

# Zeitabhängige Formulierung des Mehr-Elektronen-Problems in Atomen

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
– Dr. rer. nat. –  
der Fakultät für Chemie  
der Universität Bielefeld

Martina Rosenberger

Mai 1997

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Licht und Atome</b>	<b>9</b>
2.1	Licht als elektromagnetische Welle . . . . .	9
2.2	Die elektrische Dipolwechselwirkung . . . . .	11
2.3	Das Zwei-Zustands-Atom im Laserfeld . . . . .	13
<b>3</b>	<b>Die zeitabhängige MCSCF-Methode</b>	<b>19</b>
3.1	Hamilton-Operator und Wellenfunktionen . . . . .	19
3.2	Die MCSCF-Gleichungen . . . . .	23
3.2.1	Die Koeffizienten-Gleichung . . . . .	25
3.2.2	Die Orbital-Gleichung . . . . .	25
3.2.3	Zusammenfassung . . . . .	29
3.3	Berechnung der Hamilton-Matrix . . . . .	29
3.3.1	Nutzung der Symmetrie-Eigenschaften . . . . .	34
3.4	Entwicklung der Orbital-Gleichung . . . . .	37
3.4.1	Nutzung der Symmetrie-Eigenschaften . . . . .	39
<b>4</b>	<b>Die zeitabhängige CI-Methode</b>	<b>43</b>
4.1	Hamilton-Operator und Wellenfunktionen . . . . .	43
4.2	Die CI-Gleichung . . . . .	45
4.2.1	Die stationäre Hamilton-Matrix . . . . .	46
4.2.2	Die Übergangsdipolmoment-Matrix . . . . .	47
4.2.3	Zusammenfassung . . . . .	48
4.3	Alternativer Ansatz für die Wellenfunktion . . . . .	49
<b>5</b>	<b>Numerische Methoden</b>	<b>51</b>
5.1	Die Wahl des Gitters . . . . .	51
5.2	Berechnung der Ein-Teilchen-Integrale . . . . .	53
5.3	Berechnung der Zwei-Teilchen-Potentiale . . . . .	54
5.4	Lösen der Orbital-Gleichung . . . . .	56
5.5	Berechnung der zweiten Ableitung . . . . .	57
5.6	Erzeugen der Start-Basis . . . . .	62
5.7	Diagonalisieren der Hamilton-Matrix . . . . .	63

5.8	Propagation . . . . .	64
<b>6</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
6.1	Anregung von Helium im MCSCF-Ansatz . . . . .	71
6.1.1	Wahl der Basis . . . . .	72
6.1.2	Zeitentwicklung ohne Licht . . . . .	73
6.1.3	Zeitentwicklung mit Licht . . . . .	83
6.1.4	Verkleinerung der Start-Basis . . . . .	89
6.1.5	Zusammenfassung . . . . .	100
6.2	Anregung von Helium im CI-Ansatz . . . . .	102
6.2.1	Wahl der Basis . . . . .	103
6.2.2	Variation der Feldstärke . . . . .	109
6.2.3	Mehr-Photonen-Anregungen . . . . .	113
6.2.4	Zusammenfassung . . . . .	119
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Anhang</b>	<b>125</b>
A.1	Atomare Einheiten . . . . .	127
A.2	Das zeitabhängige Variations-Prinzip . . . . .	129
A.3	Slater-Determinanten . . . . .	132
A.4	Die diskrete Fourier-Transformation . . . . .	135
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>139</b>

# 1 Einleitung

Mit der Erfindung der Laser Anfang der sechziger Jahre erweiterten sich die experimentellen Möglichkeiten zum Studium der Wechselwirkungen zwischen Licht und Materie erheblich. Erstmals konnten Multiphotonen-Prozesse beobachtet werden. Die Entwicklung der Lasertechnologie in den folgenden Jahren, die immer kürzere und intensivere Lichtpulse ermöglichte, führte auch zur Entdeckung neuer und unerwarteter Phänomene wie die Above-Threshold-Ionisation (ATI), High-Harmonic-Generation (HHG), Free-Free-Transition (FFT), Stabilisierungseffekte und die in neuerer Zeit beobachtete Multiphoton-Multiple-Ionisation (MMI) [1-3].

Aufgrund der neuen experimentellen Möglichkeiten erwachte auch das Interesse an der theoretischen Beschreibung dieser Phänomene. Die zeitabhängige Störungstheorie war damals bereits eine Standardmethode zur Beschreibung zeitabhängiger Prozesse [4]. Die ersten Berechnungen von Übergangswahrscheinlichkeiten erfolgten daher mit der Störungstheorie [5-9]. Auch wenn hier Rechnungen bis zu sehr hoher Ordnung durchgeführt werden können, bleiben störungstheoretischen Ansätze auf relativ schwache Felder beschränkt. Sie wurden daher schnell durch eine Reihe andere Methoden ersetzt.

Die S-Matrix-Methode wurde bereits in den dreißiger Jahren von Wheeler [10] zur Beschreibung von Übergängen eingeführt. Sie wurde lange Zeit erfolgreich in der Quantenfeld-Theorie [11] und der Streutheorie [12] verwendet, bevor sie auch für die Beschreibung von Multiphotonen-Prozessen eingesetzt wurde [13]. Die S-Matrix enthält die Amplituden der Übergangswahrscheinlichkeiten. Zu ihrer Berechnung benötigt man Anfangs- und Endzustände des Systems. Während die Anfangszustände für Photonisationsprozesse in der Regel exakt beschrieben werden können, sind analytischen Lösungen für die Endzustände oft nicht bekannt. Zu ihrer Bestimmung wurden unterschiedliche Typen von Näherungen eingeführt. Unter ihnen sind die verschiedenen, analytischen Näherungen von Keldysh [14], Faisal [15] und Reiss [16] besonders erfolgreich. Ihnen ist gemeinsam, daß sie die Endzustände als Zustände eines freien Elektrons im elektromagnetischen Feld darstellen. Methoden, die solche Näherungen benutzen, werden daher unter dem gemeinsamen Namen

Keldysh-Faisal-Reiss-Theorien zusammengefaßt. In den letzten Jahren wurde die S-Matrix-Theorie erweitert, so daß relativistische Effekte [17–19] und Korrelationseffekte [20,21], wie sie bei Doppelionisationen eine Rolle spielen, behandelt werden können.

Mit der S-Matrix-Theorie verwandt ist die R-Matrix-Theorie [22–24]. Die grundsätzliche Idee ist hier, die Mehr-Elektronen-Schrödinger-Gleichung mit den bekannten Self-Consistent-Field-Methoden innerhalb eines endlichen Reaktionsgebietes zu lösen. Außerhalb des Reaktionsgebietes vernachlässigt man die Korrelation und bestimmt die asymptotische Lösung als Ein-Elektronen-Coloumb-Funktion. In den letzten Jahren wurde eine Methode entwickelt, die die Wellenfunktion mit Hilfe des Floquet-Ansatzes [25] bestimmt. Diese R-Matrix-Floquet-Theorie wurde von Burke, Francken und Joachain [26] formuliert und seither zur Bestimmung von Multi-Photonen-Ionisations-Raten und High-Harmonic-Generation verwandt [27,28]. Sowohl die S-Matrix-Methoden wie auch die R-Matrix-Methoden definieren Anfangszustände des atomaren Systems und bestimmen Übergangswahrscheinlichkeiten oder Produktverteilungen. Sie lassen jedoch keine Aussage über die Dynamik des Systems während der Anregungen zu.

Einen Einblick in die Dynamik gibt die Floquet-Methode. Sie nutzt, daß die Lösungen von linearen Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten als Fourier-Reihen geschrieben werden können [29,30]. Dieser Ansatz reduziert die Schrödinger-Gleichung auf ein System zeitunabhängiger, gekoppelter Gleichungen für die Floquet-Komponenten der Wellenfunktion. Die ersten theoretischen Betrachtungen Mitte der sechziger Jahre für Atome in Laserfeldern stammen von Shirley [31], Ritus [32] und Zel'dovich [33]. Ihre analytischen Lösungen blieben aber auf wenige Fälle und gebundene Systeme beschränkt. Chu und Reinhardt [34,35], Faisal und Moloney [36] sowie Leforestier und Wyatt [37,38] erweiterten die Floquet-Basis um Kontinuumzustände und ermöglichten damit auch die Beschreibung der Multiphotonen-Ionisation. Obwohl die generelle Idee der Floquet-Methode nur Laserfelder mit konstanter Amplitude erlaubt, kann unter bestimmten Bedingungen das Ergebnis anschließend für einen zeitlich sich ändernden Puls modifiziert werden [39,40]. Von Chu und Ho [41–43] wurde die Methode zum Many-Mode-Floquet-Ansatz erweitert und erlaubt damit auch Betrachtungen bichromatischer Felder.

Eine Methode, bei der es keine Beschränkungen bezüglich der Feldstärke, Frequenz und Pulsform des Laserlichts gibt, ist das direkte Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Die ersten Rechnungen für atomaren Wasserstoff stammen von Kulander [44]. Für Mehr-Elektronen-Atome wird die Wellenfunktion durch einen Hartree-Fock-Ansatz bestimmt, der die Korrelation zwischen den Elektronen als die Bewegung eines Elektrons in einem

gemittelten Feld der jeweils anderen Elektronen nähert. Dieser zeitabhängige Hartree-Fock-Ansatz (TDHF) enthält den nicht-lokalen Austauschterm, dessen Berechnung sehr rechenaufwendig ist. Daher wurden von Kulander [45–47] zwei mögliche Näherungen vorgeschlagen. Die erste ersetzt den nicht-lokalen Austauschterm durch eine lokale Elektronendichte-Näherung [48]. Allerdings verliert die Hartree-Fock-Gleichung mit dieser Näherung ihre Linearität, was zu unphysikalischen Effekten führen kann [47]. Die zweite Möglichkeit beschränkt sich auf die Verwendung nur eines zeitabhängigen Orbitals in der Gesamtwellenfunktion. Dieser Ansatz verwendet einen lokalen Slater-Austauschterm [48] und ein effektives Core-Potential aus den zeitunabhängigen Orbitalen [49]. In diesem Single-Active-Electron-Modell (SAE) sind zum einen keine Mehrfach-Anregungen möglich, zum anderen sind die ersten angeregten Zustände schlecht dargestellt, da das Core-Potential nicht entsprechend relaxieren kann. Neben den exakten Rechnungen für Wasserstoff [47,50,51] wurde besonders das Single-Active-Electron-Verfahren zur Beschreibung von Multiphotonen-Prozessen erfolgreich eingesetzt [49,52].

Andere Autoren, wie Runge und Gross [53–55], lösen die aus der Dichtefunktional-Theorie stammende, zeitabhängige Kohn-Sham-Gleichung. Sie entspricht strukturell der Hartree-Fock-Gleichung, enthält aber zusätzlich ein lokales zeitabhängiges Korrelations-Potential, das Korrelationseffekte in Mehr-Elektronen-Systemen simuliert.

Eine Methode, die die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in einem Basis-Ansatz löst, wurde von Tang, Rudolph und Lambropoulos [56,57] vorgestellt. Hier sind auch Zwei-Elektronen-Anregungen möglich. Die zeitunabhängigen Basisfunktionen bestehen aus einem Satz gebundener, atomarer Eigenzustände und einem Satz von diskreten Kontinuumszuständen mit Box-Normierung. Die zeitabhängige Wellenfunktion ist dann eine Superposition der Basis-Zustände mit zeitabhängigen Koeffizienten. Dieser Ansatz, eingesetzt in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung, ergibt ein System gekoppelter Differential-Gleichungen für die Koeffizienten. Diese CI-Methode wurde erfolgreich für Above-Threshold-Ionisation-Prozesse in Wasserstoff und Zwei-Elektronen-Atomen angewandt [58,59].

Zeitabhängige Rechnungen wurden auch an ein-dimensionalen Modell-Atomen [60,61] durchgeführt. Diese numerischen Experimente erlauben einen Einblick in die meisten Aspekte der Atom-Laser-Wechselwirkungen, ausgenommen sind hier wegen der reduzierten Dimensionalität lediglich Betrachtungen über die Winkelverteilung von Streuelektronen, Effekte des zirkular polarisierten Lichts, sowie Einflüsse des magnetischen Felds. Viele dieser numerischen Experimente haben zum Verständnis der Multiphotonen-Prozesse beigetragen [62–64].

Alle oben genannten Methoden verwenden beim Lösen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für Mehr-Elektronen-Systeme Näherungen. Taylor [65] dagegen stellt in seiner Arbeit einen Algorithmus für Zwei-Elektronen-Atome in einem linear polarisierten Laserfeld vor, der die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in allen fünf Dimensionen löst. Der Computercode ist speziell auf Zwei-Elektronen-Systeme und die Architektur der massiv parallelen Cray T3D zugeschnitten.

Ein allgemeiner Ansatz, um die Korrelation der Elektronenbewegung in den Hartree-Fock-Ansätzen zu berücksichtigen, ist ein Multi-Konfigurations-Ansatz. Die Gesamtwellenfunktion wird in diesem Ansatz in eine Basis von Konfigurationsfunktionen entwickelt. Bei der Verwendung einer unendlichen Anzahl von Konfigurationsfunktionen läßt sich die exakte elektronische Wellenfunktion eines Systems bestimmen [66–68]. Zeitabhängige Multi-Konfigurations-Self-Consistent-Field-Ansätze sind für Molekülrechnungen bereits formuliert und angewendet worden [69–71].

In der vorliegenden Arbeit wird eine allgemeine Formulierung des zeitabhängigen, numerischen MCSCF-Verfahrens zur Beschreibung der Dynamik atomarer Mehr-Elektronen-Systeme präsentiert (Kapitel 3). Die Entwicklung der Konfigurationsfunktionen in numerische Ein-Elektronen-Funktionen erlaubt gegenüber den Basis-Funktionsansätzen eine uneingeschränkte Variation während der Zeitpropagation und damit eine optimale Bestimmung der Konfigurationsfunktionen. Die Darstellung der Ein-Elektronen-Funktionen mit je einer numerischen Funktion legt eine sphärische Symmetrie des Atoms fest. Der Hamilton-Operator eines Atoms im Laserfeld ist jedoch zylindersymmetrisch. Um diesem Problem gerecht zu werden, wird die Ein-Teilchen-Funktion in dem hier vorstellten Ansatz durch eine Partialwellenentwicklung [72] mit mehreren numerischen Funktionen dargestellt.

Das zeitabhängige MCSCF-Verfahren läßt sich durch die Verwendung zeitunabhängiger Konfigurationsfunktionen auf ein CI-Verfahren reduzieren (Kapitel 4). Als Basisfunktionen in dem hier vorgestellten CI-Verfahren können entweder Zustandsfunktionen oder optimierte Konfigurations-Zustandsfunktionen verwendet werden. Der CI-Ansatz erlaubt damit die Interpretation der Propagationsergebnisse anhand der aus der stationären Theorie vertrauten Eigenzustände des Atoms.

Beide Verfahren wurden in Computerprogrammen realisiert und am Beispiel von Helium im Laserfeld getestet. Die numerischen Details finden sich in Kapitel 5, die Ergebnisse für Helium in Kapitel 6. Mit dem MCSCF-Verfahren wurde die Dynamik des Heliums für Anfangszustände mit verschiedenen Konfigurationszustandsfunktionen mit und ohne Laserfeld untersucht. Für

das CI-Verfahren wurden mehrere Basis-Sätze erzeugt. Durch den Vergleich der Energien mit den spektroskopischen Termwerten wurde die Qualität der Basissätze überprüft und ihr Verhalten in Ein-und Mehrphotonen-Prozessen untersucht.



## 2 Licht und Atome

In diesem Kapitel werden einige Grundlagen der Wechselwirkung von Licht mit Atomen besprochen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dabei das Licht klassisch als elektromagnetische Welle behandelt. Die Wechselwirkung mit den Atomen erfolgt über die magnetischen und elektrischen Multipole. Dominierend ist dabei die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Moment des Atoms und dem elektrischen Feld des Lichts, so daß die weiteren Wechselwirkungen für die Betrachtungen dieser Arbeit vernachlässigt werden können. Das einfachste System, an dem sich bereits grundlegende Vorgänge, die bei Atomen in solchen Lichtfeldern eine Rolle spielen, beschreiben lassen, ist das Zwei-Zustands-Atom.

### 2.1 Licht als elektromagnetische Welle

Im letzten Jahrhundert formulierte Maxwell vier Differential-Gleichungen, die alle bekannten elektrischen und magnetischen Erscheinungen beschreiben, also auch die elektromagnetischen Wellen des Lichts. Freie elektromagnetische Wellen breiten sich linear mit Lichtgeschwindigkeit aus, das elektrische und das magnetische Feld schwingen dabei gleichphasig, und ihre Vektoren stehen senkrecht aufeinander und senkrecht zu ihrer Ausbreitungsrichtung. Mit Hilfe der Coulomb-Eichung erhält man einfache Lösungen für die elektromagnetische Welle als Cosinus- und Sinus-Funktionen [73,74]. Mit der Annahme, daß sich die elektromagnetische Welle in  $x$ -Richtung ausbreitet, kann das elektrische Feld an einem festen Punkt  $x_0$  als

$$\begin{aligned}\vec{E}(t) &= \hat{y} E_y(t) + \hat{z} E_z(t) \\ &= \hat{y} \mathcal{E}_y \cos(\omega t + \phi_y) + \hat{z} \mathcal{E}_z \cos(\omega t + \phi_z)\end{aligned}\tag{2.1}$$

geschrieben werden. Hier sind  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  und  $\hat{z}$  die Einheitsvektoren des kartesischen Koordinatensystems,  $\mathcal{E}_y$  und  $\mathcal{E}_z$  die maximale elektrische Feldamplitude in  $y$ - beziehungsweise  $z$ -Richtung,  $\omega$  die Frequenz der Schwingung, sowie  $\phi$  die Phasenverschiebung. Das magnetische Feld ist analog definiert [73,75].

Natürliches Licht besteht im allgemeinen aus einer Überlagerung derartiger elektromagnetischer Wellen unterschiedlicher Wellenlängen und Phasen. Für die meisten Experimente und theoretischen Betrachtungen wird jedoch

monochromatisches Licht verwandt, also Licht einer einzigen Wellenlänge, und seit Einführung der Lasertechnologie auch kohärentes Licht, also Licht gleicher Phase. Außerdem wird eine Polarisation des Licht festgelegt, das heißt, alle elektromagnetischen Wellen eines Lichtzugs sind in ihrer Phase und den Amplituden eindeutig bestimmt.

Im allgemeinen Fall, wenn die beiden Amplituden der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}_y$  und  $\mathcal{E}_z$  ungleich sowie die Phasen  $\phi_y$  und  $\phi_z$  beliebig sind, beschreibt die Spitze des Vektors des elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  eine elliptische Bahn in der  $yz$ -Ebene. Licht, dessen elektrischer Feldvektor eine solche Ellipse beschreibt, heißt daher elliptisch polarisiertes Licht. Sind die Phasen beider Komponenten gleich,  $\phi_y = \phi_z$ , erhält man

$$\vec{E}(t) = \vec{e} \mathcal{E}_0 \cos(\omega t + \phi) . \quad (2.2)$$

mit der maximalen Amplitude  $\mathcal{E}_0$  und dem Richtungsvektor  $\vec{e}$

$$\mathcal{E}_0 = \sqrt{\mathcal{E}_y^2 + \mathcal{E}_z^2} \quad , \quad \vec{e} = (\hat{y} \mathcal{E}_y + \hat{z} \mathcal{E}_z) / \mathcal{E}_0 . \quad (2.3)$$

Der Vektor des elektrischen Feldes  $\vec{E}(t)$  beschreibt nun eine Linie in der  $yz$ -Ebene. Man spricht daher von linear polarisiertem Licht. Zur Vereinfachung wird als Richtung des linear polarisierten Lichts häufig die  $z$ -Richtung angenommen, also  $\mathcal{E}_y = 0$ . Außerdem wird die Phase mit  $\phi = \pi/2$  festgelegt. Dann kann das linear polarisierte Licht als

$$\vec{E}(t) = \hat{z} \mathcal{E}_z \sin(\omega t) \quad (2.4)$$

geschrieben werden. Haben die Komponenten des Vektors des elektrischen Feldes dieselbe Amplitude,  $\mathcal{E}_z = \mathcal{E}_y$ , und sind die Phasen um  $\pm\pi/2$  gegeneinander verschoben, also  $\phi_z = \phi_y \pm \pi/2$ , erhält man einen weiteren Spezialfall des elliptisch polarisierten Lichts

$$\vec{E}(t) = \mathcal{E}_0 [\hat{y} \cos(\omega t) \pm \hat{z} \sin(\omega t)] . \quad (2.5)$$

Die Spitze des Vektors der elektrischen Feldstärke  $\vec{E}(t)$  beschreibt nun einen Kreis in der  $yz$ -Ebene. Je nach dem Vorzeichen der Phasenverschiebung dreht das Licht entweder links oder rechts bei Blickrichtung auf die entgegenkommende Welle. Man spricht daher von linksdrehendem beziehungsweise rechtsdrehendem zirkular polarisiertem Licht, oder kürzer von links- beziehungsweise rechts-zirkular polarisiertem Licht. Im allgemeinen ist es üblich, für zirkular polarisiertes Licht die komplexe Schreibweise

$$\vec{E}(t) = \frac{\mathcal{E}_0}{2} [\vec{e} e^{i\omega t} - \vec{e}^* e^{-i\omega t}] = \mathcal{E}_0 \operatorname{Re} [\vec{e} e^{-i\omega t}] \quad (2.6)$$

zu wählen. Dabei erhält man die komplexen Richtungsvektoren  $\vec{e}$

$$\vec{e} = -[\hat{z} + i\hat{y}] \quad \text{beziehungsweise} \quad \vec{e} = [\hat{z} - i\hat{y}] \quad (2.7)$$

für links- beziehungsweise rechts-zirkular polarisiertes Licht. Jeder Polarisationszustand des Lichts läßt sich als Überlagerung rechts- und links-zirkular polarisierter Komponenten mit geeigneten Amplituden und Phasen darstellen. Insbesondere erhält man linear polarisiertes Licht aus der Überlagerung je einer links- und rechtsdrehenden zirkular polarisierten Komponente mit gleichen Amplituden  $\mathcal{E}_0/2$  [73,75].

## 2.2 Die elektrische Dipolwechselwirkung

Die dominante Wechselwirkung zwischen Licht und Materie ist die Wechselwirkung zwischen dem elektrischen Feld des Lichts und dem Dipolmoment des Atoms. Daneben gibt es weitere Wechselwirkungen, wie die elektrische Quadrupol-Wechselwirkung oder die magnetische Dipol-Wechselwirkung. Sie sind jedoch gegenüber der elektrischen Dipol-Wechselwirkung sehr klein und werden daher vernachlässigt. Diese elektrische Dipolnäherung ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Wellenlänge des Lichts in der Regel sehr viel größer ist als die Dimension eines Atoms und die Elektronen daher dieselbe elektrische Feldstärke  $\vec{E}(t)$  sehen wie der Kern [74,76]. Der Wechselwirkungs-Operator

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) \quad (2.8)$$

enthält damit das Dipolmoment  $\vec{\mu}$  und das elektrische Feld des Licht  $\vec{E}(t)$ . Bei der Beschreibung von Atomen wird ein Koordinatensystem verwandt, dessen Ursprung im Massenschwerpunkt des Atoms und damit in sehr guter Näherung im Zentrum des Atomkerns liegt. Damit ist der Ortsvektor des Kerns  $\vec{R} = 0$  und das Dipolmoment durch

$$\vec{\mu} = -\sum_p^n e \vec{r}_p \quad (2.9)$$

gegeben. Hier ist  $e$  die Elementarladung, und  $\vec{r}$  sind die Ortsvektoren der Elektronen. Die Wechselwirkung für linear polarisiertes Licht entsprechend der Gleichung (2.4) ist dann

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_z \sin(\omega t) \sum_p^n e \vec{r}_p \cdot \hat{z} \quad (2.10)$$

Für Atome werden in der Regel Kugelkoordinaten verwandt. Hier sind die Ortskoordinaten  $\vec{r}$  dann durch die Radialkoordinate  $r$  und die Winkelkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$  gegeben. In den Kugelkoordinaten ergibt sich das Skalarprodukt zwischen dem Ortsvektor  $\vec{r}$  und dem Richtungsvektor  $\hat{z}$  als  $\vec{r}_p \cdot \hat{z} = r_p \cos(\theta_p)$ . Damit ist der Wechselwirkungs-Operator für monochromatisches, kohärentes, linear polarisiertes Licht

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = \mathcal{E}_z \sin(\omega t) \sum_p^n \mu(\vec{r}_p) \quad (2.11)$$

mit dem Übergangsdipolmoment-Operator

$$\mu(\vec{r}_p) = e r_p \cos(\theta_p) . \quad (2.12)$$

Die Stärke der Wechselwirkung zwischen zwei Zuständen unter dem Einfluß eines Lichtfelds ist durch die Elemente der Übergangsdipolmatrix

$$\mu_{NM} = \langle \Psi_N | \sum_p^n e r_p \cos(\theta_p) | \Psi_M \rangle \quad (2.13)$$

gegeben. Aus der Integration über die Winkelkoordinaten ergeben sich die Auswahlregeln bezüglich der Drehimpulse der beiden Zustände. Für Anregung mit linear polarisiertem Licht erhält man Übergänge zwischen Zuständen, deren Bahndrehimpulse  $L$  sich um  $\pm 1$  unterscheiden während ihre  $M_L$ -Komponenten gleich sind, wie im Abschnitt 3.3 gezeigt wird.

Die Wechselwirkung für links-zirkular polarisiertes Licht entsprechend Gleichung (2.6) ist dann

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \left[ e^{i\omega t} \sum_p^n e \vec{r}_p [\hat{z} + i\hat{y}] - e^{-i\omega t} \sum_p^n e \vec{r}_p [\hat{z} - i\hat{y}] \right] . \quad (2.14)$$

In den Kugelkoordinaten ergibt sich das Skalarprodukt zwischen dem Ortsvektor  $\vec{r}$  und den Richtungsvektoren  $\hat{z}$  und  $\hat{y}$  als  $\vec{r}_p \cdot \hat{z} = r_p \sin(\theta_p) \cos(\phi_p)$  und  $\vec{r}_p \cdot \hat{y} = r_p \sin(\theta_p) \sin(\phi_p)$ . Der Wechselwirkung-Operator für monochromatisches, kohärentes, links-zirkular polarisiertes Licht ist damit

$$\mathcal{V}(\vec{r}, t) = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \left[ e^{-i\omega t} \sum_p^n e r_p \sin(\theta_p) e^{-i\phi_p} - e^{i\omega t} \sum_p^n e r_p \sin(\theta_p) e^{i\phi_p} \right] . \quad (2.15)$$

Die Elemente der Übergangsdipolmatrix zwischen zwei Zuständen unter dem Einfluß eines links-zirkular polarisierten Lichtfeldes sind dann

$$V_{NM} = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \left[ \mu_{NM}^- e^{-i\omega t} - \mu_{NM}^+ e^{i\omega t} \right]$$

$$\mu_{NM}^- = \langle \Psi_N | \sum_p^n e r_p \sin(\theta_p) e^{-i\phi_p} | \Psi_M \rangle$$

$$\mu_{NM}^+ = \langle \Psi_N | \sum_p^n e r_p \sin(\theta_p) e^{i\phi_p} | \Psi_M \rangle . \quad (2.16)$$

Auch hier ergeben sich aus der Integration über die Winkelkoordinaten Auswahlregeln für den Übergang. Man erhält dann Beiträge, wenn sich die Bahndrehimpulse  $L$  der Zustände um  $\pm 1$  unterscheiden. Das Übergangsdipolmoment  $\mu_{NM}^-$  liefert nur einen Beitrag, wenn die  $M_L$ -Komponente des Zustands

$|\Psi_M\rangle$  um eins größer ist als die des Zustands  $|\Psi_N\rangle$ . Ist die  $M_L$ -Komponente des Zustands  $|\Psi_M\rangle$  um eins kleiner als die des Zustands  $|\Psi_N\rangle$ , erhält man nur einen Betrag vom Übergangsdipolmoment  $\mu_{NM}^+$ . Die Elemente der Übergangsdipolmatrix für zirkular-polarisiertes Licht können daher entsprechend den Auswahlregeln als

$$V_{NM} = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \mu_{NM}^- e^{-i\omega t} \quad \text{beziehungsweise} \quad V_{NM} = \frac{\mathcal{E}_0}{2} \mu_{NM}^+ e^{i\omega t} \quad (2.17)$$

angesetzt werden. Die Matrixelemente für rechts-zirkular polarisiertes Licht ergeben sich analog.

## 2.3 Das Zwei-Zustands-Atom im Laserfeld

Das Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung der Dynamik von Atomen in Laserfeldern. Atome können dabei eine unendliche Anzahl von gebundenen und ungebundenen Zuständen besetzen. Diese komplexen Vorgänge lassen sich in der Regel nicht analytisch beschreiben. Das idealisierte Zwei-Zustands-Atom ist das einfachste System, in dem sich bereits grundlegende Vorgänge beschreiben lassen. Die Gleichungen von Zwei-Zustands-System lassen sich in vielen Fällen analytisch lösen. Die komplexeren Vorgänge in  $N$ -Zustands-Atomen können dann häufig mit Hilfe solcher Zwei-Zustands-Modelle interpretiert werden [75, 77].

Betrachtet werden soll daher ein Zwei-Zustands-Atom mit den relevanten, stationären Eigenfunktionen  $|\Psi_1\rangle$  und  $|\Psi_2\rangle$  und den zugehörigen Eigenwerten  $E_1$  und  $E_2$  der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$\mathcal{H}_0 |\Psi_i\rangle = E_i |\Psi_i\rangle \quad . \quad (2.18)$$

Für die Eigenfunktionen soll dabei die Orthogonalitätsbeziehung  $\langle\Psi_N|\Psi_M\rangle = \delta_{NM}$  gelten. Das zeitabhängige Wellenpaket kann dann als Superposition der stationären Lösungen

$$|\Psi(t)\rangle = C_1(t) |\Psi_1\rangle + C_2(t) |\Psi_2\rangle \quad (2.19)$$

geschrieben werden. Der Hamilton-Operator der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \mathcal{H} \Psi \quad (2.20)$$

$$\mathcal{H}(\vec{\tau}, t) = \mathcal{H}_0(\vec{\tau}) + \mathcal{V}(\vec{\tau}, t) \quad (2.21)$$

besteht aus dem stationären Hamilton-Operator des ungestörten Atoms  $\mathcal{H}_0$ , der auf die Ortsvektoren und Spinvariablen  $\vec{\tau}$  des Atoms wirkt, und dem

Operator für das äußere Feld  $\mathcal{V}$ , der neben der Abhängigkeit von Ortsvektoren und Spinvariablen auch eine Zeitabhängigkeit beinhalten kann. Setzt man das Wellenpaket (2.19) in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (2.20) ein, projiziert auf  $|\Psi_1\rangle$  beziehungsweise  $|\Psi_2\rangle$  und faßt das Ergebnis in einer Matrix-Gleichung zusammen, erhält man

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{C}_1(t) \\ \dot{C}_2(t) \end{pmatrix} = \left[ \begin{pmatrix} H_{11}^0 & H_{12}^0 \\ H_{21}^0 & H_{22}^0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} V_{11}(t) & V_{12}(t) \\ V_{21}(t) & V_{22}(t) \end{pmatrix} \right] \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} . \quad (2.22)$$

Hier sind  $H_{ij}^0 = \langle \Psi_i | \mathcal{H}_0 | \Psi_j \rangle$  die Matrixelemente über den stationären Hamilton-Operator und  $V_{ij}(t) = \langle \Psi_i | \mathcal{V}(t) | \Psi_j \rangle$  die über den Operator des äußeren Felds. Da die Zustände  $|\Psi_i\rangle$  Eigenfunktionen des stationären Hamilton-Operators und zueinander orthogonal sind, gilt

$$H_{11}^0 = E_1 \quad , \quad H_{22}^0 = E_2 \quad , \quad H_{12}^0 = H_{21}^0 = 0 \quad . \quad (2.23)$$

In Abwesenheit eines äußeren Feldes sind die Elemente der Übergangsmatrix  $V_{ij} = 0$ . Für die zeitabhängigen Koeffizienten erhält man damit die Bestimmungsgleichungen

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{C}_1(t) \\ \dot{C}_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 & 0 \\ 0 & E_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_1(t) \\ C_2(t) \end{pmatrix} . \quad (2.24)$$

Diese unabhängigen Gleichungen beschreiben Koeffizienten, die lediglich in ihrer Phase oszillieren. Die analytischen Lösungen sind

$$\begin{aligned} C_1(t) &= C_1(0) e^{-i E_1 t/\hbar} \quad , & C_2(t) &= C_2(0) e^{-i E_2 t/\hbar} \quad , \\ P_1(t) &= |C_1(0)|^2 \quad , & P_2(t) &= |C_2(0)|^2 \quad . \end{aligned} \quad (2.25)$$

Die Besetzungswahrscheinlichkeiten  $P_i$  der beiden Zustände sind damit zeitlich konstant. Diese Eigenschaft entspricht genau den Bedingungen für einen stationären Zustand. Die Zeitentwicklung eines stationären Zustands in einem konservativen System beschränkt sich demnach auf eine Oszillation in den Phasen der beteiligten Eigenfunktionen. Diese Oszillationen haben eine Frequenz von  $\vartheta_i = E_i/\hbar$  für den  $i$ 'ten Eigenzustand. Da der Energienullpunkt beliebig verschoben werden darf, ist die Frequenz dieser Oszillation direkt von der Wahl dieses Nullpunktes abhängig. Im Hinblick auf die numerische Propagation solcher Systeme ist es also günstig, diese Frequenz möglichst klein zu halten. Daher wird bei den numerischen Propagationen der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung der Energienullpunkt entsprechend gewählt.

