteht nicht nur aus  $4snp$ -Zuständen, sondern enthält für niedrige Energien einen Störer

Konfiguration	$n$	berechnete Energie in a.u.	berechnete Relativ- energie in a.u.	berechnete Relativ- energie in $\text{cm}^{-1}$	experimentelle Relativ- energie in $\text{cm}^{-1}$	$\delta_n$
4s4p	4	-0.552 224	-0.115 945	-25 447.0	-25 652.6	1.92
4s5p	5	-0.493 014	-0.056 735	-12 451.9	-12 574.3	2.03
4s6p	6	-0.470 203	-0.033 924	-7 445.5	-7 626.9	2.16
3d4p	–	-0.459 713	-0.023 434	-5 143.2	-5 372.5	–
4s7p	7	-0.453 351	-0.017 072	-3 746.9	-3 880.6	1.59
4s8p	8	-0.448 873	-0.012 594	-2 764.1	-2 826.1	1.70
4s9p	9	-0.445 799	-0.009 520	-2 089.4	-2 121.6	1.75
4s10p	10	-0.443 682	-0.007 403	-1 624.8	-1 643.9	1.78
4s11p	11	-0.442 186	-0.005 907	-1 296.4	-1 308.5	1.80
4s12p	12	-0.441 095	-0.004 816	-1 057.0	-1 065.4	1.81
4s13p	13	-0.440 279	-0.004 000	-877.9	-883.9	1.82
4s14p	14	-0.439 652	-0.003 373	-740.3	-744.9	1.82
4s15p	15	-0.439 161	-0.002 882	-632.5	-636.1	1.83
4s16p	16	-0.438 770	-0.002 491	-546.7	-549.5	1.83
4s17p	17	-0.438 453	-0.002 174	-477.1	-479.4	1.83
4s18p	18	-0.438 193	-0.001 914	-420.1	-421.9	1.84
4s19p	19	-0.437 977	-0.001 698	-372.7	-374.1	1.84
4s20p	20	-0.437 780	-0.001 516	-332.8	-334.0	1.84

Tabelle A.3: Energien der  $4snp$ -Rydbergserie in Ca

(„Perturber“) mit anderer Symmetrie. Üblicherweise wird der vierte Zustand der Serie mit diesem Störer identifiziert und mit 3d4p bezeichnet. Für den Störer ist die relative Abweichung der berechneten von der experimentellen Relativenergie [99] mit 4.3% relativ groß, während jedoch für die höheren Rydbergzustände die Abweichung deutlich unter 1.0% liegt. Die Energiewerte für den Störer und seine benachbarten Zustände könnten wieder – wie die Grundzustandsenergie – durch eine erhebliche Erweiterung der miteinbezogenen Zweielektronen-Konfigurationen verbessert werden. In der Tat wurden während der Anfertigung dieser Arbeit separate Rechnungen mit kleinen Intervallgrößen  $r_{\max}$  und unter Erweiterung der Zweielektronen-Konfigurationen und Variation der übrigen Parameter des verwendeten Verfahrens durchgeführt. Tatsächlich konnte eine bessere Übereinstimmung der berechneten mit den experimentellen Energiewerten für niedrige Zustände erzielt werden. Jedoch konnten in dem Fall wegen der geringen Intervallgröße  $r_{\max}$  nur sehr wenige Rydbergzustände aufgelöst werden. Für größere Intervallgrößen  $r_{\max}$  hingegen erfordert eine entsprechend genaue Rechnung zu viel Speicherplatz und zu lange Rechenzeiten. Aus praktischen Gründen ist also ein Kompromiß zwischen Genauigkeit und Anzahl der

gewonnenen Rydbergzustände nötig. Was die Genauigkeit der Energien der Rydbergzustände in Tabelle A.3 angeht, so kann sie durchaus als ausreichend für die Wellenpakete in Kapitel 3 betrachtet werden. Dort ist die Population nämlich über einige Rydbergzustände hinweg verteilt, so daß es nicht kritischerweise auf die exakte Position einzelner Zustände ankommt.

Da sich unter den höher liegenden Rydbergzuständen mit Gesamtdrehimpuls  $L = 1$  keine weiteren Störer befinden, so daß die Quantendefekte  $\delta_n$  ein glattes Verhalten zeigen, können die Energien der  $4snp$ -Rydbergzustände mit  $n > 20$  mit Hilfe der Formel

$$E_n = E_{4s}^+ - \frac{1}{2(n - \delta_{4s})^2} \quad \text{mit} \quad E_{4s}^+ = -0.436\,279 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta_{4s} = 1.9 \quad (\text{A.3})$$

(in atomaren Einheiten) angenähert werden (vgl. Gleichung (A.2)). Der effektive Quantendefekt  $\delta_{4s}$  wurde durch Extrapolation der  $\delta_n$  für  $n \geq 50$  bestimmt, weil die Wellenpakete in Kapitel 3 mittlere Hauptquantenzahlen von  $\langle n \rangle = 50, 100$  bzw. 200 besitzen.

Da die  $4snp$ -Rydbergzustände energetisch unterhalb der ersten Ionisationschwelle liegen, besitzen sie keine Autoionisationsbreiten. Ihre für das vorliegende Problem relevanten Photoionisationsbreiten werden weiter unten ermittelt.

### Rabi-Frequenzen zwischen Grundzustand und $4snp$ -Rydbergzuständen:

Die in Tabelle A.4 aufgeführten, berechneten Dipolmatrixelemente  $\mu_{ng}$  und Absorptionssoszillatorenstärken folgen aus den zuvor mit der Methode mit fester Randbedingung ermittelten Wellenfunktionen des Grundzustands  $(4s)^2$  und der gebundenen Zustände mit Gesamtdrehimpuls  $L = 1$ . Bei der numerischen Berechnung wurden die Dipolmatrixelemente sowohl in Längen- als auch in Geschwindigkeitseichung bestimmt, und aus beiden dieser Größen wurden die Absorptionssoszillatorenstärken ermittelt. Die Übereinstimmung beider Oszillatorenstärken stellte sich als zufriedenstellend heraus, was einen aussagekräftigen Test für die Richtigkeit und Genauigkeit der numerischen Rechnung darstellt (vgl. Kapitel 2). In Tabelle A.4 sind nur diejenigen Absorptionssoszillatorenstärken aufgeführt, die aus den Dipolmatrixelementen in Längeneichung folgen. Des weiteren sind in der Tabelle auch die experimentellen Absorptionssoszillatorenstärken [97] aufgelistet sowie Parameter  $\mu_{ng}^0$ , die mit den berechneten Dipolmatrixelementen  $\mu_{ng}$  über die Relation

$$\mu_{ng} = \frac{\mu_{ng}^0}{(n - \delta_n)^{3/2}} \quad (\text{A.4})$$

zusammenhängen. Die Formel enthält die Quantendefekte  $\delta_n$ , die zuvor bei der Berechnung der Energien der entsprechenden Rydbergzustände ermittelt wurden. Auf den ersten Blick erscheint die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Absorptionssoszillatorenstärken nicht besonders gut zu

Übergang	$n$	berechnetes totales Dipol- matrixelement in a.u.	berechnete Absorptions- oszillatoren- stärke	experimentelle Absorptions- oszillatoren- stärke	$\mu_{ng}^0$ in a.u.
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s4p$	4	3.03	1.89	1.75	9.09
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s5p$	5	$1.02 \times 10^{-1}$	$3.36 \times 10^{-3}$	$9.00 \times 10^{-4}$	0.52
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s6p$	6	$2.69 \times 10^{-1}$	$2.67 \times 10^{-2}$	$4.33 \times 10^{-2}$	2.02
$(4s)^2 \leftrightarrow 3d4p$	–	$3.92 \times 10^{-1}$	$6.02 \times 10^{-2}$	$7.00 \times 10^{-2}$	–
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s7p$	7	$3.25 \times 10^{-1}$	$4.26 \times 10^{-2}$	$3.33 \times 10^{-2}$	4.09
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s8p$	8	$2.19 \times 10^{-1}$	$1.98 \times 10^{-2}$	$1.26 \times 10^{-2}$	3.46
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s9p$	9	$1.51 \times 10^{-1}$	$9.51 \times 10^{-3}$	–	2.95
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s10p$	10	$1.10 \times 10^{-1}$	$5.16 \times 10^{-3}$	–	2.59
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s11p$	11	$8.52 \times 10^{-2}$	$3.09 \times 10^{-3}$	–	2.38
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s12p$	12	$6.83 \times 10^{-2}$	$2.00 \times 10^{-3}$	–	2.22
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s13p$	13	$5.65 \times 10^{-2}$	$1.37 \times 10^{-3}$	–	2.11
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s14p$	14	$4.77 \times 10^{-2}$	$9.81 \times 10^{-4}$	–	2.03
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s15p$	15	$4.11 \times 10^{-2}$	$7.29 \times 10^{-4}$	–	1.96
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s16p$	16	$3.59 \times 10^{-2}$	$5.57 \times 10^{-4}$	–	1.91
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s17p$	17	$3.17 \times 10^{-2}$	$4.36 \times 10^{-4}$	–	1.87
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s18p$	18	$2.83 \times 10^{-2}$	$3.48 \times 10^{-4}$	–	1.84
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s19p$	19	$2.55 \times 10^{-2}$	$2.83 \times 10^{-4}$	–	1.81
$(4s)^2 \leftrightarrow 4s20p$	20	$2.32 \times 10^{-2}$	$2.33 \times 10^{-4}$	–	1.80

Tabelle A.4: Dipolmatrixelemente zwischen Grundzustand und  $4snp$ -Rydbergzuständen in Ca

sein. Allerdings muß berücksichtigt werden, daß die experimentellen Werte mit einem geschätzten Fehler von bis zu 50% behaftet sind. Für eine Verbesserung der berechneten Werte können – wie zuvor beschrieben – Rechnungen mit kleineren Intervallgrößen  $r_{\max}$  und unter Variation der übrigen Parameter durchgeführt werden. Allerdings können in dem Fall wieder nicht genügend Rydbergzustände gewonnen werden.

Da die Rydbergwellenpakete in Kapitel 3 mittlere Hauptquantenzahlen von  $\langle n \rangle = 50, 100$  bzw. 200 besitzen, ist eine Extrapolation obiger Daten mit Hilfe der Gleichung

$$\mu_{ng} = \frac{\mu^0}{(n - \delta^{4s})^{3/2}} \quad \text{mit} \quad \mu^0 = 1 \quad \text{und} \quad \delta^{4s} = 1.9 \quad (\text{A.5})$$

(in atomaren Einheiten) aus der Quantendefekttheorie sinnvoll (vgl. Gleichung (A.4)). Die dabei durchgeführte Näherung mag zunächst als sehr grob erscheinen, da die  $\mu_{ng}^0$  für  $n \approx 20$  noch kein konstantes Verhalten zeigen. Jedoch sind auch in Wasserstoff die Dipolmatrixelemente erst für höhere Hauptquantenzahlen  $n > 20$

proportional zu  $n^{-3/2}$ . Außerdem ist der exakte Wert von  $\mu^0$  im Zusammenhang mit den Wellenpaketen zweitrangig, da er über die Rabi-Frequenzen

$$\Omega_{ng}^{\text{ex}}(t) = \frac{\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)}{2} \mu_{ng} \quad (\text{A.6})$$

( $\mathcal{E}_0^{\text{ex}}(t)$  ist die Amplitude der elektrischen Feldstärke des anregenden Laserpulses) lediglich bestimmt, wieviel absolute Population das Wellenpaket bei seiner Anregung erhält. Die Wellenpaketdynamik jedoch, die im Zentrum der Untersuchungen in Kapitel 3 steht, ist von der Gesamtpopulation des Wellenpakets unabhängig.