Somit sind die zeitlichen Änderungen von stationären Zuständen in feldfreien Systemen bekannt. Für bestimmte äußere Felder, wie statische elektrische Felder oder auch zirkular polarisiertes Licht, lassen sich ebenfalls analytische

Lösungen für Zwei-Zustands-Atome finden. Im folgenden soll ein Zwei-Zustands-Atom im kohärenten, zirkular polarisierten Licht betrachtet werden. Die Elemente der Übergangsmatrix sind hier

$$V_{11} = V_{22} = 0 \quad , \quad V_{12} = V_{21}^* = \frac{\Omega}{2} e^{-i\omega t} \quad . \quad (2.26)$$

Da Atome kein permanentes Dipolmoment besitzen, sind die Diagonalelemente der Übergangsmatrix Null. Hierbei sind das Übergangsdipolmoment  $\mu$  und die elektrische Feldstärke des eingestrahlten Licht  $\mathcal{E}_0$  in

$$\Omega = \frac{|\mu_{12}| \mathcal{E}_0}{\hbar} \quad (2.27)$$

zusammengefaßt. Diese sogenannte Rabi-Frequenz besitzt die Einheit einer Winkelfrequenz. Sie ist ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen den beiden Zuständen. Zur Lösung des Gleichungssystems wird die hochfrequente Oszillation, die sich aus den Eigenenergien der beiden Zustände ergibt, explizit in dem Ansatz

$$C_i(t) = D_i(t) e^{-iE_i t/\hbar} \quad (2.28)$$

berücksichtigt. Damit erhält man die für die Koeffizienten die gekoppelten Gleichungen

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{D}_1(t) \\ \dot{D}_2(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega e^{i(\omega_0 - \omega)t/\hbar} \\ \Omega e^{-i(\omega_0 - \omega)t/\hbar} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1(t) \\ D_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.29)$$

Hier ist

$$\omega_0 = \frac{(E_2 - E_1)}{\hbar} \quad (2.30)$$

die Resonanzfrequenz zwischen den beiden Zuständen. Durch den Ansatz (2.28) erhält man eine Matrixgleichung, die keine Diagonalelemente enthält. Diese Darstellung wird allgemein als Wechselwirkungs-Bild oder auch Dirac-Bild bezeichnet. In diesem Bild wird also die Wirkung des stationären Hamilton-Operator in der Phase des Ansatzes (2.28) berücksichtigt. Das Wechselwirkungsbild ermöglicht häufig eine einfache Lösung von quantendynamischen Problemen [75,77]. Im Fall der hier besprochenen Wechselwirkung des Zwei-Zustands-Atoms mit resonantem, zirkular polarisierten Laserlicht behält man im Wechselwirkungsbild lediglich die konstante Wechselwirkung  $\Omega$  übrig, da bei resonanter Anregung  $\omega = \omega_0$  gilt. Das Gleichungssystem (2.29) läßt sich damit leicht analytisch lösen. Mit den Anfangsbedingungen  $D_1(0) = 1$  und  $D_2(0) = 0$  erhält man dann für die Koeffizienten die Lösung

$$C_1(t) = \cos\left(\frac{\Omega t}{2}\right) e^{iE_1 t/\hbar} \quad , \quad C_2(t) = i \sin\left(\frac{\Omega t}{2}\right) e^{iE_2 t/\hbar} \quad . \quad (2.31)$$

Die Wahrscheinlichkeiten  $P_i = |C_i|^2$ , das Atom im  $i$ -ten Zustand zu finden, sind dann

$$\begin{aligned} P_1 &= \cos^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) = \frac{1}{2}(1 + \cos(\Omega t)) \\ P_2 &= \sin^2\left(\frac{\Omega t}{2}\right) = \frac{1}{2}(1 - \cos(\Omega t)) \end{aligned} \quad (2.32)$$

Unter dem Einfluß von kohärentem, resonanten, zirkular polarisiertem Licht oszilliert das Molekül zwischen den beiden Zuständen. Die Frequenz dieser Oszillation ist die Rabi-Frequenz  $\Omega$ , die in Gleichung (2.27) definiert wurde. Die vollständige Be- und Entvölkerung eines Zustands dauert also

$$T_\Omega = \frac{2\pi\hbar}{|\mu_{12}| \mathcal{E}_0} \quad (2.33)$$

Auch für Frequenzen, die nicht der Resonanzfrequenz entsprechen, läßt sich eine Lösung des Gleichungssystems (2.29) finden. Dann wird der zunächst besetzte Zustand nicht vollständig entleert. Außerdem wird die Frequenz, mit der die Zustände be- und entvölkert werden größer, je weiter die eingestrahlte Frequenz von der Resonanzfrequenz entfernt ist. Diese sogenannte Flopping-Frequenz beträgt

$$\tilde{\Omega} = \sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad , \quad T_{\tilde{\Omega}} = 2\pi/\tilde{\Omega} \quad (2.34)$$

Die Zeitabhängigkeit der Besetzungszahlen bei nicht-resonanter Anregung ist durch

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{(\omega - \omega_0)^2 + |\Omega|^2 \cos(\tilde{\Omega}t)}{(\omega - \omega_0)^2 + |\Omega|^2} \right) \quad , \\ P_2 &= \frac{1}{2} \frac{|\Omega|^2 (1 - \cos(\tilde{\Omega}t))}{(\omega - \omega_0)^2 + |\Omega|^2} \end{aligned} \quad (2.35)$$

gegeben [75]. Für linear polarisiertes Licht lassen sich keine exakten Lösungen mehr finden. Für resonante Übergänge und Übergänge nahe der Resonanzfrequenz gibt es jedoch gute Näherungen. Die Übergangsdipolmomente für linear polarisiertes Licht sind

$$V_{11} = V_{22} = 0 \quad V_{12} = V_{21}^* = \Omega \cos(\omega t) = \frac{\Omega}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (2.36)$$

Es wird zunächst wieder angenommen, daß das eingestrahlte Licht der Resonanzfrequenz der beiden Zustände (2.30) entspricht. Die hochfrequente Oszillation, die sich aus den Eigenenergien der Zustände ergibt, wird wiederum explizit in dem Ansatz (2.28) berücksichtigt. Damit erhält man für die zeitliche Änderung der Koeffizienten

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{D}_1(t) \\ \dot{D}_2(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega (1 + e^{-i2\omega_0 t}) \\ \Omega (e^{i2\omega_0 t} + 1) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1(t) \\ D_2(t) \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Bei mäßiger elektrischer Feldstärke werden sich die Koeffizienten  $D_i$  während eines optischen Zyklus nur wenig verändern. Integriert man Gleichung (2.37) über mehrere optische Zyklen, so daß die Änderung der Koeffizienten  $D_i$  immer noch klein ist, dann verschwindet das Integral über die Exponential-Funktion wegen der vielen Oszillationen praktisch. Damit kann die Exponential-Funktion gegenüber Eins vernachlässigt werden

$$\left(1 + e^{-2i\omega_0 t}\right) \approx 1 \quad . \quad (2.38)$$

Diese Näherung wird Rotating-Wave-Näherung [75,77] genannt. Mit dieser Näherung lassen sich Koeffizienten  $D_i$  und schließlich auch die Koeffizienten  $C_i$  analytisch bestimmen. Man erhält das Gleichungssystem

$$i\hbar \begin{pmatrix} \dot{D}_1(t) \\ \dot{D}_2(t) \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \Omega \\ \Omega & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} D_1(t) \\ D_2(t) \end{pmatrix} \quad , \quad (2.39)$$

das dem Gleichungssystem (2.29) für zirkular polarisiertem Licht mit resonanter Anregung entspricht. Für resonante Anregung mit linear polarisiertem Licht erhält man mit der Rotating-Wave-Approximation also dieselben Ergebnisse wie für zirkular polarisiertes Licht. Die Änderung der Koeffizienten entspricht also Gleichung (2.31), die Besetzungswahrscheinlichkeiten (2.32). Gleichbedeutend mit der Rotating-Wave-Näherung in Gleichung (2.38) ist damit die Näherung

$$V_{12} \approx \Omega \frac{1}{2} e^{-i\omega_0 t} \quad . \quad (2.40)$$

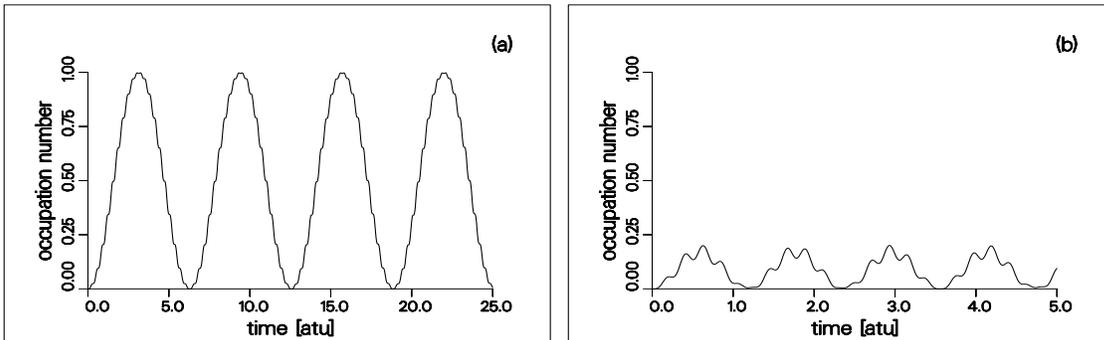
Von den beiden zirkularen Komponenten des linear polarisierten Lichts wird also eine vernachlässigt. Diese Komponente erzeugt eine sehr schnelle Schwankung in den Besetzungswahrscheinlichkeiten mit geringer Amplitude. Diese in der Rotating-Wave-Näherung vernachlässigten Anteile werden Counter-Rotating-Anteile genannt. Sie oszillieren mit der sogenannten Ripple-Frequenz  $\Omega_r$ . Im Fall der resonanten Anregung ist die Ripple-Frequenz

$$\Omega_r \approx 2\omega \quad , \quad T_r \approx \pi/\omega \quad (2.41)$$

etwa doppelt so groß wie die Frequenz des eingestrahnten Lichts.

Auch für Frequenzen nahe der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  läßt sich die Rotating-Wave-Näherung noch verwenden. Allerdings wird wie bei der Anregung mit zirkular polarisiertem Licht der zunächst besetzte Zustand nicht mehr vollständig entleert. Die Frequenz dieser Be- und Entvölkerung entspricht wieder der Flopping-Frequenz (2.34). Sie wird umso größer, je weiter die eingestrahlte Frequenz von der Resonanzfrequenz entfernt ist. Gleichzeitig nimmt die Bedeutung des Counter-Rotating-Anteils zu. Bei stark nicht-resonanten Anregungen kann damit die Frequenz des Counter-Rotating-Anteils gegenüber der Flopping-Frequenz nicht mehr vernachlässigt werden.

Für stark nicht-resonante Anregungen mit linear-polarisiertem Licht lassen sich die Ergebnisse aus der Rotating-Wave-Approximation daher nicht mehr verwenden. In diesem Fall muß die Matrix-Gleichung (2.37) durch numerische Integration gelöst werden. Abbildung (2.1) zeigt Beispiele für resonante und nicht-resonante Anregungen mit linear polarisiertem Licht. Die Größen für die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und die Rabi-Frequenz  $\Omega$  wurden so gewählt, daß die Effekte der Counter-Rotating-Anteile deutlich werden.



**Abbildung 2.1:**

Besetzungszahl des angeregten Zustandes  $P_2$  bei Anregung mit linear polarisiertem Licht, berechnet durch numerische Integration des exakten gekoppelten Gleichungssystems. Die Resonanzfrequenz beträgt  $\omega_0 = 10 E_h/\hbar$ . (a) Resonante Anregung mit  $\omega = 10 E_h/\hbar$  und einer Rabi-Frequenz von  $\Omega = 1.0 E_h/\hbar$  (b) Nicht-resonante Anregung mit  $\omega = 15 E_h/\hbar$  und einer Rabi-Frequenz von  $\Omega = 2.0 E_h/\hbar$

### 3 Die zeitabhängige MCSCF-Methode

In diesem Kapitel wird die zeitabhängige Multi-Configuration-Self-Consistent-Field-Methode für Mehr-Elektronen-Atome in Laserfeldern formuliert. Die Beschreibung erfolgt semiklassisch. Dabei wird das Atom quantenmechanisch beschrieben, während das Licht klassisch als elektromagnetische Welle behandelt wird.

Die Bewegung des Atoms läßt sich in die Translationsbewegung des Massenschwerpunkts und die Bewegung der Teilchen bezüglich dieses Massenschwerpunkts zerlegen. Wegen des großen Massenunterschiedes zwischen Elektronen und Kern liegt der Massenschwerpunkt in der Nähe des Atomkerns. Im allgemeinen werden jedoch die internen Bewegungen des Systems in einem Koordinatensystem beschrieben, dessen Ursprung im Kern selbst liegt. Diese Näherung ist gleichbedeutend mit der Annahme einer unendlichen Kernmasse. Korrekturen, die sich hieraus aufgrund der endlichen Kernmasse ergeben, können mit den sogenannten Massen-Polarisationstermen [78] berücksichtigt werden. In der Regel sind diese Korrekturen jedoch sehr klein. Die Translationsbewegung des Massenschwerpunkts geht nur als Konstante in die Gesamtenergie des Systems ein. Die quantenmechanische Beschreibung des Atoms reduziert sich daher auf die Beschreibung der internen Elektronenbewegungen.

#### 3.1 Hamilton-Operator und Wellenfunktionen

Die Zeitentwicklung eines quantenmechanischen Systems im kernfixierten Koordinatensystem wird durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung beschrieben

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \mathcal{H}(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) . \quad (3.1)$$

In einem Atom im Strahlungsfeld bewegen sich die Elektronen in dem Coulombfeld des Kernes und dem äußeren elektromagnetischen Feld. Die Elektronen werden durch einen Satz von Ortsvektoren  $\{\vec{r}_p, p = 1, 2, \dots, n\}$  und Spinvariablen  $\{\sigma_p, p = 1, 2, \dots, n\}$  beschrieben. Der gemeinsame Satz von Ortsvektoren und Spinvariablen wird mit  $\vec{r} = \{\vec{r}, \sigma\}$  bezeichnet. Für Atome

werden in der Regel Kugelkoordinaten verwandt. Hier sind die räumlichen Koordinaten dann durch die Radialkoordinate  $r$  und die Winkelkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$  definiert. Der Hamilton-Operator für ein  $n$ -Elektronen-Atom ist damit gegeben durch

$$\mathcal{H} = \sum_{p=1}^n (h(\vec{r}_p) + z(\vec{r}_p, t)) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^n g(\vec{r}_p, \vec{r}_q) . \quad (3.2)$$

Hier ist  $h(\vec{r})$  der zeitunabhängige Ein-Elektronen-Operator

$$h(\vec{r}) = -\frac{1}{2r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\hat{\Lambda}^2}{2r^2} - \frac{Z}{r} , \quad (3.3)$$

mit dem Legendre-Operator

$$\hat{\Lambda}^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (3.4)$$

und  $z(\vec{r}, t)$  der zeitabhängige Ein-Elektronen-Feldoperator, der sich aus der elektrischen Dipolwechselwirkung, Abschnitt 2.2, ergibt

$$z(\vec{r}, t) = \mu(\vec{r}) D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) . \quad (3.5)$$

Hier ist  $\mathcal{E}_0$  die elektrische Feldstärke,  $D(t)$  das Zeitprofil des Lichtpulses und  $\omega$  die Frequenz des eingestrahlt Lichts. Für linear polarisiertes Licht ist das Übergangsdipolmoment-Operator

$$\mu(\vec{r}) = e r \cos(\theta) . \quad (3.6)$$

Der Zwei-Elektronen-Operator kann als Summe über Kugelflächenfunktionen geschrieben werden

$$g(\vec{r}_p, \vec{r}_q) = \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} \frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} Y_{\nu\alpha}^*(\theta_p, \phi_p) Y_{\nu\alpha}(\theta_q, \phi_q) , \quad (3.7)$$

wobei die Abstände  $r_{<} = \min\{r_p, r_q\}$  und  $r_{>} = \max\{r_p, r_q\}$  den jeweils kleiner beziehungsweise größeren Kernabstand der zwei betrachteten Elektronen repräsentieren [79].

Der Hamilton-Operator (3.2) ist wegen des Übergangsdipolmomentes zylindersymmetrisch  $C_{\infty v}$ . Die  $r$ - und die  $\theta$ -Koordinate können daher nicht mehr getrennt werden. Infolgedessen bleibt der Gesamtbahndrehimpuls  $L$  des Atoms nicht streng erhalten und nur noch die Projektion des Gesamtbahndrehimpulses auf die Feldrichtung  $L_z$  ist eine Erhaltungsgröße. Das elektromagnetische Feld hebt also die Entartung der Zustände teilweise auf, denn Zustände mit verschiedenen Werten für  $L_z$  unterscheiden sich energetisch. Zustände,

die sich nur durch das Vorzeichen von  $L_z$  unterscheiden, sind jedoch nach wie vor entartet. Das erlaubt die Einführung der Quantenzahl  $\Lambda = |\pm M_L|$ . Zustände mit  $\Lambda = 0$  sind demnach nicht entartet, Zustände mit  $\Lambda \geq 1$  sind zweifach entartet.

Die Gesamt-Wellenfunktion  $\Psi(\vec{\tau}, t)$  läßt sich als Superposition von  $M$  Konfigurations-Zustandsfunktionen (CSF's)  $\Phi(\vec{\tau}, t)$  mit zeitabhängigen CI-Koeffizienten  $C_I(t)$  schreiben. Die CSF's beschreiben drehimpulsgekoppelte  $n$ -Elektronen-Konfigurationen und sind symmetrieadaptierte Linearkombinationen von Slater-Determinanten  $\Theta(\vec{\tau}, t)$  [80]. Die Symmetrie-Koeffizienten  $B_{KI}$  werden so bestimmt, daß die CSF's Eigenfunktionen der Symmetrie-Operatoren  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{S}^2$  und  $\hat{S}_z$  mit den entsprechenden Quantenzahlen  $\Lambda$ ,  $M_L$ ,  $S$  und  $M_S$  sind. Sie sind reell und zeitunabhängig. Die Slater-Determinanten selbst werden aus zeitunabhängigen Spinorbitalen  $\psi(\vec{\tau}, t)$  aufgebaut

$$\Psi(\vec{\tau}, t) = \sum_{I=1}^M \Phi_I(\vec{\tau}, t) C_I(t) \quad (3.8)$$

$$\Phi_I(\vec{\tau}, t) = \sum_K \Theta_K(\vec{\tau}, t) B_{KI} \quad (3.9)$$

$$\Theta_K(\vec{\tau}, t) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \parallel \psi_{k_1}(1, t) \psi_{k_2}(2, t) \cdots \psi_{k_n}(n, t) \parallel . \quad (3.10)$$

Die Ein-Elektronen-Funktion  $\psi_{ki}(p, t)$  sei die  $i$ -te Funktion der Konfiguration  $K$  mit den Elektronenkoordinaten  $\vec{r}_p$ . In den Slater-Determinanten sind die Ein-Elektronen-Funktionen in einer Standardreihenfolge  $k_1 < k_2 < \dots < k_n$  angeordnet, um redundante Slater-Determinanten zu vermeiden. Die Spinorbitale sollen Eigenfunktionen der Symmetrieoperatoren  $\hat{L}_z$ ,  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}_z$  mit den Eigenwerten  $\pm\lambda = m$ ,  $s$  und  $ms$  sein. Sie lassen sich als Produkt der normierten zweidimensionalen Schalenfunktion  $f_{n_i \lambda_i}(r, \theta, t)$ , der  $\phi$ -abhängigen Funktion  $g_{m_i}(\phi) = 1/\sqrt{2\pi} e^{im_i \phi}$  und der Spinfunktion  $\rho_{ms_i}(\sigma)$  schreiben

$$\psi_{n_i \lambda_i m_i ms_i}(\vec{r}, \sigma, t) = f_{n_i \lambda_i}(r, \theta, t) g_{m_i}(\phi) \rho_{ms_i}(\sigma) . \quad (3.11)$$

Das Produkt der Funktionen  $f_{n_i \lambda_i}(r, \theta, t) g_{m_i}(\phi)$  wird in Kugelflächenfunktionen entwickelt, wobei die Koeffizienten  $P_{n_i \lambda_i \ell_i}(r, t)$  Radialfunktionen sind [72, 81].

$$g_{m_i}(\phi) f_{n_i \lambda_i}(r, \theta, t) = \sum_{\ell_i=\lambda_i}^{\ell_{max}} \frac{P_{n_i \lambda_i \ell_i}(r, t)}{r} Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi) . \quad (3.12)$$

Da die Kugelflächenfunktionen eine vollständige Basis bilden, ist dieser Ansatz für  $\ell_{max} = \infty$  exakt. Die endliche Entwicklung konvergiert jedoch schon bei kleinen  $\ell_{max}$ -Werten, so lange die Feldstärke  $\mathcal{E}_0$  klein ist gegenüber

dem Coulomb-Term  $Z/r$  [82]. Die Radialfunktionen sind unabhängig von der magnetischen Quantenzahl  $m_i$  und der Spinquantenzahl  $m_{s_i}$ . Die Spinorbitale einer Schale, also diejenigen Spinorbitale mit gleichen  $n$ - und  $\lambda$ -Quantenzahlen, werden mit denselben Radialfunktionen gebildet. Diese Äquivalenzrestriktion verringert die Zahl der Radialfunktionen und ermöglicht eine einfache Symmetriekoppelung. Die Spinorbitale sind dann

$$\psi_{n_i \lambda_i m_i m_{s_i}}(\vec{r}, t) = \sum_{\ell_i=\lambda_i}^{\ell_{max}} \frac{P_{n_i \lambda_i \ell_i}(r, t)}{r} Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi) \rho_{m_{s_i}}(\sigma) . \quad (3.13)$$

Die Spinorbitale und die Radialfunktionen, für die im folgenden die Abkürzungen  $\psi_{n_i \lambda_i m_i m_{s_i}} \equiv \psi_i$  und  $P_{n_i \lambda_i \ell_i} \equiv P_{\ell_i}$  verwendet werden, erfüllen die Orthogonalitätsbeziehung

$$\langle \psi_i(t) | \psi_j(t) \rangle = \delta_{m_{s_i} m_{s_j}} \delta_{m_i m_j} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \sum_{\ell=\lambda}^{\ell_{max}} \langle P_{\ell_i}(t) | P_{\ell_j}(t) \rangle = \delta_{ij} . \quad (3.14)$$

Aus orthogonalen Spinorbitalen erhält man orthogonale Slater-Determinanten, und mit der geeigneten Wahl der Symmetrie-Koeffizienten erhält man ebenfalls orthogonale CSF's

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K(t) | \Theta_L(t) \rangle &= \delta_{KL} \\ \langle \Phi_I(t) | \Phi_J(t) \rangle &= \delta_{IJ} . \end{aligned} \quad (3.15)$$

Die zeitliche Änderung des Systems im Strahlungsfeld wird durch diesen Ansatz zurückgeführt auf die zeitliche Änderung der Ein-Teilchen-Funktionen (3.13) und damit letztlich auf die der Radialfunktionen  $P_{\ell_i}(r, t)$  und der CI-Koeffizienten  $C_I(t)$ , die die Besetzung der CSF's bestimmen.

Diese Entwicklung ist analog zu den zeitunabhängigen, numerischen MCSCF-Verfahren für die Berechnung von atomaren Eigenzuständen aus der stationären Schrödinger-Gleichung, wie sie von Froese-Fischer [83–85], Biegler-König und Hinze [80,86] sowie von Stiehler und Hinze [82,87] verwandt werden. Allerdings stellt die Gesamt-Wellenfunktion im zeitabhängigen Bild im allgemeinen keinen stationären Zustand mit eindeutigen Quantenzahlen dar, sondern repräsentiert als Superposition von CSF's mit unterschiedlichen Quantenzahlen vielmehr eine kohärente Überlagerung atomarer Zustände.

## 3.2 Die MCSCF-Gleichungen

Im vorangegangenen Abschnitt haben wir die zeitliche Entwicklung des Systems durch einen Multi-Konfigurations-Ansatz für die Wellenfunktion auf die zeitliche Entwicklung von Ein-Teilchen-Spinorbidalfunktionen und CI-Koeffizienten zurückgeführt. Aus der Schrödinger-Gleichung werden nun Gleichungen für ihre zeitliche Entwicklung hergeleitet. Der Hamilton-Operator (3.2) wird, um eine systematische Notation zu erleichtern, in der Sprache der zweiten Quantisierung geschrieben [67].

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \sum_{p=1}^n [h(\vec{r}_p) + z(\vec{r}_p, t)] + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^n g(\vec{r}_p, \vec{r}_q) \\ &= \sum_{ij}^m [h_{ij}(t) + z_{ij}(t)] a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl}^m g_{ijkl}(t) a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j .\end{aligned}\quad (3.16)$$

Die Summen laufen nun nicht mehr über die Elektronenindizes  $p$  und  $q$ , sondern über die Orbitalindizes  $i, j, k$  und  $l$ . Die Anzahl der verwendeten Orbitale  $m$  ist im allgemeinen größer als die Zahl der Elektronen  $n$ . Die Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale  $h_{ij}$ ,  $z_{ij}$  und  $g_{ijkl}$  sind aufgrund der zeitabhängigen Spinorbitale ebenfalls zeitabhängig

$$\begin{aligned}h_{ij}(t) &= \langle \psi_i(t) | h | \psi_j(t) \rangle \\ z_{ij}(t) &= \langle \psi_i(t) | z(t) | \psi_j(t) \rangle \\ g_{ijkl}(t) &= \langle \psi_i(t) \langle \psi_k(t) | g | \psi_l(t) \rangle \psi_j(t) \rangle .\end{aligned}\quad (3.17)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $a^\dagger, a$  sind wie folgt definiert

$$a_i^\dagger | \Theta_{(k_1 k_2 \dots k_{n-1})} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \in (k_1 \dots k_{n-1}) \\ (-1)^{n-j} | \Theta_{(k_1 \dots k_{j-1} i k_j \dots k_{n-1})} \rangle & \text{falls } k_{j-1} < i < k_j \end{cases}\quad (3.18)$$

$$a_i | \Theta_{(k_1 k_2 \dots k_n)} \rangle = \begin{cases} 0 & \text{falls } i \notin (k_1 k_2 \dots k_n) \\ (-1)^{n-j} | \Theta_{(k_1 \dots k_{j-1} k_{j+1} \dots k_n)} \rangle & \text{falls } i = k_j . \end{cases}\quad (3.19)$$

Der Vernichtungsoperator  $a_i$  vernichtet das ihm zugehörige Spinorbital  $\psi_i$  aus einer  $n$ -Elektronen-Slater-Determinante, und erzeugt so eine normierte  $(n-1)$ -Elektronen-Slater-Determinante. Dies geschieht durch Streichen der  $j$ -ten Spalte und der  $n$ -ten Reihe und Berücksichtigen des Antisymmetrie-Faktors  $(-1)^{n-j}$ . Der Erzeugungsoperator  $a_i^\dagger$  ist der adjungierte Operator zu  $a_i$ ,

er erzeugt in einer  $(n-1)$ -Elektronen-Slater-Determinante das Spinorbital  $\psi_i$ , wenn dieses noch nicht vorhanden ist. Damit gilt auch

$$\langle \Theta_I | a_i^\dagger a_j | \Theta_J \rangle = \langle a_i \Theta_I | a_j \Theta_J \rangle . \quad (3.20)$$

Insbesondere haben die Operatoren folgende Wirkung auf ein Vakuum  $|\text{vac}\rangle$ , also eine Null-Elektronen-Funktion

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |\text{vac}\rangle &= |\psi_i\rangle & \langle \text{vac} | a_i &= \langle \psi_i | \\ a_i |\text{vac}\rangle &= 0 & \langle \text{vac} | a_i^\dagger &= 0 \end{aligned} . \quad (3.21)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren sind linear und erfüllen die folgenden Antikommutator-Beziehungen

$$(a_i a_j + a_j a_i) = 0 \quad (a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger) = 0 \quad (a_i^\dagger a_j + a_j a_i^\dagger) = \delta_{ij} . \quad (3.22)$$

Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $\dot{a}_i^\dagger$ ,  $\dot{a}_i$  erzeugen beziehungsweise vernichten zeitlich abgeleitete Spinorbitale  $\partial/\partial t \psi_i$  entsprechend den oben angegebenen Definitionen. Mit ihrer Hilfe läßt sich, wie in Anhang A.3 beschrieben, die Zeitableitung der CSF's bilden

$$\begin{aligned} |\Phi_I(t)\rangle &= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^m a_i^\dagger a_i |\Phi_I(t)\rangle \\ |\dot{\Phi}_I(t)\rangle &= \sum_{i=1}^m \dot{a}_i^\dagger a_i |\Phi_I(t)\rangle . \end{aligned} \quad (3.23)$$

Damit ist die zeitliche Änderung der Gesamt-Wellenfunktion (3.8) nach der Produktregel

$$\frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = \sum_I \left[ |\dot{\Phi}_I(t)\rangle C_I(t) + |\Phi_I(t)\rangle \dot{C}_I(t) \right] \quad (3.24)$$

$$= \sum_i \dot{a}_i^\dagger a_i |\Psi(t)\rangle + \sum_I |\Phi_I(t)\rangle \dot{C}_I(t) . \quad (3.25)$$

Diese Beziehung läßt sich in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.1) einsetzen. Im folgenden werden durch Projektionsmethoden Bestimmungsgleichungen für die zeitliche Änderung der Koeffizienten und der Spinorbitale hergeleitet. Dieselben Bestimmungsgleichungen erhält man aus dem zeitabhängigen Frenkel-Dirac-Variationsprinzip. Obwohl dieses Verfahren in der Literatur nicht unumstritten war, stellt es als Variationsverfahren sicher, daß die Lösungen, die man aus ihm erhält, die bestmöglichen Self-Consistent-Field-Lösungen sind. Diese alternative Herleitung findet sich daher im Anhang A.2.

### 3.2.1 Die Koeffizienten-Gleichung

Die Bestimmungsgleichung der Koeffizienten erhält man aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1) unter Verwendung von Beziehung (3.24) durch Projektion auf  $\langle \Phi_I |$

$$\sum_J \left[ \langle \Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle C_J + \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \dot{C}_J \right] = -i \sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J . \quad (3.26)$$

Für das Integral  $\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle$  gilt die Orthogonalitätsbeziehung (3.15). Mit den über Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren definierten CSF's in Gleichung (3.23) läßt sich das Überlappungsintegral  $\langle \Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle$ , wie in Anhang A.3 gezeigt, auf

$$\langle \Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle = \frac{1}{n} \sum_{ij} \langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle \langle \Phi_I | a_i^\dagger a_j | \Phi_J \rangle \quad (3.27)$$

reduzieren. Im Fall einer kompletten CI-Entwicklung im Raum der Orbitale kann man ohne Einschränkung der Allgemeinheit fordern, daß

$$\langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle = 0 \quad \forall \quad i, j . \quad (3.28)$$

Damit ist das Überlappungsintegral in Gleichung (3.27) immer Null und die Bestimmungsgleichung für die CI-Koeffizienten lautet

$$\dot{C}_I(t) = -i \sum_J \langle \Phi_I(t) | \mathcal{H}(t) | \Phi_J(t) \rangle C_J(t) \quad \forall \quad I. \quad (3.29)$$

Die Hamilton-Matrix enthält die zeitabhängigen CSF's, die aus den zeitabhängigen Spinorbitale aufgebaut sind. Sie muß daher für jede Zeit  $t$  mit den zugehörigen Spinorbitalen neu berechnet werden. Die Spinorbitale werden durch die im folgenden hergeleitete Spinorbital-Gleichung bestimmt.

### 3.2.2 Die Orbital-Gleichung

Die Bestimmungsgleichung der Orbitale erhält aus der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1) unter Verwendung von Beziehung (3.25) durch Projektion auf  $\langle a_i \Psi |$

$$\sum_j \langle a_i \Psi | \dot{a}_j^\dagger a_j \Psi \rangle + \sum_I \langle a_i \Psi | \Phi \rangle \dot{C}_I = -i \langle a_i \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle . \quad (3.30)$$

In den Integralen enthält das Bra jeweils eine  $(n-1)$ -Elektronen-Funktion, das Ket dagegen eine  $n$ -Elektronen-Funktion. Insgesamt kann also über  $(n-1)$  Elektronenkoordinaten integriert werden. Im ersten Integral bleibt nach der

Integration ein Erzeugungsoperator für abgeleitete Spinorbitale, der auf eine Null-Elektronen-Funktion wirkt

$$\sum_j \langle a_i \Psi | \dot{a}_j^\dagger a_j \Psi \rangle = \sum_{IJ} \sum_j C_I^* C_J \langle a_i \Phi_I | a_j \Phi_J \rangle | \dot{\psi}_j \rangle . \quad (3.31)$$

In die rechte Seite der Gleichung (3.30) wird der Hamilton-Operator (3.2) eingesetzt

$$\langle a_i \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle = \sum_{IJ} C_I^* C_J \left[ \sum_p \langle a_i \Psi | h(r_p) + z(r_p, t) | \Psi \rangle + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \langle a_i \Psi | g(r_p, r_q) | \Psi \rangle \right] . \quad (3.32)$$

Das Integral der Ein-Elektronen-Operatoren läßt sich durch Einfügen des Operators  $a_j^\dagger a_j$  auswerten. Da der Ein-Teilchen-Operator  $h(r_p)$  jeweils nur auf das  $p$ -te Elektron wirkt, läßt sich auch hier die Integration über  $(n-1)$ -Koordinaten ausführen. Die Summation über die Elektronen-Koordinaten auf der linken Seite wird dabei ersetzt durch die Summation über besetzte Spinorbitale

$$\begin{aligned} \sum_p \langle a_i \Psi | h(r_p) | \Psi \rangle &= \sum_j \langle a_i \Psi | h(r_n) | a_j^\dagger a_j \Psi \rangle \\ &= \sum_j \langle a_i \Psi | a_j \Psi \rangle h(r_n) | \psi_j \rangle . \end{aligned} \quad (3.33)$$

Für das Integral über den Zwei-Elektronen-Operator läßt sich entsprechend schreiben

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \sum_{p \neq q} \langle a_i \Psi | g(r_p, r_q) | \Psi \rangle \\ = \sum_{jkl} \langle \Psi | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Psi \rangle \langle \psi_k | g(r_{n-1}, r_n) | \psi_l \rangle \psi_j \rangle \end{aligned} \quad (3.34)$$

Damit ergibt sich für das Integral eine Summe über Fock-Operatoren  $\mathcal{F}_{ij}$  wirkend auf Spinorbitale

$$\begin{aligned} \langle a_i \Psi(t) | \mathcal{H}(t) | \Psi(t) \rangle &= \sum_j \left[ t_{ij}(t) (h_j + z_j(t)) + \sum_{kl} T_{ijkl}(t) U_{kl}(t) \right] | \psi_j(t) \rangle \\ &= \sum_j \mathcal{F}_{ij}(t) | \psi_j(t) \rangle . \end{aligned} \quad (3.35)$$

Der Fock-Operator enthält die zeitabhängigen Zwei-Teilchen-Potentiale

$$U_{kl}(t) = \langle \psi_k(t) | g(r_{n-1}, r_n) | \psi_l(t) \rangle \quad (3.36)$$

und Summen über Elemente der Übergangsdichtematrizen erster und zweiter Ordnung zwischen Slater-Determinanten, sogenannte effektive Strukturfaktoren

$$\begin{aligned} t_{ij}(t) &= \langle \Psi(t) | a_i^\dagger a_j | \Psi(t) \rangle = \sum_{IJ} C_I^*(t) C_J(t) \sum_{KL} B_{KI}^* B_{LJ} t_{ij}^{KL} \\ T_{ijkl}(t) &= \langle \Psi(t) | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Psi(t) \rangle = \sum_{IJ} C_I^*(t) C_J(t) \sum_{KL} B_{KI}^* B_{LJ} T_{ijkl}^{KL} \end{aligned} \quad (3.37)$$

Sie sind wegen der Summation über alle CI-Koeffizienten ebenfalls zeitabhängig. Die Elemente der Übergangsdichtematrizen erster und zweiter Ordnung zwischen den Slater-Determinanten

$$\begin{aligned} t_{ij}^{KL} &= \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_j | \Theta_L \rangle \\ T_{ijkl}^{KL} &= \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle \end{aligned} \quad (3.38)$$

hängen dagegen nur von den Orbitalbesetzungen ab und haben aufgrund der Orthonormalität der Slater-Determinanten den Wert  $\pm 1$ , wenn sich die Slater-Determinanten um höchstens eine bzw. zwei Ein-Teilchen-Funktionen unterscheiden, anderenfalls sind sie Null.

In das zweite Integral der linken Seite der Gleichung (3.30) wird für  $\dot{C}_I$  die Koeffizienten-Gleichung (3.29) eingesetzt

$$\sum_I \langle a_i \Psi | \Phi_I \rangle \dot{C}_I = -i \sum_I \langle a_i \Psi | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Psi \rangle . \quad (3.39)$$

Im dem von den Spinorbitalen aufgespannten Raum gelten folgende Beziehungen

$$\sum_I | \Phi_I \rangle \langle \Phi_I | = 1 \quad \sum_j | \psi_j \rangle \langle \psi_j | = 1 . \quad (3.40)$$

Durch Ausnutzung beider Beziehungen und Verwendung der Ergebnisse aus Gleichung (3.35) erhält man schließlich eine Summe über Integrale, die den Langrangeschen Multiplikatoren  $\epsilon_{ij}$  der stationären MCSCF-Theorie entsprechen

$$\begin{aligned} \sum_I \langle a_i \Psi(t) | \Phi_I(t) \rangle \dot{C}_I(t) &= -i \sum_j | \psi_j(t) \rangle \langle \psi_j(t) | \sum_k \mathcal{F}_{ik}(t) | \psi_k(t) \rangle \\ &= -i \sum_j \epsilon_{ij}(t) | \psi_j(t) \rangle . \end{aligned} \quad (3.41)$$

Die Lagrangeschen Multiplikatoren wurden in der stationären MCSCF-Theorie als Nebenbedingung eingeführt, um aus der Variation orthonormale Spinorbitale zu erhalten. Sie sorgen im zeitabhängigen MCSCF dafür, daß auch während der Propagation die Orthogonalität  $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$  erhalten bleibt.

Damit erhält man aus Gleichung (3.30) mit den Gleichungen (3.31), (3.35) und (3.41) eine Fock-Gleichung, die die zeitliche Änderung der Spinorbitale beschreibt

$$\sum_j t_{ij} |\dot{\psi}_j\rangle = -i \sum_j [ \mathcal{F}_{ij} - \epsilon_{ij} ] |\psi_j\rangle . \quad (3.42)$$

Wird die rechte Seite dieser Gleichung Null gesetzt, erhält man die stationäre Fock-Gleichung, die parametrisch von der Zeit abhängt. Das bedeutet, falls die Spinorbitale  $\psi_i$  Lösungen der stationären Fock-Gleichung sind, ändern sich die Spinorbitale nicht. Sind sie nicht Lösungen, wegen eines sich zeitlich ändernden Hamilton-Operators, gibt die rechte Seite der Gleichung die nötige Änderung an. Insbesondere bleiben bei Propagationen mit einem zeitunabhängigen Hamilton-Operator mit Startfunktionen, die Lösungen des Fock-Operators sind, die Spinorbitale während der Propagation konstant. Die linke Seite der Orbital-Gleichung wird Null.

Die Bestimmungsgleichungen der Spinorbitale sind über die Elemente der Dichtematrix erster Ordnung  $t_{ij}$  gekoppelt. In einem kompletten CI-Ansatz kann eine unitäre Transformation gefunden werden, die die Dichtematrix erster Ordnung diagonalisiert

$$\begin{aligned} t' &= \mathbf{B}^\dagger t \mathbf{B} \quad \text{so daß} \quad t'_{ij} = \delta_{ij} t'_{jj} \\ \psi' &= \psi \mathbf{B} . \end{aligned} \quad (3.43)$$

Die Spinorbitale  $|\psi'_j\rangle$ , die die Dichtematrix erster Ordnung diagonalisieren, werden natürliche Orbitale genannt. Stellt man die Fock-Gleichung (3.42) mit den transformierten Orbitalen (3.43) auf und teilt durch  $t'_{ii}$  erhält man eine Bestimmungsgleichung für natürliche Spinorbitale

$$\begin{aligned} |\dot{\psi}'_i\rangle &= -i \sum_j [ \mathcal{F}'_{ij} - \epsilon'_{ij} ] |\psi'_j\rangle \\ \mathcal{F}'_{ij} &= (h_i + z_i(t)) |\psi'_i\rangle + \sum_{kl} \frac{T'_{ijkl}}{t'_{ii}} U'_{kl} |\psi'_j\rangle . \end{aligned} \quad (3.44)$$

Die Operatoren  $\mathcal{F}'_{ij}$  und  $\epsilon'_{ij}$  werden entsprechend den Gleichungen (3.35) und (3.41) mit den natürlichen Orbitalen aufgestellt. Im Gegensatz zu der Bestimmungsgleichung für beliebige Spinorbitale (3.42) sind in den Bestimmungsgleichungen für die natürlichen Orbitale (3.44) die Ableitungsterme entkoppelt.

### 3.2.3 Zusammenfassung

Durch den MCSCF-Ansatz zur Darstellung der Wellenfunktion (3.8)-(3.13) gelingt es, die Zeitabhängigkeit der Gesamt-Wellenfunktion  $\Psi(\vec{\tau}, t)$  auf die CI-Koeffizienten  $C_I(t)$  und den Radialteil der Spinorbitale  $\psi_i(\vec{\tau}, t)$  aufzuteilen. Damit erhält man, ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung (3.1), zeitabhängige Gleichungen für die CI-Koeffizienten (3.29) und die Radialfunktionen der Spinorbitale (3.42)

$$\dot{C}_I = -i \sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J \quad \forall I . \quad (3.45)$$

$$\sum_j t_{ij} | \dot{\psi}_j \rangle = -i \sum_j [ \mathcal{F}_{ij} - \epsilon_{ij} ] | \psi_j \rangle \quad \forall i \quad (3.46)$$

CI- und Orbital-Gleichungen sind voneinander abhängig, da die Hamilton-Matrix mit den Radialfunktionen und der Fock-Operator mit den CI-Koeffizienten aufgebaut wird. Soll ein Atom über einen Zeitraum beobachtet werden, müssen daher CI- und Orbital-Gleichungen simultan propagiert werden. Anstelle der Orbital-Gleichungen (3.46) können auch die modifizierten Orbital-Gleichungen (3.44) verwandt werden.

In den noch folgenden Abschnitten dieses Kapitels wird die explizite Berechnung der Hamilton-Matrix und das Aufstellen des Fock-Operators besprochen. Hierbei werden die Symmetrie-Eigenschaften des Systems ausgenutzt. Die Orbital-Gleichungen können zusätzlich noch durch analytische Integration über die Spin- und Winkelfunktionen auf radiale Fock-Gleichungen (3.94) reduziert werden.

## 3.3 Berechnung der Hamilton-Matrix

Zur Lösung der Koeffizienten-Gleichungen (3.29) müssen die Elemente der Hamilton-Matrix berechnet werden

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | h | \Phi_J \rangle + \langle \Phi_I | z | \Phi_J \rangle + \langle \Phi_I | g | \Phi_J \rangle . \quad (3.47)$$

Sie lauten im Formalismus der zweiten Quantisierung (3.16)-(3.23)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle &= \sum_{ij} h_{ij}(t) \sum_{KL} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_j | \Theta_L \rangle B_{LJ} \\ &+ \sum_{ij} z_{ij}(t) \sum_{KL} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_j | \Theta_L \rangle B_{LJ} \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl} g_{ijkl}(t) \sum_{KL} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle B_{LJ} . \end{aligned} \quad (3.48)$$

Man erhält Summen über zeitabhängige Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale

$$\begin{aligned}
h_{ij}(t) &= \langle \psi_i(t) | h | \psi_j(t) \rangle \\
z_{ij}(t) &= \langle \psi_i(t) | z(t) | \psi_j(t) \rangle \\
g_{ijkl}(t) &= \langle \psi_i(t) \langle \psi_k(t) | g | \psi_l(t) \rangle \psi_j(t) \rangle
\end{aligned} \tag{3.49}$$

und die Elemente der Übergangsdichtematrix erster und zweiter Ordnung (3.38) zwischen Slater-Determinanten, die nur von den Orbitalbesetzungen der Slater-Determinanten abhängen.

In die Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale Gleichung (3.49) wird der Produkt-Ansatz für die Spinorbitale (3.13) eingesetzt. Nach der Summation über den Spin und der analytischen Integration über die Winkelkoordinaten erhält man für das Ein-Teilchen-Integral

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I(t) | h | \Phi_J(t) \rangle &= \sum_{(n_i \lambda_i)(n_j \lambda_j)} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i}(t) | h_{\ell_i} | P_{\ell_j}(t) \rangle \\
&\quad \sum_{KL} \sum_m \sum_{ms} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m ms}^\dagger a_{n_j \lambda_j m ms} | \Theta_L \rangle B_{LJ} .
\end{aligned} \tag{3.50}$$

Es enthält Summationen über Schalenfunktionen  $(n_i \lambda_i)$ , Bahndrehimpuls  $m$  und Spin  $ms$ . Die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren  $a_i \equiv a_{n_i \lambda_i m_i ms_i}$ , die auf die Spinorbitale  $\psi_i \equiv \psi_{n_i \lambda_i m_i ms_i}$  wirken, werden dadurch vollständig bestimmt. Die Schalenfunktionen selbst werden durch einen Satz von Radialfunktionen  $P_{\ell_i} \equiv P_{n_i \lambda_i \ell_i}$  mit verschiedenen  $\ell$ -Werten repräsentiert. Vom der  $\lambda$ -Quantenzahl der Schalenfunktion hängt die Summe über die Bahndrehimpulse ab. Sie hat pro Schalenfunktion maximal zwei Summanden mit  $m = \pm \lambda$ . Der Ein-Elektronen Operator ist hier

$$h_{\ell_i} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} . \tag{3.51}$$

Das Übergangsdipol-Matrixelement  $z_{ij}$  enthält für linear polarisiertes Licht den Übergangsdipolmoment-Operator (3.6). Das Integral über die Winkelkoordinaten ist damit

$$I_{\ell_i \ell_j} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell_i m_i}^*(\theta, \phi) \cos(\theta) Y_{\ell_j m_j}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi \tag{3.52}$$

Es kann mit folgender Beziehung zwischen den Kugelflächenfunktionen [88]

$$\begin{aligned}
\cos(\theta) Y_{\ell m}(\theta, \phi) &= \mathcal{A}_{\ell+1 m} Y_{\ell+1 m} + \mathcal{A}_{\ell m} Y_{\ell-1 m} \\
\mathcal{A}_{\ell m} &= \sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}}
\end{aligned} \tag{3.53}$$

gelöst werden. Man erhält für das Integral über die Winkelkoordinaten

$$I_{\ell_i \ell_j} = \delta_{m_i m_j} \left[ \mathcal{A}_{\ell_j+1 m_j} \delta_{\ell_i \ell_j+1} + \mathcal{A}_{\ell_j m_j} \delta_{\ell_i \ell_j-1} \right] = \delta_{m_i m_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} . \quad (3.54)$$

Dieses Integral beinhaltet die Auswahlregeln für Übergänge mit linear polarisiertem Licht. Erlaubt sind demnach Übergänge zwischen Radialanteilen, die sich in ihrem  $\ell$ -Wert um  $\pm 1$  unterscheiden und die zu Spinorbitalen mit derselben magnetischen Quantenzahl  $m$  gehören. Nach dieser Integration und der Summation über die Spinkoordinate erhält man das Übergangsdipol-Matrixelement als

$$\begin{aligned} \langle \Phi_I(t) | z(t) | \Phi_J(t) \rangle &= D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \\ &\sum_{(n_i \lambda_i)(n_j \lambda_j)} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \sum_{\ell_i \ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \langle P_{\ell_i}(t) | r | P_{\ell_j}(t) \rangle \quad (3.55) \\ &\sum_{KL} \sum_m \sum_{ms} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m s}^\dagger a_{n_j \lambda_j m s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} . \end{aligned}$$

Zur Auswertung des Zwei-Teilchen-Beitrags  $\langle \Phi_I | g | \Phi_J \rangle$  wird zunächst das Integral  $g_{ijkl}$  berechnet. Nach Einsetzen des Produktansatzes für die Spinorbitale und des Zwei-Teilchen-Operators (3.7) ergibt sich

$$\begin{aligned} g_{ijkl}(t) &= \delta_{m_s i m_s j} \delta_{m_s k m_s l} \sum_{\ell_i \ell_j \ell_l \ell_k} \langle P_{\ell_i}(t) \langle P_{\ell_k}(t) | \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{\nu}}{r_{>}^{\nu+1}} | P_{\ell_l}(t) \rangle P_{\ell_j}(t) \rangle \\ &\frac{4\pi}{2\nu+1} \sum_{\alpha=-\nu}^{\nu} \langle Y_{\ell_i m_i} | Y_{\nu \alpha}^* | Y_{\ell_j m_j} \rangle \langle Y_{\ell_k m_k} | Y_{\nu \alpha} | Y_{\ell_l m_l} \rangle . \quad (3.56) \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck läßt sich vereinfachen, da für die Integrale über drei Kugelflächenfunktionen gilt [79]

$$\langle Y_{\ell' m'} | Y_{LM} | Y_{\ell m} \rangle = \langle Y_{\ell m} | Y_{LM}^* | Y_{\ell' m'} \rangle . \quad (3.57)$$

und sie nur dann von Null verschieden sind, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad &M = m' - m \\ \text{(b)} \quad &|\ell - \ell'| \leq L \leq (\ell' + \ell) \\ \text{(c)} \quad &\ell' + L + \ell = \text{gerade} . \end{aligned} \quad (3.58)$$

Für die Summe der Integrale über die Kugelflächenfunktionen gibt es nach (3.58a) also nur dann eine Lösung ungleich Null, wenn  $\alpha = m_i - m_j$  sowie  $\alpha = m_l - m_k$ , und somit  $m_i + m_k = m_j + m_l$  ist. Aus der Bedingung (3.58b)

ergibt sich eine Beschränkung der  $\nu$ -Summe. Es gibt nur Beträge für  $\nu$ -Werte die

$$\max(|\ell_i - \ell_j|, |\ell_k - \ell_l|) \leq \nu \leq \min((\ell_i + \ell_j), (\ell_k + \ell_l)) \quad (3.59)$$

erfüllen. Außerdem fordert die Bedingung (3.58c) für  $(\ell_i + \ell_j)$  und damit auch  $|\ell_i - \ell_j|$  gerade ein gerades  $\nu$  und für  $(\ell_i + \ell_j)$  und damit auch  $|\ell_i - \ell_j|$  ungerade ein ungerades  $\nu$ . Somit läuft die  $\nu$ -Summe (3.59), beginnend bei  $\max(|\ell_i - \ell_j|, |\ell_k - \ell_l|)$ , in Schritten von 2. Die Integrale über die drei Kugelkoordinaten werden als Gaunt-Koeffizienten

$$c_{\ell m \ell' m'}^\nu = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu + 1}} \langle Y_{\ell m} | Y_{\nu m - m'} | Y_{\ell' m'} \rangle \quad (3.60)$$

geschrieben. Damit erhält man für das Zwei-Teilchen-Integral

$$g_{ijkl}(t) = \sum_{\ell_i \ell_j \ell_l \ell_k} \sum_{\nu} \delta_{m s_i m s_j} \delta_{m s_k m s_l} \delta_{(m_i + m_k)(m_j + m_l)} \langle P_{\ell_i}(t) | U_{\ell_k \ell_l}^\nu(t) | P_{\ell_j}(t) \rangle c_{\ell_j m_j \ell_i m_i}^\nu c_{\ell_k m_k \ell_l m_l}^\nu \quad (3.61)$$

mit den Zwei-Teilchen-Potentialen der Radialfunktionen

$$\begin{aligned} U_{\ell_k \ell_l}^\nu(t) &= \langle P_{\ell_k}(t) | \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} | P_{\ell_l}(t) \rangle \\ &= \frac{1}{r^{\nu+1}} \int_0^r P_{\ell_k}^*(s, t) s^\nu P_{\ell_l}(s, t) ds + r^\nu \int_r^\infty P_{\ell_k}^*(s, t) \frac{1}{s^{\nu+1}} P_{\ell_l}(s, t) ds \end{aligned} \quad (3.62)$$

Eine Definition der Zwei-Teilchen-Integrale im Raum der Schalenfunktionen ist nicht möglich, da die Radialfunktionen ebenso wie die Gaunt-Koeffizienten von den Spinorindexen  $m = \pm\lambda$  abhängen. Durch Anwendung der Gruppentheorie kann diese Abhängigkeit aber auf einen Symmetrieindex  $\tau$  bezogen werden. Die Schalenfunktionen  $f_{n_i \lambda_i}$ , siehe Gleichung (3.11), lassen sich nach den irreduziblen Darstellungen  $\lambda$  der Punktgruppe  $C_{\infty v}$  klassifizieren. Den Integralen über die Koordinaten der Teilchen 1 und 2, Gleichung (3.49), entsprechen deshalb direkte Produkte der irreduziblen Darstellungen  $\lambda_i \times \lambda_j$  bzw.  $\lambda_k \times \lambda_l$ . Das Zwei-Teilchen-Integral ist nur dann ungleich Null, wenn beide direkten Produkte dieselbe irreduzible Darstellung  $\tau$  enthalten. Die erlaubten  $\tau$ -Werte sind die gemeinsamen Werte zwischen den Paaren  $(\lambda_i + \lambda_j, |\lambda_i - \lambda_j|)$  und  $(\lambda_k + \lambda_l, |\lambda_k - \lambda_l|)$ . Auf Grund dieser Überlegungen lassen sich die Gaunt-Koeffizienten in Abhängigkeit von  $\tau$  formulieren

$$c_{\ell_i \ell_j \tau}^\nu = \begin{cases} c_{\ell_i \lambda_i \ell_j - \lambda_j}^\nu = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} \langle Y_{\ell_i \lambda_i} | Y_{\nu \tau} | Y_{\ell_j - \lambda_j} \rangle & \forall \tau = \lambda_i + \lambda_j \\ c_{\ell_i \lambda_i \ell_j \lambda_j}^\nu = \sqrt{\frac{4\pi}{2\nu+1}} \langle Y_{\ell_i \lambda_i} | Y_{\nu \tau} | Y_{\ell_j \lambda_j} \rangle & \forall \tau = |\lambda_i - \lambda_j| \end{cases} \quad (3.63)$$

Damit erhält man für den Zwei-Teilchen-Beitrag der Hamilton-Matrix

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I(t) | g | \Phi_J(t) \rangle &= \tag{3.64} \\
&\sum_{(n_i \lambda_i)(n_j \lambda_j)(n_k \lambda_k)(n_l \lambda_l)} \sum_{\tau} \sum_{\ell_i \ell_j \ell_k \ell_l} \sum_{\nu} \langle P_{\ell_i}(t) | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu}(t) | P_{\ell_j}(t) \rangle c_{\ell_j \ell_i \tau}^{\nu} c_{\ell_k \ell_l \tau}^{\nu} \\
&\sum_{KL} \sum_{m_i m_j} \sum_{m_k m_l} \sum_{m_s m_s'} \delta_{(m_i+m_k)(m_j+m_l)} \\
&B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m_i m_s}^{\dagger} a_{n_k \lambda_k m_k m_s'}^{\dagger} a_{n_l \lambda_l m_l m_s'} a_{n_j \lambda_j m_j m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ}
\end{aligned}$$

Die Doppelsummen über die Bahndrehimpuls-Quantenzahlen  $m_i m_j$  und  $m_k m_l$  sind wegen der Einführung des Symmetrieindex  $\tau$  beschränkt. Aus der Definition (3.63) folgt, daß für  $\tau = \lambda_i + \lambda_j$  die Bahndrehimpuls-Quantenzahlen umgekehrte Vorzeichen haben müssen, also  $m_i = \pm \lambda_i$ ,  $m_j = \mp \lambda_j$ , und für  $\tau = |\lambda_i - \lambda_j|$  dagegen gleiche Vorzeichen, also  $m_i = \pm \lambda_i$ ,  $m_j = \pm \lambda_j$ .

Mit den so entwickelten Integralen (3.50), (3.55) und (3.64) lassen sich nun die Matrixelemente der Hamilton-Matrix (3.47) in Abhängigkeit von den Schalenfunktionen angeben.

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I(t) | \mathcal{H}(t) | \Phi_J(t) \rangle &= \sum_{ij} \sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i}(t) | h_{\ell_i} | P_{\ell_j}(t) \rangle \gamma_{ij}^{IJ} \tag{3.65} \\
&+ D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \sum_{ij} \sum_{\ell_i \ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \langle P_{\ell_i}(t) | r | P_{\ell_j}(t) \rangle \gamma_{ij}^{IJ} \\
&+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl\tau} \sum_{\ell_i \ell_j \ell_k \ell_l \nu} \langle P_{\ell_i}(t) | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu}(t) | P_{\ell_j}(t) \rangle c_{\ell_j \ell_i \tau}^{\nu} c_{\ell_k \ell_l \tau}^{\nu} \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ}
\end{aligned}$$

Hier werden die Indices  $i, j, k, l$  als Schalenfunktionsindices  $i = (n_i \lambda_i)$ ,  $j = (n_j \lambda_j)$ ,  $k = (n_k \lambda_k)$  und  $l = (n_l \lambda_l)$  und nicht mehr als Spinorbitalindices verwendet. Alle von der Radialkoordinate unabhängigen Teile werden in den sogenannten Strukturfaktoren zusammengefaßt.

$$\gamma_{ij}^{IJ} = \delta_{\lambda_i \lambda_j} \sum_{KL} \sum_m \sum_{m_s} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m m_s}^{\dagger} a_{n_j \lambda_j m m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ} \tag{3.66}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} &= \sum_{KL} \sum_{m_i m_j} \sum_{m_k m_l} \sum_{m_s m_s'} \delta_{(m_i+m_k)(m_j+m_l)} \tag{3.67} \\
&B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_{n_i \lambda_i m_i m_s}^{\dagger} a_{n_k \lambda_k m_k m_s'}^{\dagger} a_{n_l \lambda_l m_l m_s'} a_{n_j \lambda_j m_j m_s} | \Theta_L \rangle B_{LJ}
\end{aligned}$$

Die Strukturfaktoren hängen nur von den Orbitalbesetzungen in den Konfigurations-Zustandsfunktionen (3.9) ab. Sie ändern sich während der zeitlichen Propagation nicht. Die Elemente der Hamilton-Matrix werden also berechnet aus Summen von Produkten der zeitunabhängigen Strukturfaktoren und zeitabhängigen Integralen über Radialfunktionen.

### 3.3.1 Nutzung der Symmetrie-Eigenschaften

Durch Ausnutzung von Integralsymmetrien läßt sich der Rechenaufwand beim Aufstellen der Hamilton-Matrix erheblich reduzieren. Für den hermiteschen Hamilton-Operator gilt

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_J | \mathcal{H} | \Phi_I \rangle^* \quad (3.68)$$

Für die Ein-Teilchen-Integrale und ihre zugehörigen Strukturfaktoren gilt

$$h_{ij} = \sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle = \sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \langle P_{\ell_j} | h_j | P_{\ell_i} \rangle^* = h_{ji}^* \quad (3.69)$$

$$z_{ij} = \sum_{\ell_i \ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \langle P_{\ell_i} | r | P_{\ell_j} \rangle = \sum_{\ell_i \ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \langle P_{\ell_j} | r | P_{\ell_i} \rangle^* = z_{ji}^* \quad (3.70)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij}^{IJ} &= \sum_{KL} \sum_{ms} \sum_m \delta_{\lambda_i \lambda_j} B_{KI}^* \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_j | \Theta_L \rangle B_{LJ} \\ &= \sum_{KL} \sum_{ms} \sum_m \delta_{\lambda_i \lambda_j} B_{LJ}^* \langle \Theta_L | a_j^\dagger a_i | \Theta_K \rangle B_{KI} = \gamma_{ji}^{JI} \end{aligned} \quad (3.71)$$

Da die CSF's (3.9) so bestimmt sind, daß ihre Koeffizienten  $B_{KI} \in \mathbb{R}$  sind und die Dichtematrizen nur die Werte 0 und  $\pm 1$  annehmen können, sind auch die Ein-Teilchen-Strukturfaktoren  $\gamma_{ij}^{IJ} \in \mathbb{R}$ .

Für die Zwei-Teilchen-Integrale gelten die folgenden Symmetriebeziehungen:

$$U_{\ell_k \ell_l}^\nu = \langle P_{\ell_k} | \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} | P_{\ell_l} \rangle = \langle P_{\ell_l} | \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} | P_{\ell_k} \rangle^* = U_{\ell_l \ell_k}^{\nu*} \quad (3.72)$$

Die Zwei-Teilchen-Potentiale sind keine hermiteschen Operatoren, da  $U_{\ell_k \ell_l}^\nu \in \mathbb{C}$ . Daher gilt für die Zwei-Teilchen-Integrale:

$$\begin{aligned} \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_j} | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu*} | P_{\ell_i} \rangle^* \\ \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_j} | U_{\ell_l \ell_k}^\nu | P_{\ell_i} \rangle^* \\ \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_l \ell_k}^{\nu*} | P_{\ell_j} \rangle \\ \langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_k} | U_{\ell_l \ell_j}^\nu | P_{\ell_i} \rangle \end{aligned} \quad (3.73)$$

Für die reellen  $\tau$ -abhängigen Gaunt-Koeffizienten (3.63) gilt:

$$c_{\ell_i \ell_j \tau}^\nu = (-1)^\tau c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu \quad (3.74)$$

Die reellen Dichtematrizen zweiter Ordnung erfüllen folgende Symmetriebeziehungen:

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle &= \langle \Theta_L | a_j^\dagger a_l^\dagger a_k a_i | \Theta_K \rangle \\ \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle &= -\langle \Theta_K | a_k^\dagger a_i^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle \\ \langle \Theta_K | a_i^\dagger a_k^\dagger a_l a_j | \Theta_L \rangle &= \langle \Theta_K | a_k^\dagger a_i^\dagger a_j a_l | \Theta_L \rangle \end{aligned} \quad (3.75)$$

Damit sind die Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren ebenfalls reell,  $\Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} \in \mathbb{R}$ , und genügen den folgenden Symmetriebeziehungen:

$$\begin{aligned}
(a) \quad \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} &= \Gamma_{ji\tau lk}^{JI} \\
(b) \quad \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} &= -\Gamma_{kj\tau il}^{IJ} \\
(c) \quad \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} &= \Gamma_{kl\tau ij}^{IJ}
\end{aligned} \tag{3.76}$$

Sollen diese Symmetriebeziehungen beim Aufstellen der Hamilton-Matrix effektiv ausgenutzt werden, müssen die Ein- und Zwei-Teilchen-Integrale in Real- und Imaginärteil aufgeschlüsselt werden. Mit den komplexen Radialfunktion  $P_{\ell_i} = P_{\ell_i}^r + i P_{\ell_i}^i$  ergibt sich dann für die Ein-Teilchen-Integrale

$$\begin{aligned}
\langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle &= \operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle + \operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle \\
\operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_i}^r | h_i | P_{\ell_j}^r \rangle + \langle P_{\ell_i}^i | h_i | P_{\ell_j}^i \rangle \\
\operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle &= i \langle P_{\ell_i}^r | h_i | P_{\ell_j}^i \rangle + i \langle P_{\ell_i}^i | h_i | P_{\ell_j}^r \rangle
\end{aligned} \tag{3.77}$$

je ein reeller und ein imaginärer Beitrag. Für die Zwei-Teilchen-Integrale erhält man, mit den komplexen Zwei-Teilchen-Potential  $U_{\ell_k \ell_l}^\nu = U_{\ell_k \ell_l}^{\nu r} + i U_{\ell_k \ell_l}^{\nu i}$

$$\begin{aligned}
\langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle + \operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle \\
&\quad + \operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle + \operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle \\
\operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= \langle P_{\ell_i}^r | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu r} | P_{\ell_j}^r \rangle + \langle P_{\ell_i}^i | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu r} | P_{\ell_j}^i \rangle \\
\operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= -\langle P_{\ell_i}^r | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu i} | P_{\ell_j}^i \rangle + \langle P_{\ell_i}^i | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu i} | P_{\ell_j}^r \rangle \\
\operatorname{Im} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= i \langle P_{\ell_i}^r | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu r} | P_{\ell_j}^i \rangle - i \langle P_{\ell_i}^i | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu r} | P_{\ell_j}^r \rangle \\
\operatorname{Re} \langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle &= i \langle P_{\ell_i}^r | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu i} | P_{\ell_j}^r \rangle + i \langle P_{\ell_i}^i | U_{\ell_k \ell_l}^{\nu i} | P_{\ell_j}^i \rangle
\end{aligned} \tag{3.78}$$

also zwei reelle und zwei imaginäre Beiträge. Ebenso zerfallen die Ein-Teilchen-Strukturfaktoren in zwei Terme

$$\begin{aligned}
\gamma_{ij}^{IJ} &= f \left( {}^1\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} + {}^2\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \right) \quad \text{mit} \quad f = \frac{1}{2}(1 + \delta_{ij}) \\
{}^1\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} &= f' \left( \gamma_{ij}^{IJ} + \gamma_{ji}^{IJ} \right) \\
{}^2\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} &= f' \left( \gamma_{ij}^{IJ} - \gamma_{ji}^{IJ} \right) \quad \text{mit} \quad f' = \left( 1 - \frac{1}{2}\delta_{ij} \right)
\end{aligned} \tag{3.79}$$

und die Zwei-Teilchen-Strukturfaktoren in vier Terme

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} &= F \left( {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} + {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} + {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \right) \\
\text{mit} \quad F &= \frac{1}{4}(1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{kl})(1 + \delta_{ik}\delta_{jl})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= F' \left( \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} + (-1)^\tau \Gamma_{ij\tau lk}^{IJ} + (-1)^\tau \Gamma_{ji\tau kl}^{IJ} + \Gamma_{ji\tau lk}^{IJ} \right) \\
{}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= F' \left( \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} - (-1)^\tau \Gamma_{ij\tau lk}^{IJ} - (-1)^\tau \Gamma_{ji\tau kl}^{IJ} + \Gamma_{ji\tau lk}^{IJ} \right) \\
{}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= F' \left( \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} + (-1)^\tau \Gamma_{ij\tau lk}^{IJ} - (-1)^\tau \Gamma_{ji\tau kl}^{IJ} - \Gamma_{ji\tau lk}^{IJ} \right) \\
{}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= F' \left( \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} - (-1)^\tau \Gamma_{ij\tau lk}^{IJ} + (-1)^\tau \Gamma_{ji\tau kl}^{IJ} - \Gamma_{ji\tau lk}^{IJ} \right) \\
\text{mit} \quad F' &= \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{ij}\right)\left(1 - \frac{1}{2}\delta_{kl}\right)\left(1 - \frac{1}{2}\delta_{ik}\delta_{jl}\right)
\end{aligned} \tag{3.80}$$

Aufgrund der Symmetrien lassen sich beim Aufstellen der Hamilton-Matrix die Summen über die Spinorbitale beschränken. Die bei vollständigen Summen mehrfach auftretende Beiträge zu den Integralen (3.77) und (3.78) werden hier durch die Strukturfaktoren für die beschränkten Summen (3.79) und (3.80) berücksichtigt. Die Beiträge der Hamilton-Matrix werden damit wie folgt berechnet

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I | h | \Phi_J \rangle &= \sum_{i \geq j} \sum_{\ell_i \ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \left[ \begin{aligned} &{}^1\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \operatorname{Re}\langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle \\ &+ {}^2\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \operatorname{Im}\langle P_{\ell_i} | h_i | P_{\ell_j} \rangle \end{aligned} \right]
\end{aligned} \tag{3.81}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I | z | \Phi_J \rangle &= D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \sum_{i \geq j} \sum_{\ell_i \ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \left[ \begin{aligned} &{}^1\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \operatorname{Re}\langle P_{\ell_i} | r | P_{\ell_j} \rangle \\ &+ {}^2\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \operatorname{Im}\langle P_{\ell_i} | r | P_{\ell_j} \rangle \end{aligned} \right]
\end{aligned} \tag{3.82}$$

$$\begin{aligned}
\langle \Phi_I | g | \Phi_J \rangle &= \sum_{\substack{i \geq j, k \geq l \\ (ij) \geq (kl)}} \sum_{\tau} \sum_{\ell_j \ell_k \ell_l} \sum_{\nu} c_{\ell_j \ell_i \tau}^{\nu} c_{\ell_k \ell_l \tau}^{\nu} \\
&\quad \left[ \begin{aligned} &{}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \operatorname{Re}\langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^{\nu} | P_{\ell_j} \rangle \\ &+ {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \operatorname{Im}\langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^{\nu} | P_{\ell_j} \rangle \\ &+ {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \operatorname{Im}\langle P_{\ell_i} | \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_l}^{\nu} | P_{\ell_j} \rangle \\ &+ {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \operatorname{Re}\langle P_{\ell_i} | \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_l}^{\nu} | P_{\ell_j} \rangle \end{aligned} \right]
\end{aligned} \tag{3.83}$$

Die Summenbeschränkung  $(ij) \geq (kl)$  fordert  $i \geq k$  sowie zusätzlich  $j \geq l$  falls  $i = k$ . Für die Strukturfaktoren der beschränkten Summen gelten dieselben Symmetriebeziehungen wie für die einfachen Strukturfaktoren (3.71) und (3.76), mit Ausnahme von (3.76c),

$$\begin{aligned}
{}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= {}^1\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij}^{IJ} & {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= {}^4\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij}^{IJ} \\
{}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= {}^2\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij}^{IJ} & {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} &= {}^3\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij}^{IJ}
\end{aligned} \tag{3.84}$$

bei denen müssen die Strukturfaktoren drei und vier vertauscht werden.

### 3.4 Entwicklung der Orbital-Gleichung

Zur Bestimmung der Spinorbitale muß die Orbital-Gleichung (3.42) gelöst werden

$$\sum_j t_{ij} | \dot{\psi}_j \rangle = -i \sum_j \left[ t_{ij} (h + z(t)) + \sum_{kl} T_{ijkl} U_{kl} - \epsilon_{ij} \right] | \psi_j \rangle . \quad (3.85)$$

Die zeitliche Änderung betrifft lediglich den Radialteil der Spinorbital-Funktionen, da die Kugelflächen- und Spinfunktionen zeitunabhängig sind. Die Orbital-Gleichung wird daher durch Multiplizieren mit Spin- und Kugelflächenfunktion  $\langle Y_{\ell_i m_i} \rho_{m s_i} |$  von links und analytischer Integration über Spin- und Winkelkoordinaten auf eine Radial-Gleichung reduziert. Die Terme der Gleichung (3.85) werden zunächst einzeln behandelt.

(a) Für die linke Seite ergibt sich

$$t_{ij}(t) \langle Y_{\ell_i m_i} \rho_{m s_i} | \dot{\psi}_j(t) \rangle = \gamma_{ij}(t) \frac{1}{r} \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} | \dot{P}_{\ell_j}(t) \rangle . \quad (3.86)$$

(b) Der Term des Ein-Teilchen-Operators wird

$$t_{ij}(t) \langle Y_{\ell_i m_i} \rho_{m s_i} | h | \psi_j(t) \rangle = \gamma_{ij}(t) \frac{1}{r} \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} h_{\ell_j} | P_{\ell_j}(t) \rangle . \quad (3.87)$$

mit dem zeitunabhängigen Ein-Elektronen-Operator  $h$  (3.3), beziehungsweise  $h_{\ell_j}$  (3.51) und den effektiven Struktur Faktoren

$$\gamma_{ij}(t) = \delta_{m_i m_j} \delta_{\lambda_i \lambda_j} \delta_{m s_i m s_j} \quad t_{ij}(t) = \sum_{IJ} C_I^*(t) C_J(t) \gamma_{ij}^{IJ} . \quad (3.88)$$

Sie sind Summen über alle Struktur Faktoren  $\gamma_{ij}(t)$ , Gleichung (3.66), mit gleichen Schalenfunktionsindices  $ij$ , während die effektiven Struktur Faktoren  $t_{ij}(t)$ , entsprechend der Definitionsgleichung (3.37), Summen von Struktur Faktoren mit gleichen Spinorbitalindices  $ij$  sind.

(c) Für den zeitabhängigen Feld-Operator erhält man nach der Integration über das Übergangsdipolmoment (3.52-3.54)

$$t_{ij}(t) \langle Y_{\ell_i m_i} \rho_{m s_i} | z(t) | \psi_j(t) \rangle = \quad (3.89)$$

$$D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \gamma_{ij}(t) \frac{1}{r} \sum_{\ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} r | P_{\ell_j}(t) \rangle$$

(d) Für den Zwei-Teilchen-Term ergibt sich mit der Entwicklung des Zwei-Teilchen-Operators in Kugelflächenfunktionen (3.7) und die Integration über die

Winkelkoordinaten (3.56-3.62) sowie die Definition für die Gaunt-Koeffizienten (3.60) und (3.63)

$$\sum_{kl} T_{ijkl}(t) \langle Y_{\ell_i m_i} \rho_{m_s i} | U_{kl}(t) | \psi_j(t) \rangle = \quad (3.90)$$

$$\frac{1}{r} \sum_{jkl\tau} \Gamma_{ij\tau kl}(t) \sum_{\ell_j \ell_k \ell_l \nu} U_{\ell_k \ell_l}^\nu(t) c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu | P_{\ell_j}(t) \rangle$$

mit den effektiven Strukturfaktoren

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij\tau kl}(t) &= \delta_{m_s j m_i} \delta_{m_s k m_s l} \delta_{(m_j+m_k)(m_i+m_l)} T_{jikl}(t) \\ &= \sum_{IJ} C_I^*(t) C_J(t) \Gamma_{ji\tau kl}^{IJ} . \end{aligned} \quad (3.91)$$

Sie enthalten die Strukturfaktoren  $\Gamma_{ji\tau kl}^{IJ}$ , Gleichung (3.67), deren Indices  $ijkl$  über Schalenfunktionen laufen, während in den effektiven Strukturfaktoren  $T_{jikl}(t)$ , Gleichung (3.37), die Indices  $ijkl$  über Spinorbitale laufen.

Die Ergebnisse der Terme (b)-(d) lassen sich zu einem Fock-Operator für Radialfunktionen zusammenfassen

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\ell_i \ell_j}(t) &= \gamma_{ij}(t) \delta_{\ell_i \ell_j} h_j + \gamma_{ij}(t) A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} r D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \\ &+ \sum_{\tau kl} \Gamma_{ij\tau kl}(t) \sum_{\nu \ell_k \ell_l} U_{\ell_k \ell_l}^\nu(t) c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu . \end{aligned} \quad (3.92)$$

Die Lagrangeschen Multiplikatoren für Radialfunktionen sind dann

$$\epsilon_{\ell_i \ell_j}(t) = \langle P_{\ell_j}(t) | \sum_{\ell_k} \mathcal{F}_{\ell_i \ell_k}(t) | P_{\ell_k}(t) \rangle . \quad (3.93)$$

Die Fock-Gleichung für die zeitabhängigen Radialfunktionen lautet damit

$$\sum_j \gamma_{ij} \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} | \dot{P}_{\ell_j} \rangle = -i \sum_j \sum_{\ell_j} [ \mathcal{F}_{\ell_i \ell_j} - \epsilon_{\ell_i \ell_j} ] | P_{\ell_j} \rangle . \quad (3.94)$$

Die in ihnen verwandten effektiven Strukturfaktoren (3.88) und (3.91) enthalten die zeitunabhängigen Faktoren, wie die Dichtematrizen und die Ergebnisse der Integration über Winkel- und Spinkoordinate, die in den einfachen Strukturfaktoren (3.66) und (3.67) zusammengefaßt wurden. Sie enthalten aber auch die zeitabhängigen CI-Koeffizienten und werden damit selbst zeitabhängig. Sie müssen damit für jede Zeit  $t$  neu berechnet werden.

### 3.4.1 Nutzung der Symmetrie-Eigenschaften

Auch bei den Orbital-Gleichungen kann unter Ausnutzung von Symmetrien der rechnerische Aufwand reduziert werden. Die effektiven Strukturfaktoren (3.88) sind wegen der komplexen, zeitabhängigen CI-Koeffizienten ebenfalls komplex. Sie können daher in Real- und Imaginärteil zerlegt werden

$$\begin{aligned}
\gamma_{ij} &= \sum_{I \geq J} \left( C_I^* C_J \gamma_{ij}^{IJ} + C_I C_J^* \gamma_{ji}^{IJ} \right) \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{IJ} \right) \in \mathbb{C} \\
&= \frac{1}{2} (1 + \delta_{ij}) \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} + {}^2\tilde{\gamma}_{ij} \right] \\
{}^1\tilde{\gamma}_{ij} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Re}[C_I^* C_J] {}^1\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \in \mathbb{R} \\
{}^2\tilde{\gamma}_{ij} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Im}[C_I^* C_J] {}^2\tilde{\gamma}_{ij}^{IJ} \in \mathbb{I} . \tag{3.95}
\end{aligned}$$

Der Real- beziehungsweise Imaginärteil der effektiven Strukturfaktoren enthält die Strukturfaktoren für beschränkte Summen (3.79). Für die effektiven Strukturfaktoren gilt die Symmetriebeziehung

$$\gamma_{ij} = \gamma_{ji}^* \quad {}^1\tilde{\gamma}_{ij} = {}^1\tilde{\gamma}_{ji} \quad {}^2\tilde{\gamma}_{ij} = -{}^2\tilde{\gamma}_{ji} . \tag{3.96}$$

Die effektiven Strukturfaktoren (3.91) der Zwei-Teilchen-Terme zerfallen analog beim Zerlegen in Real- und Imaginärteil in vier Summanden

$$\begin{aligned}
\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= \sum_{I \geq J} \left( C_I^* C_J \Gamma_{ij\tau kl}^{IJ} + C_I C_J^* \Gamma_{ij\tau kl}^{JI} \right) \left( 1 - \frac{1}{2} \delta_{IJ} \right) \in \mathbb{C} \\
&= F \left[ {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} + {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} + {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \right] \\
\text{mit} \quad F &= (1 + \delta_{ij})(1 + \delta_{kl})(1 + \delta_{ik}\delta_{jl}) \\
{}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Re}[C_I^* C_J] {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \in \mathbb{R} \\
{}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Re}[C_I^* C_J] {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \in \mathbb{R} \\
{}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Im}[C_I^* C_J] {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \in \mathbb{I} \\
{}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= \sum_{I \geq J} (2 - \delta_{IJ}) \operatorname{Im}[C_I^* C_J] {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl}^{IJ} \in \mathbb{I} . \tag{3.97}
\end{aligned}$$

Auch hier enthalten die einzelnen Terme der effektiven Strukturfaktoren die Strukturfaktoren für beschränkte Summen (3.80) Es gelten die Symmetriebeziehungen

$$\begin{aligned}
\Gamma_{ij\tau kl} &= \Gamma_{ji\tau lk}^* & {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= {}^1\tilde{\Gamma}_{ji\tau lk} & {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= -{}^3\tilde{\Gamma}_{ji\tau lk} \\
& & {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= {}^2\tilde{\Gamma}_{ji\tau lk} & {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= -{}^4\tilde{\Gamma}_{ji\tau lk} \\
\Gamma_{ij\tau kl} &= \Gamma_{kl\tau ij}^* & {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= {}^1\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij} & {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= -{}^4\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij} \\
& & {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= {}^2\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij} & {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} &= -{}^3\tilde{\Gamma}_{kl\tau ij} . \quad (3.98)
\end{aligned}$$

Für die effektiven Strukturfaktoren gelten also analoge Symmetriebeziehungen wie für die einfachen Strukturfaktoren (3.70). Beachtet werden muß jedoch, daß bei der Beziehung (3.98) die Summanden drei und vier getauscht werden müssen. Dies entspricht dem Verhalten der Strukturfaktoren für die beschränkten Summen (3.84).