### Energien und Autoionisationsbreiten der $3d\bar{n}p$ -Rydbergserie:

Zunächst ist eine kurze Erläuterung der im folgenden benutzten Bezeichnungen hilfreich. Und zwar stehen „4s-“, „3d-“ bzw. „4p-Kontinuum“ jeweils für die Menge der Kontinuumszustände, bei denen sich das nichtionisierte Valenzelektron im 4s-, 3d- bzw. 4p-Zustand von  $\text{Ca}^+$  befindet. Entsprechend bezeichnet „4s-“, „3d-“ bzw. „4p-Ionisationsschwelle“ die Schwelle des 4s-, 3d- bzw. 4p-Kontinuums. Die Energien dieser Ionisationsschwellen sind mit den Energien  $E_{4s}^+$ ,  $E_{3d}^+$  und  $E_{4p}^+$  der Zustände von  $\text{Ca}^+$  identisch.

Die autoionisierenden  $3d\bar{n}p$ -Rydbergzustände befinden sich energetisch zwischen der 4s- und der 3d-Ionisationsschwelle und sind über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung an das 4s-Kontinuum gekoppelt. Zu ihrer Berechnung eignet sich die Methode mit freier Randbedingung, welche  $L$ - $S$ -gekoppelte Zustände zu vorgegebenem Gesamtdrehimpuls  $L$  und Gesamtspin  $S$  ermittelt. Bei der Berechnung der Wellenpakete in Kapitel 3 ist es jedoch nicht günstig, in der Basis der  $L$ - $S$ -gekoppelten Zustände zu arbeiten. Der Grund dafür liegt in dem speziellen Anregungsschema (ICE, siehe Kapitel 3), bei dem – ausgehend vom Grundzustand  $(4s)^2$  – zuerst ein Wellenpaket in der  $4snp$ -Rydbergserie angeregt wird, und danach mittels Anregung des Atomrumpfs die  $4p\bar{n}p$ - bzw. die  $3d\bar{n}p$ -Rydbergserie besetzt wird. In einer vereinfachten Sichtweise werden also die Valenzelektronen einzeln angeregt, so daß anstelle des Gesamtdrehimpulses  $L$  die Drehimpulse  $l_1$  und  $l_2$  der einzelnen Elektronen festgelegt werden. Die gesamte Anregung erfolgt über die Dipolwechselwirkung mit linear polarisierten Laserpulsen. Daraus folgen zwei Tatsachen für die angeregten Rydbergzustände: Erstens handelt es sich bei ihnen ausschließlich um Singulett-Zustände (d.h. Gesamtspin  $S = 0$ ), da der Grundzustand  $(4s)^2$  ein Singulett-Zustand ist und die Wechselwirkung mit den Laserpulsen den Spin unbeeinflusst läßt. Zweitens nehmen wegen der linearen Polarisierung alle relevanten magnetischen Quantenzahlen, d.h. die zu den Drehimpulsen der einzelnen Elektronen und damit auch die zum Gesamtdrehimpuls, den Wert 0 an.

Die  $3d\bar{n}p$ -Zustände, nach denen die Wellenpakete in Kapitel 3 entwickelt werden, werden im folgenden als  $L$ - $S$ -ungekoppelte Zustände bezeichnet. Ihre Wel-

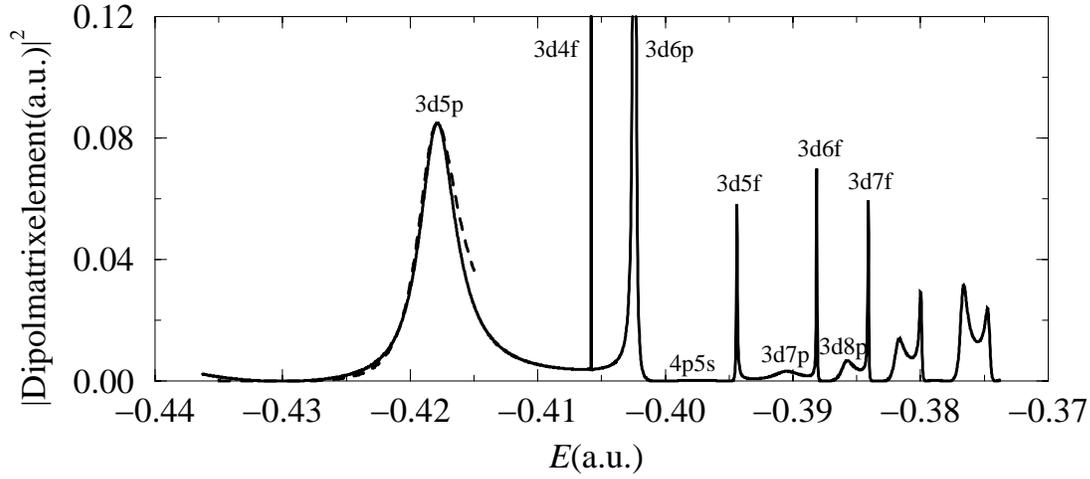


Abbildung A.1: Spektrum (Betragsquadrat der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung) für den Übergang zwischen dem  $4s3d\ ^1D$ -Zustand und dem  $^1P$ -Kontinuum. Gestrichelt eingezeichnet: Angepaßte Fano-Kurve für die  $3d5p$ -Resonanz.

lenfunktionen  $\Psi_{3d\bar{n}p}$  hängen mit den Wellenfunktionen  $\Psi_{3d\bar{n}p}^P$  und  $\Psi_{3d\bar{n}p}^F$  der  $L$ - $S$ -gekoppelten Zustände mit  $L = 1$  bzw.  $L = 3$  und  $S = 0$  über

$$\Psi_{3d\bar{n}p} = -\sqrt{\frac{2}{5}}\Psi_{3d\bar{n}p}^P + \sqrt{\frac{3}{5}}\Psi_{3d\bar{n}p}^F \quad (\text{A.7})$$

zusammen, was sich mit Hilfe von [40, 98] und etwas Algebra ergibt. Daraus lassen sich die Relationen für die Resonanzenergien

$$E_{\bar{n}} + S_{\bar{n}} =: E_{3d\bar{n}p} = \frac{2}{5}E_{3d\bar{n}p}^P + \frac{3}{5}E_{3d\bar{n}p}^F, \quad (\text{A.8})$$

in denen die Verschiebungen  $S_{\bar{n}}$  enthalten sind, und für die Autoionisationsbreiten

$$, \bar{n} =: , 3d\bar{n}p = \frac{2}{5}, 3d\bar{n}p}^P + \frac{3}{5}, 3d\bar{n}p}^F \quad (\text{A.9})$$

der  $L$ - $S$ -ungekoppelten Zustände ableiten.

Zuerst werden also die Energien und Autoionisationsbreiten der  $L$ - $S$ -gekoppelten Zustände ermittelt. Dazu werden die Betragsquadrate der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung für die Übergänge zwischen dem gebundenen  $4s3d\ ^1D$ -Zustand und den  $^1P$ - bzw.  $^1F$ -Kontinuumszuständen im gewünschten Energiebereich berechnet. Abb. A.1 und A.2 zeigen diese Spektren, die jedoch neben den  $3d\bar{n}p$ -Resonanzen noch viele weitere Resonanzen anderer Symmetrie enthalten.

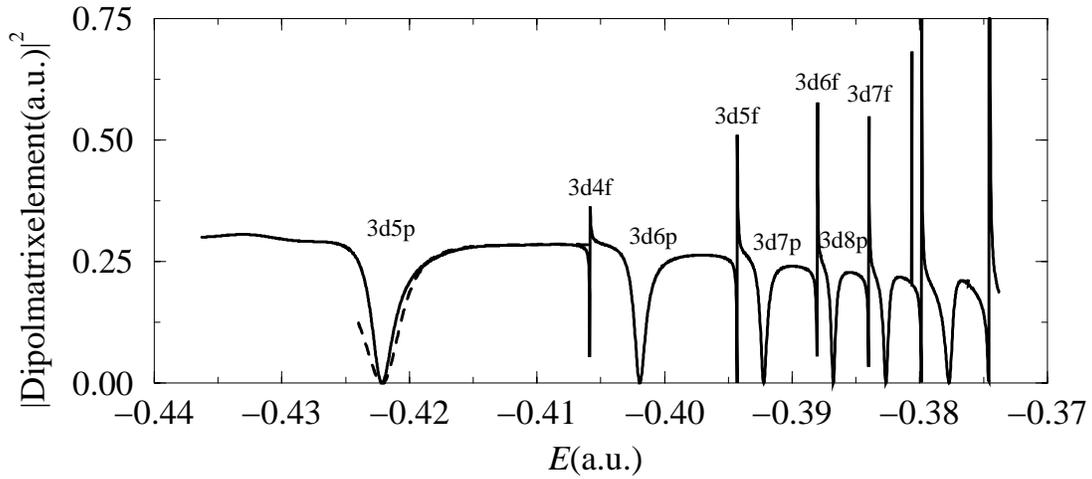


Abbildung A.2: Spektrum (Betragsquadrat der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung) für den Übergang zwischen dem  $4s3d\ ^1D$ -Zustand und dem  $1F$ -Kontinuum. Gestrichelt eingezeichnet: Angepaßte Fano-Kurve für die  $3d5p$ -Resonanz.

Falls die einzelnen Resonanzen näherungsweise als genügend isoliert betrachtet werden können, lassen sich ihre Energien und Autoionisationsbreiten, die ja vom Anfangszustand unabhängig sind, durch Anpassen der Fano-Kurve [100]

$$F(q, \varepsilon) \propto \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2} \quad \text{mit} \quad \varepsilon = \frac{E - E_{3d\bar{n}p}^{P/F}}{P/F_{3d\bar{n}p}/2} \quad (\text{A.10})$$

an die Spektren ermitteln. Dabei ist  $q$  der Asymmetrie-Parameter bzw. Fano-Parameter, der ein Maß für die Asymmetrie der betreffenden Resonanz darstellt. Der Asymmetrie-Parameter ist vom Anfangszustand abhängig, wird in Kapitel 3 nicht benötigt und deshalb im folgenden auch nicht ausgewertet. Exemplarisch sind in Abb. A.1 und Abb. A.2 jeweils die angepaßte Fano-Kurve für die  $3d5p$ -Resonanz dargestellt.