Beim Aufstellen der Fock-Gleichungen kann nicht mehr die volle Symmetrie wie beim Aufstellen der Hamilton-Matrix genutzt werden. So ergeben sich aus der Symmetrie der Zwei-Teilchen-Integrale (3.73)

$$\langle P_{\ell_i} | U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle = \langle P_{\ell_k} | U_{\ell_i \ell_j}^\nu | P_{\ell_l} \rangle$$

beispielsweise die analogen Beiträge  $| U_{\ell_k \ell_l}^\nu | P_{\ell_j} \rangle$  zur  $i$ -ten und  $| U_{\ell_i \ell_j}^\nu | P_{\ell_l} \rangle$  zur  $k$ -ten Fock-Gleichung Die Strukturfaktoren für beschränkte Summen (3.79) sind aber nur für  $i \geq j$  beziehungsweise für (3.80) mit  $i \geq j$ ,  $k \geq l$ ,  $i \geq k$  und  $j \geq l$  definiert. Diese Beschränkungen erhält man ebenfalls für die effektiven Strukturfaktoren, wenn diese durch die Strukturfaktoren für beschränkte Summen geschrieben werden. Fehlende Terme können jedoch durch die Symmetriebeziehungen (3.96) und (3.98) erzeugt werden.

Trotzdem verringert sich der Rechenaufwand, beispielsweise beim Berechnen der Zwei-Teilchenpotentiale und der effektiven Strukturfaktoren, wenn  $i \geq j$  und  $k \geq l$  beschränkt werden. Man erhält den  $j$ -ten Ein-Teilchen-Beitrag zur  $i$ -ten Fock-Gleichung (3.99) und durch Ausnutzen der Symmetrie  $\gamma_{ji} \delta_{\ell_j \ell_i} h_{\ell_i} | P_{\ell_i} \rangle = \gamma_{ij}^* \delta_{\ell_i \ell_j} h_{\ell_j} | P_{\ell_j} \rangle$  auch den  $i$ -ten Beitrag zur  $j$ -ten Fock-Gleichung (3.100)

$$\begin{aligned}
\gamma_{ij} \delta_{\ell_i \ell_j} h_j | P_{\ell_j} \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \delta_{ij}) \delta_{\ell_i \ell_j} h_j \left( \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^r - {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^i \right] \right. \\
&\quad \left. + i \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^i + {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^r \right] \right) \quad (3.99)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ji} \delta_{\ell_j \ell_i} h_i | P_{\ell_i} \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \delta_{ji}) \delta_{\ell_j \ell_i} h_i \left( \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^r + {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^i \right] \right. \\ &\quad \left. + i \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^i - {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^r \right] \right) . \end{aligned} \quad (3.100)$$

Analog erhält man den  $j$ -ten Feld-Beitrag zur  $i$ -ten Fock-Gleichung und durch Ausnutzen der Symmetrie den  $i$ -ten Beitrag zur  $j$ -ten Fock-Gleichung

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1) r} | P_{\ell_j} \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \delta_{ij}) A_{(\ell_i \ell_j \pm 1) r} \left( \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^r - {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^i \right] \right. \\ &\quad \left. + i \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^i + {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_j}^r \right] \right) \end{aligned} \quad (3.101)$$

$$\begin{aligned} \gamma_{ij} A_{(\ell_j \ell_i \pm 1) r} | P_{\ell_i} \rangle &= \frac{1}{2} (1 + \delta_{ji}) A_{(\ell_j \ell_i \pm 1) r} \left( \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^r + {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^i \right] \right. \\ &\quad \left. + i \left[ {}^1\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^i - {}^2\tilde{\gamma}_{ij} P_{\ell_i}^r \right] \right) . \end{aligned} \quad (3.102)$$

Beim Aufstellen des Zwei-Teilchen-Beitrags wird insbesondere die Symmetriebeziehung der Zwei-Teilchen-Potentiale (3.72) ausgenutzt, und man erhält die Summenbeschränkung  $k \geq l$ . Wieder werden Beiträge zur  $i$ -ten und  $j$ -ten Fock-Gleichung gleichzeitig berechnet.

$$\sum_{\tau kl} \sum_{\nu \ell_k \ell_i} c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_i \tau}^\nu \Gamma_{ij\tau kl} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_j} \rangle = \quad (3.103)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{\tau k \geq l} \sum_{\ell_k \ell_i \nu} \frac{1}{2} (1 + \delta_{ij}) (1 + \delta_{ik} \delta_{jl}) c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_i \tau}^\nu \\ &\quad \left( {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_j}^r \rangle + {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_j}^i \rangle \right. \\ &\quad + {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_j}^i \rangle + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_j}^r \rangle \\ &\quad + {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_j}^i \rangle + {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_j}^r \rangle \\ &\quad \left. + {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_j}^r \rangle + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_j}^i \rangle \right) \end{aligned}$$

$$\sum_{\tau kl} \sum_{\nu \ell_k \ell_i} c_{\ell_i \ell_j \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_i \tau}^\nu \Gamma_{ji\tau kl} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_i} \rangle = \quad (3.104)$$

$$\begin{aligned} &\sum_{\tau k \geq l} \sum_{\ell_k \ell_i \nu} \frac{1}{2} (1 + \delta_{ji}) (1 + \delta_{jk} \delta_{il}) c_{\ell_i \ell_j \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_i \tau}^\nu \\ &\quad \left( {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_i}^r \rangle - {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_i}^i \rangle \right. \\ &\quad - {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_i}^i \rangle + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_i}^r \rangle \\ &\quad + {}^1\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_i}^i \rangle - {}^2\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_i}^r \rangle \\ &\quad \left. - {}^3\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Re} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | P_{\ell_i}^r \rangle + {}^4\tilde{\Gamma}_{ij\tau kl} \operatorname{Im} U_{\ell_k \ell_i}^\nu | iP_{\ell_i}^i \rangle \right) \end{aligned}$$

In diesen Gleichungen sind jeweils die ersten vier Summanden in den beschränkten Summen reell, die jeweils letzten vier Summanden sind imaginär.



## 4 Die zeitabhängige CI-Methode

In Kapitel 3 wurde ein MCSCF-Formalismus zur Propagation von atomaren Wellenfunktionen entwickelt. Dort wurden die atomaren Wellenfunktionen als Superposition von zeitabhängigen Konfigurations-Zustandsfunktionen und zeitabhängigen CI-Koeffizienten ausgedrückt. Der Formalismus läßt sich vereinfachen, indem die atomare Wellenfunktion in zeitunabhängige Basisfunktionen entwickelt wird. Die Zeitabhängigkeit wird dann allein durch die CI-Koeffizienten ausgedrückt. Dieser Ansatz führt zu der sogenannten CI-Methode. Im hier vorgestellten CI-Formalismus werden als Basisfunktionen die stationären MCSCF-Zustandsfunktionen beziehungsweise zeitunabhängige Konfigurations-Zustandsfunktionen gewählt. Die Entwicklung der Propagationsgleichung erfolgt daher im wesentlichen analog zur Entwicklung der CI-Gleichung im MCSCF-Ansatz. Sie wird daher nur kurz vorgestellt, wobei hier insbesondere auf die Unterschiede zum MCSCF-Verfahren hingewiesen wird.

### 4.1 Hamilton-Operator und Wellenfunktionen

Die Elektronen werden im CI-Ansatz ebenso wie im MCSCF-Ansatz durch einen Satz von Ortsvektoren  $\{\vec{r}_p, p = 1, 2, \dots, n\}$  und Spinvariablen  $\{\sigma_p, p = 1, 2, \dots, n\}$  beschrieben. Der gemeinsame Satz von Ortsvektoren und Spinvariablen wird wieder mit  $\vec{\tau} = \{\vec{r}, \sigma\}$  bezeichnet. Die Ortsvektoren werden in Kugelkoordinaten ausgedrückt, sie enthalten also die Radialkoordinate  $r$  und die Winkelkoordinaten  $\theta$  und  $\phi$ . Der Hamilton-Operator wird hier in einen zeitabhängigen und einen zeitunabhängigen Teil zerlegt.

$$\mathcal{H}(\vec{\tau}, t) = \mathcal{H}_0(\vec{\tau}) + \mathcal{V}(\vec{\tau}, t) \quad (4.1)$$

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{p=1}^n h(\vec{r}_p) + \frac{1}{2} \sum_{p \neq q}^n g(\vec{r}_p, \vec{r}_q) \quad (4.2)$$

$$\mathcal{V} = \sum_{p=1}^n z(\vec{r}_p, t) \quad (4.3)$$

Der zeitunabhängige Operator  $\mathcal{H}_0$  ist der Hamilton-Operator eines ungestörten  $n$ -Elektronen-Atoms. Er enthält die zeitunabhängigen Ein-Elektronen-Operatoren  $h(\vec{r}_p)$  und die Zwei-Elektronen-Operatoren  $g(\vec{r}_p, \vec{r}_q)$ , die in den

Gleichungen (3.7) beziehungsweise (3.3) definiert sind. Der zeitabhängige Feld-Operator  $\mathcal{V}$  beschreibt die Wechselwirkung des  $n$ -Elektronen-Atoms mit klassischem, monochromatischem Laserlicht. Er enthält die in Gleichung (3.5) definierten zeitabhängigen Ein-Elektronen-Feldoperatoren  $z(\vec{r}_p, t)$ . Durch die Unterteilung des Hamilton-Operators wird es möglich, in der CI-Gleichung zwei zeitunabhängige Matrizen, und zwar die stationäre Hamilton-Matrix und die Übergangsdipol-Matrix, zu erhalten. Die Zeitabhängigkeit beschränkt sich dann auf einen Faktor vor der Übergangsdipol-Matrix.

Der Hamilton-Operator (4.1) ist wegen des Wechselwirkungspotentials zylindersymmetrisch. Um eine Entwicklung in Partialwellen wie im MCSCF-Ansatz zu vermeiden, wird die zeitabhängige Gesamt-Wellenfunktionen als Linear-Kombination von Eigenzuständen des ungestörten Atoms und zeitabhängigen Koeffizienten bestimmt

$$\Psi(\vec{\tau}, t) = \sum_M \bar{\Psi}_M(\vec{\tau}) A_M(t) . \quad (4.4)$$

Die zeitunabhängigen Eigenzustände  $\bar{\Psi}_M$  sind also Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

$$(\mathcal{H}_0(\vec{\tau}) - E_M) \bar{\Psi}_M(\vec{\tau}) = 0 . \quad (4.5)$$

Die Entwicklung der stationären Eigenzustände erfolgt analog dem MCSCF-Ansatz (3.8) - (3.10) in Spinorbitale. Da die stationären Eigenzustände im CI-Ansatz zeitunabhängig sind, erfolgt die Entwicklung mit zeitunabhängigen Konfigurations-Zustandsfunktionen (CSF's)  $\bar{\Phi}_I(\vec{\tau})$ , Slaterdeterminanten  $\bar{\Theta}(\vec{\tau})$  und Spinorbitalen  $\bar{\psi}(\vec{\tau})$ . Die Spinorbitale werden durch einen einfachen Produktansatz aus Radialfunktion  $\bar{P}_{n_i \ell_i}(r, t)$ , Kugelflächenfunktion  $Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi)$  und Spinfunktion  $\rho_{m s_i}(\sigma)$  beschrieben. Die Entwicklung in die Partialwellen entfällt im CI-Ansatz.

$$\bar{\Psi}_M(\vec{\tau}) = \sum_I \bar{\Phi}_I(\vec{\tau}) \bar{C}_{IM} \quad (4.6)$$

$$\bar{\Phi}_I(\vec{\tau}) = \sum_K \bar{\Theta}_K(\vec{\tau}) B_{KI} \quad (4.7)$$

$$\bar{\Theta}_K(\vec{\tau}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \left\| \bar{\psi}_{k_1}(1) \bar{\psi}_{k_2}(2) \cdots \bar{\psi}_{k_n}(n) \right\| \quad (4.8)$$

$$\bar{\psi}_{n_i \ell_i m_i s_i}(\vec{\tau}, t) = \frac{\bar{P}_{n_i \ell_i}(r, t)}{r} Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi) \rho_{m s_i}(\sigma) \quad (4.9)$$

Die Symmetrie-Koeffizienten  $B_{KI}$  und die Koeffizienten der CSF's,  $\bar{C}_{IM}$ , werden so bestimmt, daß die CSF's beziehungsweise die stationären Zustände

Eigenfunktionen der Symmetrie-Operatoren  $\hat{\mathbf{L}}$ ,  $\hat{\mathbf{L}}_z$ ,  $\hat{\mathbf{S}}^2$  und  $\hat{\mathbf{S}}_z$  mit den entsprechenden Quantenzahlen  $L$ ,  $M_L$ ,  $S$  und  $M_S$  sind. Für die Spinorbitale und die Radialfunktionen werden im folgenden die Abkürzungen  $\bar{\psi}_{n_i \ell_i m_i m_{s_i}} \equiv \bar{\psi}_i$  und  $\bar{P}_{n_i \ell_i} \equiv \bar{P}_i$  verwendet.

Ohne Einschränkung des allgemeinen Ansatzes kann ein orthonormaler Satz von reellen Spinorbitalen verwandt werden. Aus diesem Satz von Spinorbitalen erhält man orthogonale, reelle Slater-Determinanten, und mit der geeigneten Wahl der Symmetrie-Koeffizienten und Koeffizienten der CSF's erhält man ebenfalls orthogonale, reelle CSF's und stationäre Eigenzustände.

$$\begin{aligned}
\langle \bar{P}_{n_i \ell} | \bar{P}_{n_j \ell} \rangle &= \delta_{n_i n_j} & \langle \bar{\psi}_i | \bar{\psi}_j \rangle &= \delta_{ij} \\
\langle \bar{\Theta}_K | \bar{\Theta}_L \rangle &= \delta_{KL} & \langle \bar{\Phi}_I | \bar{\Phi}_J \rangle &= \delta_{IJ} \\
\langle \bar{\Psi}_N | \bar{\Psi}_M \rangle &= \delta_{NM}
\end{aligned} \tag{4.10}$$

In dem hier vorgestellten CI-Ansatz wird also die zeitabhängige Gesamt-Wellenfunktion in stationäre Eigenzustände des ungestörten Atoms entwickelt. Diese stationären Eigenzustände werden entsprechend den stationären, numerischen MCSCF-Verfahren [80, 82–87] aus einem Satz von numerischen Ein-Teilchen-Funktionen entwickelt. Die in dieser Entwicklung verwandten Funktionen und Koeffizienten sind reell und zeitunabhängig. Prinzipiell kann die Gesamt-Wellenfunktionen aber auch anders dargestellt werden, wie es beispielsweise in den MCSCF-Methoden mit Basis-Funktionsansatz geschieht [89–91].

## 4.2 Die CI-Gleichung

Da die CI-Koeffizienten die einzigen zeitabhängigen Faktoren in der Darstellung der Gesamt-Wellenfunktion (4.4) sind, ergibt sich für ihre zeitliche Änderung

$$\frac{\partial}{\partial t} | \Psi(t) \rangle = \sum_M | \bar{\Psi}_M \rangle \dot{A}_M(t) \tag{4.11}$$

Diese Beziehung wird in die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung (3.1) eingesetzt. Durch Projektion erhält man

$$\sum_M \langle \bar{\Psi}_N | \bar{\Psi}_M \rangle \dot{A}_M(t) = -i \sum_M \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle A_M(t). \tag{4.12}$$

Für das Überlappungsintegral gilt die Orthogonalitätsbeziehung (4.10). Damit lautet die Bestimmungsgleichung für die CI-Koeffizienten

$$\dot{A}_N(t) = -i \sum_M \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle A_M(t) \quad \forall N. \tag{4.13}$$

Die Elemente der Hamilton-Matrix über die stationären Eigenzustände lassen sich dabei wie der Hamilton-Operator in einen stationären Teil und einen zeitabhängigen Teil zerlegen

$$\langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle = \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}_0 | \bar{\Psi}_M \rangle + \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{V}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle \quad (4.14)$$

Die stationäre Hamilton-Matrix über die Eigenzustände ist eine Diagonal-Matrix, denn die Eigenzustände  $\bar{\Psi}_M$  erfüllen die stationäre Schrödinger-Gleichung (4.5). Mit der Orthogonalitätsbeziehung (4.10) folgt daher

$$\langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}_0 | \bar{\Psi}_M \rangle = \delta_{NM} E_N \quad (4.15)$$

Die Elemente der Hamilton-Matrix über der Eigenzustände lassen sich durch Matricelemente über CSF's ausdrücken

$$\langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}_0 | \bar{\Psi}_M \rangle = \sum_{IJ} \bar{C}_{IN} \langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{H}_0 | \bar{\Phi}_J \rangle \bar{C}_{JM} \quad (4.16)$$

$$\langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{V}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle = \sum_{IJ} \bar{C}_{IN} \langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{V}(t) | \bar{\Phi}_J \rangle \bar{C}_{JM} \quad (4.17)$$

Die Berechnung der stationären Hamilton-Matrix über CSF's ist aus der stationären MCSCF-Theorie gut bekannt. Die Elemente der Übergangsmatrix über CSF's können analog hergeleitet werden.

#### 4.2.1 Die stationäre Hamilton-Matrix

Mit dem numerischen Ansatz für die Eigenzustände (4.6)-(4.9) lassen sich die Elemente der stationären Hamilton-Matrix über die CSF's in der Sprache der zweiten Quantisierung (3.16)-(3.23) als Summe über Produkte von Integralen über Radialfunktionen und Strukturfaktoren schreiben

$$\langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{H}_0 | \bar{\Phi}_J \rangle = \sum_{ij} \bar{\gamma}_{ij}^{IJ} \langle \bar{P}_i | h_{\ell_i} | \bar{P}_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij\nu kl} \bar{\Gamma}_{ij\nu kl}^{IJ} \langle \bar{P}_i | \bar{U}_{kl\nu} | \bar{P}_j \rangle \quad (4.18)$$

mit dem Ein-Elektronen-Operator  $h_{\ell_i}$  (3.51) und dem Zwei-Teilchen-Potential

$$\bar{U}_{ij\nu}(r) = \langle \bar{P}_i | \frac{r_{<}^\nu}{r_{>}^{\nu+1}} | \bar{P}_j \rangle \quad (4.19)$$

wobei die Abstände  $r_{<}$ ,  $r_{>}$  wieder den jeweils kleiner beziehungsweise größeren Kernabstand der zwei betrachteten Elektronen repräsentieren.

Man erhält Ein-Teilchen-Integrale, die von der Radialkoordinate abhängen, während die Integration über die Winkelkoordinate analytisch erfolgt. Die

Ergebnisse der analytischen Integration sind in den sogenannten Struktur-  
faktoren

$$\bar{\gamma}_{ij}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_m \sum_{ms} \delta_{\ell_i \ell_j} B_{KI} \langle \bar{\Theta}_K | a_{n_i \ell_i m_i}^\dagger a_{n_j \ell_j m_j} | \bar{\Theta}_L \rangle B_{LJ} \quad (4.20)$$

$$\begin{aligned} \bar{\Gamma}_{ij\nu kl}^{IJ} &= \sum_{KL} \sum_{m_i m_j m_k m_l} \sum_{m_s m_s'} \delta_{(m_i+m_k)(m_j+m_l)} c_{\ell_j m_j \ell_i m_i}^\nu c_{\ell_k m_k \ell_l m_l}^\nu \\ & B_{KI} \langle \bar{\Theta}_K | a_{n_i \ell_i m_i}^\dagger a_{n_k \ell_k m_k}^\dagger a_{n_l \ell_l m_l} a_{n_j \ell_j m_j} | \bar{\Theta}_L \rangle B_{LJ} \end{aligned} \quad (4.21)$$

zusammengefaßt. Sie enthalten die Elemente der Übergangsdichtematrizen (3.38) erster und zweiter Ordnung zwischen den Slaterdeterminanten und die Gaunt-Koeffizienten (3.60).

#### 4.2.2 Die Übergangsdipolmoment-Matrix

Der Feld-Operator  $\mathcal{V}(\vec{r}, t)$  beschreibt die Wechselwirkung eines  $n$ -Elektronen-Atoms mit dem Laserfeld. Wird dieses klassisch behandelt, erhält man für monochromatisches, linear polarisiertes Licht

$$\mathcal{V}(t) = \sum_{p=1}^n z(\vec{r}_p, t) = D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \sum_{p=1}^n \mu(\vec{r}_p) \quad (4.22)$$

Hier sind  $\mu(\vec{r}_p)$  die Übergangsdipolmoment-Operatoren,  $\mathcal{E}_0$  die elektrische Feldstärke,  $D(t)$  das Zeitprofil des Lichtpulses und  $\omega$  die Frequenz des eingestrahnten Lichts. Die Matrixelemente über den Feld-Operator sind damit Produkte der zeitabhängigen Sinus-Schwingung des elektrischen Feldes und der zeitunabhängigen Integrale über die Übergangsdipolmoment-Operatoren, den Elementen der Übergangsdipolmatrix zwischen den CSF's.

$$\langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{V} | \bar{\Phi}_J \rangle = D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \langle \bar{\Phi}_I | \sum_{p=1}^n \mu_p | \bar{\Phi}_J \rangle \quad (4.23)$$

Die Elemente der Übergangsdipolmatrix zwischen den CSF' lassen sich, wie die Integrale über den Ein-Teilchen-Operator, in der Sprache der zweiten Quantisierung (3.16)-(3.23) schreiben. Man erhält

$$\langle \bar{\Phi}_I | \sum_{p=1}^n \mu_p | \bar{\Phi}_J \rangle = \sum_{ij} \langle \bar{\psi}_i | \mu_j | \bar{\psi}_j \rangle \sum_{KL} B_{KI}^* \langle \bar{\Theta}_K | a_i^\dagger a_j | \bar{\Theta}_L \rangle B_{LJ} \quad (4.24)$$

Für linear polarisiertes Licht ist der Übergangsdipolmoment-Operator, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben

$$\mu(\vec{r}) = e r \cos(\theta) \quad . \quad (4.25)$$

In die Integrale über die Übergangsdipolmoment-Operatoren wird der Produkt-Ansatz (4.9) für die Spinorbitale eingesetzt. Danach wird die Summation über den Spin und die analytische Integration über die Winkelkoordinaten ausgeführt. Das Integral über die Winkelkoordinaten kann mit Beziehung (3.53) berechnet werden

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{\ell_i m_i}^*(\theta, \phi) \cos(\theta) Y_{\ell_j m_j}(\theta, \phi) \sin(\theta) d\theta d\phi & \quad (4.26) \\ &= \delta_{m_i m_j} \left[ \mathcal{A}_{\ell_j+1 m_j} \delta_{\ell_i \ell_j+1} + \mathcal{A}_{\ell_j m_j} \delta_{\ell_i \ell_j-1} \right] \\ &= \delta_{m_i m_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} \end{aligned}$$

mit

$$\mathcal{A}_{\ell m} = \sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}} \quad (4.27)$$

Dieses Integral beinhaltet die Auswahlregeln für Übergänge mit linear polarisiertem Licht. Erlaubt sind demnach Übergänge zwischen Spinorbitalen, die dieselbe magnetische Quantenzahl  $m$  besitzen und sich in ihrer Bahndrehimpulsquantenzahl  $\ell$  um  $\pm 1$  unterscheiden. Das Übergangsdipolmoment ist hiermit

$$\langle \bar{\Phi}_I | \sum_{p=1}^n \mu_p | \bar{\Phi}_J \rangle = \sum_{ij} \kappa_{ij}^{IJ} \langle \bar{P}_i | r | \bar{P}_j \rangle \quad (4.28)$$

mit den Strukturfaktoren der Übergangsdipolmomente  $\kappa_{ij}^{IJ}$

$$\kappa_{ij}^{IJ} = \sum_{KL} \sum_m \sum_{ms} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} B_{KI} \langle \bar{\Theta}_K | a_{n_i \ell_i m s}^\dagger a_{n_j \ell_j m s} | \bar{\Theta}_L \rangle B_{LJ} \quad (4.29)$$

Die Übergangsdipol-Matrix enthält damit Beiträge für Matrixelemente von CSF's beziehungsweise von Zuständen, deren Gesamtbahndrehimpulse  $L$  sich um  $\pm 1$  unterscheiden während ihre  $M_L$ -Komponenten gleich sind.

### 4.2.3 Zusammenfassung

In der CI-Methode wird die zeitabhängige Gesamt-Wellenfunktion als Linearkombination von Eigenzuständen des stationären Hamilton-Operators mit zeitabhängigen CI-Koeffizienten dargestellt. Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhält man die Gleichungen für die CI-Koeffizienten (4.13), die sich als Matrix-Gleichung

$$\dot{\mathbf{a}}(t) = -i[\mathbf{H}_0 + \mathbf{V}(t)] \mathbf{a}(t) \quad (4.30)$$

schreiben lassen. Hier ist  $\mathbf{H}_0$  die stationäre Hamilton-Matrix mit den Elementen  $[\mathbf{H}_0]_{NM} = \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{H}_0 | \bar{\Psi}_M \rangle$ ,  $\mathbf{V}(t)$  die zeitabhängige Übergangsmatrix mit den

Elementen  $[\mathbf{V}]_{NM} = \langle \bar{\Psi}_N | \mathcal{V}(t) | \bar{\Psi}_M \rangle$  und  $\mathbf{a}(t)$  der CI-Vektor mit den CI-Koeffizienten  $[\mathbf{a}]_N = A_N(t)$ . Die Übergangsmatrix für linear polarisiertes Licht läßt sich mit der Beziehung (4.23) als Produkt der zeitunabhängigen Übergangsdipol-Matrix  $\boldsymbol{\mu}$  und einem zeitabhängigen Faktor schreiben

$$\mathbf{V}(t) = D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \boldsymbol{\mu} . \quad (4.31)$$

Die Übergangsdipol-Matrix enthält die Elemente  $[\boldsymbol{\mu}]_{NM} = \langle \bar{\Psi}_N | \sum_p \mu_p | \bar{\Psi}_M \rangle$ . Die CI-Gleichung lautet also

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{a}}(t) &= -i[\mathbf{H}_0 + f(t) \boldsymbol{\mu}] \mathbf{a}(t) \\ \text{mit } f(t) &= D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (4.32)$$

Damit ist die Hamilton-Matrix zerlegt in zwei zeitunabhängige Matrizen und einen zeitabhängigen Faktor. Die stationäre Hamilton-Matrix  $\mathbf{H}_0$  ist diagonal. Ihre Diagonal-Elemente enthalten die Eigenenergien der in der Linearkombination verwandten Eigenzustände. Sie kann mit dem numerischen Atom-MCSCF-Programm von J. Hinze und J. Stiehler [82] berechnet werden. Dieses Programm beinhaltet die State-Averaged-Methode [92], die eine Berechnung verschiedener Zustände im selben Orbitalraum ermöglicht. Die Übergangsdipol-Matrix  $\boldsymbol{\mu}$  kann entsprechend der Gleichungen (4.23)-(4.29) berechnet werden. Ihre Diagonalelemente sind Null, das bedeutet, daß Atome kein permanentes Dipolmoment besitzen. Mit Hilfe der State-Averaged-Methode kann die Berechnung der Übergangsdipol-Matrix leicht in das numerische Atom-MCSCF-Programm implementiert werden.

### 4.3 Alternativer Ansatz für die Wellenfunktion

Anstelle der Entwicklung der Gesamt-Wellenfunktion (4.4) in die MCSCF-Zustandsfunktionen, kann auch direkt in die CSF's entwickelt werden. Die Gesamtwellenfunktion ist dann

$$\Psi(\vec{\tau}, t) = \sum_I \bar{\Phi}_I(\vec{\tau}) \tilde{C}_I(t) . \quad (4.33)$$

Damit erhält man folgende CI-Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{C}_I(t) = -i \sum_J \langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{H}(t) | \bar{\Phi}_J \rangle \tilde{C}_J(t) \quad \forall I. \quad (4.34)$$

Durch Unitär-Transformation mit den CI-Koeffizienten der Eigenzustände  $[\bar{\mathbf{C}}]_{IM} = \bar{C}_{IM}$  kann die Hamilton-Matrix über die CSF's in eine Hamilton-Matrix über stationäre Eigenzustände überführt werden.

$$\begin{aligned}
[\tilde{\mathbf{H}}_0]_{IJ} &= \langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{H}_0 | \bar{\Phi}_J \rangle & \bar{\mathbf{C}}^\dagger \tilde{\mathbf{H}}_0 \bar{\mathbf{C}} &= \mathbf{H}_0 \\
[\tilde{\mathbf{V}}]_{IJ} &= \langle \bar{\Phi}_I | \mathcal{V}(t) | \bar{\Phi}_J \rangle & \bar{\mathbf{C}}^\dagger \tilde{\mathbf{V}}(t) \bar{\mathbf{C}} &= \mathbf{V}(t) \\
[\tilde{\mathbf{c}}]_I &= \tilde{C}_I & \bar{\mathbf{C}}^\dagger \tilde{\mathbf{c}}(t) &= \mathbf{a}(t)
\end{aligned} \tag{4.35}$$

Hierbei enthalten die Matrizen  $\mathbf{H}_0$  und  $\mathbf{V}$  die entsprechenden Matrixelemente über die Zustandsfunktionen und der Vektor  $\mathbf{a}$  die CI-Koeffizienten der Entwicklung über stationäre Eigenzustände, wie sie in Gleichung (4.30) beschrieben sind. Damit sind Darstellungen der Gesamtwellenfunktion in der Basis der CSF's (4.33) und der Basis der stationären MCSCF-Eigenzustände (4.4) äquivalent, solange in der Entwicklung in die stationären Eigenzustände alle Zustände berücksichtigt werden, die durch die CSF-Basis aufgespannt werden.

Allerdings ist die stationäre Hamilton-Matrix über die CSF's,  $\tilde{\mathbf{H}}_0$ , keine Diagonal-Matrix. Für die zeitliche Propagation ist daher die Beschreibung in stationäre Eigenzustände günstiger. Außerdem besteht die Möglichkeit im numerischen Atom-MCSCF-Programm mehr CSF's zu verwenden als Eigenzustände beschrieben werden. Dadurch läßt sich die Darstellung der Eigenzustände verbessern, ohne daß damit die Ordnung der stationären Hamilton-Matrix  $\mathbf{H}_0$  und der Übergangsdipolmatrix  $\mathbf{V}$  über die stationären Eigenzustände vergrößert wird.

## 5 Numerische Methoden

In Kapitel 3 wurde die MCSCF-Methode zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung beschrieben. Man erhält eine Koeffizienten-Gleichung (3.29) und eine Orbital-Gleichung (3.94), die sich analytisch nicht lösen lassen und daher numerisch integriert werden. Einige der dazu benötigten, numerischen Verfahren sind aus der stationären MCSCF-Methode gut bekannt und werden daher nur kurz vorgestellt. Die finiten Differenzenformeln zur Bildung von zweiten Ableitungen sind im Zusammenhang mit der Zeitpropagation jedoch ineffizient und werden daher durch die Fourier-Methode ersetzt. Als Zeitpropagator wird der Bulirsch-Stoer-Algorithmus verwendet. Er enthält eine einfache Schrittweitensteuerung und erlaubt erheblich größere Zeitschritte als beispielsweise die finiten Differenzen- oder die Praediktor-Korrektor-Methoden. Die Stabilität der Propagations-Verfahren hängt dabei in starkem Maße von der Schrittweite in der Propagation ab.

### 5.1 Die Wahl des Gitters

Zur numerischen Darstellung der Radialfunktionen und der auf sie wirkenden Operatoren muß die Radialkoordinate  $r$  diskretisiert werden. Dabei erfordert die Verwendung der Fourier-Methode zur Berechnung der zweiten Ableitungen ein äquidistantes Gitter. Eine Diskretisierung der  $r$ -Koordinate selbst ist jedoch ungünstig, da die in der Nähe des Ursprungs erforderliche Punktdichte im Bereich des exponentiellen Abfalls der Funktionen zu einer sehr hohen Gitterpunktzahl führt. Zusätzlich muß die Funktion bei endlichen  $r$  abgeschnitten werden. Eine Abbildung des unendlichen Intervalls  $r[0, \infty]$  auf das endliche Intervall  $\rho[0, 1]$  durch die rationale Transformation

$$\rho = \frac{r}{r+b} \quad ; \quad r = \frac{b\rho}{1-\rho} \quad (5.1)$$

hat sich für die diskrete Darstellung von Radialfunktionen bewährt [80,86]. Man erhält ein äquidistantes  $\rho$ -Gitter mit  $(n_p + 2)$  Gitterpunkten und einer Schrittweite von  $\Delta\rho = 1/(n_p + 1)$ . Die Verteilung der Gitterpunkte im  $r$ -Gitter wird über den Parameter  $b$  bestimmt. Er wird so gewählt, daß sich die Punkte am Ursprung, wo sich die Radialfunktionen am meisten ändern,

konzentrieren und im Bereich des exponentiellen Abfalls ausdünnen. Man erhält folgende Gitterpunkte

$$\rho_p = \frac{p}{n_p + 1} \quad r_p = \frac{bp}{n_p + 1 - p} \quad \text{mit} \quad p = 1, 2, 3, \dots, n_p \quad (5.2)$$

sowie die Randpunkte  $\rho_0 = r_0 = 0$  und  $\rho_{n_p+1} = 1$ ,  $r_{n_p+1} = \infty$ .

Für das Volumenelement und den Operator der zweiten Ableitung erhält man

$$dr = \frac{b}{(1 - \rho)^2} d\rho \quad (5.3)$$

$$\frac{d^2}{dr^2} = \frac{(1 - \rho)^3}{b^2} \frac{d^2}{d\rho^2} (1 - \rho) \quad (5.4)$$

Angesichts des Volumenelements ist es sinnvoll, die transformierten Radialfunktionen durch

$$Q(\rho) = \frac{b^{1/2}}{(1 - \rho)} P(r(\rho)) \quad (5.5)$$

zu definieren. Damit erhält man für einen beliebigen Operator  $\mathcal{O}$  die Matrixelemente

$$\langle P_{\ell_i} | \mathcal{O} | P_{\ell_j} \rangle_r = \langle Q_{\ell_i} | (1 - \rho)^{-1} \mathcal{O} (1 - \rho) | Q_{\ell_j} \rangle_\rho \quad (5.6)$$

und für die Normierung

$$\langle P_{\ell_i} | P_{\ell_j} \rangle_r = \langle Q_{\ell_i} | Q_{\ell_j} \rangle_\rho \quad (5.7)$$

Für die Bestimmung der zweiten Ableitungen definieren wir zusätzlich die Radialfunktion

$$R(\rho) = (1 - \rho)^2 Q(\rho) = b^{1/2} (1 - \rho) P(r(\rho)) \quad (5.8)$$

Mit dieser Definition wird der Erwartungswert der kinetischen Energie

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \langle P_{\ell_i} | \frac{d^2}{dr^2} | P_{\ell_j} \rangle_r &= \frac{1}{2b} \langle (1 - \rho)^2 Q_{\ell_i} | \frac{d^2}{d\rho^2} | (1 - \rho)^2 Q_{\ell_j} \rangle_\rho \\ &= \frac{1}{2b^2} \langle R_{\ell_i} | \frac{d^2}{d\rho^2} | R_{\ell_j} \rangle_\rho \quad (5.9) \end{aligned}$$

Für die Normierung erhält man dann

$$\langle Q_{\ell_i} | Q_{\ell_j} \rangle_\rho = \langle R_{\ell_i} | \frac{1}{(1 - \rho)^4} | R_{\ell_j} \rangle_\rho \quad (5.10)$$

## 5.2 Berechnung der Ein-Teilchen-Integrale

Zur Berechnung der Hamilton-Matrix (3.65) müssen die Integrale über den Ein-Elektronen-Operator und den Ein-Elektronen-Feldoperator gebildet werden. Beides sind Integrale von Typ  $\langle P_{l_i} | \mathcal{O} | P_{l_j} \rangle$ . Die Berechnung solcher Integrale ist aus dem stationären MCSCF-Verfahren gut bekannt [80,82]. Sie werden im rationalen Gitter durch die Euler-McLaurin-Formel [93]

$$\begin{aligned} \int_0^1 g(\rho) d\rho &= \Delta\rho \sum_{p=1}^{n_p} g(\rho_p) + \frac{\Delta\rho}{2} (g(\rho_0) + g(\rho_{n_p+1})) \\ &\quad + \frac{\Delta\rho^2}{12} (g'(\rho_0) - g'(\rho_{n_p+1})) + O(\Delta\rho^4) \end{aligned} \quad (5.11)$$

approximiert. Für Integrale über beliebige Operatoren gilt die Beziehung (5.6) und damit für multiplikative Operatoren

$$\begin{aligned} \langle P_{l_i} | \mathcal{O} | P_{l_j} \rangle &= \langle Q_{l_i} | \mathcal{O} | Q_{l_j} \rangle \\ &= \Delta\rho \sum_{p=1}^{n_p} Q_{l_i}^*(\rho_p) \mathcal{O} Q_{l_j}(\rho_p) + C + O(\Delta\rho^4) . \end{aligned} \quad (5.12)$$

Zur Bestimmung der Korrekturterme  $C$  werden die Randwerte der Radialfunktionen betrachtet. Am rechten Rand fallen die Radialfunktion  $Q_{l_i}$  exponentiell ab, daher werden die Terme  $g(\rho_{n_p+1})$  und  $g'(\rho_{n_p+1})$  für jeden Operator, der nicht exponentiell anwächst, Null. Wie später gezeigt wird, können die Radialfunktionen am linken Rand durch die Reihenentwicklung (5.33) approximiert werden. Die Radialfunktion verhalten sich damit am Ursprung wie  $r^{\ell+1}$ . Für die Operatoren  $\mathcal{O}(r) = a/r$  und Radialfunktionen mit  $l_i = l_j = 0$  sowie für Operatoren  $\mathcal{O}(r) = b/r^2$  und Radialfunktionen mit  $l_i + l_j \leq 1$  kann es daher Beiträge der Terme  $g(\rho_0)$  und  $g'(\rho_0)$  geben. In diesen Fällen müssen die Integrale korrigiert werden. Die Korrekturen werden mit Hilfe von diskreten Punkteformeln bestimmt und lauten [82]:

$$C = \frac{\Delta\rho}{6} g(\rho_1) - \frac{\Delta\rho}{24} g(\rho_2) \quad \text{für } l_i + l_j \leq 1 . \quad (5.13)$$

Die Integrale über den Operator der zweiten Ableitung werden über die transformierten Funktionen  $R_{l_i}$  ausgedrückt. Mit der Beziehung (5.9) und der Euler-McLaurin-Formel zur Integration erhält man

$$\begin{aligned} \frac{1}{2b^2} \langle R_{l_i} | \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} | R_{l_j} \rangle &= \frac{1}{2b^2} \langle R_{l_i} | R_{l_j}'' \rangle \\ &= \frac{\Delta\rho}{2b^2} \sum_{p=1}^{n_p} R_{l_i}^*(\rho_p) R_{l_j}''(\rho_p) + C + O(\Delta\rho^4) . \end{aligned} \quad (5.14)$$

Die zweite Ableitung  $R''_{\ell_i}$  wird dabei mit der in Abschnitt 5.5 besprochenen Fourier-Methode berechnet. Ebenso wie für die Integrale über multiplikative Operatoren (5.12) müssen Korrekturterme hier auch nur in bestimmten Fällen berücksichtigt werden. Auch die transformierten Radialfunktionen  $R_{\ell_i}$  fallen am rechten Rand exponentiell ab. Die Korrekturen  $g(\rho_{n_p+1})$  und  $g'(\rho_{n_p+1})$  sind daher Null. Am linken Rand sind zwar die Radialfunktionen  $R_{\ell_i}$  selbst Null, aber die ersten Ableitungen für Radialfunktionen mit  $\ell_i = 0$  und die zweiten Ableitungen mit  $\ell_i \leq 1$  ergeben einen von Null verschiedenen Wert. Siehe hierzu Gleichungen (5.33) und (5.34). Damit gilt für den Term  $g(\rho_0) = R_{\ell_i}^*(\rho_0)R''_{\ell_j}(\rho_0) = 0$ . Der Term  $g'(\rho_0)$  lautet  $g'(\rho_0) = (R_{\ell_i}^*(\rho_0)R''_{\ell_j}(\rho_0))' = R'_{\ell_i}(\rho_0)R''_{\ell_j}(\rho_0)$ , da gilt  $R_{\ell_i}(\rho_0) = 0$ . Er ist nur Null, falls  $\ell_i + \ell_j > 1$ . Daher erhält man für die Gleichung (5.14) die Korrekturen

$$C = \frac{1}{2b^2} \left( \frac{\Delta\rho}{6} g(\rho_1) - \frac{\Delta\rho}{24} g(\rho_2) \right) \quad \text{für } \ell_i + \ell_j \leq 1 . \quad (5.15)$$

### 5.3 Berechnung der Zwei-Teilchen-Potentiale

Die Zwei-Teilchen-Potentiale sind durch die Gleichung (3.62) definiert

$$\begin{aligned} U_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho, t) &= \frac{1}{b\rho} \int_0^\rho Q_{\ell_k}^*(\tau, t) \frac{\tau^\nu(1-\rho)^{\nu+1}}{\rho^\nu(1-\tau)^\nu} Q_{\ell_l}(\tau, t) d\tau \\ &+ \frac{1}{b\rho} \int_\rho^1 Q_{\ell_k}^*(\tau, t) \frac{\rho^{\nu+1}(1-\tau)^{\nu+1}}{\tau^{\nu+1}(1-\rho)^\nu} Q_{\ell_l}(\tau, t) d\tau . \end{aligned} \quad (5.16)$$

Die direkte Berechnung nach dieser Gleichung ist jedoch sehr aufwendig, da an jedem Gitterpunkt ein Integral über den gesamten Raum zu lösen ist. Weit weniger aufwendig ist das Lösen der zugehörigen Differential-Gleichung für das Zwei-Teilchen-Potential. Diese Methode ist gut dokumentiert [80,87] und wird hier nur kurz vorgestellt. Definiert wird ein skaliertes Zwei-Teilchen-Potential

$$Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho, t) = b\rho U_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho, t) . \quad (5.17)$$

Durch Differenzieren der Gleichung (5.16) erhält man für  $Y_{\ell_k \ell_l}^\nu$  eine lineare Differential-Gleichung zweiter Ordnung

$$\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho, t) = \frac{\nu(\nu+1)}{\rho^2(1-\rho)^2} Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho, t) - \frac{2\nu+1}{\rho} Q_{\ell_k}^*(\rho, t) Q_{\ell_l}(\rho, t) \quad (5.18)$$

$$\text{mit } Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(0, t) = Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(1, t) = 0 ,$$

die keine Terme mit ersten Ableitungen enthält. Solche Randwert Probleme lassen sich numerisch effizient mit der Noumeroff-Methode [94] zu einer

Fehlerordnung von  $O(\Delta\rho^4)$  berechnen. Für die diskretisierte Funktion  $Y_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho_p, t) \equiv Y_p(t)$  erhält man so ein inhomogenes Gleichungssystem mit einer tridiagonalen Koeffizientenmatrix.

$$\begin{pmatrix} \tilde{a}_1 & \tilde{b}_2 & & & & & 0 \\ b_1 & a_2 & b_3 & & & & \\ & b_2 & a_3 & b_4 & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & b_{n_p-2} & a_{n_p-1} & b_{n_p} & \\ 0 & & & & b_{n_p-1} & a_{n_p} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Y_1(t) \\ Y_2(t) \\ Y_3(t) \\ \vdots \\ Y_{n_p-1}(t) \\ Y_{n_p}(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_1(t) \\ d_2(t) \\ d_3(t) \\ \vdots \\ d_{n_p-1}(t) \\ d_{n_p}(t) \end{pmatrix} \quad (5.19)$$

$$a_p = \frac{10\Delta\rho^2}{12(2\nu+1)} f_p + \frac{2}{2\nu+1} \quad b_p = \frac{\Delta\rho^2}{12(2\nu+1)} f_p - \frac{1}{2\nu+1} \quad (5.20)$$

$$d_p(t) = \frac{\Delta\rho^2}{12} (g_{p-1}(t) + 10g_p(t) + g_{p+1}(t)) \quad p = 1, 2, 3, \dots, n_p \quad (5.21)$$

$$f_p = \frac{\nu(\nu+1)}{(\rho_p(1-\rho_p))^2} \quad g_p(t) = \frac{Q_k^*(\rho_p, t) Q_{\ell_l}(\rho_p, t)}{\rho_p} \quad (5.22)$$

Hier gilt für die Randterme  $g_0(t) = g_{n_p+1}(t) = 0$  und  $Y_0(t) = Y_{n_p+1}(t) = 0$ . Beim Aufstellen der Koeffizienten-Matrix muß der Term,  $b_0 Y_0$  aber trotzdem berücksichtigt werden, da  $b_0$  singularär ist. Er kann über eine Potenzreihenentwicklung ermittelt werden und wird in den Koeffizienten als Korrektur berücksichtigt.

$$\tilde{a}_1 = a_1 + \frac{1}{13.5 + 9\Delta\rho} \quad \tilde{b}_2 = b_2 - \frac{1}{216 + 144\Delta\rho} \quad (5.23)$$

Die Lösung des linearen Gleichungssystem (5.19) erfolgt durch LU-Zerlegung [95]. Da Koeffizienten-Matrix keine zeitabhängigen Terme enthält, kann die LU-Zerlegung der Matrix einmalig für jeden  $\nu$ -Wert als Initialisierungsschritt vorgenommen werden. Die Berechnung des Zwei-Teilchen-Potentials während der Propagation reduziert sich damit auf die Rückeinsetzung und Reskalierung nach  $U_{\ell_k \ell_l}^\nu = b^{-1} \rho^{-1} Y_{\ell_k \ell_l}^\nu$ .

## 5.4 Lösen der Orbital-Gleichung

Die Orbital-Gleichung (3.94) muß für alle Radialfunktionen  $Q_{\ell_i}$  erfüllt sein. Man erhält ein lineares Gleichungssystem für die zeitlich abgeleiteten Radialfunktionen  $\dot{Q}_{\ell_i}$

$$\sum_j \gamma_{ij}(t) \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \dot{Q}_{\ell_j}(\rho_p, t) = -i f_{\ell_i}(\rho_p, t) \quad (5.24)$$

$$\begin{aligned} f_{\ell_i}(\rho_p, t) = & \sum_j \gamma_{ij}(t) \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \left[ - \frac{(1 - \rho_p)^3}{2b^2} R''_{\ell_j}(\rho_p, t) \right. \\ & \left. + \left( \frac{\ell_j(\ell_j + 1)}{r(\rho_p)^2} - \frac{Z}{r(\rho_p)} \right) Q_{\ell_j}(\rho_p, t) \right] \\ & + D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \sum_j \gamma_{ij}(t) \sum_{\ell_j} A_{(\ell_i \ell_j \pm 1)} r(\rho_p) Q_{\ell_j}(\rho_p, t) \\ & + \sum_{\tau jkl} \Gamma_{ij\tau kl}(t) \sum_{\nu \ell_j \ell_k \ell_l} U_{\ell_k \ell_l}^\nu(\rho_p, t) c_{\ell_j \ell_i \tau}^\nu c_{\ell_k \ell_l \tau}^\nu Q_{\ell_j}(\rho_p, t) \\ & - \sum_j \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_i \ell_j} \epsilon_{\ell_i \ell_j}(t) Q_{\ell_j}(\rho_p, t) \end{aligned} \quad (5.25)$$

Die Anzahl der gekoppelten Gleichungen entspricht der Anzahl der Radialfunktionen. Solche Gleichungssysteme können mit Standardmethoden, siehe Abschnitt 5.8 gelöst werden. Die zweiten Ableitungen  $R''_{\ell_i}$  werden mit der Fourier-Methode berechnet, die in Abschnitt 5.5 besprochen wird. Die Lagrange'schen Multiplikatoren werden, wie die Ein-Teilchen-Integrale mit der Euler-McLaurin-Formel (5.11) berechnet:

$$\epsilon_{\ell_i \ell_j}(t) = \langle Q_{\ell_j}(t) | f_{\ell_i}(t) \rangle = \sum_{n=1}^{n_p} Q_{\ell_j}^*(\rho_p, t) f_{\ell_i}(\rho_p, t) + C + O(\Delta \rho^4) \quad (5.26)$$

Da das Funktional  $f_{\ell_i}(\rho_p, t)$  Operatoren der Art  $\mathcal{O}(r) = a/r$  und  $\mathcal{O}(r) = b/r^2$  umfaßt, müssen auch für die Lagrange'schen Multiplikatoren Korrekturterme berücksichtigt werden. Mit  $g(\rho_p) = Q^*(\rho_p) f(\rho_p)$  erhält man

$$C = \frac{\Delta \rho}{6} g(\rho_1) - \frac{\Delta \rho}{24} g(\rho_2) \quad \text{für } \ell_i + \ell_j \leq 0 \quad (5.27)$$

## 5.5 Berechnung der zweiten Ableitung

Die zweiten Ableitungen der Orbitalfunktionen können numerisch effizient mit Hilfe der Fourier-Transformation berechnet werden. Dabei wird ausgenutzt, daß sich die Funktion  $|R(t)\rangle$ , sowohl im Koordinatenraum als auch im Impulsraum darstellen läßt. Der Übergang von einer Darstellung in die andere geschieht durch Fourier-Transformation. Die Transformations-Gleichung für die diskrete Funktion  $R(\rho_n, t)$  lautet:

$$r(k_q, t) = \frac{1}{\sqrt{n_p}} \sum_{p=0}^{n_p-1} R(\rho_p, t) e^{-i2\pi\rho_p k_q/n_p} \quad (5.28)$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad \rho_p &= p\Delta\rho & p &= 1, 2, 3, \dots, n_p \\ k_q &= \frac{q}{n_p(\Delta\rho)} & q &= -\left(\frac{n_p}{2}\right), \dots, 0, \dots, \left(\frac{n_p}{2} - 1\right) \end{aligned} \quad (5.29)$$

Die Funktion  $r(k_q, t)$  gibt die Impulsverteilung der Radialfunktion  $R(\rho_p, t)$ . Sie wird Fourier-Transformierte von  $R(\rho_p, t)$  genannt. Die maximale Frequenz in dieser Darstellung ist die sogenannte Nyquistfrequenz  $k_c = 1/(2\Delta\rho)$ . Die Inversion dieser diskreten Fourier-Transformation ergibt

$$R(\rho_p, t) = \frac{1}{\sqrt{n_p}} \sum_{q=-\frac{n_p}{2}}^{\frac{n_p}{2}-1} r(k_q, t) e^{i2\pi\rho_p k_q/n_p} \quad (5.30)$$

Die Gleichung (5.28) ist periodisch in  $k$  mit einer Periode von  $n_p$ . Daher gilt  $r(k_q, t) = r(k_{n_p+q}, t)$  und Gleichung (5.30) kann als

$$R(\rho_p, t) = \frac{1}{\sqrt{n_p}} \sum_{q=0}^{n_p-1} r(k_q, t) e^{i2\pi\rho_p k_q/n_p} \quad (5.31)$$

geschrieben werden. Die Frequenz  $k_q = 0$  hat dann den Index  $q=0$ . Die positiven Frequenzen  $0 < k_q < k_c$  besitzen die Indizes  $q = 1, 2, \dots, (\frac{n_p}{2} - 1)$ , die negativen Frequenzen  $-k_c < k_q < 0$  erhalten die Indizes  $q = (\frac{n_p}{2} + 1), (\frac{n_p}{2} + 2), \dots, (n_p - 1)$ . Für die negative und die positive Nyquistfrequenz  $k_c$  haben die Frequenzfunktionen wegen der Periodizität denselben Wert, und sie erhalten daher den gemeinsamen Index  $\frac{n_p}{2}$ .

Ebenso wie die Funktionen lassen sich auch die Operatoren im Koordinaten- und im Impulsraum darstellen. Der Operator der kinetischen Energie enthält im Koordinatenraum die zweiten Ableitungen, im Impulsraum ist der Operator jedoch multiplikativ

$$\mathcal{T}(\rho) = -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \quad \mathcal{T}(k) = 2\pi^2 k^2 \quad (5.32)$$

Der Term der kinetischen Energie kann also durch Fourier-Transformation von  $R(\rho, t)$  in den Impulsraum, Multiplikation mit  $\mathcal{T}(k)$  und inverser Transformation berechnet werden [96,97].

Komplex konjugiert man die Gleichung (5.28), so sieht man, daß die diskrete Funktion  $r^*(k_q, t)$  durch dieselbe Transformations-Vorschrift aus  $R^*(\rho_p, t)$  erhalten wird wie in Gleichung (5.31) die Funktion  $R(\rho_p, t)$  aus  $r(k_q, t)$ . Die inverse Fourier-Transformation kann also auch ausgeführt werden, indem man die Funktion  $R(\rho_p, t)$  komplex konjugiert, nach Gleichung (5.28) transformiert und das Ergebnis erneut komplex konjugiert. Hin- und Rücktransformation sind so mit derselben Routine möglich. Für die Fourier-Transformation wurden die Programme (C06FCF/C06GCF) aus der NAG-Bibliothek verwendet [98].

Die diskrete Fourier-Transformation ist eine Näherung der kontinuierlichen Fourier-Transformation [99]. Die Güte der Näherung hängt in starkem Maß von der zu transformierenden Funktion und der Wahl des äquidistanten Gitters ab. Die wichtigsten Eigenschaften der diskreten Fourier-Transformation sind in Anhang A.4 kurz dargestellt.

Der Vorteil der Fourier-Methoden bei der Berechnung der kinetischen Energie in der Zeitpropagation beruht auf dem Abschneiden der geringen Anteile sehr hoher Frequenz-Komponenten in den Radialfunktionen, denn die diskrete Fourier-Transformation erkennt nur Frequenzen unterhalb der kritischen Nyquistfrequenz. Die Energie-Zeit-Unschärferelation gibt einen maximalen Zeitschritt  $\Delta t$  umgekehrt proportional zum möglichen Energie-Intervall  $\Delta E$  für die Propagation vor. Die Fourier-Methode beschränkt hier also die möglichen kinetischen Energien auf  $K_{max} = \pi^2/(2\Delta\rho^2)$  und erlaubt damit bei gleicher Gitterpunktzahl erheblich größere Zeitschritte während der Propagation als beispielsweise eine diskrete Punkteformel.

Die diskrete Fourier-Transformation liefert nur dann gute Ergebnisse, wenn die zu transformierenden Funktionen raumbegrenzt sind, das heißt an den Grenzen des abgebildeten Bereiches Null werden. Funktionen, die am Rand nicht Null werden, erzeugen zusätzliche Frequenzkomponenten, sogenannte Seitenschwinger, in der transformierten Funktion. Im Hinblick auf die Rücktransformation muß gefordert werden, daß sowohl die Funktionen als auch ihre zweiten Ableitungen an beiden Rändern Null werden. Am rechten Rand ist diese Forderung wegen des exponentiellen Verhaltens der Radialfunktionen immer erfüllt. Am linken Rand sind zwar die Radialfunktionen in jedem Fall Null, nicht aber die zweiten Ableitungen. Die Radialfunktionen können

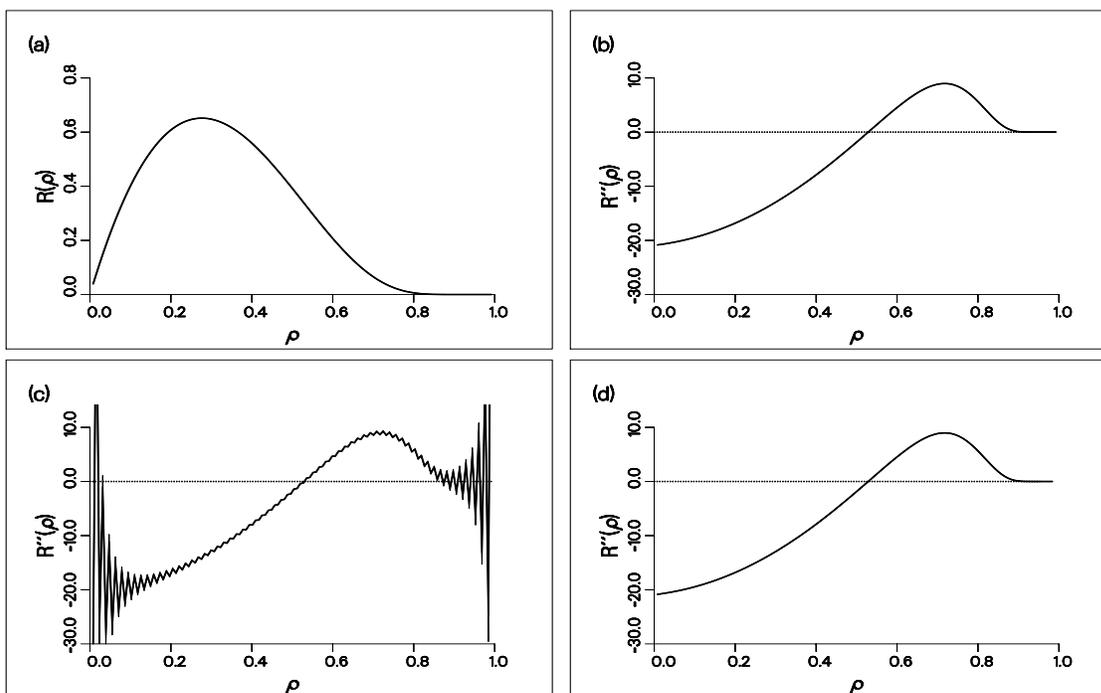
durch die Reihenentwicklung

$$R(\rho) = \sum_{m=0}^{\infty} a_m \rho^{\ell+m+1} \quad (5.33)$$

dargestellt werden. Damit ergeben sich für die Randwerte

$$\begin{aligned} \ell = 0 & : R(0) = 0 \quad R'(0) = a_0 \quad R''(0) = 2a_1 \\ \ell = 1 & : R(0) = 0 \quad R'(0) = 0 \quad R''(0) = 2a_0 \\ \ell \geq 2 & : R(0) = 0 \quad R'(0) = 0 \quad R''(0) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (5.34)$$

Für Radialfunktionen mit  $\ell \leq 1$  laufen die zweiten Ableitungen also gegen einen festen, von Null verschiedenen Wert. Damit erhält man in der Transformation Unstetigkeitsstellen und somit die in Abbildung (5.1c) deutliche erkennbaren Seitenschwinger.



**Abbildung 5.1:**

(a) Schalenfunktion  $R(\rho)$  mit  $\ell = 0$  und deren zweite Ableitung: (b) nach einer 6-Punkte-Formel, nach der Fourier-Methode (c) ohne Hilfsfunktion und (d) mit Hilfsfunktion.

Eine einfache Fensterfunktion zur Unterdrückung dieses Effekts kann hier wegen der Signalverbreiterung bei der Rücktransformation nicht verwendet werden. Eingeführt wird daher die Hilfsfunktion  $H_\ell(\rho)$ , die von den kritischen Randfunktionen subtrahiert wird. Wegen der Linearität der Fourier-Transformation und der Differentiation erhält man

$$\tilde{R}(\rho) = R(\rho) - H_\ell(\rho) \quad (5.35)$$

$$\tilde{R}''(\rho) = R''(\rho) - H_\ell''(\rho) . \quad (5.36)$$

Die Hilfsfunktion soll so bestimmt werden, daß die Funktion  $\tilde{R}(\rho)$  selbst und ihre erste und zweite Ableitungen an den Rändern Null werden. Aus Gleichung (5.36) kann dann die tatsächliche Ableitung  $R''(\rho)$  bestimmt werden. Als Hilfsfunktionen bieten sich die Radialfunktion von wasserstoffartigen Atomen an. Sie besitzen die richtigen Funktionsverlauf am linken Rand und fallen am rechten Rand exponentiell auf Null. Für  $\ell = 0$  ergibt sich

$$H_0(\rho) = \alpha \rho \exp\left(-\frac{Z\rho b}{1-\rho}\right) \quad (5.37)$$

$$H_0'(\rho) = \alpha \left(1 - \frac{Z\rho b}{(1-\rho)^2}\right) \exp\left(-Z\frac{\rho b}{1-\rho}\right) \quad (5.38)$$

$$H_0''(\rho) = -\alpha Z b \left(\frac{2-2\rho-Zb\rho}{(1-\rho)^4}\right) \exp\left(-\frac{Z\rho b}{1-\rho}\right) \quad (5.39)$$

Für sie ergeben sich die Randwerte:

$$\begin{aligned} H_0(0) &= 0 & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_0(\rho) &= 0 \\ H_0'(0) &= \alpha & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_0'(\rho) &= 0 \\ H_0''(0) &= -2\alpha b Z & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_0''(\rho) &= 0 \end{aligned} \quad (5.40)$$

Für  $\ell = 1$  lautet die Hilfsfunktion

$$H_1(\rho) = \alpha \left(\frac{\rho^2}{1-\rho}\right) \exp\left(-\frac{Z\rho b}{2(1-\rho)}\right) \quad (5.41)$$

$$H_1'(\rho) = \alpha \rho \left(\frac{4-6\rho+2\rho^2-Zb\rho}{2(1-\rho)^3}\right) \exp\left(-Z\frac{\rho b}{2(1-\rho)}\right) \quad (5.42)$$

$$H_1''(\rho) = \alpha \left(\frac{8-16\rho+8\rho^2-8Zb\rho+8Zb\rho^2+\rho^2 Z^2 b^2}{4(1-\rho)^5}\right) \exp\left(-\frac{Z\rho b}{2(1-\rho)}\right) \quad (5.43)$$

Sie haben die Randwerte:

$$\begin{aligned}
H_1(0) &= 0 & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_1(\rho) &= 0 \\
H_1'(0) &= 0 & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_1'(\rho) &= 0 \\
H_1''(0) &= 2\alpha & \lim_{\rho \rightarrow 1} H_1''(\rho) &= 0
\end{aligned} \tag{5.44}$$

Zur Bestimmung des Parameters  $\alpha$  werden die Randwerte der Radialfunktionen aus der Reihenentwicklung (5.33) und die Randwerte der Hilfsfunktionen gleichgesetzt.

$$\begin{aligned}
\ell = 0 & : R'(0) = a_0 = \alpha & R''(0) &= 2a_1 = -2\alpha bZ \\
\ell = 1 & : & R''(0) &= 2a_0 = 2\alpha
\end{aligned} \tag{5.45}$$

Die Ableitungen der Radialfunktion am linken Rand werden durch Fünf-Punkte-Formeln [93] bestimmt.

$$R'(\rho_0) = \frac{1}{4!\Delta\rho} (96R(\rho_1) - 72R(\rho_2) + 32R(\rho_3) - 6R(\rho_4)) \tag{5.46}$$

$$R''(\rho_0) = \frac{2!}{4!\Delta\rho^2} (-104R(\rho_1) + 114R(\rho_2) - 56R(\rho_3) + 11R(\rho_4)) \tag{5.47}$$

Mit den Gleichungen (5.45) werden dann die  $\alpha$ -Werte für die Hilfsfunktionen berechnet. Für Radialfunktionen mit  $\ell = 0$  kann dabei sowohl die erste als auch die zweite Ableitung zur Bestimmung herangezogen werden. Ein Vergleich zeigt, daß die erste Ableitung einen numerisch besseren  $\alpha$ -Wert liefert.

Für die Bildung der zweiten Ableitungen von Radialfunktionen mit  $\ell \leq 1$  wird mit dem zugehörigen  $\alpha$ -Wert die Hilfsfunktion  $H_\ell(\rho)$  berechnet,  $\tilde{R}(\rho) = R(\rho) - H_\ell(\rho)$  gebildet und zu  $\tilde{r}(k) = r(k) - h_\ell(k)$  transformiert. Im Impulsraum wird durch Multiplikation mit dem Operator der kinetischen Energie  $\mathcal{T}(k)$  die zweite Ableitung  $\tilde{r}''(k) = r''(k) - h_\ell''(k)$  gebildet und rücktransformiert. Es ergibt sich  $\tilde{R}''(\rho) = R''(\rho) - H_\ell''(\rho)$  und damit  $R''(\rho)$ . Dieses Verfahren liefert numerisch saubere zweite Ableitungen, wie ein Vergleich in Abbildung (5.1b) und (5.1d) zeigt. Für Schalenfunktionen mit  $\ell > 1$  können die Ableitungen ohne Hilfsfunktion gebildet werden.

## 5.6 Erzeugen der Start-Basis

Zum Start der Propagation ist ein Anfangszustand bei  $t = 0$ ,  $\Psi(\vec{\tau}, 0)$  zu bestimmen. Dazu sind die CI-Koeffizienten und die Radialfunktionen der Spinorbitale nötig. Die Radialfunktionen werden dabei mit dem numerischen Atom-MCSCF-Programm von J. Hinze und J. Stiehler [82] erzeugt. Dieses Programm berechnet stationäre, atomare Eigenfunktionen im feldfreien Raum. Es benutzt dabei dieselbe Funktions-Entwicklung (3.8)-(3.10), wie sie für das zeitabhängige MCSCF-Verfahren benutzt wird. Allerdings ist der Hamilton-Operator ohne äußeres Feld kugelsymmetrisch und die  $r$ - und die  $\theta$ -Koordinate können sauber getrennt werden. Die Spinorbitale sind dann Eigenfunktionen der Symmetrieeoperatoren  $\hat{I}^2$ ,  $\hat{I}_z$ ,  $\hat{s}^2$  und  $\hat{s}_z$  mit den Eigenwerten  $l$ ,  $m$ ,  $s$  und  $ms$  und werden durch einen einfachen Produktansatz beschrieben

$$\tilde{\psi}_{n_i \ell_i m_i m s_i}(\vec{\tau}, t) = \frac{\tilde{P}_{n_i \ell_i}(r, t)}{r} Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi) \rho_{m s_i}(\sigma) . \quad (5.48)$$

Die Entwicklung der Spinorbitale in Kugelflächenfunktionen über eine  $\ell$ -Summe wie in Gleichung (3.13) entfällt. Außerdem lassen sich im zeitunabhängigen System rein reelle Lösungen finden. Alle Koeffizienten und Funktionen der stationären Entwicklung sind daher reell.

Erzeugt wird also ein Anfangszustand für Atome im feldfreien Raum. Die so geschaffene Radialfunktion  $\tilde{P}_{n_i \ell_i}$  des Spinorbitals  $\tilde{\psi}_{n_i \ell_i m_i m s_i}$  wird auf den Realteil der Radialfunktion  $P_{n_i \lambda_i \ell_i}$  in der  $\ell$ -Entwicklung des entsprechenden Spinorbitals  $\psi_{n_i \lambda_i m_i m s_i}$  im elektrischen Feld übertragen. Alle weiteren Radialfunktionen in der Entwicklung sowie alle Imaginärteile der Radialfunktionen werden Null gesetzt. Ein Beispiel für diese Übertragung einer kugelsymmetrischen Orbital-Basis in eine parabolische Orbital-Basis ist in Tabelle (5.1) gezeigt. Im elektrischen Feld haben das  $2s$ - und das  $2p_0$ -Orbital wegen der Vorzugsrichtung des Feldes dieselbe Symmetrie, und man erhält zwei Orbitalfunktionen  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  mit denselben Quantenzahl  $n$ ,  $\lambda$ ,  $m$  und  $ms$ . Aufgrund der gleichen Symmetrie können in parabolischen Koordinaten Linearkombinationen zwischen diesen beiden Orbitalfunktionen gebildet werden, die sich dann anhand zweier zusätzlicher, sogenannter parabolischer Quantenzahlen  $n_1$  und  $n_2$  klassifizieren lassen [4]. Die Indices der Orbitalfunktionen im Feld  $\psi_s$ ,  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  beziehen sich auf ihren Charakter bei der Initialisierung. Während der Propagation im Feld werden auch die jeweils anderen Radialfunktionen des Spinorbitals erzeugt, und die  $\ell$ -Quantenzahl verliert ihre Bedeutung.

Die Radialfunktionen des numerischen MCSCF-Programms sind ebenso wie Radialfunktionen des zeitabhängigen MCSCF-Verfahrens auf einem rationalen Grid dargestellt. Startfunktionen mit gleicher Gitterpunktzahl und  $b$ -Parameter können also direkt übernommen werden. Bei unterschiedlicher

**Tabelle 5.1:**

Übertragung einer Orbital-Basis des numerischen Atom-MCSCF-Programms in eine Orbital-Basis des zeitabhängigen MCSCF-Verfahrens. Die Radialfunktion  $\tilde{P}_{n_i l_i}$  des Spinorbitals  $\tilde{\psi}_{n_i l_i m_i m_{s_i}}$  wird auf die Radialfunktion  $P_{n_i \lambda_i l_i}$  in der  $l$ -Entwicklung des Spinorbitals  $\psi_{n_i \lambda_i m_i m_{s_i}}$  im Feld übertragen. Alle weiteren Radialfunktionen in der Entwicklung werden Null gesetzt.

Orbital-Basis ohne Feld		Orbital-Basis im Feld	
$\tilde{\psi}_{n_i l_i m_i m_{s_i}}$	$\tilde{P}_{n_i l_i}$	$\psi_{n_i \lambda_i m_i m_{s_i}}$	$P_{n_i \lambda_i l_i}$
$1s$ : $\tilde{\psi}_{100 \pm \frac{1}{2}}$	$\tilde{P}_{10}$	$\psi_s$ : $\psi_{100 \pm \frac{1}{2}}$	$P_{100}$ $P_{101}$ ...
$2s$ : $\tilde{\psi}_{200 \pm \frac{1}{2}}$	$\tilde{P}_{20}$	$\psi_{s'}$ : $\psi_{200 \pm \frac{1}{2}}$	$P_{200}$ $P_{201}$ ...
$2p_0$ : $\tilde{\psi}_{210 \pm \frac{1}{2}}$	$\tilde{P}_{21}$	$\psi_p$ : $\psi'_{200 \pm \frac{1}{2}}$	$P'_{200}$ $P'_{201}$ ...

Gitterpunktzahl oder  $b$ -Parameter können die Funktionen an den neuen Stützpunkten über eine einfache Spline-Interpolation berechnet werden.

Mit den so geschaffenen Radialfunktionen wird im zeitabhängigen MCSCF-Verfahren die Hamilton-Matrix, Abschnitt 3.3, aufgestellt. Durch Diagonalisieren, Abschnitt (5.7), erhält man die Eigenenergien und CI-Vektoren des Systems. Als Startwerte der CI-Koeffizienten werden in der Regel die CI-Koeffizienten des Grundzustandes verwendet.

## 5.7 Diagonalisieren der Hamilton-Matrix

Zum Bestimmen der aktuellen Eigenwerte des Systems wird die Hamilton-Matrix (3.47) ohne das Übergangsdipol-Matrixelement aufgestellt.

$$\langle \Phi_I | \mathcal{H}_0 | \Phi_J \rangle = \langle \Phi_I | h | \Phi_J \rangle + \langle \Phi_I | g | \Phi_J \rangle \quad (5.49)$$

Der Operator  $\mathcal{H}_0$  ist der Hamilton-Operator des ungestörten  $n$ -Elektronen-Atoms. Er enthält die zeitunabhängigen Ein-Elektronen-Operatoren  $h$  und die Zwei-Elektronen-Operatoren  $g$ , die in den Gleichungen (3.7) beziehungsweise (3.3) definiert sind. Durch Diagonalisieren dieser Hamilton-Matrix

$$C^{-1} H_0 C = E \quad (5.50)$$

erhält man die Energieeigenwerte des Systems als Elemente der diagonalen Matrix  $\mathbf{E}$  und die zugehörigen CI-Vektoren als Spalten der Matrix  $\mathbf{C}$ . Zur Lösung dieses Eigenwert-Problems wurden die Standard-Verfahren (F01BCF/F02AYF) aus der NAG-Bibliothek [98] verwendet. Diese Routinen reduzieren die komplexe hermitesche Matrix  $\mathbf{H}_0$  zu einer reellen tridiagonalen Matrix nach der Householder-Methode [95]. Die Eigenwerte und Eigenvektoren werden dann durch den QL-Algorithmus [95] bestimmt.

## 5.8 Propagation

Im MCSCF-Ansatz wird die Lösung der Schrödinger-Gleichung zerlegt in zwei zeitabhängige Gleichungen für CI-Koeffizienten und Radialfunktionen der Spinorbitale. Beide Gleichungen sind voneinander abhängig, da die Hamilton-Matrix mit den Radialfunktionen und der Fock-Operator mit den CI-Koeffizienten zu den entsprechenden Zeiten aufgebaut wird. Soll ein Atom über einen Zeitraum beobachtet werden, müssen daher beide Gleichungen parallel propagiert werden. Sind CI-Koeffizienten und Radialfunktionen zu einem Zeitpunkt bekannt, lassen sich ihre Zeitableitungen mit Hilfe der Koeffizienten-Gleichung (3.29) und der Fock-Gleichungen der Radialfunktionen (3.94) berechnen. Die Koeffizienten-Gleichungen lassen sich leicht als Matrix-Gleichung

$$\dot{\mathbf{c}} = -i\mathbf{H}\mathbf{c} \quad (5.51)$$

schreiben. Dabei sind die Elemente der Hamilton-Matrix in  $[\mathbf{H}]_{IJ} = \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle$  und CI-Koeffizienten in den Vektoren  $[\mathbf{c}]_I = C_I$  zusammengefaßt. Die Orbital-Gleichungen müssen für alle Radialfunktionen  $|Q_{\ell_n}\rangle$  erfüllt sein. Auch Sie lassen sich in Matrix-Form schreiben

$$\gamma\dot{\mathbf{Q}} = \mathbf{F} \quad (5.52)$$

Hier sind die effektiven Strukturfaktoren in der hermiteschen  $\gamma$ -Matrix  $[\boldsymbol{\gamma}]_{ij} = \gamma_{ij}$  zusammengefaßt. Die Matrix der abgeleiteten Radialfunktionen enthält in jeder Spalte Radialfunktionen mit denselben  $\ell_i$ -Werten. Das Matrixelement

$$[\dot{\mathbf{Q}}]_{i,\ell_i} = | \dot{Q}_{\ell_i} \rangle \quad (5.53)$$

enthält die zeitlich abgeleitete Partialwelle  $\ell_i$  des  $i$ -ten Spinorbitals. Die rechte Seite wird ebenfalls als Matrix geschrieben. Das Matrixelement

$$[\mathbf{F}]_{i,\ell_i} = | f_{\ell_i} \rangle \quad (5.54)$$

enthält die rechte Seite der Orbital-Gleichung (5.25) für die Partialwelle  $\ell_i$  des  $i$ -ten Spinorbitals. Die Gleichung (5.52) ist ein lineares Gleichungssystem

mit einer hermiteschen  $\gamma$ -Matrix, das mit Standardmethoden zu lösen ist. Zur Lösung wurden die Programme (F07PSF/FO7PRF) aus der NAG-Bibliothek gewählt [98].