Durch Anpassen aller gewünschten Resonanzen ergeben sich die untenstehenden Tabellen A.5 und A.6 für die Energien und Autoionisationsbreiten. Dabei gehorcht der Quantendefekt  $\delta_{\bar{n}}$  der Beziehung

$$E_{3d\bar{n}p} = E_{3d}^+ - \frac{1}{2(\bar{n} - \delta_{\bar{n}})^2} \quad (\text{A.11})$$

(in atomaren Einheiten), wobei die berechnete Energie der  $3d$ -Ionisationsschwelle  $E_{3d}^+ = -0.373\ 878$  a.u. (siehe Abschnitt A.1) beträgt. In Tabelle A.5 bezeichnet die Relativenergie den Abstand der  $3d\bar{n}p\ ^1P$ -Resonanz zur  $3d$ -Ionisationsschwelle, d.h. sie ist durch  $E_{3d\bar{n}p}^P - E_{3d}^+$  gegeben. Der Parameter  $\frac{0}{\bar{n}}$  in Tabelle A.6 entspricht

der Relation

$$E_{3d\bar{n}p}^0 = \frac{E_{3d\bar{n}p}^P}{(\bar{n} - \delta_{\bar{n}})^3}. \quad (\text{A.12})$$

Zu- stand	$\bar{n}$	$E_{3d\bar{n}p}^P$ in a.u.	berechnete Relativ- energie in $\text{cm}^{-1}$	experimentelle Relativ- energie in $\text{cm}^{-1}$	$E_{3d\bar{n}p}^F$ in a.u.	$E_{3d\bar{n}p}$ in a.u.	$\delta_{\bar{n}}$
3d5p	5	-0.418 2	-9 727.6	-9 916.8	-0.421 9	-0.420 4	1.72
3d6p	6	-0.402 4	-6 259.9	-6 365.8	-0.401 8	-0.402 0	1.84
3d7p	7	-0.391 2	-3 801.7	-3 819.8	-0.392 2	-0.391 8	1.63
3d8p	8	-0.385 9	-2 638.5	-2 716.8	-0.386 7	-0.386 4	1.63

Tabelle A.5: Energien der  $3d\bar{n}p$ -Rydbergserie in Ca

Es liegen nur experimentelle Daten für die Energien der  $3d\bar{n}p$   $^1P$ -Resonanzen vor [99], nicht jedoch für die Energien der  $3d\bar{n}p$   $^1F$ -Resonanzen. Laut Tabelle A.5 stimmen die berechneten Relativenergien mit Abweichungen von 0.5% bis 2.9% relativ gut mit den experimentellen Daten überein. Dieses Ergebnis mag überraschen, weil die  $3d\bar{n}p$ -Resonanzen in den obigen Spektren nur bedingt als isolierte Resonanzen behandelt werden können, da sie energetisch parallel zur  $3d\bar{n}f$ -Resonanzserie liegen. Die  $3d\bar{n}p$ -Resonanzlinien werden durch die Nachbarschaft zu diesen anderen Resonanzen verzerrt und das Anpassen des Fano-Profiles könnte deshalb mit einem beträchtlichen Fehler versehen sein. Daß die berechneten Energien dennoch so gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen, unterstreicht die Bedeutung der Methode. Die Energien können durch die Relation

$$E_{\bar{n}} = E_{3d}^+ - \frac{1}{2(\bar{n} - \delta^{3d})^2} \quad \text{mit} \quad E_{3d}^+ = -0.373\,878 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{3d} = 1.7 \quad (\text{A.13})$$

(in atomaren Einheiten, vgl. Gleichung (A.11)) angenähert werden, wobei der effektive Quantendefekt  $\delta^{3d}$  aus der Mittelung der  $\delta_{\bar{n}}$  hervorgeht. Für die in Tabel-

Zu- stand	$\bar{n}$	$\gamma_{3d\bar{n}p}^P$ in a.u.	$\gamma_{3d\bar{n}p}^F$ in a.u.	$\gamma_{3d\bar{n}p}$ in a.u.	$\gamma_{\bar{n}}^0$ in a.u.
3d5p	5	$3.9 \times 10^{-3}$	$3.7 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	0.13
3d6p	6	$1.9 \times 10^{-3}$	$1.7 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	0.13
3d7p	7	$2.3 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	0.22
3d8p	8	$9.9 \times 10^{-4}$	$4.8 \times 10^{-4}$	$6.8 \times 10^{-4}$	0.18

Tabelle A.6: Autoionisationsbreiten der  $3d\bar{n}p$ -Rydbergserie in Ca

le A.6 aufgelisteten Autoionisationsbreiten konnten keine experimentellen Daten gefunden werden. Die Übereinstimmung der berechneten Autoionisationsbreiten mit der Quantendefektformel

$$, \bar{n} = \frac{, 3d,0}{(\bar{n} - \delta^{3d})^3} \quad \text{mit} \quad , 3d,0 = 0.2 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{3d} = 1.7 \quad (\text{A.14})$$

(in atomaren Einheiten, vgl. Gleichung (A.12)) ist akzeptabel. ,  $3d,0$  ergibt sich durch Mittelung der ,  $\frac{0}{\bar{n}}$ .

In den Abb. A.1 und A.2 sind keine höheren Zustände als 3d8p aufgelöst. Die Maxima der Spektren oberhalb der 3d8p-Resonanzen können nämlich mit keinen physikalischen Zuständen assoziiert werden. Sie sind lediglich Artefakte der numerischen Methode. Um höhere Resonanzen auflösen zu können, müßten die Parameter der numerischen Rechnung deutlich erweitert werden, was einen hohen rechentechnischen Aufwand erfordern würde. Allerdings könnte dadurch das Problem mit der parallel liegenden 3d $\bar{n}$ f-Rydbergserie nicht beseitigt werden, welches die bedeutendste Einschränkung für die Genauigkeit der ermittelten Parameter darstellt. Die 3d $\bar{n}$ f-Resonanzen erschweren nämlich nicht nur das Anpassen der Fano-Kurve an die gesuchten Resonanzen. Vielmehr sind die verwendeten Quantendefektformeln für die Energien und Autoionisationsbreiten nur im Fall von ungestörten Rydbergserien wirklich zutreffend [101, 40], so daß ihre Anwendung auf die 3d $\bar{n}$ p-Rydbergserie eine beträchtliche Näherung beinhaltet.

### Energien und Autoionisationsbreiten der 4p $\bar{n}$ p-Rydbergserie:

Die autoionisierenden 4p $\bar{n}$ p-Rydbergzustände befinden sich energetisch oberhalb der 4s- und der 3d-Ionisationsschwelle und sind über die Elektron-Elektron-Wechselwirkung sowohl an das 4s- als auch an das 3d-Kontinuum gekoppelt. Es liegt also der Fall entarteter Kontinua und somit mehrerer Zerfallskanäle vor. Für den Zusammenhang zwischen den  $L$ - $S$ -ungekoppelten und den  $L$ - $S$ -gekoppelten Zuständen gelten bei der 4p $\bar{n}$ p-Rydbergserie die Gleichungen

$$\Psi_{4p\bar{n}p} = -\sqrt{\frac{1}{3}}\Psi_{4p\bar{n}p}^S + \sqrt{\frac{2}{3}}\Psi_{4p\bar{n}p}^D \quad (\text{A.15})$$

für die Wellenfunktionen und

$$E_{\bar{n}} + S_{\bar{n}} =: E_{4p\bar{n}p} = \frac{1}{3}E_{4p\bar{n}p}^S + \frac{2}{3}E_{4p\bar{n}p}^D \quad (\text{A.16})$$

für die Resonanzenergien sowie

$$, \bar{n} =: , 4p\bar{n}p = \frac{1}{3}, 4p\bar{n}p^S + \frac{2}{3}, 4p\bar{n}p^D \quad (\text{A.17})$$

für die Autoionisationsbreiten. Aufgrund der Entartung der Kontinua können die autoionisierenden Resonanzen für jeden Gesamtdrehimpuls  $L$  in mehrere, als

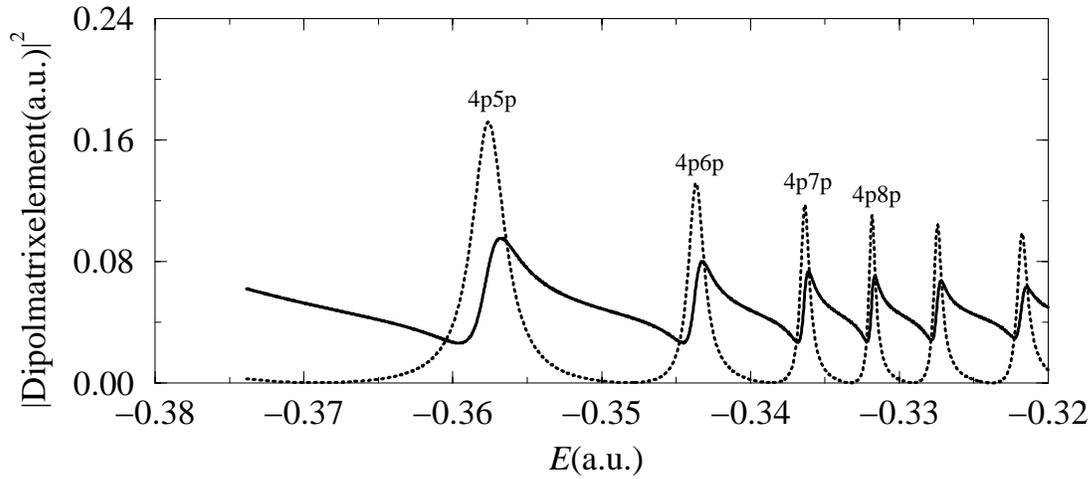


Abbildung A.3: Spektren (Betragsquadrat der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung) für den Übergang zwischen dem  $4s4p$   $^1P$ -Zustand und den  $^1S$ -Kontinua. Die durchgezogene Kurve bezieht sich auf das  $4s\varepsilon s$   $^1S$ -Kontinuum und die gepunktete Kurve auf das  $3d\varepsilon d$   $^1S$ -Kontinuum.

unabhängig angenommene Kontinua zerfallen. Und zwar koppeln die  $4p\bar{n}p$   $^1S$ -Resonanzen an die  $4s\varepsilon s$   $^1S$ - und  $3d\varepsilon d$   $^1S$ -Kontinua, und die  $4p\bar{n}p$   $^1D$ -Resonanzen koppeln an die  $4s\varepsilon d$   $^1D$ -,  $3d\varepsilon s$   $^1D$ -,  $3d\varepsilon d$   $^1D$ - und  $3d\varepsilon g$   $^1D$ -Kontinua. Für jede durch  $L$  definierte Symmetrie müssen die Resonanzenergien und Autoionisationsbreiten für die einzelnen Zerfallskanäle separat bestimmt werden. Die Energien  $E_{4p\bar{n}p}^S$  bzw.  $E_{4p\bar{n}p}^D$  ergeben sich dann näherungsweise durch Mittelung über die Resonanzenergien bezüglich der einzelnen Zerfallskanäle, und die Autoionisationsbreiten  $\gamma_{4p\bar{n}p}^S$  bzw.  $\gamma_{4p\bar{n}p}^D$  werden näherungsweise durch Addition der Autoionisationsbreiten bezüglich der einzelnen Zerfallskanäle ermittelt.

Abb. A.3 und A.4 zeigen die Spektren, die in diesem Fall durch die Betragsquadrate der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung zwischen dem gebundenen  $4s4p$   $^1P$ -Zustand und den  $^1S$ - bzw.  $^1D$ -Kontinuumszuständen im gewünschten Energiebereich gegeben sind. Jede einzelne Kurve in den Abb. A.3 und A.4 gehört dabei zu einem speziellen Zerfallskanal. In den Spektren treten praktisch keine störenden Resonanzen ungewünschter Symmetrie auf, so daß das Anpassen der Fano-Kurve wesentlich einfacher und genauer möglich ist als im Fall der  $3d\bar{n}p$ -Rydbergserie. Im Fall von mehreren entarteten Kontinua können die Spektren bezüglich einzelner Zerfallskanäle um einen nahezu konstanten Wert nach oben verschoben sein (siehe z.B. Abb. A.3, Spektrum bezüglich  $4s\varepsilon s$   $^1S$ -Kontinuum). Diese Verschiebung kann zum Beispiel im Rahmen der Mehrkanal-Quantendefekttheorie (MQDT) erklärt werden [101] und muß beim Anpassen der Fano-Kurve an die Resonanzen berücksichtigt werden.