Die einfachste Methode zur Zeitpropagation ist Differenzen-Methode zweiter Ordnung [101]. Sie erfüllt die Grundsätze der Quantenmechanik, wie Erhaltung von Norm und Energie sowie die mikroskopische Reversibilität. Hierbei wird die zeitliche Ableitung durch die Differenzen-Formel zweiter Ordnung approximiert. Die Koeffizienten und Radialfunktionen werden zur diskreten Zeiten  $t_j = j\Delta t$ ,  $j = 0, 1, 2, \dots$  bestimmt.

$$\frac{\partial \mathbf{c}(t_j)}{\partial t} = \frac{\mathbf{c}(t_{j+1}) - \mathbf{c}(t_{j-1})}{2\Delta t} \quad (5.55)$$

$$\frac{\partial \mathbf{Q}(\rho_p, t_j)}{\partial t} = \frac{\mathbf{Q}(\rho_p, t_{j+1}) - \mathbf{Q}(\rho_p, t_{j-1})}{2\Delta t} \quad (5.56)$$

Die Radialfunktionen sind in einem rationalen Gitter (5.2) diskretisiert. Koeffizienten und Radialfunktionen zur Zeit  $t_{j+1}$  können dann als

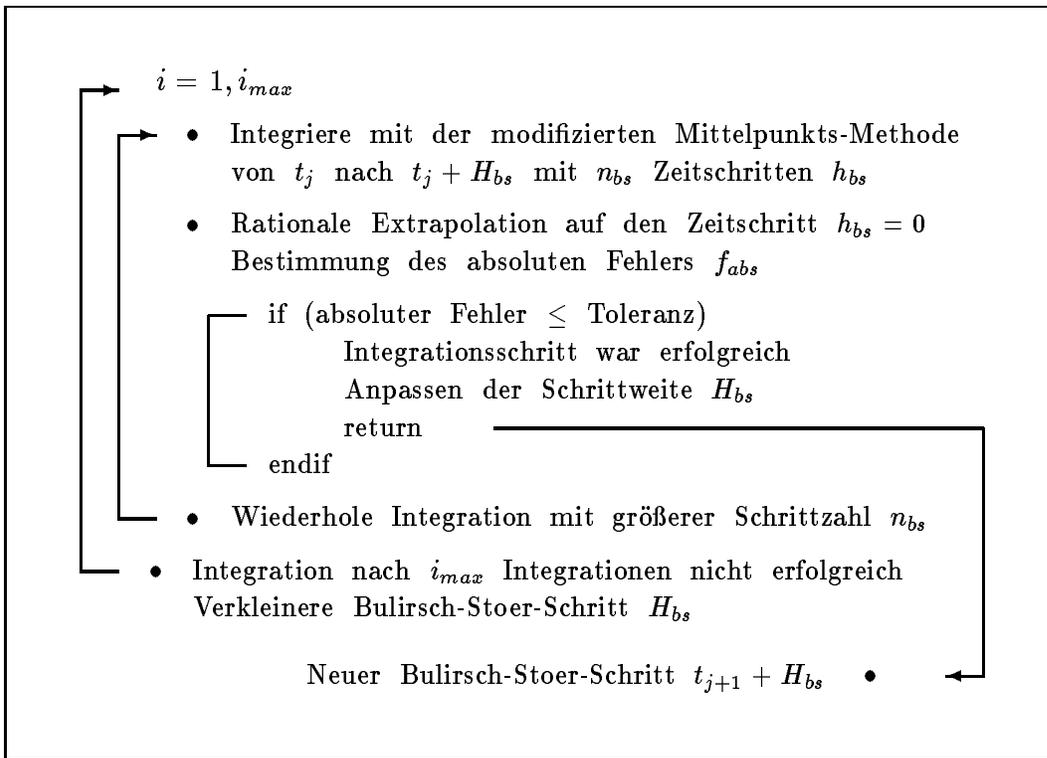
$$\mathbf{c}(t_{j+1}) = \mathbf{c}(t_{j-1}) - i2\Delta t \mathbf{H}(t_j) \mathbf{c}(t_j) \quad (5.57)$$

$$\mathbf{Q}(\rho_p, t_{j+1}) = \mathbf{Q}(\rho_p, t_{j-1}) + 2\Delta t \boldsymbol{\gamma}^{-1}(t_j) \mathbf{F}(\rho_p, t_j) \quad (5.58)$$

berechnet werden. Die zeitlichen Ableitungen der Koeffizienten und Radialfunktionen ergeben sich aus den Matrix-Gleichungen (5.51) und (5.52). Zum Start der Methode müssen die Koeffizienten und Radialfunktionen zur den Zeiten  $t_0$  und  $t_1$  bekannt sein. Der erste Zeitschritt erfolgt daher über ein Zwei-Punkte-Verfahren derselben Fehlerordnung.

Dieses einfache Verfahren ist wegen der vorgegeben Schrittweite sehr starr. Besser geeignet sind Verfahren, die ihre Schrittweite an das Problem anpassen und so eine vorgegebene Genauigkeit mit minimalem rechnerischen Aufwand erreichen. Ein bewährtes Verfahren ist die Bulirsch-Stoer Methode [102,103]. Hier wird ein verhältnismäßig großer Zeitschritt  $H_{bs}$  in  $n_{bs}$  kleinere Zeitschritte  $h_{bs} = H_{bs}/n_{bs}$  zerlegt und mit der modifizierten Mittelpunkts-Methode von  $t$  nach  $t + H_{bs}$  propagiert.

Die modifizierte Mittelpunkts-Methode [102] beginnt mit einem einfachen Euler-Schritt, gefolgt von  $(n_{bs} - 1)$ -Schritten der Differenzen-Methode zweiter Ordnung. Zur Verbesserung des Ergebnisses wird zum Abschluß ein weiterer Euler-Schritt berechnet und die Ergebnisse des vorletzten Punktes  $(n_{bs} - 1)$  und des überzähligen Punktes  $(n_{bs} + 1)$  gemittelt. Die Idee des Bulirsch-Stoer-Verfahrens ist, daß das numerische Ergebnis von der Schrittweite



**Abbildung 5.2:** Bulirsch-Stoer-Algorithmus

$h_{bs}$  abhängt. Durch stetiges Verkleinern der Schrittweite, erhält man das numerische Ergebnis der Propagation als Funktion der Schrittweite. Mit einer rationalen Extrapolation [102] wird das numerische Ergebnis für eine Schrittweite von  $h_{bs} = 0$  bestimmt. Die Extrapolation liefert neben dem extrapolierten Ergebnis auch eine Fehlerabschätzung. Ist dieser Fehler zu hoch, wird die Propagation mit noch kleinerer Schrittweite  $h_{bs}$ , also höherer Schrittzahl  $n_{bs}$  wiederholt. Die von Bulirsch und Stoer vorgeschlagene Sequenz für die Anzahl der Schritte lautet

$$n_{bs} = 2, 4, 6, 8, 12, 16, 24, 32, 48, 64, 96, \dots, [n_j = 2n_{j-2}], \dots \quad (5.59)$$

In neueren numerischen Tests fand Deuffhard [104], daß eine Sequenz mit  $[n_j = 2j]$  in einigen Fällen noch effizienter arbeitet.

Die Kombination der modifizierten Mittelpunkts-Methode mit einer rationalen Extrapolation ist besonders günstig, da sich der Fehler der Propagation als Potenzreihe mit geraden Potenzen von  $h_{bs}$  ausdrücken läßt. So wird in der rationalen Extrapolation bei der Konstruktion von Näherungswerte mit höher Fehlerordnung das Ergebnis immer gleich um zwei Potenzen von  $h_{bs}$  verbessert.

Das Bulirsch-Stoer-Verfahren verfügt über eine einfache Schrittweitensteuerung, bei der die Größe des Bulirsch-Stoer-Schritts  $H_{b_s}$  anhand der benötigten Propagationen berechnet wird. Als optimal für die rationale Extrapolation sind sieben Propagationsergebnisse, da bei mehr als sieben Ergebnissen die Ergebnisse der früheren Propagationen mit sehr großen Schrittweiten für das extrapolierte Ergebnis unbedeutend sind. Werden also mehr als sieben Propagationen benötigt, wird der Bulirsch-Stoer-Schritt verkleinert, bei weniger als sieben Schritten wird er vergrößert. Auf diese Weise paßt sich das Bulirsch-Stoer-Verfahren flexibel an das Problem an.

Eine wichtige Charakteristik quantenmechanischer Systeme sind die Unschärferelationen, die auch bei der Diskretisierung von Systemen eine entscheidende Rolle spielen. Aus der Zeit-Energie-Unschärfe

$$\Delta t \Delta E \geq \hbar \quad (5.60)$$

ergeben sich Beschränkungen bei der Wahl des Zeitschritts während der Propagation [96]. In der diskreten Darstellung kann der Bereich von möglichen Eigenwerten des Hamilton-Operators abgeschätzt werden. Der dargestellte Energiebereich ist damit auf  $\Delta E = E_{max} - E_{min}$  beschränkt. Die maximale Energie ergibt sich aus der maximalen kinetischen Energie  $K_{max}$  und der größten potentiellen Energie  $V_{max}$ . Die minimale Energie ergibt sich aus der kleinsten potentiellen Energie  $V_{min}$

$$\begin{aligned} E_{max} &= V_{max} + K_{max} \\ E_{min} &= V_{min} \end{aligned} \quad (5.61)$$

Die Verwendung der Fourier-Methode (A.4) gibt als maximale Frequenz im Impulsraum die Nyquistfrequenz  $k_c = 1/(2\Delta\rho)$  vor. Damit ergibt sich eine maximale kinetische Energie von

$$K_{max} = \frac{\pi^2}{2\Delta\rho^2} \quad (5.62)$$

Somit ist der dargestellte Energiebereich bekannt. Das Volumen des Zeit-Energie-Phasenraums bei einer Propagation über ein Zeitintervall  $\Delta T$  ist damit gegeben durch

$$\Delta E \Delta T = \text{Vol} \quad (5.63)$$

Im Phasenraum ist das kleinste Volumen, in dem ein System lokalisiert werden kann, gegeben durch die kleinste Wirkung  $h$ . Damit läßt sich das Gesamtvolumen als  $\text{Vol} = jh$  angeben. Hier ist  $j$  die Anzahl der Gitterpunkte in Phasenraum. Das bedeutet, eine diskrete Darstellung des Energie-Zeit-Raumes ist dann möglich, wenn mindestens ein Punkt pro minimalem Volumen vorhanden ist. Da während jedes Zeitschritts der

gesamte Energiebereich verwandt wird, ist  $j$  auch die Anzahl der Zeitschritte  $\Delta t$ , die während der Propagation über ein Zeitintervall  $\Delta T$  mindestens gemacht werden muß. Damit ergibt sich eine maximale Größe

$$\Delta t_{max} = \frac{h}{\Delta E} = \frac{\Delta T}{j} \quad (5.64)$$

für die verwendeten Zeitschritte. Wird ein Zeitschritt größer als  $\Delta t_{max}$  verwendet, erhält man in der Zeitentwicklung einen exponentiellen Fehler. Doch auch beim Einhalten dieses Stabilitätskriteriums enthält das Propagationsschema Fehler, die im Laufe der Propagation akkumuliert werden. Bei der Bulirsch-Stoer-Methode ist dies ein maximaler absoluter Fehler, der für die Extrapolation vorgegeben wird. Um zu große Akkumulationsfehler zu vermeiden, muß der Zeitschritt weiter verkleinert werden. Eine Zeitschritt  $\Delta t = 0.2\Delta t_{max}$  ist meistens ausreichend [96]. Die in der Bulirsch-Stoer-Methode verwendeten Schrittweiten  $\Delta t = h_{bs}$  können wegen der günstigen Fehlerentwicklung in der rationalen Extrapolation erheblich größer gewählt werden als die einer einfachen Differenzenmethode zweiter Ordnung. Somit benötigt der Bulirsch-Stoer-Formalismus bei gleicher Genauigkeit insgesamt weniger Auswertungen der rechten Seiten zur Propagation.

Die Effizienz der Propagation hängt wesentlich von der maximalen Größe des Zeitschritts und damit von dem Energieintervall  $\Delta E$  ab. Hierbei spielen zwei Aspekte eine Rolle. Die maximale kinetische Energie wird bei Verwendung der Fourier-Methode (5.5) durch die Schrittweite  $\Delta\rho$  bestimmt. Eine Erhöhung der Gesamtpunktzahl  $n_p$  führt zu einer Verkleinerung der Schrittweite  $\Delta\rho$  und somit zu höheren kinetischen Energien  $K_{max}$ . Zum anderen spielt das Coloumb-Potential  $-Z/r$  zwischen Kern und Elektronen eine entscheidende Rolle. Dieses Potential wird zum Ursprung unendlich stark negativ. Je näher also der erste Punkt am Ursprung liegt, desto negativer wird das Potential  $V_{min}$ . Bei gegebener Punktzahl  $n_p$  bestimmt der  $b$ -Parameter über die Verteilung der Punkte. Je kleiner  $b$  gewählt wird, desto höher ist die Punktzahl in Kernnähe und desto näher liegt der erste Punkt am Ursprung. Wird der  $b$ -Parameter zu groß gewählt, wird die Darstellung der Radialfunktionen in der Nähe des Ursprungs schlecht. Eine gute Punkteverteilung für Grundzustände erhält man, wenn  $b$  mit der empirischen Formel

$$b(Z, n, n_p) = \left(0.85 \frac{1}{\sqrt{Z}} - 0.04\right) \sqrt[3]{\frac{800}{n_p}} \sqrt{\frac{2}{Z - n + 2}} \quad (5.65)$$

bestimmt wird [82]. Hier bedeuten  $Z$  die Kernladungszahl,  $n$  die Elektronenzahl und  $n_p$  die Gitterpunktzahl. Für hoch angeregte Zustände muß dieser  $b$ -Parameter vergrößert werden, damit genügend Punkte für die äußeren Extrema der Radialfunktionen zur Verfügung stehen. Bei der Wahl der Gitterpunktzahl

$n_p$  sollte auch die Fourier-Transformation berücksichtigt werden. Die schnelle Fourier-Transformation ist am effizientesten, wenn  $n_p + 2$  eine Potenz von Zwei ist.



## 6 Ergebnisse und Diskussion

In den vorangegangenen Kapiteln wurden zwei grundlegende Verfahren zur Beschreibung der Dynamik von Mehr-Elektronen-Atomem vorgestellt. Sowohl das MCSCF-Verfahren als auch das CI-Verfahren beruhen auf einem Multi-Konfigurations-Ansatz. Für beide Verfahren wurde ein Computerprogramm entwickelt. Anhand der zeitlichen Entwicklung von Helium in einem linear polarisierten Laserfeld werden beide Methoden im folgenden vorgestellt und getestet.

Alle Größen sind, soweit nicht anders vermerkt, in atomaren Einheiten gegeben. Nach den Empfehlungen der IUPAC werden die atomaren Einheiten als Kombinationen der Basiseinheiten Ruhemasse des Elektrons  $m_e$ , Elementarladung  $e$ , Bohrscher Radius  $a_0$  und Wirkung  $\hbar$ , sowie der Energieeinheit  $E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$  ausgedrückt. In den Bildern werden aus Gründen der besseren Lesbarkeit auch die Abkürzungen bohr und hartree sowie atu (atomic time unit) verwendet. Die Umrechnungsfaktoren zu den SI-Einheiten finden sich im Anhang A.1.

### 6.1 Anregung von Helium im MCSCF-Ansatz

Mit dem MCSCF-Ansatz wird die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung in zwei zeitabhängige Gleichungen für die CI-Koeffizienten (3.29) und die Radialfunktionen der Spinorbitale (3.94)

$$\dot{C}_I = -i \sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J \quad \forall I \quad (6.1)$$

$$\sum_j \gamma_{nj} \sum_{\ell_j} \delta_{\ell_n \ell_j} | \dot{P}_{\ell_j} \rangle = \sum_j \sum_{\ell_j} [ \mathcal{F}_{\ell_n \ell_j} - \epsilon_{\ell_n \ell_j} ] | P_{\ell_j} \rangle \quad \forall n \quad (6.2)$$

zerlegt. Beide Gleichung sind voneinander abhängig und müssen gemeinsam propagiert werden. Als Propagator wird das Bulirsch-Stoer Verfahren verwandt, das in Abschnitt 5.8 beschrieben wurde.

### 6.1.1 Wahl der Basis

Die MCSCF-Methode soll anhand einer Einfach-Anregung aus dem Helium-Grundzustand  $(1s^2)^1S$  in Helium  $^1P$ -Zustände getestet werden.



Zum Start wird ein minimaler Orbital-Basisatz von je einem  $s$ - und  $p$ -artigen Orbital benötigt. Daraus resultiert eine vollständige Start-Basis von drei Konfigurations-Zustandsfunktionen, abgekürzt CSF's:  $(s^2)^1S$ ,  $(sp)^1P$  und  $(p^2)^1S$ . Das  $s$ -Orbital dieser Basis wird für die  $(s^2)$ - und die angeregte  $(sp)$ -Konfiguration benötigt. Da das  $s$ -Orbital der angeregten CSF's jedoch eine räumlich ausgedehntere Radialfunktion besitzt als das der  $(s^2)$ -Konfiguration, können durch eine  $s$ -Radialfunktion beziehungsweise ein  $s$ -Orbital nicht beide CSF's gleichzeitig gut dargestellt werden. Daher werden für die Startbasis zwei  $s$ -Orbitale bestimmt: Ein  $s$ -Orbital für die  $(1s^2)$ -Konfiguration und ein  $s'$ -Orbital für die  $1s'2p$ -Konfiguration. Diese Startfunktionen wurden mit dem numerischen Atom-MCSCF-Programm von J. Hinze und J. Stiehler [82] berechnet, die beiden  $s$ -Orbitale wurden orthogonalisiert und, wie in Abschnitt 5.6 beschrieben, auf die parabolische Basis übertragen (Tabelle 5.1). Man erhält eine orthonormierte Orbital-Basis mit den Orbitalen  $\psi_s$ ,  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  und eine vollständige Basis von sechs Konfigurations-Zustandsfunktionen:

$$\begin{aligned} (1s^2)^1S &: \Phi_1 = |\psi_s \bar{\psi}_s\rangle \\ (1s1s')^1S &: \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_s \bar{\psi}_{s'}\rangle - |\bar{\psi}_s \psi_{s'}\rangle] \\ (1s'^2)^1S &: \Phi_3 = |\psi_{s'} \bar{\psi}_{s'}\rangle \\ (1s2p)^1P &: \Phi_4 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_s \bar{\psi}_p\rangle - |\bar{\psi}_s \psi_p\rangle] \\ (1s'2p)^1P &: \Phi_5 = \frac{1}{\sqrt{2}} [|\psi_{s'} \bar{\psi}_p\rangle - |\bar{\psi}_{s'} \psi_p\rangle] \\ (2p^2)^1S &: \Phi_6 = |\psi_p \bar{\psi}_p\rangle \end{aligned}$$

So wie die  $\ell$ -Quantenzahl im elektromagnetischen Feld ihre Bedeutung verliert und die Orbitalindices sich lediglich auf ihren Charakter bei der Initialisierung beziehen, verliert auch der Gesamtbahndrehimpuls seine Bedeutung und damit auch die Klassifizierung der CSF's nach S- und P-Zuständen. Da wegen der Auswahlregeln für linear polarisiertes Licht,  $\Delta m = 0$ , nur Spinorbitale mit einem Bahndrehimpuls  $m = 0$  in die Orbital-Basis aufgenommen wurden, erhält man in der parabolischen Orbital-Basis Spinorbitale mit  $\lambda = 0$ , also  $\sigma$ -Funktionen.

Bestimmt wurden zwei verschiedene Start-Basen. Die erste stammt aus einer stationären MCSCF-Rechnung mit drei Orbital-Funktionen,  $1s$ ,  $2s$  und  $2p$ ,

die zu den sechs oben angegeben CSF's gekoppelt wurden. Das  $1s'$  entspricht dabei dem  $2s$  der stationären MCSCF-Rechnung. Durch Diagonalisieren der Hamilton-Matrix erhält man die Eigenwerte und die zugehörigen CI-Vektoren für diese Start-Basis (1a). Sie sind in Tabelle (6.1) zusammengefaßt. Der Grundzustand ist in diesem System gut dargestellt. Die  $2s$ - und die  $2p$ -Orbitale wurden dabei so optimiert, daß sie den Grundzustand möglichst gut korrelieren. Alle weiteren Zustände sind somit denkbar schlecht dargestellt. Ihre Eigenenergien liegt energetisch bereits im  $(\text{He}^+ + e^-)$ -Kontinuumsbereich.

Um neben dem Grundzustand auch eine gute Darstellung des  $(1s2p)$ -Zustandes in der Start-Basis zu haben, wurden die Orbitale aus zwei MCSCF-Rechnungen mit je einer CSF zur Bildung der Start-Basis (1b) herangezogen, die  $s$ -Funktion aus einer  $(1s^2)^1\text{S}$ -Rechnung und die  $s'$ - und  $p$ -Funktionen aus einer  $(1s2p)^1\text{P}$ -Rechnung. Die aus diesen Funktionen gebildete CSF-Basis mit den ersten zwei Eigenwerten und ihren zugehörigen CI-Vektoren sind in Tabelle (6.2) zusammengefaßt. In dieser Start-Basis hat der Grundzustand gegenüber der oberen Start-Basis etwas an Korrelationsenergie verloren, dafür entspricht der zweite angeregte Zustand, wie erwartet dem gebundenen  $(1s2p)^1\text{S}$ -Zustand des Heliums.

### 6.1.2 Zeitentwicklung ohne Licht

Beide Start-Basen werden zunächst ohne äußeres elektromagnetisches Feld propagiert. Die Gitterpunktzahl beträgt  $n_p = 126$  Punkte mit einem  $b$ -Parameter von  $b = 1.0389$ . Pro Spinorbital

$$\psi_{n_i \lambda_i m_i m_{s_i}}(\vec{r}, t) = \sum_{\ell_i = \lambda_i}^{\ell_{max}} \frac{P_{n_i \lambda_i \ell_i}(r, t)}{r} Y_{\ell_i m_i}(\theta, \phi) \rho_{m_{s_i}}(\sigma) \quad (6.3)$$

werden dabei zwei Partialwellen berücksichtigt,  $\ell_{max} = 2$ .

In einem konservativen System läßt sich, wie in Abschnitt (2.3) beschrieben, die Zeitentwicklung eines stationären Zustandes direkt angeben

$$\Psi(\vec{r}, t) = \sum_I C_I(0) \Phi_I(\vec{r}, 0) e^{-i E_I t / \hbar} \quad (6.4)$$

Das bedeutet, die Zustandsfunktion oszilliert zwischen Real- und Imaginärteil, ohne daß sich ihre Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\Psi|^2$  dabei ändert. Die Start-Basis (1a) stellt einen stationären Zustand des zeitunabhängigen Hamilton-Operators dar. Die Ergebnisse der Propagation ohne äußeres Lichtfeld für die Koeffizienten sind in Abbildung (6.1) dargestellt. Die zugehörigen Wahrscheinlichkeitsdichten der Radialfunktionen finden sich in den jeweils oberen Bildern der Abbildungen (6.2a)-(6.4a). Ihre Zeitentwicklung entspricht

**Tabelle 6.1:**

CSF-Basis (1a) gebildet aus den Orbitalfunktionen  $1s$ ,  $2s = 1s'$  und  $2p$  aus einer MCSCF-Rechnung mit der vollständigen CSF-Basis aus sechs CSF's

CSF-Basis (1a)		CI-Koeffizienten			
No	Zustand	Grundzustand		1.Angeregter Zustand	
1	$(1s^2)^1S$	0.997317	-i 0.007163	-0.000493	+i 0.000004
2	$(1s1s')^1S$	0.000137	-i 0.000001	0.999935	-i 0.007182
3	$(1s'^2)^1S$	-0.062942	+i 0.000452	-0.000471	+i 0.000003
4	$(1s2p)^1P$	$0.3 \cdot 10^{-17}$	-i $0.4 \cdot 10^{-16}$	$-0.7 \cdot 10^{-17}$	-i $0.1 \cdot 10^{-14}$
5	$(1s'2p)^1P$	$-0.7 \cdot 10^{-16}$	-i $0.5 \cdot 10^{-19}$	$-0.6 \cdot 10^{-16}$	-i $0.3 \cdot 10^{-16}$
6	$(2p^2)^1S$	-0.036674	+i 0.000263	-0.008866	+i 0.000064
$\langle E \rangle$		-2.88467853 $E_h$		-0.63604750 $E_h$	

**Tabelle 6.2:**

CSF-Basis (1b) gebildet aus den Orbitalfunktionen  $1s$ ,  $1s'$  und  $2p$  aus zwei MCSCF-Rechnung mit je einem CSF,  $(1s^2)^1S$  und  $(1s'2p)^1P$  als Basis

CSF-Basis (1b)		CI-Koeffizienten			
No	Zustand	Grundzustand		1.Angeregter Zustand	
1	$(1s^2)^1S$	0.997529	+i $0.2 \cdot 10^{-15}$	$0.7 \cdot 10^{-16}$	
2	$(1s1s')^1S$	-0.006650	-i $0.5 \cdot 10^{-16}$	$0.4 \cdot 10^{-15}$	
3	$(1s'^2)^1S$	-0.069917	-i $0.2 \cdot 10^{-16}$	$0.2 \cdot 10^{-15}$	
4	$(1s2p)^1P$	$0.4 \cdot 10^{-16}$		0.983231	+i $0.2 \cdot 10^{-15}$
5	$(1s'2p)^1P$	$0.1 \cdot 10^{-15}$		0.182364	+i $0.4 \cdot 10^{-16}$
6	$(2p^2)^1S$	-0.002016	-i $0.8 \cdot 10^{-18}$	$0.2 \cdot 10^{-17}$	
$\langle E \rangle$		-2.87569225 $E_h$		-2.12246422 $E_h$	

den Vorhersagen der Gleichung (6.4). Tatsächlich verändern sich die Radialfunktionen und damit auch ihre Wahrscheinlichkeitsamplituden im Laufe der Propagation nicht. Insbesondere erhält man keine Amplituden in den zu Beginn der Propagation leeren Partialwellen, diese sind daher in den Abbildungen auch nicht berücksichtigt worden. Die Oszillation, die durch die Exponential-Funktion beschrieben wird, hat für den Grundzustand eine Frequenz von  $\vartheta_0 = E_0/\hbar = 2.885 E_h/\hbar$  und damit die Periodendauer  $T_\vartheta = 2.178 \hbar/E_h$ . Mit dieser Frequenz oszillieren die CI-Koeffizienten zwischen Real- und Imaginärteil, ohne daß sich dabei die Besetzungszahlen der CSF's,  $|C_I|^2$ , ändern. Hier zeigt sich bereits die Aufgabenteilung zwischen den beiden zeitabhängigen Komponenten des Ansatzes, den CI-Koeffizienten und den Radialfunktionen, während der Propagation. Die CI-Koeffizienten geben die Besetzungszahlen der CSF's an und übernehmen gleichzeitig die energieabhängige, hochfrequente Oszillation. Die Radialfunktionen beschreiben die  $r$ -abhängigen Wahrscheinlichkeitsdichten. Diese Verteilung der Aufgaben bleibt auch während Propagation mit eingeschaltetem Licht erhalten.

Die Frequenz der komplexen Oszillationen (6.4) hängt von den Beträgen der Eigenenergien  $|E_i|$  der in der Basis vorhandenen Zustände ab. Da der Energienullpunkt beliebig verschoben werden darf, ist die Frequenz dieser Oszillation direkt von der Wahl dieses Nullpunktes abhängig. Im Hinblick auf die numerische Propagation ist es daher an sich günstig, diese Frequenz möglichst klein zu halten, also den Energienullpunkt entsprechend zu verschieben. Kritisch für die Effizienz der Propagation ist im Fall des MCSCF-Ansatzes jedoch die zeitliche Entwicklung der Orbital-Gleichung. Die Weite des Zeitschritts hängt hier wegen der verwendeten Fourier-Methode direkt von der räumlichen Schrittweite  $\Delta\rho$  und damit von der Gitterpunktzahl  $n_p$  ab. Dieser Zusammenhang wurde bereits in Abschnitt 5.8 diskutiert. Eine Verkleinerung der komplexen Oszillation durch Verschiebung des Energienullpunkts ergibt daher keine Vergrößerung des Zeitschritts und führt somit auch nicht zu einer effektiver Propagation.

Die Orbitale der Start-Basis (1b) stammen aus zwei verschiedenen MCSCF-Rechnungen. Diese Start-Basis beschreibt damit keinen exakten stationären MCSCF-Zustand. Die Orbitalfunktion  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  dieser Rechnung sind als Lösungsorbitale eines  $(1s'2p)^1S$ -Zustandes räumlich ausgedehnter als die der lediglich als Korrelationsfunktionen dienenden Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  der Basis (1a). Auch die Basis (1b) wurde ohne Lichtfeld zeitlich entwickelt. Auch hier übernehmen die CI-Koeffizienten neben der Bestimmung der Besetzungszahl die hochfrequente Oszillation. Die Wahrscheinlichkeitsdichten der Radialfunktionen finden sich in den jeweils unteren Bildern der Abbildungen (6.2b)-(6.4b). Während der Propagation werden die  $s$ -Partialwelle  $P_{200}$  des Orbitals  $\psi_{s'}$  und die  $p$ -Partialwelle  $P'_{201}$  des Orbitals  $\psi_p$  auf die räumliche

Ausweitung der Radialfunktion  $P_{100}$  des Orbitals  $\psi_s$  kontrahiert. Das trifft besonders auf die räumlich sehr ausgedehnte  $P'_{201}$ -Funktion in Abbildung (6.4b) zu. In einer Zeit von  $\Delta t = 0.064 \hbar/E_h$ , die jeweils zwischen zwei Funktionen der Abbildung liegen, zieht sich die Funktion auf die räumliche Ausdehnung der stationären Lösung der Radialfunktion  $P'_{201}$  in der Basis (1a) zusammen. Diese Kontraktion wird in Abbildung (6.5) nochmals im Detail gezeigt. Wie in der ersten Rechnung bleiben auch hier die jeweils leeren Partialwellen  $P_{101}$ ,  $P_{201}$  und  $P'_{200}$  unverändert und werden daher nicht gezeigt.

Eine Größe, an der sich die räumliche Ausdehnung der Radialfunktionen gut bestimmen läßt, ist ihr Erwartungswert  $\langle r \rangle$ . Tabelle (6.3) zeigt die Erwartungswerte  $\langle r \rangle$  der Basis (1b) zu verschiedenen Zeitpunkten und vergleicht sie mit den sich zeitlich nicht ändernden Erwartungswerten der Basis (1a). Nach einer Entwicklungsdauer von  $\Delta t = 1 \hbar/E_h$  liegen die Erwartungswerte der Radialfunktionen der Basis (1b) in etwa denselben Bereichen wie die der Basis (1a).

Die starke Veränderungen in der Basis (1b) während der Propagation wirkt sich ebenfalls auf die Eigenenergien des Systems aus, deren zeitliche Entwicklung in Abbildung (6.6) dargestellt ist. Während sich die oberen Eigenenergien der Basis (1b) erhöhen, wird die Eigenenergie des Grundzustandes geringfügig verbessert. Insgesamt bleibt die Gesamtenergie des System während der gesamten Propagation konstant. Auch hier entsprechen die Eigenenergien der Basis (1b) nach einer Propagationsdauer von  $\Delta t = 1 \hbar/E_h$  etwa denen der sich zeitlich nicht ändernden Eigenwerte der Basis (1a).

Zusammenfassen läßt sich sagen, daß für eine Start-Basis, die Lösung des Grundzustandes einer stationären MCSCF-Rechnung ist, die einzige zeitliche Änderung die hochfrequente Oszillation der CI-Koeffizienten ist. Alle anderen Start-Basen relaxieren während der Propagation in einen stationären Zustand, der ihrer Energie entspricht. Die Propagationsgleichungen (6.1) und (6.2) wirken ohne äußeres Feld also ähnlich wie die stationären MCSCF-Gleichungen. Sie optimieren den Grundzustand des System und finden eine stationäre Lösung für die Gesamtenergie des Systems.