Die Tabellen A.7 und A.8 beinhalten die durch das Anpassungsverfahren ermittelten Energien und die Autoionisationsbreiten. Dabei entspricht der Quan-

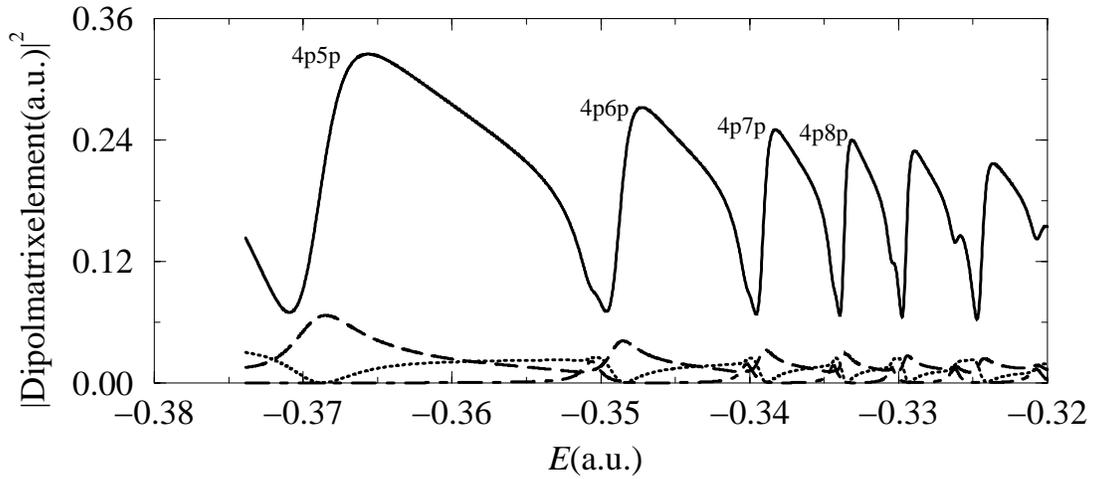


Abbildung A.4: Spektren (Betragsquadrat der Dipolmatrixelemente in Geschwindigkeitseichung) für den Übergang zwischen dem  $4s4p\ ^1P$ -Zustand und dem  $^1D$ -Kontinuum. Die durchgezogene Kurve bezieht sich auf das  $4s\varepsilon d\ ^1D$ -Kontinuum, die gepunktete Kurve auf das  $3d\varepsilon s\ ^1D$ -Kontinuum, die gestrichelte Kurve auf das  $3d\varepsilon d\ ^1D$ -Kontinuum und die gestrichpunktete Kurve auf das  $3d\varepsilon g\ ^1D$ -Kontinuum.

tendefekt  $\delta_{\bar{n}}$  der Relation

$$E_{4p\bar{n}p} = E_{4p}^+ - \frac{1}{2(\bar{n} - \delta_{\bar{n}})^2} \quad (\text{A.18})$$

(in atomaren Einheiten) mit der berechneten Energie der  $4p$ -Ionisationsschwelle  $E_{4p}^+ = -0.320\ 820$  a.u. (siehe Abschnitt A.1). Die Größe  $\delta_{\bar{n}}$  wird über die Gleichung

$$\delta_{\bar{n}} = \frac{0}{(\bar{n} - \delta_{\bar{n}})^3} \quad (\text{A.19})$$

bestimmt.

Zu- stand	$\bar{n}$	$E_{4p\bar{n}p}^S$ in a.u.	$E_{4p\bar{n}p}^D$ in a.u.	$E_{4p\bar{n}p}$ in a.u.	$\delta_{\bar{n}}$
4p5p	5	-0.357 7	-	-	-
4p6p	6	-0.343 8	-0.349 4	-0.347 5	1.67
4p7p	7	-0.336 4	-0.339 4	-0.338 4	1.67
4p8p	8	-0.331 9	-0.333 9	-0.333 2	1.64

Tabelle A.7: Energien der  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie in Ca

Da die Maxima bzw. Minima der  $4p5p\ ^1D$ -Resonanzen nicht bezüglich aller einzelnen Kontinua vollständig aufgelöst sind, gestaltet sich das Anpassen dieser

Zu- stand	$\bar{n}$	$^S_{, 4p\bar{n}p}$ in a.u.	$^D_{, 4p\bar{n}p}$ in a.u.	$^S_{, 4p\bar{n}p}$ in a.u.	$^0_{, \bar{n}}$ in a.u.
4p5p	5	$5.4 \times 10^{-3}$	–	–	–
4p6p	6	$2.8 \times 10^{-3}$	$8.0 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-3}$	0.51
4p7p	7	$1.6 \times 10^{-3}$	$4.3 \times 10^{-3}$	$3.4 \times 10^{-3}$	0.51
4p8p	8	$1.2 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3}$	0.59

Tabelle A.8: Autoionisationsbreiten der  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie in Ca

Resonanz als sehr schwierig und fehlerhaft. Darum macht es keinen Sinn, die dabei gewonnenen Werte anzugeben. Die übrigen Resonanzen gehorchen gut der Relation

$$E_{\bar{n}} + S_{\bar{n}} = E_{4p}^+ - \frac{1}{2(\bar{n} - \delta^{4p})^2} \quad \text{mit} \quad E_{4p}^+ = -0.320\,820 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{4p} = 1.7 \quad (\text{A.20})$$

(in atomaren Einheiten, vgl. Gleichung (A.18)), wobei der effektive Quantendefekt  $\delta^{4p}$  aus der Mittelung der  $\delta_{\bar{n}}$  folgt. Auch die Autoionisationsbreiten zeigen eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Formel

$$^S_{, \bar{n}} = \frac{^S_{, 4p,0}}{(\bar{n} - \delta^{4p})^3} \quad \text{mit} \quad ^S_{, 4p,0} = 0.5 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{4p} = 1.7 \quad (\text{A.21})$$

(vgl. Gleichung (A.19)). Dabei ergibt sich  $^S_{, 4p,0}$  aus der Mittelung der  $^0_{, \bar{n}}$ .

Experimentelle Ergebnisse für die  $4p\bar{n}p$ -Rydbergserie konnten in [102] gefunden werden. Allerdings sind sie nicht in  $L$ - $S$ -Kopplung, sondern in  $j$ - $j$ -Kopplung gegeben. Für einen Vergleich mit den berechneten Werten müssen die experimentellen Werte also zuerst in die  $L$ - $S$ -Kopplung transformiert werden [98, 103]. Für diese Transformation müssen Daten für alle Zustände in  $j$ - $j$ -Kopplung mit relevanter Symmetrie vorliegen. Dies ist allerdings in [102] nicht der Fall. Es können lediglich die  $L$ - $S$ -gekoppelten  $4p\bar{n}p$   $^1S$ -Zustände aus den experimentellen Daten gewonnen werden, und zwar nur diejenigen mit den Hauptquantenzahlen  $\bar{n} = 12 \dots 16$ . Aufgrund dieser relativ hohen Hauptquantenzahlen ist kein direkter Vergleich mit den berechneten Werten möglich. Um dennoch eine Abschätzung zu erhalten, können die vorliegenden, berechneten Werte der  $4p\bar{n}p$   $^1S$ -Zustände mit Hilfe der Quantendefektformeln (beide in atomaren Einheiten)

$$E_{\bar{n}}^S + S_{\bar{n}}^S = E_{4p}^+ - \frac{1}{2(\bar{n} - \delta^{4p,S})^2} \quad \text{mit} \quad E_{4p}^+ = -0.320\,820 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{4p,S} = 1.3 \quad (\text{A.22})$$

und

$$^S_{, \bar{n}} = \frac{^S_{, 4p,S,0}}{(\bar{n} - \delta^{4p,S})^3} \quad \text{mit} \quad ^S_{, 4p,S,0} = 0.3 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \delta^{4p,S} = 1.3 \quad (\text{A.23})$$

extrapoliert werden. Bei den Energien ist es am sinnvollsten, die Energieabstände zu vergleichen, um die Ungenauigkeit eines Energienullpunkts (z.B. Grundzustand oder Doppelionisationsgrenze) zu vermeiden. Für die Energieabstände der  $4p\bar{n}p$   $^1S$ -Zustände mit Hauptquantenzahlen von  $\bar{n} = 12\dots 16$  betragen die Abweichungen zwischen den experimentellen und den extrapolierten, berechneten Werten bis zu 15%. Bei den Autoionisationsbreiten ist die Abweichung noch größer, da die berechneten Werte um das zwei- bis dreifache oberhalb der experimentellen Werte liegen.

Trotz dieser relativ großen Abweichungen kann die Genauigkeit der ermittelten Parameter für die Wellenpaketphänomene in Kapitel 3 als zufriedenstellend betrachtet werden, solange kein direkter, sehr genauer Vergleich der Wellenpakete mit einem Experiment gefragt ist. Die Genauigkeit der berechneten Parameter liegt nämlich deutlich innerhalb einer Größenordnung. Wie bereits zuvor erwähnt wurde, sind sehr exakte Energiepositionen nicht unbedingt nötig, da bei den Wellenpaketen eine ganze Reihe von energetisch verschiedenen Zuständen besetzt werden, so daß es nicht auf einzelne Zustände ankommt. Bei den Autoionisationsbreiten ist eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zufriedenstellend, da in diesem Fall die Zeitskala der Autoionisation korrekt wiedergegeben wird. Und bei den in Kapitel 3 untersuchten Fragestellungen kommt es in erster Linie auf die Zeitskalen der betrachteten Dynamik an. Außerdem wird der schwache Zerfall eines gut stabilisierten, nichtzerfließenden Wellenpakets in erster Linie durch die Dispersion des Wellenpakets und nicht durch die Autoionisationsrate der einzelnen Zustände bestimmt.

### Laserinduzierte Verschiebungen der Rydbergzustände:

Bei der Anordnung für die nichtzerfließenden Rydbergwellenpakete in Kapitel 3 werden die Laserintensitäten für die Anregung des Atomrumpfs so gewählt, daß die Rabi-Frequenzen mit kleinen ganzzahligen Vielfachen der Kepler-Frequenz des Wellenpakets übereinstimmen. Konkret sind die verwendeten Intensitäten maximal in der Größenordnung von  $10^9 \text{ W/cm}^2$ , also moderat. Darum liegt die Vermutung nahe, daß die laserinduzierten Verschiebungen der Rydbergzustände vernachlässigbar sind. Für eine größenordnungsmäßige Abschätzung dieser Verschiebungen ist es sinnvoll, die ponderomotive Verschiebung

$$U_p = \frac{e^2 \mathcal{E}^2}{4\omega^2} \quad (\text{A.24})$$

[104, 55] mit Elementarladung  $e$ , Amplitude des elektrischen Feldes  $\mathcal{E}$  und Laserfrequenz  $\omega$  zu berechnen. Laut [104] kann die laserinduzierte Verschiebung von Rydbergzuständen nämlich sehr gut durch die ponderomotive Verschiebung angenähert werden. Diese Aussage ist physikalisch leicht verständlich, da einerseits die ponderomotive Verschiebung identisch mit der Energie eines freien Elektrons

im Laserfeld ist, und da andererseits ein Rydbergelektron aufgrund seiner schwachen Bindung an den Atomrumpf als nahezu frei betrachtet werden kann.

Für eine obere Abschätzung  $U_p^{\max}$  der ponderomotiven Verschiebung im Fall der in Kapitel 3 benutzten Laserfelder eignen sich die Werte  $\mathcal{E} = 2 \times 10^{-4}$  a.u. (maximale Feldstärke) und  $\omega = 0.04$  a.u. (minimale Frequenz). Damit ist  $U_p^{\max} \approx 6 \times 10^{-6}$  a.u., also vergleichbar mit den Energieabständen zwischen Rydbergzuständen mit  $n \approx 50$ , aber um einige Größenordnungen kleiner als die verwendeten Laserfrequenzen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß alle Rydbergzustände um praktisch den gleichen, minimalen Energiebetrag verschoben werden, ist es gerechtfertigt, die laserinduzierten Verschiebungen zu vernachlässigen, also

$$s_n(t) = 0, \quad s_{\bar{n}}(t) = 0 \quad \text{und} \quad s_{\bar{\bar{n}}}(t) = 0 \quad (\text{A.25})$$

in den betreffenden Gleichungen zu setzen.

### Photoionisation der Rydbergzustände:

Soeben wurde gezeigt, daß aufgrund der moderaten Laserintensitäten die laserinduzierten Verschiebungen der Rydbergzustände vernachlässigt werden können. Deshalb scheint es möglich zu sein, daß auch die Photoionisationsbreiten der Rydbergzustände vernachlässigbar klein sind. Die Berechnung der benötigten Photoionisationsbreiten mit Hilfe der in Kapitel 2 beschriebenen Verfahren ist allerdings nahezu unmöglich. Im Formalismus zur Berechnung der Wellenpakete in Kapitel 3 werden nämlich die Wellenfunktionen der autoionisierenden Resonanzen in einen gebundenen Anteil und einen reinen Kontinuumsanteil separiert, die über die Konfigurationswechselwirkung  $V$  aneinander koppeln. Die gesuchten Photoionisationsbreiten beziehen sich dabei nur auf den reinen Kontinuumsanteil der Wellenfunktionen, so daß zur Berechnung der Photoionisationsbreiten die Dipolmatrixelemente zwischen den Rydbergzuständen (Anfangszustände der Photoionisation) und den reinen Kontinuumsanteilen (Endzustände der Photoionisation) benötigt werden. Die bislang verwendeten Programme zur Atomstrukturberechnung hingegen liefern die vollständigen Kontinuumswellenfunktionen, und zwar ohne daß es direkt möglich wäre, sie in ihren gebundenen Anteil und ihren reinen Kontinuumsanteil aufzuspalten. Deshalb müssen die Photoionisationsbreiten im folgenden auf anderem Wege abgeschätzt werden.

Für eine grobe Abschätzung der Größenordnung der Photoionisationsbreiten kann Wasserstoff herangezogen werden. Bei den Ausgangszuständen für die Photoionisation handelt es sich nämlich um Rydbergzustände in Calcium, bei denen sich eines der Valenzelektronen nahe beim Atomrumpf, das andere jedoch in großer Entfernung davon befindet. Aufgrund seiner schwachen Bindung an den Atomrumpf wird in erster Linie das weit entfernte Valenzelektron photoionisiert. Dieses Elektron ist jedoch aufgrund seiner großen Entfernung vom Atomrumpf im wesentlichen einem Coulombpotential unterworfen, so daß seine Photoionisation größenordnungsmäßig der Photoionisation eines gleich hoch angeregten

Elektrons in Wasserstoff entspricht. Im Rahmen dieser Abschätzung können die Photoionisationsbreiten der Rydbergzustände  $4snp$ ,  $4p\bar{n}p$  und  $3d\bar{n}p$  als vergleichbar betrachtet werden.

Das quasiklassische radiale Matrixelement für Wasserstoff zwischen einem Rydbergzustand mit Hauptquantenzahl  $n$  und Drehimpulsquantenzahl  $l$  und einem Kontinuumszustand mit Energie  $E$  (in dem Fall Energienullpunkt auf der Ionisationsschwelle) und Drehimpulsquantenzahl  $l \pm 1$  lautet

$$\langle n, l | r | E, l \pm 1 \rangle = \frac{0.4108}{n^{3/2}\omega^{5/3}} \quad (\text{A.26})$$

für  $\omega l^3 \ll 1$  (in atomaren Einheiten) [45, 105], wobei zwischen Energie  $E$  und Übergangsfrequenz  $\omega$  die Relation  $\omega = E + 0.5/n^2$  (in atomaren Einheiten) gilt. Zwei konkrete Fälle werden im folgenden untersucht.

Zunächst dienen in Zusammenhang mit den Abschnitten 3.2 und 3.3 die Werte  $n = 50$  (minimale mittlere Hauptquantenzahl),  $\omega = 0.1$  a.u. (minimale Frequenz) und  $\mathcal{E} = 10^{-5}$  a.u. (maximale elektrische Feldstärke) für eine obere Abschätzung der relevanten Photoionisationsbreiten. Aus dem quasiklassischen Matrixelement (A.26) berechnet sich damit eine maximale Photoionisationsbreite von ca.  $\gamma^{\max} \approx 10^{-12}$  a.u.  $\approx 4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$  (siehe z.B. Definition (3.10a)). Sie ist damit um sechs bzw. vier Größenordnungen kleiner als die Autoionisationsbreiten für die Zustände mit  $n \approx 50$  bzw.  $n \approx 200$  (siehe oben) und um drei Größenordnungen kleiner als die spontane Emission (siehe unten). Deshalb scheinen Autoionisation und spontaner Zerfall im vorliegenden System die wesentlich stärkeren Zerfallsmechanismen als die Photoionisation zu sein. Noch aussagekräftiger ist der Vergleich der betrachteten Zeitskalen. Der Zerfall durch Photoionisation erfolgt auf einer sehr langen Zeitskala von  $1/\gamma^{\max} \approx 24 \text{ ms}$ , während der in den Abschnitten 3.2 und 3.3 maximal betrachtete Zeitraum nur ca. 60 ns beträgt. Die Vernachlässigung der Photoionisation in den Abschnitten 3.2 und 3.3 ist also sehr gut gerechtfertigt.

Des weiteren können für Abschnitt 3.4  $n = 100$  (mittlere Hauptquantenzahl),  $\omega = 0.044$  a.u. (minimale Frequenz) und  $\mathcal{E} = 2 \times 10^{-4}$  a.u. (maximale Feldstärke) für die obere Abschätzung der Photoionisationsbreiten herangezogen werden. In diesem Fall folgt mit dem quasiklassischen Matrixelement (A.26) eine maximale Photoionisationsbreite von ca.  $\gamma^{\max} \approx 10^{-9}$  a.u.  $\approx 4 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$  und damit immerhin um zwei Größenordnungen kleiner als die Autoionisationsbreiten der Zustände mit  $n \approx 100$ . Ein Vergleich mit der Breite der spontanen Emission macht in dem Fall keinen Sinn, da in Abschnitt 3.4 die spontane Emission keine Rolle spielt. Am aussagekräftigsten ist wieder die Tatsache, daß der im betreffenden Abschnitt betrachtete Zeitraum mit 5 ns deutlich kleiner als die durch Photoionisation bedingte Zerfallsdauer  $1/\gamma^{\max} \approx 25 \text{ ns}$  ist. Auch in diesem Fall scheint also der Einfluß der Photoionisation vernachlässigbar zu sein.

Um obige Abschätzung der Photoionisationsbreiten zu untermauern, können die gewonnenen Breiten mit den Ergebnissen eines numerischen Näherungsverfah-

rens, das die radialen Matrixelemente in Wasserstoff zwischen Rydbergzuständen und dem Kontinuum ermittelt [91], verglichen werden. Aus diesem Verfahren folgen Photoionisationsbreiten für kleine Drehimpulsquantenzahlen, die um bis zu 50% geringer als die mit obiger Abschätzung gewonnenen Werte sind. Es ist also nicht zu erwarten, daß die durch das quasiklassische Matrixelement A.26 abgeschätzten Photoionisationsbreiten die wirklichen Photoionisationsbreiten unterschätzen. Dies steht in Einklang mit dem in [106] veröffentlichten Vergleich zwischen des quasiklassischen Matrixelementen (A.26) und den exakten Matrixelementen. Damit besteht hinreichend Grund zur Annahme, daß die Photoionisation in Kapitel 3 vernachlässigt werden kann, d.h. daß

$$\gamma_n(t) = 0, \quad \gamma_{\bar{n}}(t) = 0 \quad \text{und} \quad \gamma_{\bar{n}'}(t) = 0 \quad (\text{A.27})$$

gilt.

### Verallgemeinerte Rabi-Frequenzen zwischen den Rydbergzuständen:

Die Definitionen der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen  $\Omega_{ab}(t)(1 - i/q_{ab})$  ( $a, b \in \{n, \bar{n}, \bar{n}'\}$ ) können zum Teil in den Gleichungen (3.10e)–(3.10g) gefunden werden. Ihre Real- und Imaginärteile müssen separat ermittelt werden.

Einige der Realteile  $\Omega_{ab}(t)$  dieser verallgemeinerten Rabi-Frequenzen können vernachlässigt werden, und zwar können

$$\Omega_{nn'}(t) = 0, \quad \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) = 0 \quad \text{und} \quad \Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) = 0 \quad (\text{A.28})$$

gesetzt werden, da diese Größen Kopplungen von Rydbergzuständen über Kontinua entsprechen, die völlig gegenüber direkten, beinahe resonanten Kopplungen von Rydbergzuständen vernachlässigbar sind. Für die übrigen  $\Omega_{ab}(t)$  kann eine in [107] hergeleitete und anschließend für große Quantenzahlen vereinfachte Relation [11] angewandt werden. Sie führt zu den Gleichungen

$$\Omega_{\bar{n}n'}(t) = \frac{\mathcal{E}_0^{4s \leftrightarrow 4p}(t)}{2} (-1)^{\bar{n}-n'} \mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+ \frac{\sin \pi(\bar{n} - \delta^{4p} - n' + \delta^{4s})}{\pi(\bar{n} - \delta^{4p} - n' + \delta^{4s})} \quad (\text{A.29})$$

und

$$\Omega_{\bar{n}\bar{n}'}(t) = \frac{\mathcal{E}_0^{3d \leftrightarrow 4p}(t)}{2} (-1)^{\bar{n}-\bar{n}'} \mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+ \frac{\sin \pi(\bar{n} - \delta^{3d} - \bar{n}' + \delta^{4p})}{\pi(\bar{n} - \delta^{3d} - \bar{n}' + \delta^{4p})} \quad (\text{A.30})$$

mit den in Abschnitt A.1 berechneten Dipolmatrixelementen von  $\text{Ca}^+$

$$\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+ = 2.18 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+ = 1.18 \text{ a.u.} \quad (\text{A.31})$$

und den zuvor ermittelten Quantendefekten

$$\delta^{4s} = 1.9, \quad \delta^{4p} = 1.7 \quad \text{und} \quad \delta^{3d} = 1.7. \quad (\text{A.32})$$

$\mathcal{E}_0^{4s \leftrightarrow 4p}(t)$  und  $\mathcal{E}_0^{3d \leftrightarrow 4p}(t)$  stehen für die Amplituden der elektrischen Feldstärken der Laserfelder, die die betreffenden Kopplungen hervorrufen. Die Formeln (A.29) und (A.30) berücksichtigen nur die Dipolmatrixelemente der direkten Kopplungen, während die Kopplungsanteile über die Kontinua (Hauptwertanteile in Gleichungen (3.10e)–(3.10g)) vernachlässigt werden.

Die Imaginärteile  $\Omega_{ab}(t)/q_{ab}$  der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen müssen mit den anderen Imaginärteilen der Gleichungen, die die Wellenpakete in Kapitel 3 beschreiben, verglichen werden, d.h. sie müssen zu den Breiten  $\gamma_n(t)$ ,  $\gamma_{\bar{n}}(t)$ ,  $\gamma_{\bar{n}}(t)$ ,  $\gamma_{\bar{n}}(t)$ ,  $\gamma_{\bar{n}}(t)$ ,  $\gamma_{\bar{n}}(t)$  und  $\gamma_{\bar{n}}(t)$  der Rydbergzustände in Relation gesetzt werden. Nun hängen die Imaginärteile der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen direkt von den Breiten ab, was aus den Definitionen (3.10a)–(3.10g) hervorgeht. Insbesondere sind die Imaginärteile der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen im wesentlichen proportional zu den Breiten und können also nicht vernachlässigt werden. Um mit den Definitionen der Breiten und der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen konsistent zu sein, können die Imaginärteile der verallgemeinerten Rabi-Frequenzen näherungsweise über

$$\begin{aligned} \frac{\Omega_{n,n'}(t)}{q_{n,n'}} &= \frac{1}{4} \sqrt{\gamma_n(t)\gamma_{n'}(t)} = 0, & \frac{\Omega_{\bar{n},n'}(t)}{q_{\bar{n},n'}} &= \frac{1}{4} \sqrt{\gamma_{\bar{n}}(t)\gamma_{n'}(t)} = 0, \\ \frac{\Omega_{\bar{n},\bar{n}'}(t)}{q_{\bar{n},\bar{n}'}} &= \frac{1}{4} \sqrt{\gamma_{\bar{n}}(t)\gamma_{\bar{n}'}(t)} = 0, \\ \frac{\Omega_{\bar{n},\bar{n}'}(t)}{q_{\bar{n},\bar{n}'}} &= \frac{1}{4} \sqrt{\gamma_{\bar{n}}(t)\gamma_{\bar{n}'}(t)} \quad \text{und} \quad \frac{\Omega_{\bar{n},\bar{n}'}(t)}{q_{\bar{n},\bar{n}'}} &= \frac{1}{4} \sqrt{\gamma_{\bar{n}}(t)\gamma_{\bar{n}'}(t)} \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

berechnet werden, wobei bereits berücksichtigt wurde, daß die Photoionisationsbreiten laut Gleichung (A.27) vernachlässigt werden können.