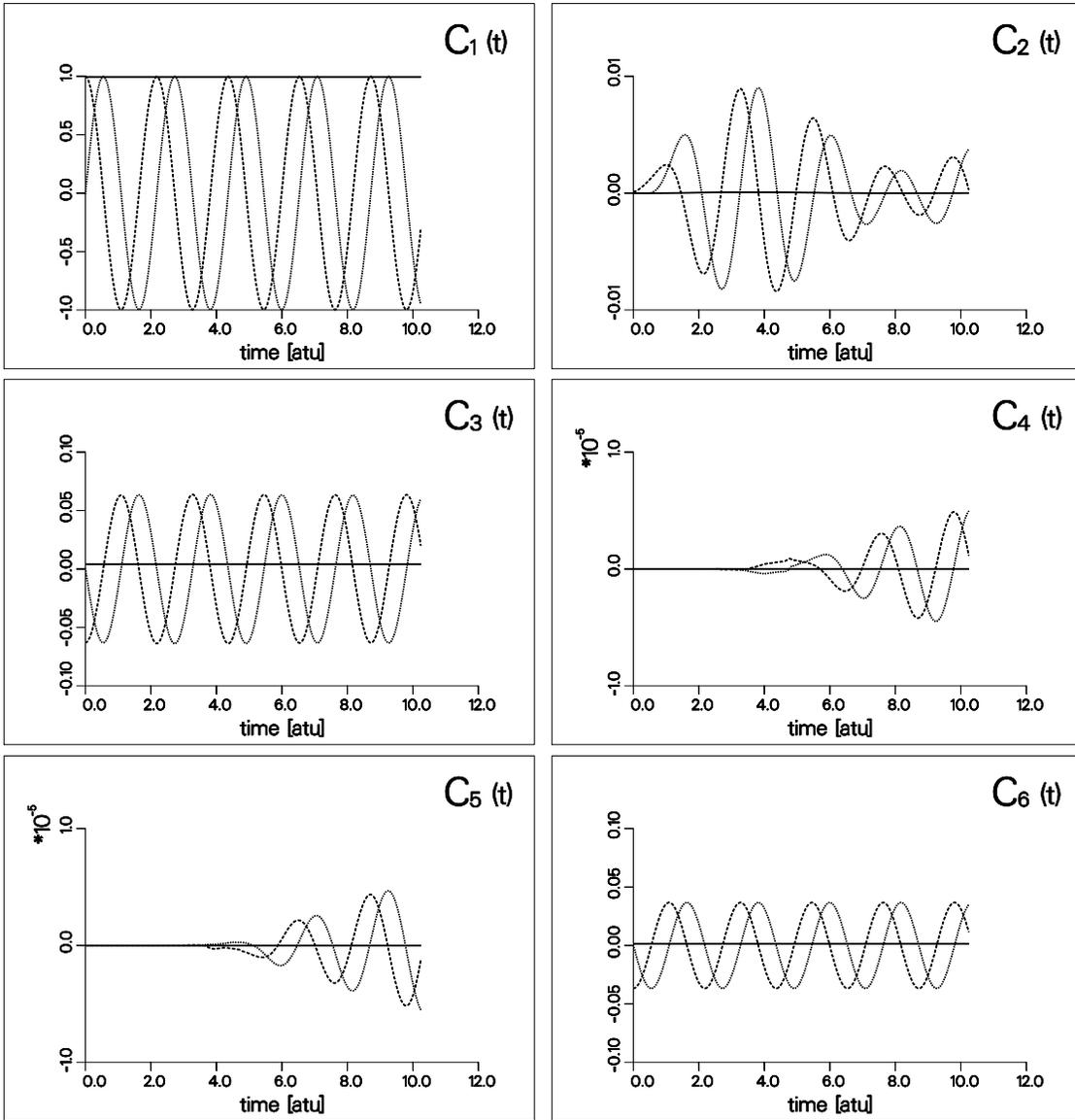
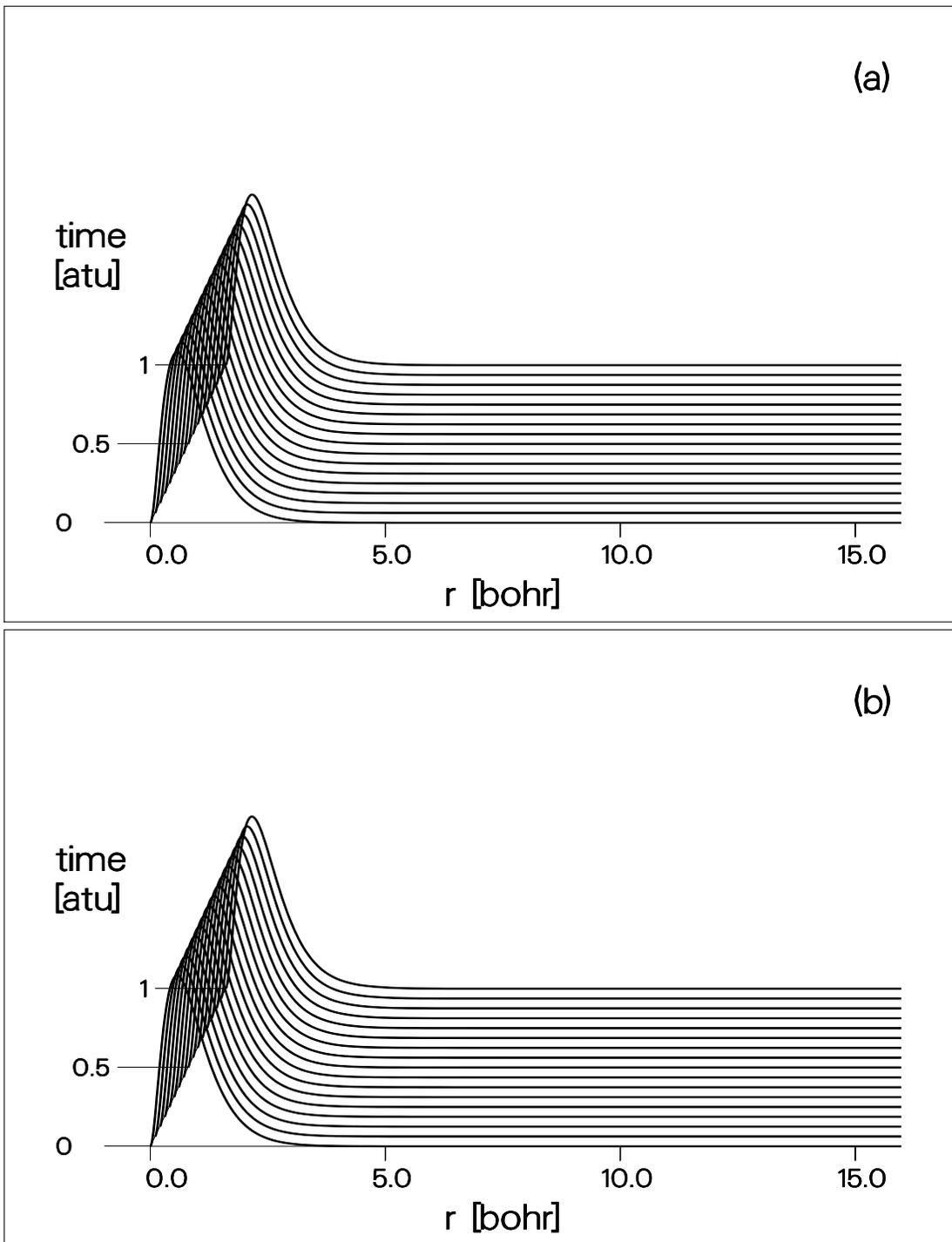


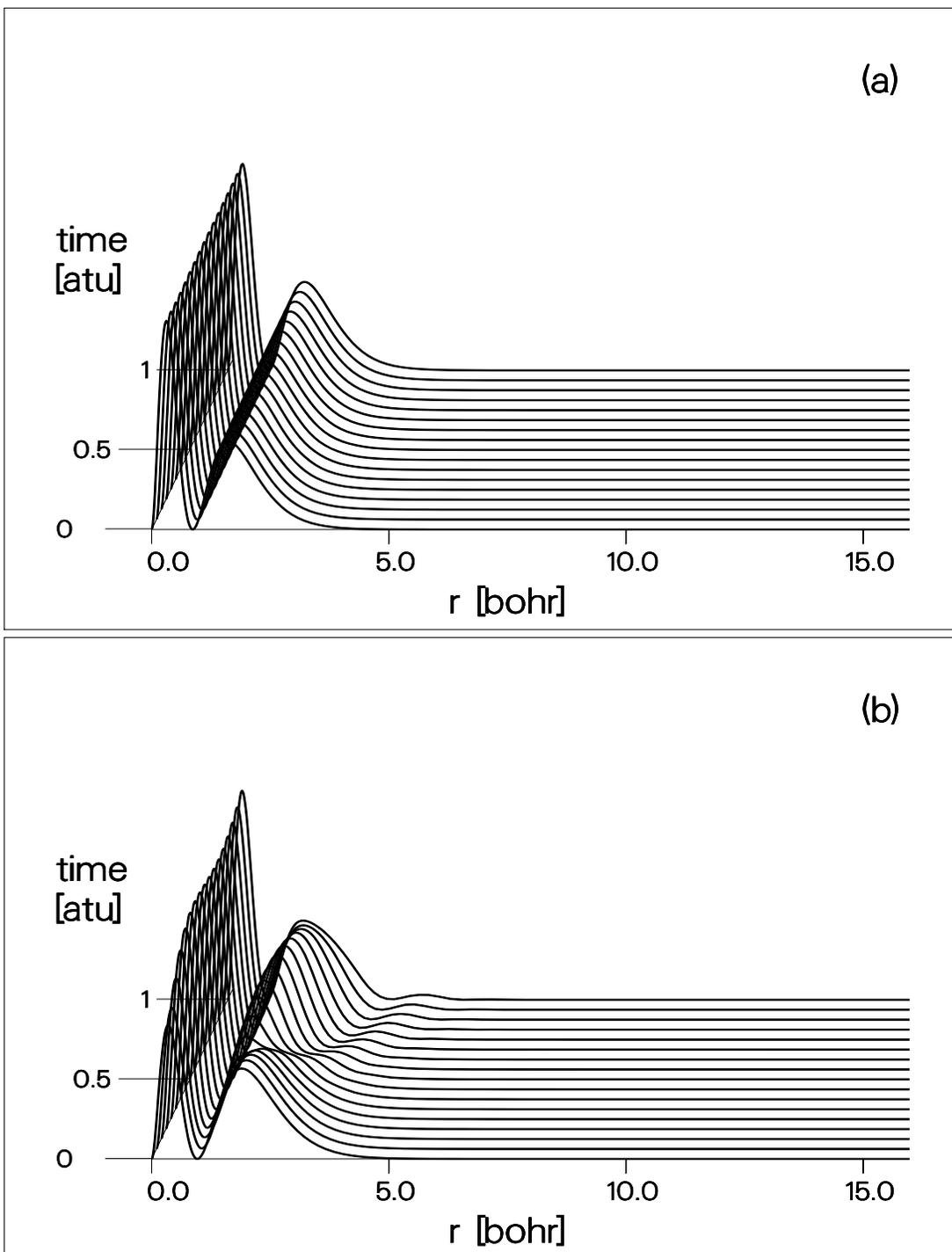
Abbildung 6.1:

Zeitentwicklung der CI-Koeffizienten  $C_I(t) = C_I^r + iC_I^i$  der Start-Basis (1a) ohne eingestrahktes Laserlichtfeld. Gezeigt wird jeweils — die Besetzungszahl  $|C_I|^2$  der zugehörigen CSF sowie --- der Realteil  $C_I^r$  und  $\dots$  der Imaginärteil  $C_I^i$  der CI-Koeffizienten. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinatenachsen.



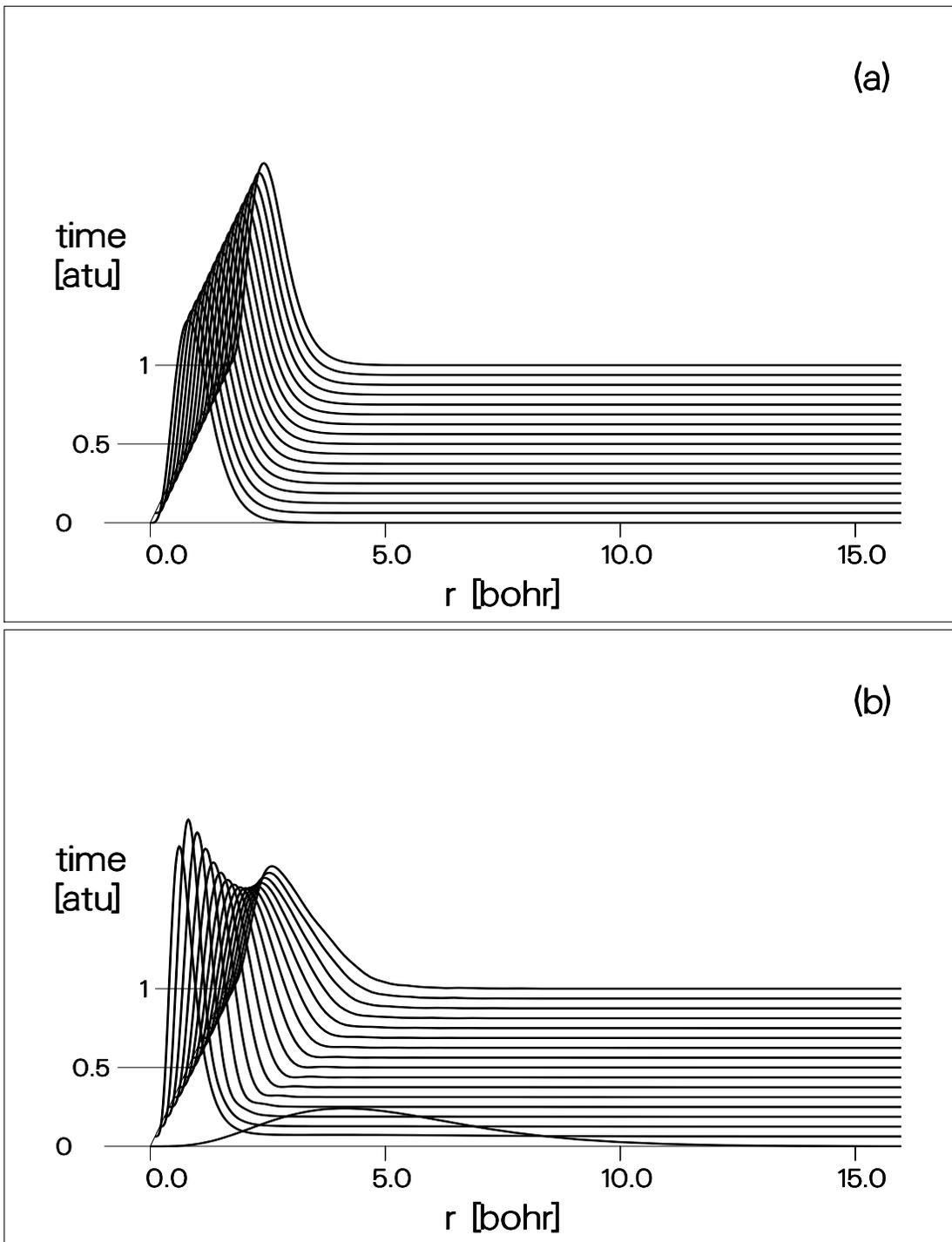
**Abbildung 6.2:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|P_{100}|^2$  des Orbitals  $\psi_s$  (a) der Basis (1a) und (b) der Basis (1b) ohne eingestrahktes Laserlicht. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.064 \hbar/E_h$ .



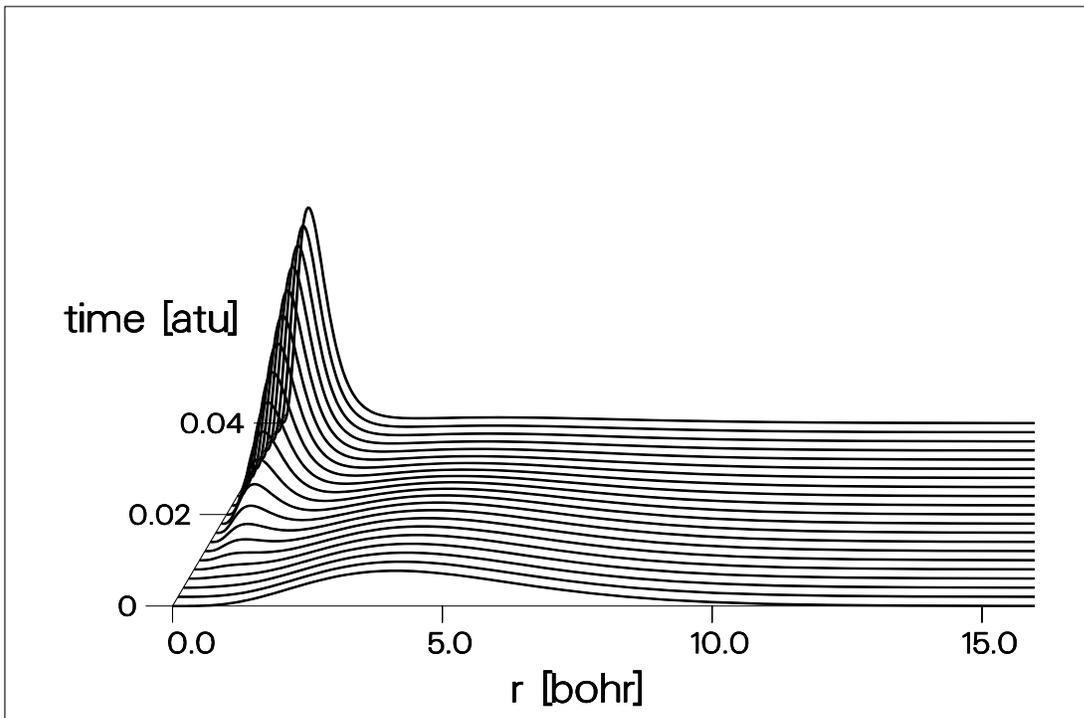
**Abbildung 6.3:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|P_{200}|^2$  des Orbitals  $\psi_s$ , (a) der Basis (1a) und (b) der Basis (1b) ohne eingestrahktes Laserlicht. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.064 \hbar/E_h$ .



**Abbildung 6.4:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|P'_{201}|^2$  des Orbitals  $\psi_p$  (a) der Basis (1a) und (b) der Basis (1b) ohne eingestrahktes Laserlicht. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.064 \hbar/E_h$ .



**Abbildung 6.5:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude  $|P'_{201}|^2$  des Orbitals  $\psi_p$  der Basis (1b) ohne eingestrahktes Laserlicht. Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.002 \hbar/E_h$ .

**Tabelle 6.3:**

Zeitliche Entwicklung des Erwartungswerts  $\langle r \rangle$  der Basis (1b) für die Radialfunktionen  $P_{100}$  des Orbitals  $\psi_s$ ,  $P_{200}$  des Orbitals  $\psi_{s'}$  und  $P'_{201}$  des Orbitals  $\psi_p$  im Vergleich mit den sich zeitlich nicht ändernden Erwartungswerten  $\langle r \rangle$  der Basis (1a)

		Basis (1b)					Basis (1a)
		time $[\hbar/E_h]$	0.000	0.256	0.512	0.768	
$P_{100}$	$\langle r \rangle [a_0]$	0.9273	0.9276	0.9271	0.9249	0.9225	0.9291
$P_{200}$	$\langle r \rangle [a_0]$	1.6587	1.4362	1.3051	1.2976	1.2896	1.2522
$P'_{201}$	$\langle r \rangle [a_0]$	5.1409	0.8573	1.1050	1.3157	1.4957	0.9991

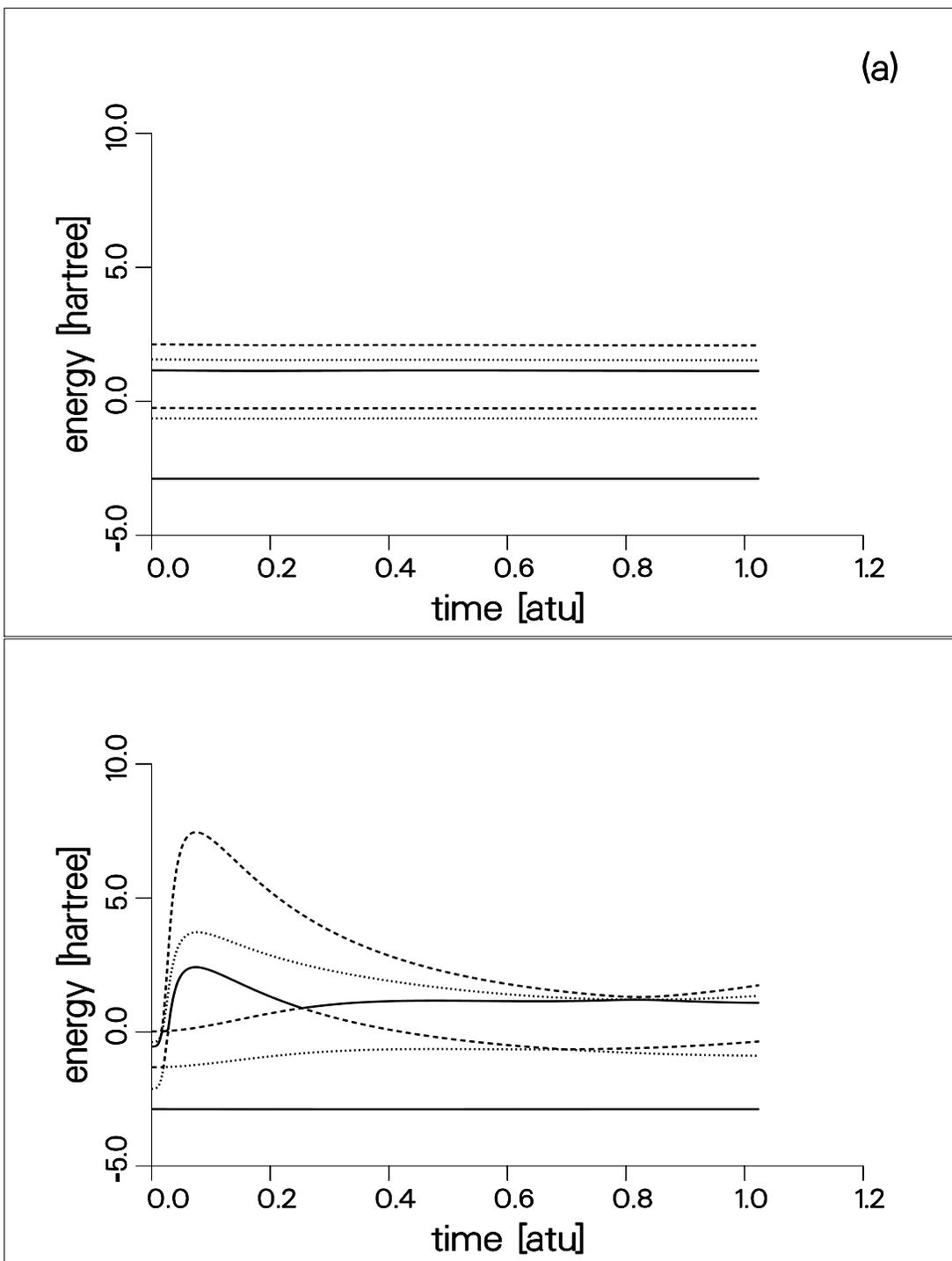


Abbildung 6.6:

Zeitliche Entwicklung der Eigenenergien (a) der Basis (1a) und (b) der Basis (1b) ohne eingestrahktes Laserlicht.

### 6.1.3 Zeitentwicklung mit Licht

Die Start-Basis (1b) wurde mit einem linear polarisiertem Lichtfeld der elektrischen Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$ , was einer Intensität  $I = 1.75 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$  entspricht, und einer Frequenz von  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$  über einen Zeitraum vom zwei atomaren Zeiteinheiten propagiert. Die eingestrahlte Frequenz entspricht ungefähr der Resonanzfrequenz zwischen Grundzustand und zweitem angeregten Zustand. Eine vollständige Lichtoszillation erfolgt in  $T_\omega = 8.0 \hbar/E_h$ . Die Gitterpunktzahl betrug  $n_p = 126$  Punkte mit einem  $b$ -Parameter von  $b = 1.0389$ . Pro Spinorbital wurden zwei Partialwellen berücksichtigt,  $\ell_{max} = 2$ . Die zeitlichen Entwicklungen der Wahrscheinlichkeitsdichten der Radialfunktionen, der CI-Koeffizienten und der Gesamtenergie finden sich in den Abbildungen (6.7) - (6.11) auf den folgenden Seiten.

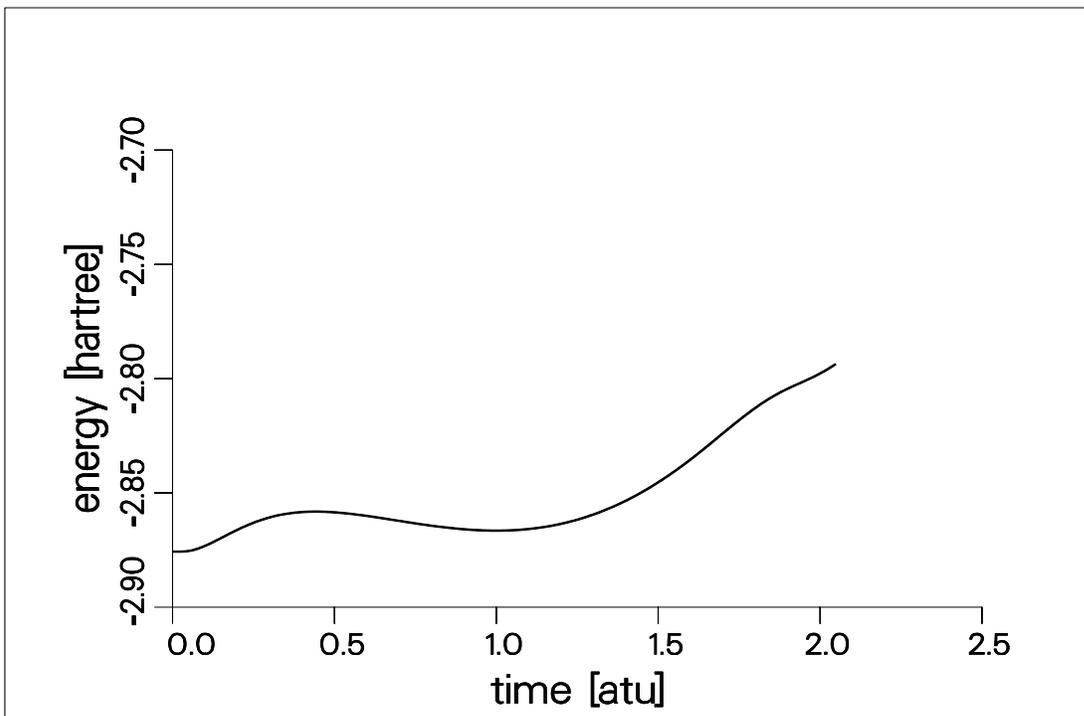
Auch bei der Propagation mit Licht bleibt die Aufgabenverteilung zwischen den CI-Koeffizienten und den Radialfunktionen erhalten. Die CI-Koeffizienten, Abbildung (6.8), übernehmen weiter die hochfrequente Oszillation und zeigen gleichzeitig die sich ändernden Besetzungszahlen  $|C_I|^2$ . Unter dem Einfluß des elektromagnetischen Feldes nimmt die Besetzung der CSF  $\Phi_1$  ab, während die Besetzung der übrigen CSF's zunimmt, wobei nun auch die CSF's  $\Phi_4$  und  $\Phi_5$  eine merkliche Besetzung erhalten.

Die Radialfunktionen zeigen in der ersten atomaren Zeiteinheit in etwa dasselbe Verhalten wie in der Propagation ohne äußeres elektromagnetisches Feld. Das Orbital  $\psi_s$ , Abbildung (6.9), bleibt während der gesamten Dauer der Propagation unverändert. Auch seine  $p$ -Partialwelle bleibt wie bei der Zeitentwicklung ohne Licht Null. Die  $s$ -Partialwelle  $P_{200}$  des Orbitals  $\psi_{s'}$ , Abbildung (6.10), und die  $p$ -Partialwelle  $P'_{201}$  des Orbitals  $\psi_p$ , Abbildung (6.11), kontrahieren zunächst in derselben Weise wie sie es ohne den Einfluß des Lichtfeldes getan haben. Nach einer atomaren Zeiteinheit verbreitern sich beide wieder. Die  $s$ -Partialwelle  $P_{200}$  des Orbitals  $\psi_{s'}$  erzeugt ein zusätzliches drittes, sehr flaches Maximum bei etwa  $5 a_0$ . In der  $p$ -Partialwelle  $P'_{201}$  des Orbitals  $\psi_p$  entsteht ebenfalls ein weiteres, sehr flaches Maximum bei etwa  $5 a_0$ . Ab etwa 1.5 atomaren Zeiteinheiten werden auch die jeweils anderen Partialwellen dieser beiden Orbitale besetzt. Die  $p$ -Partialwelle  $P_{201}$  des Orbitals  $\psi_{s'}$  und die  $s$ -Partialwelle  $P'_{200}$  des Orbitals  $\psi_p$  erhalten eine geringe Amplitude im Anfangsbereich bis  $2.5 a_0$ . Die  $s$ -Partialwelle  $P'_{200}$  des Orbitals  $\psi_p$  bekommt zusätzlich ein ausgeprägtes Maximum im Bereich zwischen  $3.5$  und  $8.5 a_0$ .

Die während dieser Propagation vom System aufgenommene Energie beträgt  $\Delta E = 0.082 E_h$ . Die zeitliche Entwicklung der Gesamtenergie ist in Abbildung (6.7) dargestellt.

Die Kontraktion der Radialfunktionen erfolgt schneller als das eingeschaltete Laserlicht die CSF's mit  $^1P$ -Charakter zu Beginn der Rechnung besetzen kann. Damit verliert man den Vorteil, bereits eine gute Darstellung des  $(1s2p)$ -Zustandes in der Basis (1b) zu besitzen und so den resonanten Übergang zu erleichtern. Um diese Optimierung des Grundzustandes zumindest teilweise zu verhindern, können einige CSF's aus der Basis entfernt werden.

Im Verlauf der weiteren Propagation wird der Anteil von Radialfunktionen in dem Bereich über  $5 a_0$  größer. Hier ist die Punktzahl des rationalen Grids bereits zu gering, um stark strukturierte Radialfunktionen gut darstellen zu können. Das System wird numerisch instabil. Eine Erhöhung der Gitterpunktzahl gibt zwar eine bessere Darstellung der Funktionen in diesem Bereich, erzwingt aber auch eine Propagation mit erheblich kleineren Zeitschritten. Dies ist eine Folge der Zeit-Energie-Unschärfe, die in Abschnitt 5.8 eingehend besprochen worden ist.



**Abbildung 6.7:**

Zeitentwicklung der Gesamtenergie des Systems (1b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ .

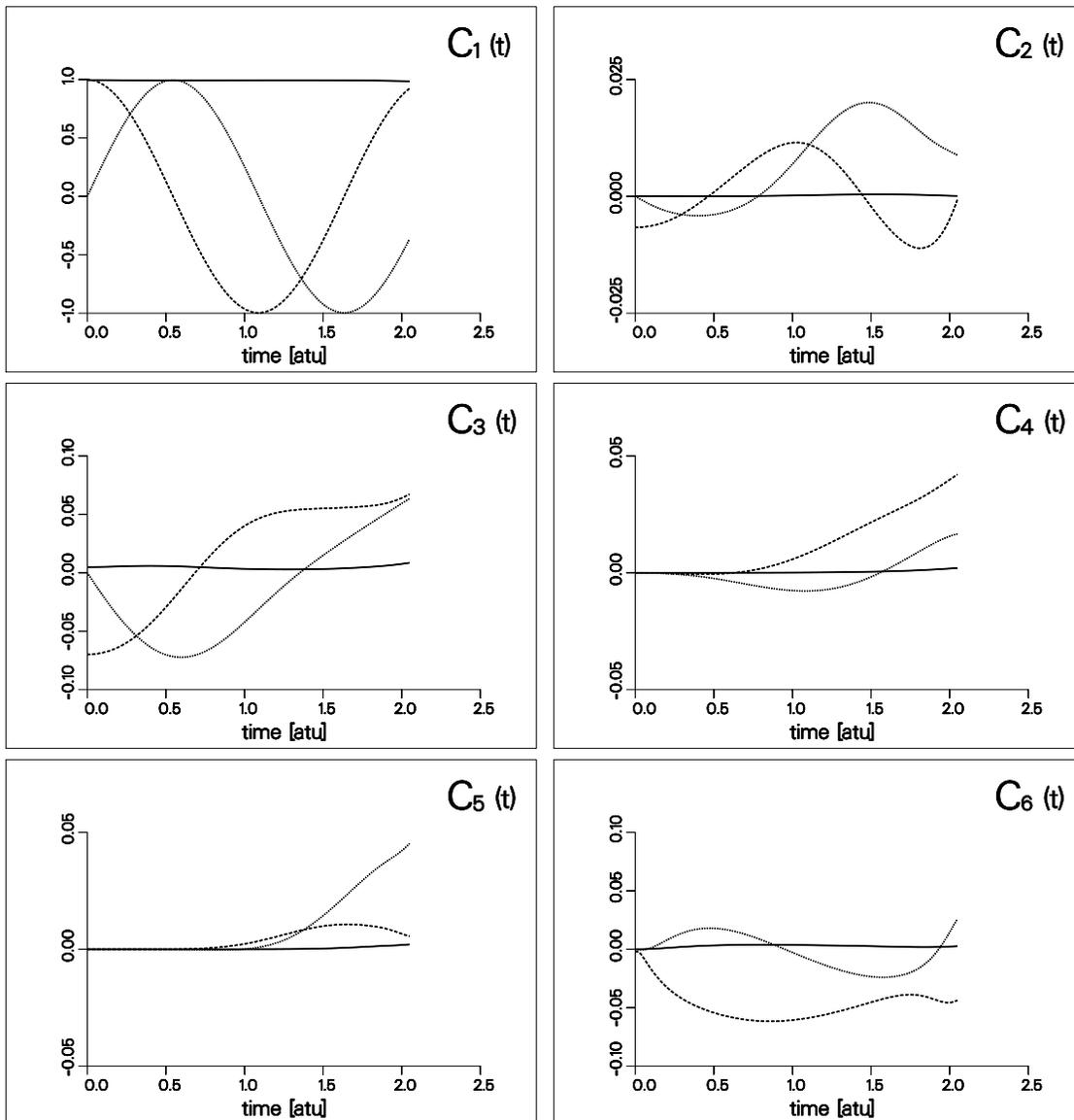


Abbildung 6.8:

Zeitentwicklung der CI-Koeffizienten  $C_I(t) = C_I^r + iC_I^i$  der Start-Basis (1b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/ea_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Gezeigt werden jeweils — die Besetzungszahl  $|C_I|^2$  des zugehörigen CSF's sowie --- der Realteil  $C_I^r$  und  $\cdots$  der Imaginärteil  $C_I^i$  der CI-Koeffizienten. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinatenachsen.

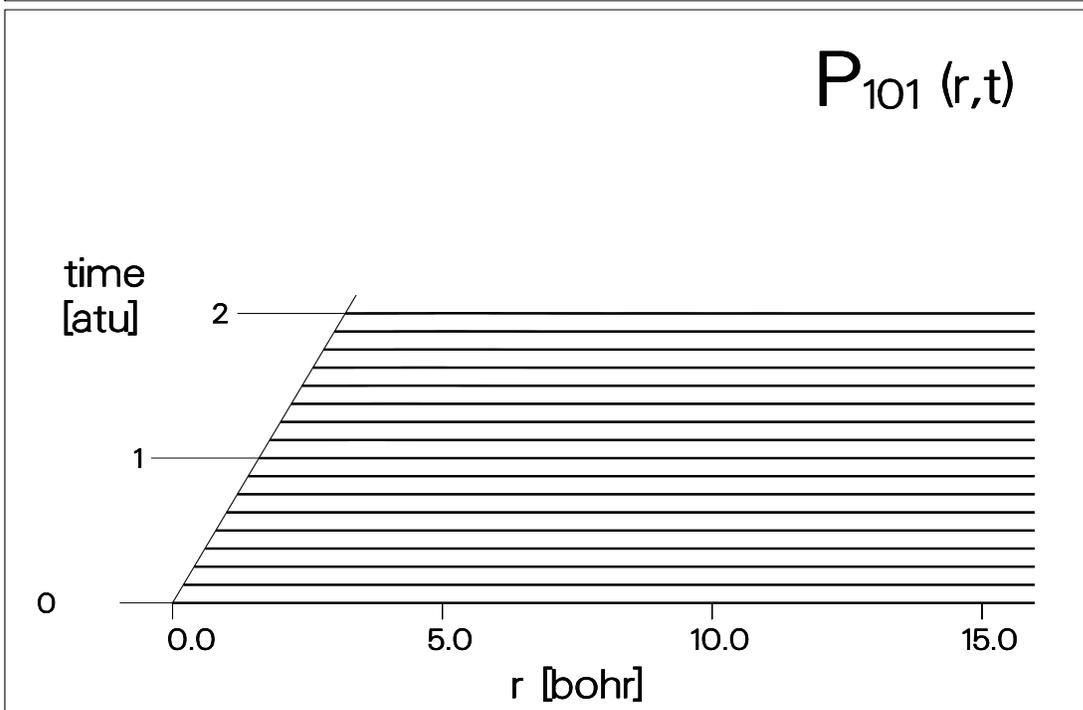
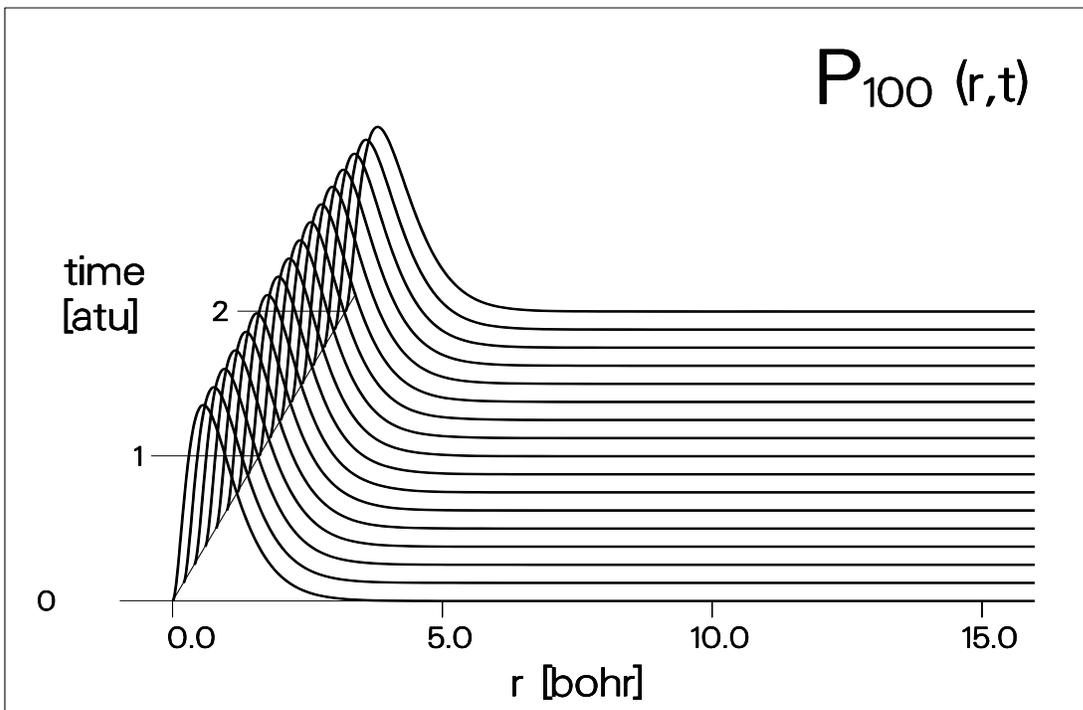
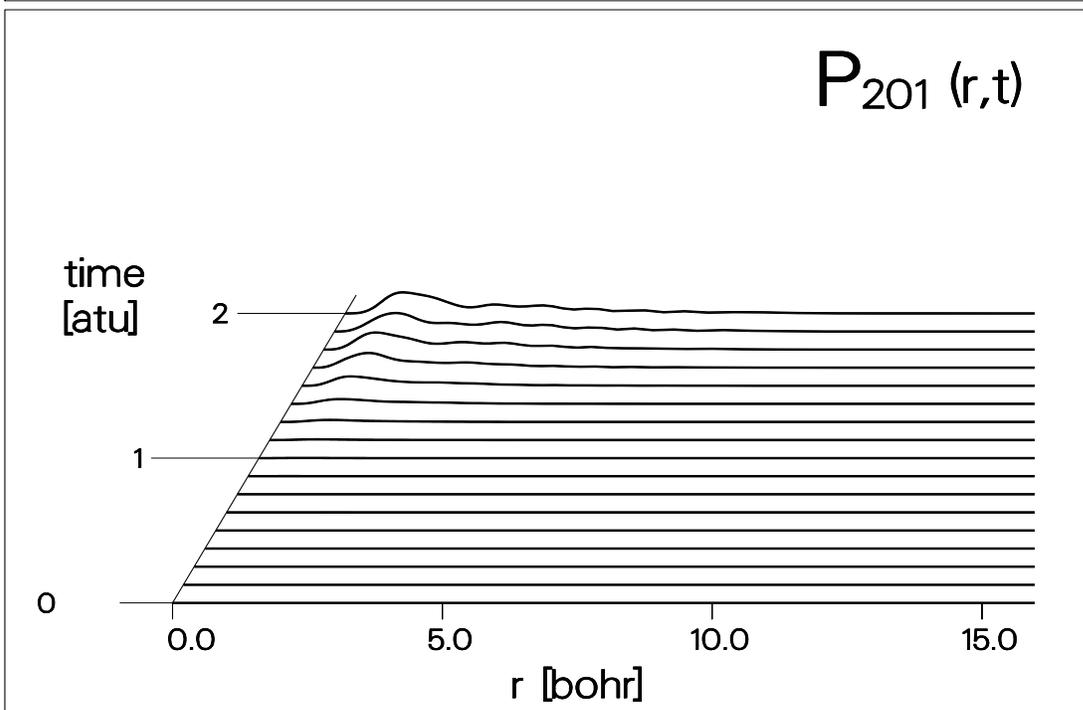
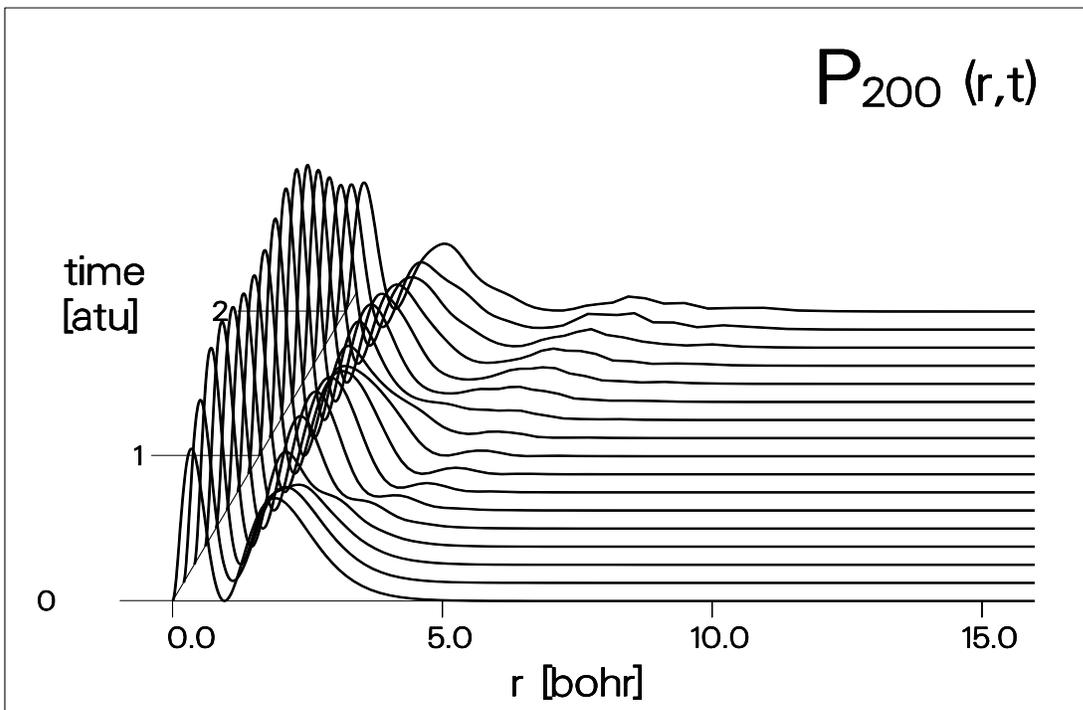