### Spontane Emission:

Die Breiten für die spontane Emission des Atomrumpfs ergeben sich aus den zuvor ermittelten Größen für  $\text{Ca}^+$  über die Gleichungen [98, 44]

$$\Gamma_{4p \rightarrow 4s}^{\text{SE}} = \frac{4e^2 (E_{4p}^+ - E_{4s}^+)^3 (\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+)^2}{3\hbar c^3} = 3.79 \times 10^{-9} \text{ a.u.} \quad (\text{A.34})$$

und

$$\Gamma_{4p \rightarrow 3d}^{\text{SE}} = \frac{4e^2 (E_{4p}^+ - E_{3d}^+)^3 (\mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+)^2}{3\hbar c^3} = 1.08 \times 10^{-10} \text{ a.u.} \quad (\text{A.35})$$

(mit  $e = 1 \text{ a.u.}$ ,  $\hbar = 1 \text{ a.u.}$  und  $c = 137.037 \text{ a.u.}$ ). Weitere Breiten für den spontanen Zerfall werden laut Kapitel 3 für die Berechnung der nichtzerfließenden Wellenpakete nicht benötigt.

## A.3 Zusammenfassung der ermittelten Daten

Für die Diskussionen in Kapitel 3 werden einige der in diesem Anhang ermittelten Größen explizit benötigt. Im wesentlichen sind dies die Quantendefekte der Rydbergserien

$$\delta^{4s} = 1.9, \quad \delta^{4p} = 1.7 \quad \text{und} \quad \delta^{3d} = 1.7, \quad (\text{A.36})$$

die Dipolmatrixelemente der relevanten Übergänge von  $\text{Ca}^+$

$$\mu_{4s \leftrightarrow 4p}^+ = 2.18 \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad \mu_{3d \leftrightarrow 4p}^+ = 1.18 \text{ a.u.}, \quad (\text{A.37})$$

die Breiten der Autoionisation

$$, \bar{n} = \frac{0.5}{(\bar{n} - 1.7)^3} \quad \text{und} \quad , \bar{n} = \frac{0.2}{(\bar{n} - 1.7)^3} \quad (\text{A.38})$$

und die Breiten des spontanen Zerfalls von  $\text{Ca}^+$

$$, \text{SE} = , \text{SE}_{4p \rightarrow 4s}^+ = 3.79 \times 10^{-9} \text{ a.u.} \quad \text{und} \quad , \text{SE}_{4p \rightarrow 3d}^+ = 1.08 \times 10^{-10} \text{ a.u.} . \quad (\text{A.39})$$

Für die Werte derjenigen atomaren Parameter, die in Kapitel 3 nicht explizit benötigt werden, sondern lediglich in die Rechnung eingehen, sei auf die folgenden Gleichungen verwiesen: Gleichung (A.1) für die Energie des Grundzustands, Gleichungen (A.3), (A.13) und (A.20) für die Energien der Rydbergzustände, Gleichung (A.25) für die laserinduzierten Verschiebungen der Rydbergzustände, Gleichung (A.27) für die Photoionisationsbreiten der Rydbergzustände, Gleichungen (A.5) und (A.6) für die Rabi-Frequenzen zwischen dem Grundzustand und den  $4snp$ -Rydbergzuständen und Gleichungen (A.28)–(A.33) für die verallgemeinerten Rabi-Frequenzen zwischen den Rydbergzuständen.



# Anhang B

## Theoretische Form von Laserpulsen

Die Anregung der atomaren Rydbergwellenpakete, die in der vorliegenden Arbeit betrachtet werden, erfolgt stets durch einen oder mehrere Laserpulse. Die zeitliche Form der Amplitude der elektrischen Feldstärke bzw. des Vektorpotentials eines typischen Laserpulses kann theoretisch am zutreffendsten durch die Gaußfunktion

$$f^{\text{Gauß}}(t) = \exp(-2 \ln 2 (t/\Delta t)^2) \quad (\text{B.1})$$

beschrieben werden. Dabei steht  $\Delta t$  für die volle Breite bei halber Höhe („full width at half maximum“, FWHM) der Intensität

$$I^{\text{Gauß}}(t) \propto [f^{\text{Gauß}}(t)]^2 . \quad (\text{B.2})$$

$\Delta t$  wird in der gesamten vorliegenden Arbeit als die Dauer des Laserpulses bezeichnet.

Für die theoretischen Untersuchungen in dieser Arbeit ist es jedoch nicht besonders günstig, die Amplitude der elektrischen Feldstärke durch die Gaußfunktion (B.1) zu beschreiben. Die Behandlung der Wellenpaketphänomene in den Kapiteln 3 und 4 erfordert nämlich die z. T. sehr zeitaufwendige numerische Integration von umfangreichen Differentialgleichungssystemen über die Zeit. Dabei muß die Integration in denjenigen Zeitbereichen durchgeführt werden, in denen elektrische Feldstärken bzw. Vektorpotentiale anwesend sind. Nun geht die Gaußfunktion (B.1), welche proportional zur Amplitude der elektrischen Feldstärke bzw. des Vektorpotentials ist, für sehr kleine und sehr große Zeiten zwar asymptotisch gegen 0, aber nie vollständig. Es ist also nicht eindeutig bestimmt, zu welchen Zeitpunkten die numerische Integration gestartet und beendet werden soll. Deshalb ist es sinnvoll, die Gaußfunktion durch das cosinusförmige Profil

$$f^{\text{cos}}(t) = \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi t}{2.75\Delta t}\right) & \text{für } -1.375\Delta t \leq t \leq 1.375\Delta t \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

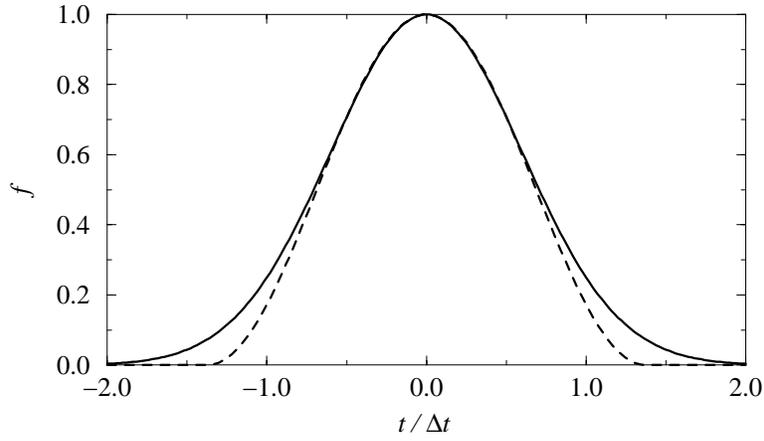


Abbildung B.1: Vergleich von gaußförmigem Puls (durchgezogene Kurve) und cosinusförmigem Puls (gestrichelte Kurve)

anzunähern. Abb. B.1 zeigt die beiden Pulsformen (B.1) und (B.3) im Vergleich. Für große Werte von  $f^{\text{Gauß}}$  bzw.  $f^{\text{cos}}$ , d.h. für Zeiten um den Nullpunkt, stimmen beide Kurven sehr gut miteinander überein. An den Seitenbereichen des Profils geht der cosinusförmige Puls jedoch wesentlich schneller gegen 0 und erreicht diesen Wert schließlich vollständig, so daß in diesem Fall Anfangs- und Endpunkt der numerischen Integration eindeutig bestimmt sind. Erfahrungsgemäß kann ca. 30% der Rechenzeit bei der numerischen Integration entsprechender Differentialgleichungssysteme eingespart werden [55], wenn anstelle des gaußförmigen Pulsprofils ein cosinusförmiges herangezogen wird. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit immer die Form (B.3) verwendet, um die Amplituden der elektrischen Feldstärken bzw. Vektorpotentiale von Laserpulsen zu beschreiben.

Konkret gehorcht im Fall eines einzigen Laserpulses die Amplitude der elektrischen Feldstärke der Gleichung

$$\mathcal{E}(t) = \mathcal{E}^{\max} \times \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi t}{2.75\Delta t}\right) & \text{für } -1.375\Delta t \leq t \leq 1.375\Delta t \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.4})$$

( $\mathcal{E}^{\max}$  ist die maximale elektrische Feldstärke), und die Amplitude des Vektorpotentials wird durch Gleichung

$$\mathcal{A}(t) = \mathcal{A}^{\max} \times \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi t}{2.75\Delta t}\right) & \text{für } -1.375\Delta t \leq t \leq 1.375\Delta t \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.5})$$

( $\mathcal{A}^{\max}$  ist das maximale Vektorpotential) beschrieben. Im Fall mehrerer, zeitlich versetzter Laserpulse unterschiedlicher maximaler elektrischer Feldstärken  $\mathcal{E}_i^{\max}$  bzw. maximaler Vektorpotentiale  $\mathcal{A}_i^{\max}$  und Dauern  $\Delta t_i$ , welche zu den Zeitpunkten  $t_i^{\max}$  ihre Maxima erreichen, sind die Amplituden der elektrischen Feldstärken

durch

$$\mathcal{E}_i(t) = \mathcal{E}_i^{\max} \times \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi(t-t_i^{\max})}{2.75\Delta t_i}\right) & \text{für } t_i^{\max} - 1.375\Delta t_i \leq t \leq t_i^{\max} + 1.375\Delta t_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.6})$$

und die Amplituden der Vektorpotentiale durch

$$\mathcal{A}_i(t) = \mathcal{A}_i^{\max} \times \begin{cases} \cos^2\left(\frac{\pi(t-t_i^{\max})}{2.75\Delta t_i}\right) & \text{für } t_i^{\max} - 1.375\Delta t_i \leq t \leq t_i^{\max} + 1.375\Delta t_i \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

gegeben.

Falls die Anregung von Wellenpaketen mit einem einzigen, schwachen Laserpuls erfolgt, so kann diese Laseranregung auch analytisch behandelt werden (vgl. Kapitel 1 und 4). Dabei wird im Fall eines Einphotonübergangs das Integral

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_1(\Delta\omega, \Delta t) &:= \int_{-1.375\Delta t}^{1.375\Delta t} f^{\cos}(t') \exp(i\Delta\omega t') dt' \\ &= \frac{\sin(1.375\Delta\omega\Delta t)}{\Delta\omega (1 - (1.375\Delta\omega\Delta t)^2/\pi^2)} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

und im Fall eines Zweiphotonenübergangs das Integral

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_2(\Delta\omega, \Delta t) &:= \int_{-1.375\Delta t}^{1.375\Delta t} [f^{\cos}(t')]^2 \exp(i\Delta\omega t') dt' \\ &= \frac{3 \sin(1.375\Delta\omega\Delta t)}{4\Delta\omega (1 - (1.375\Delta\omega\Delta t)^2/\pi^2) (1 - (0.6875\Delta\omega\Delta t)^2/\pi^2)} \end{aligned} \quad (\text{B.9})$$

benötigt.



# Anhang C

## Numerische Integration der Differentialgleichungssysteme

In der vorliegenden Arbeit müssen mehrmals lineare Differentialgleichungssysteme erster Ordnung unter bestimmten Anfangsbedingungen gelöst werden. Die allgemeine Struktur der Differentialgleichungen kann mit den Vektoren  $\mathbf{c}(t)$  (gesuchte Lösung) und  $\mathbf{a}(t)$  (Inhomogenität) und mit der Matrix  $\mathbf{M}(t)$  als

$$i\dot{\mathbf{c}}(t) = \mathbf{M}(t)\mathbf{c}(t) + \mathbf{a}(t) \quad (\text{C.1})$$

dargestellt werden, wobei  $t$  für die Zeit steht. Die Anfangsbedingung ist zu einem Anfangszeitpunkt  $t_0$  in der Form

$$\mathbf{c}(t_0) = \mathbf{c}_0 \quad (\text{C.2})$$

gegeben.

In diesem Anhang werden die verwendeten Verfahren zur Lösung dieses Anfangswertproblems erläutert. Abschnitt C.1 beschreibt die Lösung für den Fall, daß  $\mathbf{a}(t)$  und  $\mathbf{M}(t)$  explizit zeitabhängig sind. Abschnitt C.2 beinhaltet ein anderes Verfahren, das bei zeitunabhängiger Matrix  $\mathbf{M}(t) =: \mathbf{M}_{\text{konst}}$  und verschwindender Inhomogenität  $\mathbf{a}(t) = 0$  anwendbar ist.

### C.1 System mit expliziter Zeitabhängigkeit

Sind im Differentialgleichungssystem (C.1) sowohl  $\mathbf{M}(t)$  als auch  $\mathbf{a}(t)$  explizit zeitabhängig, so bietet sich die direkte numerische Integration des Anfangswertproblems (C.1)/(C.2) mit Hilfe kommerzieller Integrationsroutinen an. Bei der Anfertigung der vorliegenden Arbeit wurden für jeden Problemkreis jeweils die Routinen DIVPRK und DIVPAG der IMSL-Library (siehe [108] für eine Beschreibung) miteinander verglichen. DIVPRK verwendet ein Runge-Kutta-Verner-Verfahren fünfter und sechster Ordnung, und DIVPAG verwendet wahlweise entweder ein Adam's-Moulton- oder ein Gear's-BDF-Verfahren. In der Praxis wurde für

jede physikalische Problemstellung jeweils anhand eines typischen Beispiels die Äquivalenz all dieser Verfahren festgestellt. Anschließend wurde für alle weiteren Rechnungen das jeweilig schnellste Verfahren verwendet. Bei den nichtzerfließenden Wellenpaketen in Kapitel 3 stellte sich das Gear's-BDF-Verfahren als das effizienteste heraus, während es bei angularen Wellenpaketen in Kapitel 4 das Adam's-Moulton-Verfahren war. Bei allen verwendeten Routinen gibt es im wesentlichen einen Parameter, nämlich die Toleranz, die die Qualität der Ergebnisse bestimmt. Die Konvergenz der Ergebnisse bezüglich dieses Parameters wurde garantiert, indem die Toleranz stetig verkleinert wurde, bis sich das Ergebnis nicht mehr änderte.

## C.2 System mit konstanten Koeffizienten und ohne Inhomogenität

Falls im Differentialgleichungssystem (C.1) die Matrix  $\mathbf{M}(t) =: \mathbf{M}_{\text{konst}}$  konstant und die Inhomogenität  $\mathbf{a}(t) = 0$  ist, so reduziert sich das Anfangswertproblem (C.1)/(C.2) auf

$$i\dot{\mathbf{c}}(t) = \mathbf{M}_{\text{konst}}\mathbf{c}(t) \quad (\text{C.3})$$

mit

$$\mathbf{c}(t_0) = \mathbf{c}_0. \quad (\text{C.4})$$

Dieses Anfangswertproblem kann selbstverständlich wie in Abschnitt C.1 durch numerische Integration gelöst werden. Oft ist jedoch die Lösung mittels einer numerischen Diagonalisierung von  $\mathbf{M}_{\text{konst}}$  vorteilhaft. Dazu werden zunächst alle Eigenwerte  $\lambda_k$  und Eigenvektoren  $\mathbf{x}_k$  von  $\mathbf{M}_{\text{konst}}$  bestimmt, wobei  $k = 1, \dots, N$  und  $N := \dim(\mathbf{M}_{\text{konst}})$  ist. Der Ansatz

$$\mathbf{c}(t) = \sum_{k=1}^N \alpha_k \exp(-i\lambda_k(t-t_0)) \mathbf{x}_k \quad (\text{C.5})$$

löst nun die Differentialgleichung (C.3), da

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{c}}(t) &= -i \sum_{k=1}^N \alpha_k \exp(-i\lambda_k(t-t_0)) \lambda_k \mathbf{x}_k = -i \sum_{k=1}^N \alpha_k \exp(-i\lambda_k(t-t_0)) \mathbf{M} \mathbf{x}_k \\ &= -i \mathbf{M}_{\text{konst}} \mathbf{c}(t) \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

gilt. Die Koeffizienten  $\alpha_k$  sind durch Anfangsbedingung (C.4) festgelegt. Bei ihrer Bestimmung muß berücksichtigt werden, daß  $\mathbf{M}_{\text{konst}}$  im allgemeinen Fall nicht-hermitesch ist, und deshalb die Eigenvektoren  $\mathbf{x}_k$  in der Regel nicht orthogonal zueinander sind. Wird Gleichung (C.5) zum Zeitpunkt  $t = t_0$  von links mit allen komplexkonjugierten Eigenvektoren  $\mathbf{x}_k^\dagger$  multipliziert, so entsteht das lineare

Gleichungssystem

$$\mathbf{x}_k^+ \mathbf{c}_0 = \sum_{k'=1}^N \alpha_{k'} \mathbf{x}_k^+ \mathbf{x}_{k'} \quad \forall k = 1, \dots, N, \quad (\text{C.7})$$

dessen Lösung die Entwicklungskoeffizienten  $\alpha_k$  ergeben. Mit ihnen läßt sich durch Auswerten von (C.5) zu jedem beliebigen Zeitpunkt  $t$  die gesuchte Lösung  $\mathbf{c}(t)$  angeben.

Die soeben beschriebene Methode ist von Vorteil gegenüber einer direkten numerischen Integration, wenn Lösungen zu relativ großen Zeiten  $t$  benötigt werden. Eine numerische Integration muß nämlich grundsätzlich vom Anfangszeitpunkt  $t_0$  bis zur gewünschten Zeit  $t$  ausgeführt werden, was oft zu erheblichen Rechenzeiten führt. Bei dem in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren hingegen muß eine einmalige Diagonalisierung der Matrix  $\mathbf{M}_{\text{konst}}$  und Bestimmung der Koeffizienten  $\alpha_k$  durchgeführt werden. Dafür wird eine gewisse Rechenzeit benötigt. Danach aber läßt sich die Lösung zu jedem beliebigen Zeitpunkt praktisch instantan durch Auswerten von Gleichung C.5 ermitteln.

Bei der Untersuchung der nichtzerfließenden Wellenpakete (siehe Kapitel 3) konnte die in diesem Abschnitt beschriebene Methode angewandt werden, und zwar im Fall konstanter Atomrumpf-treibender Laserfelder ( $\mathbf{M}(t) = \mathbf{M}_{\text{konst}}$ ) und nach der Wellenpaketanregung ( $\mathbf{a}(t) = 0$ ). Dabei wurde für die Diagonalisierung der Matrix die IMSL-Routine DEVCCG und für die Lösung des linearen Gleichungssystems (C.7) die IMSL-Routine DLINCG (siehe wiederum [108]) verwendet.



# Anhang D

## Nützliche Einheitentransformationen

Berechnungen atomarer Systeme werden meistens in atomaren Einheiten durchgeführt, da in diesem Fall viele Naturkonstanten, wie z.B. die Elementarladung  $e$  und das Planck'sche Wirkungsquantum  $\hbar$ , praktischerweise den Wert 1 annehmen. Jedoch sind die Ergebnisse oft aussagekräftiger, wenn sie in experimentell üblicheren und vertrauteren Einheiten vorliegen. Die Gleichungen, die die Transformation zwischen atomaren Einheiten und anderen Einheitensystemen angeben, können zwar in vielen Quellen nachgeschlagen werden (z.B. [36, 41, 57]). Trotzdem werden in diesem Anhang der Vollständigkeit halber diejenigen Transformationsgleichungen angegeben, die in der vorliegenden Arbeit eine Rolle spielen.

Dabei wird die folgende Notation verwendet. Wird das Symbol einer physikalischen Größe und dahinter eine entsprechende Einheit in eckigen Klammern angegeben, so wird durch diesen Ausdruck der Zahlenwert der Größe in der angegebenen Einheit bezeichnet.

- Die Zeit  $t$  in Sekunden hängt über

$$t[\text{s}] = 2.4189 \times 10^{-17} \times t[\text{a.u.}] \quad (\text{D.1})$$

mit der Zeit in atomaren Einheiten zusammen.

- Die Länge  $l$  in Meter folgt mit

$$l[\text{m}] = 5.2918 \times 10^{-11} \times l[\text{a.u.}] \quad (\text{D.2})$$

aus der Länge in atomaren Einheiten.

- Die Intensität  $I$  eines Laserfeldes in Watt pro Quadratcentimeter kann über

$$I[\text{W}/\text{cm}^2] = 3.5093 \times 10^{16} \times (\mathcal{E}[\text{a.u.}])^2 \quad (\text{D.3})$$

aus der Amplitude der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}$  in atomaren Einheiten berechnet werden.

- Die Energie  $E$  in Elektronvolt, die Energie in Rydberg und die Energie in atomaren Einheiten hängen über die Identität

$$E[\text{eV}] = 13.6058 \times E[\text{Ryd}] = 13.6058 \times 2 \times E[\text{a.u.}] \quad (\text{D.4})$$

miteinander zusammen. Bei spektroskopischen Daten wird anstelle der Energie auch oft die Wellenzahl  $1/\lambda = E/2\pi\hbar c$  ( $c$ : Lichtgeschwindigkeit) in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Sie folgt mit

$$1/\lambda[\text{cm}^{-1}] = 109737.3 \times E[\text{Ryd}] \quad (\text{D.5})$$

aus der Energie in Rydberg.

# Literaturverzeichnis

- [1] E. Schrödinger, *Naturwiss.* **14**, 664 (1926).
- [2] G. Alber and P. Zoller, *Phys. Rep.* **199**, 231 (1991).
- [3] J. Parker and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **56**, 716 (1986).
- [4] G. Alber, H. Ritsch, and P. Zoller, *Phys. Rev. A* **34**, 1058 (1986).
- [5] W. A. Henle, H. Ritsch, and P. Zoller, *Phys. Rev. A* **36**, 683 (1987).
- [6] L. D. Noordam *et al.*, *J. Phys. B* **21**, L533 (1988).
- [7] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, and H. B. van Linden van den Heuvell, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2099 (1988).
- [8] J. A. Yeazell, M. Mallalieu, J. Parker, and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. A* **40**, 5040 (1989).
- [9] J. A. Yeazell, M. Mallalieu, and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2007 (1990).
- [10] J. A. Yeazell and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. A* **43**, 5153 (1991).
- [11] L. G. Hanson and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5009 (1995).
- [12] L. G. Hanson, Master's thesis, Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, 1995.
- [13] M. Strehle, U. Weichmann, and G. Gerber, *Phys. Rev. A* **58**, 450 (1998).
- [14] X. Chen and J. A. Yeazell, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5772 (1998).
- [15] O. Zobay and G. Alber, *Phys. Rev. A* **54**, 5361 (1996).
- [16] A. Buchleitner and D. Delande, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1487 (1995).
- [17] A. Buchleitner, Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, 1993.
- [18] K. Hornberger and A. Buchleitner, *Europhys. Lett.* **41**, 383 (1998).

- [19] P. Schlagheck and A. Buchleitner, *Europhys. Lett.* **46**, 24 (1999).
- [20] P. Schlagheck, Ph.D. thesis, Technische Universität München, 1999.
- [21] J. A. Yeazell and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. A* **35**, 2806 (1987).
- [22] J. A. Yeazell and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1494 (1988).
- [23] A. ten Wolde, L. D. Noordam, A. Lagendijk, and H. B. van Linden van den Heuvell, *Phys. Rev. A* **40**, 485 (1989).
- [24] G. Raithel, M. Fauth, and H. Walther, *Phys. Rev. A* **44**, 1898 (1991).
- [25] J. A. Yeazell *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 2884 (1993).
- [26] G. Raithel, H. Held, L. Marmet, and H. Walther, *J. Phys. B* **27**, 2849 (1994).
- [27] J. M. Mao *et al.*, *Phys. Rev. A* **48**, 2117 (1993).
- [28] J. D. Corless and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **79**, 637 (1997).
- [29] L. Armstrong, Jr., C. E. Theodosiou, and M. J. Wall, *Phys. Rev. A* **18**, 2538 (1978).
- [30] J. W. Haus, M. Lewenstein, and K. Rzazewski, *Phys. Rev. A* **28**, 2269 (1983).
- [31] G. S. Agarwal, S. L. Haan, and J. Cooper, *Phys. Rev. A* **29**, 2552 & 2565 (1984).
- [32] A. Apalategui, B. S. Mecking, and P. Lambropoulos, *Laser Phys.*, im Druck.
- [33] J. Parker and C. R. Stroud, Jr., *Phys. Rev. A* **41**, 1602 (1990).
- [34] K. Burnett, P. L. Knight, B. R. M. Piraux, and V. C. Reed, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 301 (1991).
- [35] R. R. Jones and P. H. Bucksbaum, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3215 (1991).
- [36] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, *Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Atoms* (Plenum Publishing Corporation, New York, 1977).
- [37] N. F. Scherer *et al.*, *J. Chem. Phys.* **95**, 1487 (1991).
- [38] L. D. Noordam, D. I. Duncan, and T. F. Gallagher, *Phys. Rev. A* **45**, 4734 (1992).
- [39] J. F. Christian *et al.*, *Opt. Commun.* **58**, 455 (1993).

- [40] H. Friedrich, *Theoretische Atomphysik* (Springer–Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1990).
- [41] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloë, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, New York, 1977).
- [42] M. J. Seaton, Rep. Prog. Phys. **46**, 167 (1983).
- [43] W. E. Cooke and C. L. Cromer, Phys. Rev. A **32**, 2725 (1985).
- [44] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1994).
- [45] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik. Quantenmechanik.* (Akademie–Verlag, Berlin, 1966).
- [46] H. Goldstein, *Klassische Mechanik* (Aula–Verlag, Wiesbaden, 1963).
- [47] I. S. Averbukh and N. F. Perelman, Phys. Lett. A **139**, 449 (1989).
- [48] F. Schwabl, *Quantenmechanik* (Springer–Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992).
- [49] T. N. Chang and X. Tang, Phys. Rev. A **44**, 232 (1991).
- [50] J. Zhang, Ph.D. thesis, University of Southern California, 1991.
- [51] T. N. Chang, in *Many–Body Theory of Atomic Structure and Photoionization* (World Scientific, Singapore New Jersey London Hongkong, 1993).
- [52] P. Decleva, A. Lisini, and M. Venuti, J. Phys. B **27**, 4867 (1994).
- [53] J. Zhang and P. Lambropoulos, J. Phys. B **28**, L101 (1995).
- [54] J. Zhang and P. Lambropoulos, J. Nonlinear Opt. Mater. **4**, 633 (1995).
- [55] P. Lambropoulos, P. Maragakis, and J. Zhang, Phys. Rep. **305**, 203 (1998).
- [56] C. de Boor, *A Practical Guide to Splines* (Springer–Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1978).
- [57] E. Cormier, Ph.D. thesis, L’Université Bordeaux I, 1994.
- [58] C. H. Greene and L. Kim, Phys. Rev. A **36**, 2706 (1987).
- [59] T. N. Chang, Phys. Rev. A **39**, 4946 (1989).
- [60] B. W. Shore, J. Phys. B **7**, 2502 (1974).
- [61] A. Burgess, Proc. Phys. Soc. **81**, 442 (1963).

- [62] R. Moccia and P. Spizzo, *Phys. Rev. A* **43**, 2199 (1991).
- [63] I. Sánchez and F. Martín, *Phys. Rev. A* **44**, R13 (1991).
- [64] I. Sánchez and F. Martín, *Phys. Rev. A* **44**, 7318 (1991).
- [65] M. Cortés and F. Martín, *J. Phys. B* **27**, 5741 (1994).
- [66] J. Zhang and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2186 (1996).
- [67] B. S. Mecking and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. A* **57**, 2014 (1998).
- [68] B. S. Mecking and P. Lambropoulos, *J. Phys. B* **31**, 3353 (1998).
- [69] O. Zobay and G. Alber, *Phys. Rev. A* **52**, 541 (1995).
- [70] F. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **47**, 1391 (1993).
- [71] X. Wang and W. E. Cooke, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 976 (1991).
- [72] L. G. Hanson, J. Zhang, and P. Lambropoulos, *Europhys. Lett.* **30**, 81 (1995).
- [73] L. G. Hanson, J. Zhang, and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. A* **55**, 1050 (1996).
- [74] B. Walker *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 633 (1995).
- [75] S. N. Dixit and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. A* **27**, 861 (1983).
- [76] T. Nakajima and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. A* **50**, 595 (1994).
- [77] P. Lambropoulos and P. Zoller, *Phys. Rev. A* **24**, 379 (1981).
- [78] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Atom-Photon Interactions* (John Wiley & Sons, New York, 1992).
- [79] O. Zobay and G. Alber, *Fortschr. Phys.* **46**, 3 (1998).
- [80] N. E. Karapanagioti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 2431 (1995).
- [81] N. E. Karapanagioti *et al.*, *Phys. Rev. A* **53**, 2587 (1996).
- [82] P. Lambropoulos, *Appl. Opt.* **19**, 3926 (1980).
- [83] K. Rzazewski and J. H. Eberly, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 408 (1981).
- [84] K. Rzazewski and J. H. Eberly, *Phys. Rev. A* **27**, 2026 (1983).
- [85] S. van Enk, J. Zhang, and P. Lambropoulos, *Appl. Phys. B* **60**, 141 (1995).

- [86] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation* (Wiley, New York, 1990), Vol. 2.
- [87] X. Chen and J. A. Yeazell, *Phys. Rev. A* **58**, 1267 (1998).
- [88] H. M. Nielsen, J. P. Hansen, S. Selstø, and L. B. Madsen, *J. Phys. B*, submitted.
- [89] H. G. Muller and L. D. Noordam, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5024 (1999).
- [90] B. S. Mecking and P. Lambropoulos, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1743 (1999).
- [91] Hoang-Binh Dy and H. van Regemorter, *J. Phys. B* **12**, L715 (1979).
- [92] H. van Regemorter, Hoang-Binh Dy, and M. Prud'homme, *J. Phys. B* **12**, 1053 (1979).
- [93] C. Cohen-Tannoudji, J. Dupont-Roc, and G. Grynberg, *Photons and Atoms - Introduction to Quantum Electrodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1989).
- [94] E. Cormier and P. Lambropoulos, *J. Phys. B* **29**, 1667 (1996).
- [95] L. B. Madsen, J. P. Hansen, and H. M. Nielsen, *Comp. Phys. Commun.* **120**, 231 (1999).
- [96] A. Assion *et al.*, *Science* **282**, 919 (1998).
- [97] W. L. Wiese, M. W. Smith, and B. M. Miles, *Atomic Transition Probabilities* (U.S. Government Printing Office, Washington D.C. 1969).
- [98] I. I. Sobelman, *Atomic Spectra and Radiative Transitions* (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1992).
- [99] J. Sugar and C. Corliss, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **14**, 51 (1985).
- [100] U. Fano, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [101] A. Giusti-Suzor and U. Fano, *J. Phys. B* **17**, 215 (1984).
- [102] A. Bolovinos *et al.*, *Z. Phys. D* **38**, 265 (1996).
- [103] R. D. Cowan, *The Theory of Atomic Structure and Spectra* (University of California Press, Berkeley Los Angeles London, 1981).
- [104] A. L'Huillier *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 1790 (1989).
- [105] N. B. Delone, S. P. Goreslavsky, and V. P. Krainov, *J. Phys. B* **27**, 4403 (1994).

- [106] A. A. Kilpio and M. V. Fedorov, *Laser Phys.* **7**, 295 (1997).
- [107] S. A. Bhatti, C. L. Cromer, and W. E. Cooke, *Phys. Rev. A* **24**, 161 (1981).
- [108] *User's Manual. FORTRAN subroutines for mathematical applications*, 1991.

# Vorveröffentlichungen

Während der Anfertigung der vorliegenden Arbeit entstanden die folgenden Veröffentlichungen der Autorin.

- Birgit S. Mecking and P. Lambropoulos, *Effects of spontaneous emission on nondispersing wave packets in two-electron atoms*, Phys. Rev. A **57**, 2014 (1998).
- Birgit S. Mecking and P. Lambropoulos, *Nondispersing radial Rydberg wave-packets in doubly core-driven two-electron atoms*, J. Phys. B **31**, 3353 (1998).
- Birgit S. Mecking and P. Lambropoulos, *Laser Excitation of Radial-Angular Rydberg Wave Packets*, Phys. Rev. Lett. **83**, 1743 (1999).
- Amalia Apalategui, Birgit S. Mecking, and P. Lambropoulos, *Coherent excitation and manipulation of discrete states embedded in continua*, Laser Phys., im Druck.



# Danksagung

Bei der Verwirklichung dieser Arbeit sind mir einige Menschen mit Rat und Tat zur Seite gestanden. Ihnen allen gilt mein herzlicher Dank für ihre Hilfe. Besonders herausheben möchte ich

- Prof. Peter Lambropoulos, dem ich bei weitem nicht nur die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe verdanke. Vielmehr habe ich zutiefst von seiner stets motivierenden, verständnisvollen und fördernden Betreuung profitiert. Danke für die gründliche Einführung in die Spielregeln der Wissenschaft!
- Prof. Jürgen Meyer-ter-Vehn, dem ich sehr dankbar dafür bin, daß er die offizielle Leitung dieser Arbeit übernommen hat. Seine zuvorkommende Bereitschaft dazu bildete den Grundstein für dieses Projekt.
- Renate Weise-McKnight, der „Nothelferin“ in unzähligen bürokratischen und sonstigen Schwierigkeiten. Der anspruchsvolle und offene Dialog mit ihr waren und sind mir eine große Bereicherung.
- die Schar meiner KollegInnen im allgemeinen und Alejandro Saenz, Amalia Apalategui Rebollo, Andreas Buchleitner, Lars Madsen, Paul Maragakis, Lampros Nikolopoulos, Peter Schlagheck und Jian Zhang im besonderen. Ihre Hilfe reichte von der Einführung in die benötigten Computerprogramme über Tips und Ratschläge vielfältigster Art bis hin zu zahlreichen interessanten Diskussionen. Alejandro Saenz danke ich außerdem für die kritische Durchsicht von Teilen der vorliegenden Arbeit.
- Dr. Reinhard Volk, der mir eine wohlwollende und hilfreiche Unterstützung im computertechnischen Bereich geboten hat, sowie Jens Schneider und Christoph Skornia, die mir geduldig in vielen kleinen und größeren computerbedingten Nöten beigestanden sind.
- meine Eltern Angela und Kurt Mecking, denen ich für ihr tiefes Vertrauen, für ihre Ermutigung und Begleitung und für unendlich vieles mehr danke.