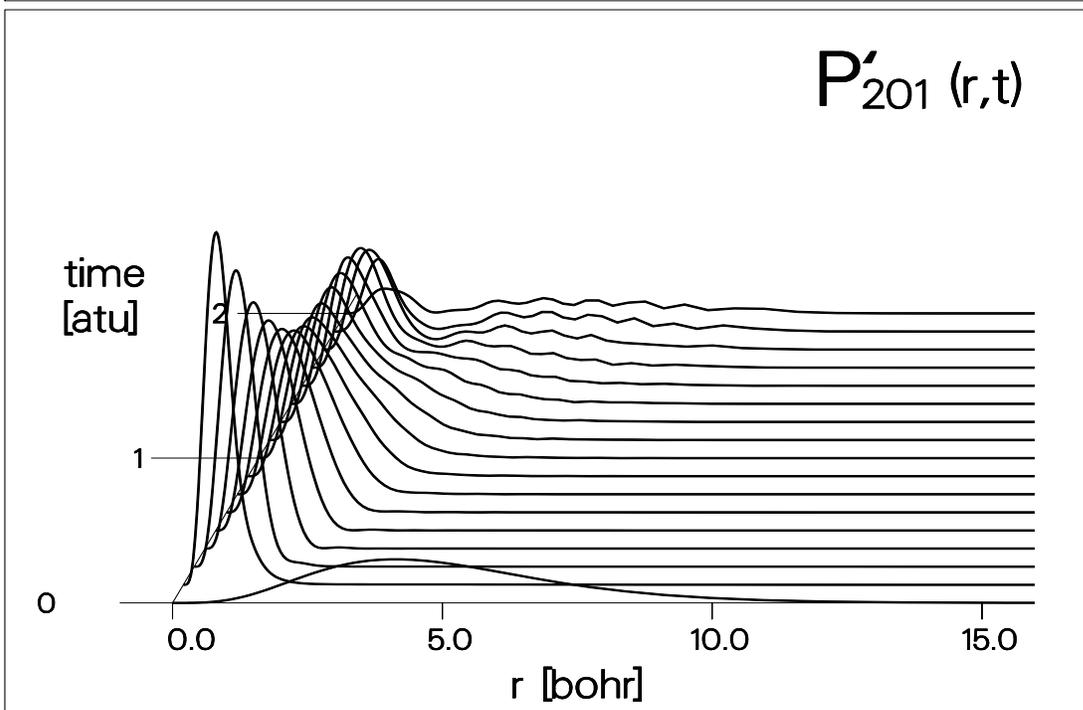
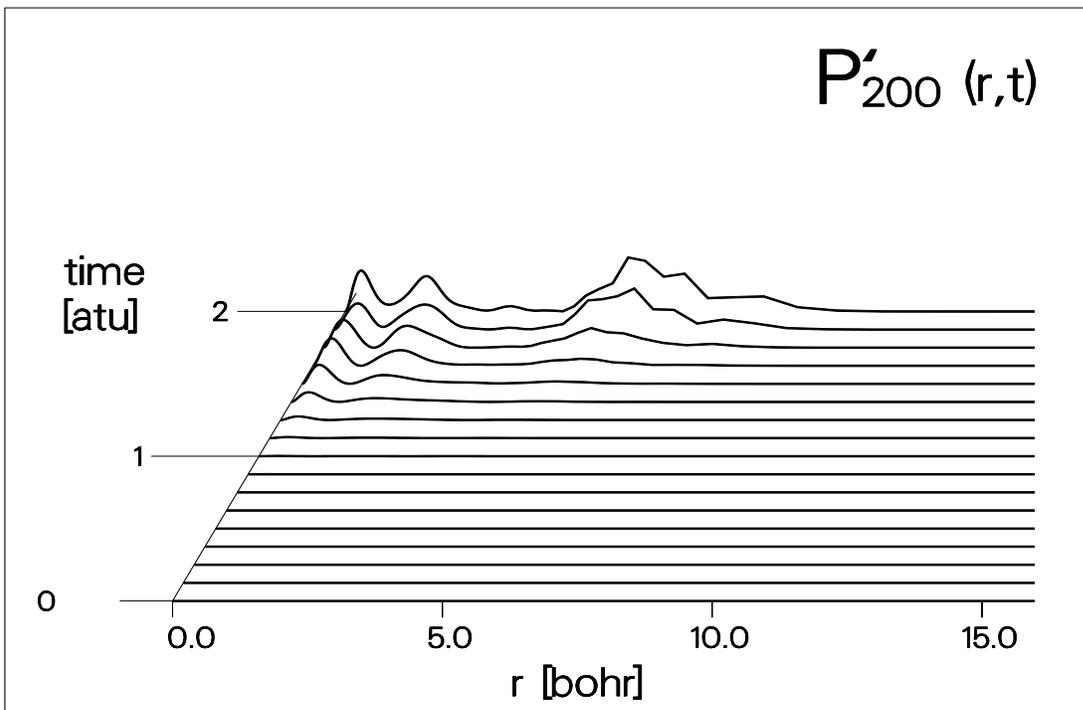
Abbildung 6.9:

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der Radialfunktionen des Orbitals  $\psi_s$  unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .



**Abbildung 6.10:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der Radialfunktionen des Orbitals  $\psi_s$ , unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .



**Abbildung 6.11:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der Radialfunktionen des Orbitals  $\psi_p$  unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .

### 6.1.4 Verkleinerung der Start-Basis

Wie die vorhergehende Rechnung gezeigt hat, erweist sich die Tendenz der Methode, eine Optimierung des Grundzustandes zu erreichen, als problematisch. Die Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  sind in den CSF's  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  und  $\Phi_6$  enthalten, die beim Start der Methode noch  $^1S$ -Charakter besitzen und daher die CSF  $\Phi_1$  korrelieren können. Sie tragen so zur Verbesserung des Grundzustands bei. Andererseits sind sie auch in den CSF's  $\Phi_4$  und  $\Phi_5$ , die zu Beginn  $^1P$ -Charakter besitzen, vertreten und geben in der Basis (1b) eine gute Darstellung des zweiten angeregten Zustands. Die CI-Koeffizienten dieser beiden CSF's sind jedoch beim Start der Propagation praktisch Null. Damit stehen die Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  über die CSF's  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  und  $\Phi_6$  vollständig für die Optimierung des Grundzustands zur Verfügung.

Um diese Optimierung und damit die auch die Kontraktion der Orbitale zu verhindern, wurden die CSF's  $\Phi_2$ ,  $\Phi_3$  und  $\Phi_6$  aus der Basis (1b) entfernt. Die so entstandene Basis (2) besteht aus drei CSF's und ist in Tabelle (6.4) zusammengefaßt. Man sieht, daß der Grundzustand nun allein durch das CSF  $\Phi_1$ , der zweite angeregte Zustand ausschließlich durch die CSF's  $\Phi_4$  und  $\Phi_5$  dargestellt wird. Diese Startbasis läßt sich allerdings nicht mit den CI-Koeffizienten des Grundzustandes starten. Beim Lösen der zeitabhängigen Fock-Gleichungen (6.2) muß die  $\gamma$ -Matrix, die die effektiven Strukturfaktoren (3.88) enthält, formal invertiert werden. Wird die  $\gamma$ -Matrix mit den CI-Koeffizienten des Grundzustandes der CSF-Basis (2) aufgesetzt, erhält man als einziges von Null verschiedenes Matrixelement  $\gamma_{11}$ . Mit einer solchen singulären Matrix kann das lineare Gleichungssystem nicht eindeutig gelöst werden. Daher muß zumindest der Koeffizient  $C_5$  einen kleinen Wert erhalten. Die Rechnungen wurden daher mit dem in Tabelle (6.4) angegebenen Start-Vektor für die CI-Koeffizienten gestartet.

Da im Verlauf der Propagation auch in Radialbereichen über  $5 a_0$  stark strukturierte Radialfunktionen auftreten, ist die bisher verwendete Gitterpunktzahl zu gering. Sie wird daher im folgenden auf  $n_p = 254$  Punkte mit einem  $b$ -Parameter von  $b = 1.200$  erhöht. Das eingestrahelte linear polarisierte Licht hatte wie in der vorherigen Rechnung die Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h / e a_0 \hat{=} 1.75 \cdot 10^{14} \text{ Wcm}^{-2}$  und die Frequenz von  $\omega = 0.75 E_h / \hbar$ . Mit der erhöhten Gitterpunktzahl konnte numerisch stabil bis zu 8 atomaren Zeiteinheiten propagiert werden.

Die Zeitentwicklung der CI-Koeffizienten ist in Abbildung (6.13) dargestellt. Wieder ist deutlich die hochfrequente Oszillation zu sehen. Der Koeffizient  $C_1$  oszilliert dabei entsprechend der Energie des Grundzustandes. Sobald die Koeffizienten  $C_4$  und  $C_5$  eine deutliche Besetzung erhalten, oszillieren auch sie,

**Tabelle 6.4:**

CSF-Basis (2) gebildet aus den Orbitalfunktionen  $1s$ ,  $1s'$  und  $2p$  aus zwei MCSCF-Rechnungen mit je einer CSF,  $(1s^2)^1S$  und  $(1s'2p)^1P$ , als Basis

CSF-Basis (2)		CI-Koeffizienten		
No	Zustand	Grundzustand	1.Angeregter Zustand	Start-Zustand
1	$ 1s^2\rangle \quad ^1S$	1.0000	0.0	0.99999
4	$ 1s2p\rangle \quad ^1P$	0.0	-0.9832	0.0
5	$ 1s'2p\rangle \quad ^1P$	0.0	-0.1824 + i0.3·10 <sup>-17</sup>	0.5·10 <sup>-2</sup>
$\langle E \rangle \quad [E_h]$		-2.86168000	-2.12246422	-2.86161934

allerdings entsprechend den Eigenenergien der angeregten Zustände, (6.12b), die sich jedoch während der Propagation ändern. Während der Zeitdauer von 8 atomaren Zeiteinheiten nimmt das System eine Energie von  $\Delta E = 0.36 E_h$  auf. Die zeitliche Entwicklung der Gesamtenergie und die Eigenenergien des Systems sind in Abbildung (6.12a) dargestellt. Die Radialfunktionen zeigen ein sehr komplexes Verhalten. Das Orbital  $\psi_s$ , Abbildung (6.14), bleibt nahezu während der gesamten Propagation unverändert. Erst gegen Ende, ab etwa 6 atomaren Zeiteinheiten, schwankt sie etwas in Höhe und Breite des Maximums. Ihre  $p$ -Partialwelle bleibt auch hier während der gesamten Propagation Null. In den ersten 0.1 atomaren Zeiteinheiten kontrahieren trotz verkleinerter Basis die Radialfunktionen der Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$ , Abbildung (6.15) - (6.18), in der bekannten Weise. In den anschließenden zwei atomaren Zeiteinheiten expandieren sie jedoch wieder, zeigen abwechselnd einen beziehungsweise zwei Knoten und erstrecken sich zuletzt über einen Raumbereich von  $5 a_0$ . Dabei erhalten auch die zu Beginn leeren Partialwellen sofort Amplituden, im Gegensatz zu der Propagation mit der Basis (1b). Nach zwei atomaren Zeiteinheiten finden sich allmählich auch Amplituden im Raumbereich zwischen 5 und  $20 a_0$ , die jedoch nicht weiter auswandern, sondern nach etwa 7 atomaren Einheiten verschwinden. Die Partialwellen kontrahieren wieder und beschränken sich auf eine räumliche Ausdehnung bis etwa  $5 a_0$ .

Nach etwa 8 atomaren Zeiteinheiten, also etwa einer vollständigen Lichtoszillation sind die Anfangszustände annähernd wieder hergestellt. Die  $s$ -Partialwelle des Orbitals  $\psi_{s'}$  hat dabei zwar eine geringere Amplitude als die Startfunktion, dafür hat die  $s$ -Partialwelle des Orbitals  $\psi_p$  eine Amplitude mit ähnlicher Struktur. Auch die  $p$ -Partialwelle hat nach 8 atomaren Zeiteinheiten eine Struktur, die der Anfangsfunktion ähnelt, allerdings ist sie räumlich begrenzter als zu Beginn der Propagation.

Dieses Verhalten steht im Zusammenhang mit der Lichtoszillation. Die Elektronen oszillieren dabei in der Polarisationssebene des elektrischen Feldes vor und zurück. Nach einer der halben beziehungsweise ganzen Lichtoszillation ist das elektrische Feld Null, und die Elektronen kehren in ihre Ausgangslagen zurück. Abbildung (6.19) zeigt die  $s$ - und  $p$ -Partialwellen zu den Zeitpunkten  $t = 0.0, 4.0, 8.0 \hbar/E_h$ . Das entspricht den Zeitpunkten, in denen das elektrische Feld Null ist. Dabei ist zu beachten, daß sich, außer beim Start,  $s$ - und  $p$ -Komponenten in den Partialwellen aller drei Orbitale finden können. Da sich das Orbital  $\psi_s$  in Laufe der Propagation nicht ändert, kommen hier die Partialwellen der Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  in Frage. Die Radialfunktionen  $\psi_{s'}$  finden sich in guter Übereinstimmung mit der Start-Radialfunktion  $P_{200}$ . Die  $p$ -Komponenten besitzen Ähnlichkeit mit der Start-Radialfunktion  $P'_{201}$  des Orbitals  $\psi_p$ . Ihnen fehlt jedoch die räumliche Weite. Da die CSF's  $\Phi_4$  und  $\Phi_5$ , die das  $p$ -Orbital beinhalten, nach 8 atomaren Zeiteinheiten nur sehr schwach besetzt sind, werden sie möglicherweise doch zur Optimierung des Grundzustandes herangezogen und sind daher komprimierter als das  $2p$ -Orbital der stationären Lösung. Die Optimierung des Grundzustandes erfolgt dabei über die  $s$ -Partialwelle des Orbitals  $\psi_p$ . Deren Norm ist zu Beginn der Rechnung Null. Im Laufe der Propagation erhält sie im Mittel eine Norm von rund 0.75, während die Norm ihrer zugehörigen  $p$ -Partialwelle von 1.0 auf rund 0.25 zurückgeht.

Insgesamt konnte also durch die Verkleinerung der Basis die Kontraktion der Radialfunktionen der Orbitale  $\psi_{s'}$  und  $\psi_p$  nicht völlig verhindert werden, aber eine Expansion der Radialfunktionen mit der Oszillation des Lichts wird dadurch erleichtert. Durch die Erhöhung der Gitterpunktzahl  $n_p$  wurde die Propagation auch bei den stark expandierten Radialfunktionen numerisch stabiler, obwohl die Punkte auch hier im räumlichen Bereich über  $10 a_0$  bereits stark ausgedünnt sind. Durch die Erhöhung der Gitterpunktzahl wurde aber gleichzeitig die Rechenzeit pro atomarer Zeiteinheit verfünffacht. Eine weitere Verdoppelung der Gitterpunktzahl hätte damit eine weitere Erhöhung der Rechenzeit zur Folge. Die benötigten Rechenzeiten sind in Tabelle (6.5) zusammengestellt.

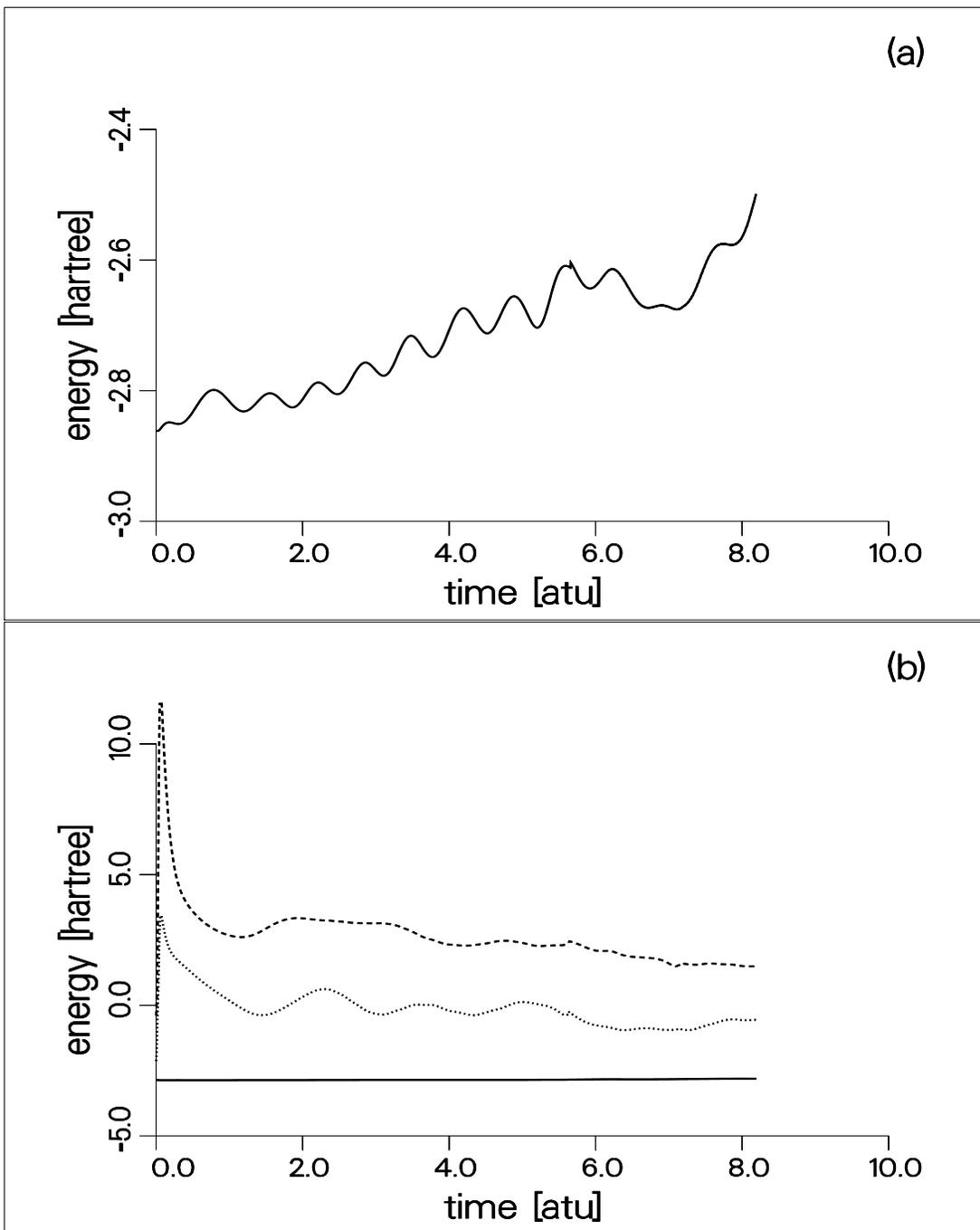


Abbildung 6.12:

Zeitentwicklung (a) der Gesamtenergie des Systems (2) und (b) der Eigenenergien des Grundzustandes — und der beiden angeregten Zustände ---/... des Systems (2) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ .

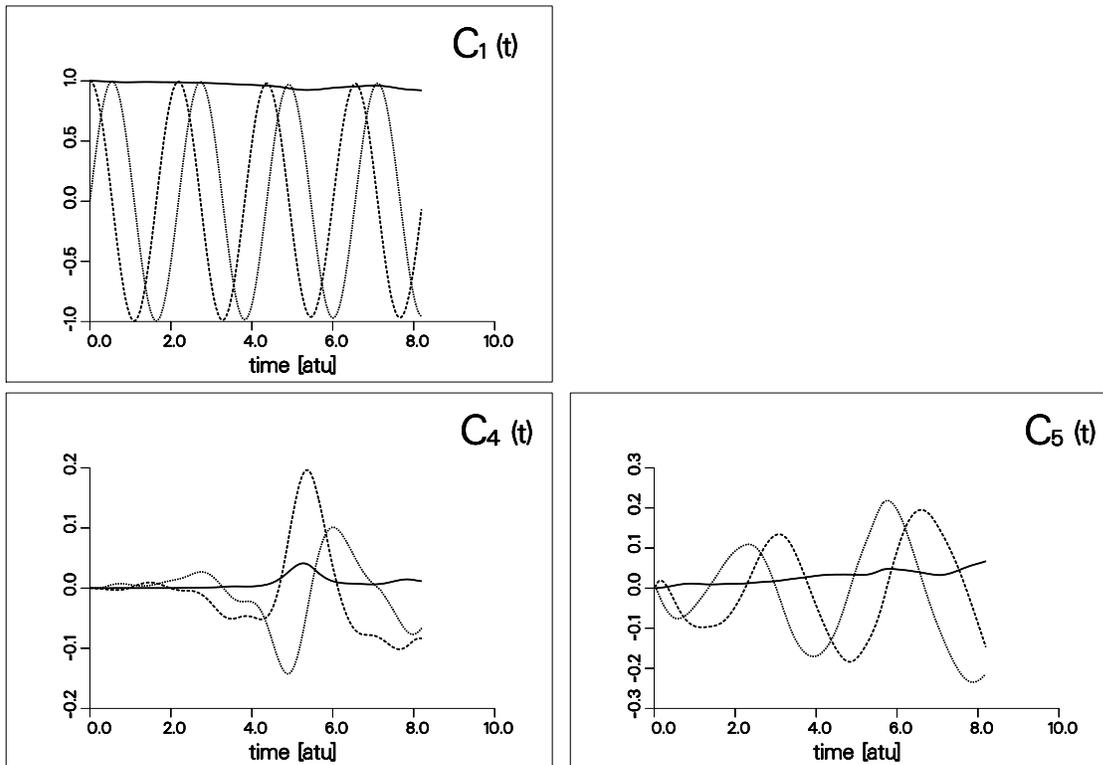
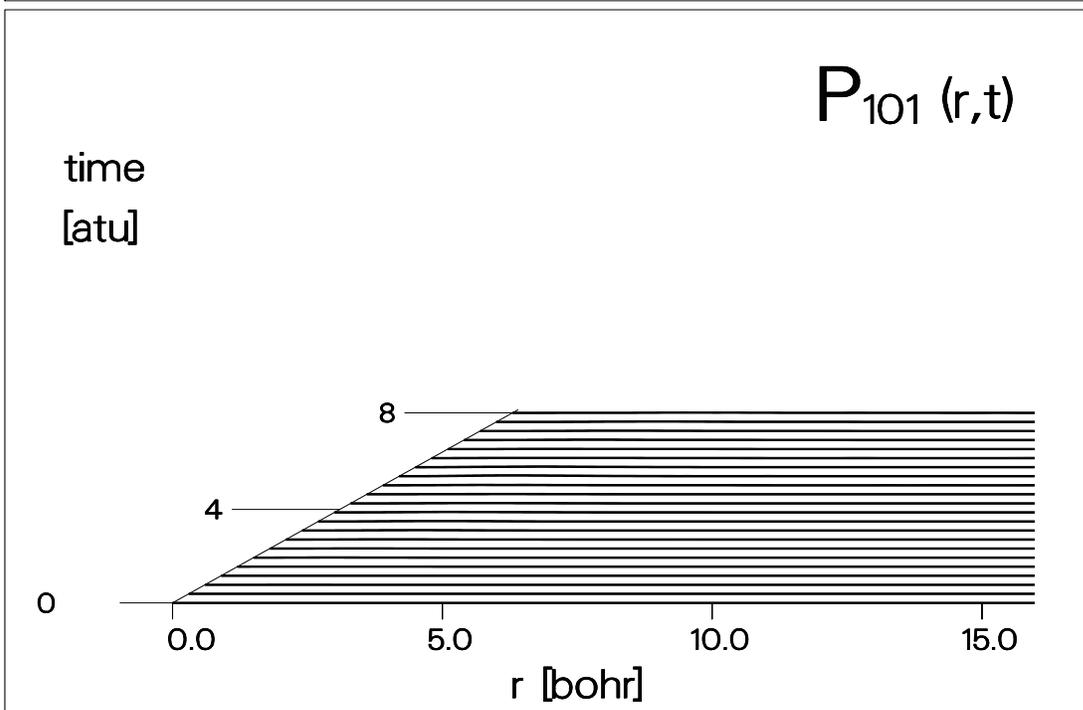
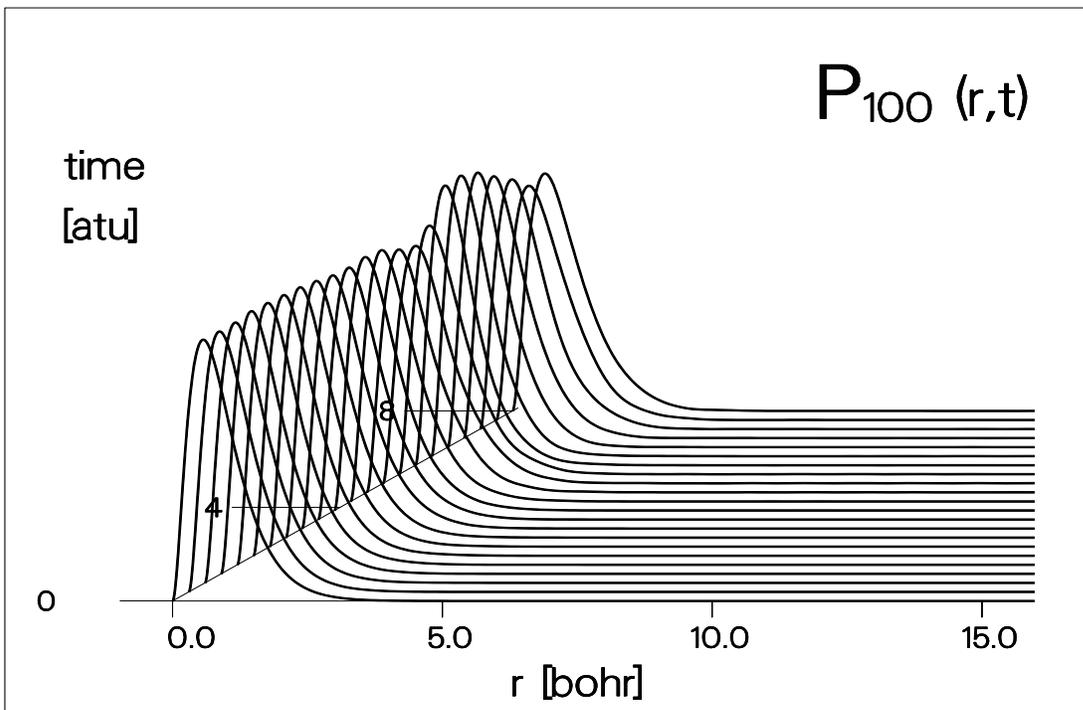


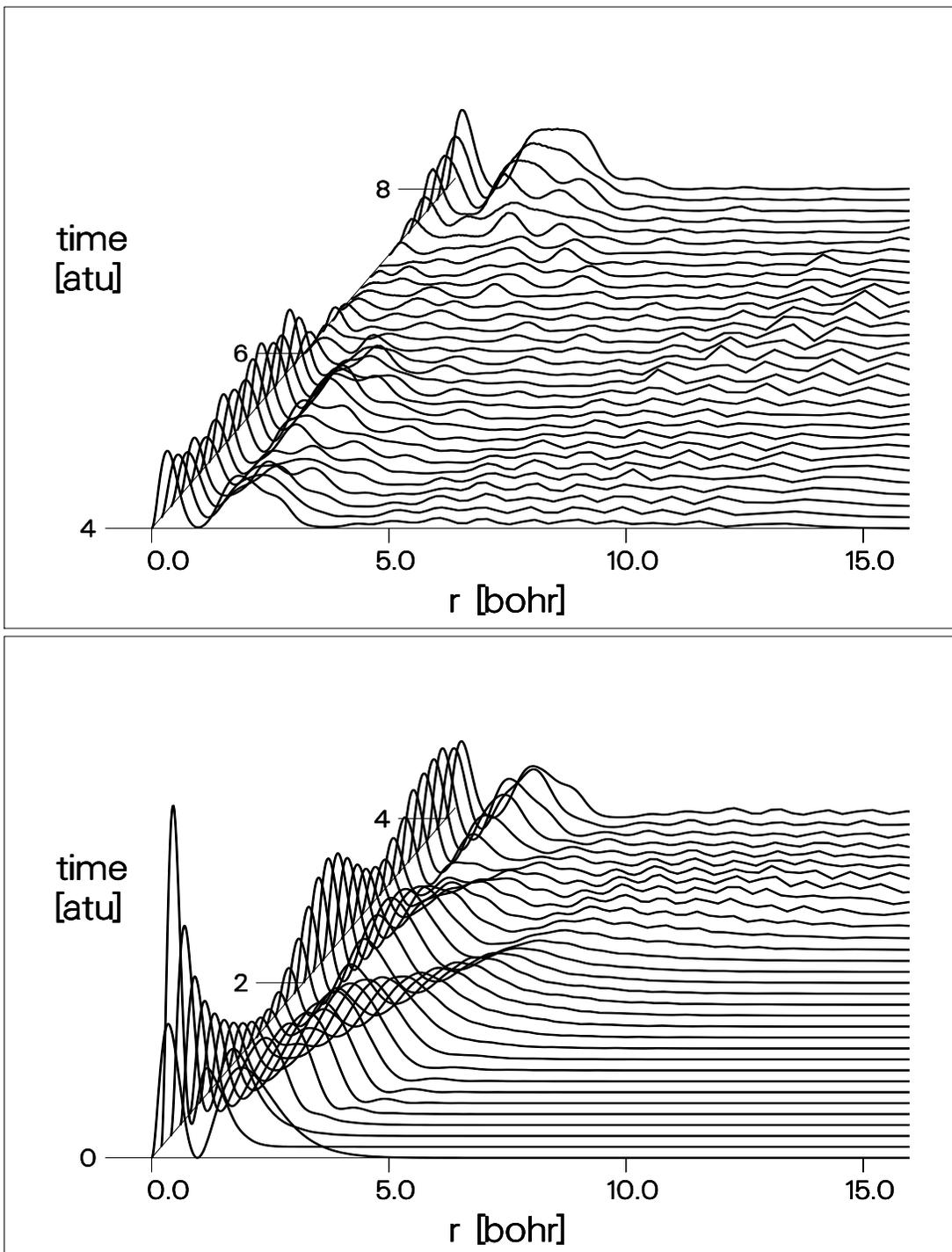
Abbildung 6.13:

Zeitentwicklung der CI-Koeffizienten  $C_I(t) = C_I^r + iC_I^i$  der Start-Basis (2) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Gezeigt werden jeweils — die Besetzungszahl  $|C_I|^2$  des zugehörigen CSF's sowie --- der Realteil  $C_I^r$  und  $\cdots$  der Imaginärteil  $C_I^i$  der CI-Koeffizienten. Man beachte die unterschiedliche Skalierung der Ordinatenachsen.



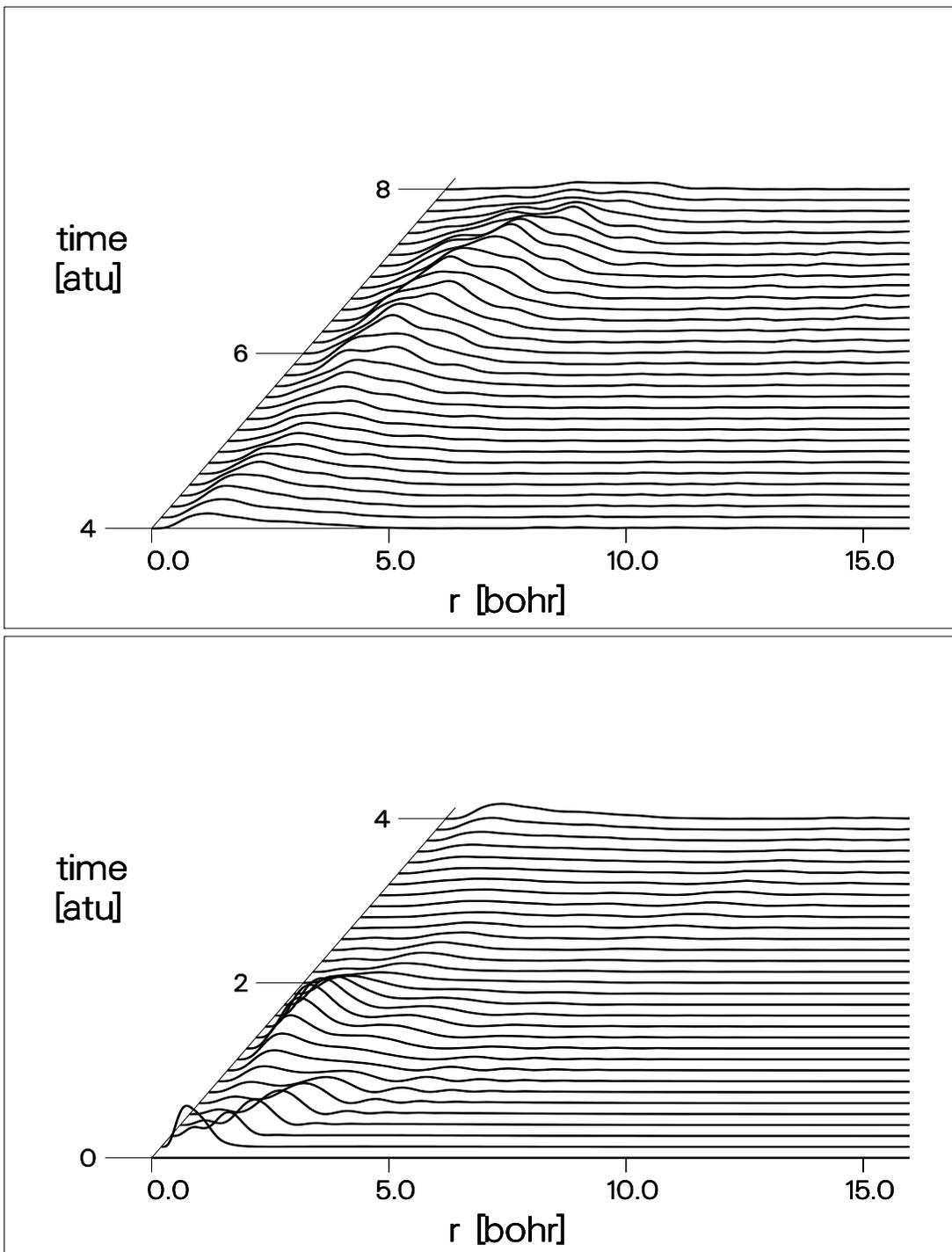
**Abbildung 6.14:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der  $s$ -Partialwelle  $|P_{100}|^2$  und der  $p$ -Partialwelle  $|P_{101}|^2$  des Orbitals  $\psi_s$  unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.384 \hbar/E_h$ .



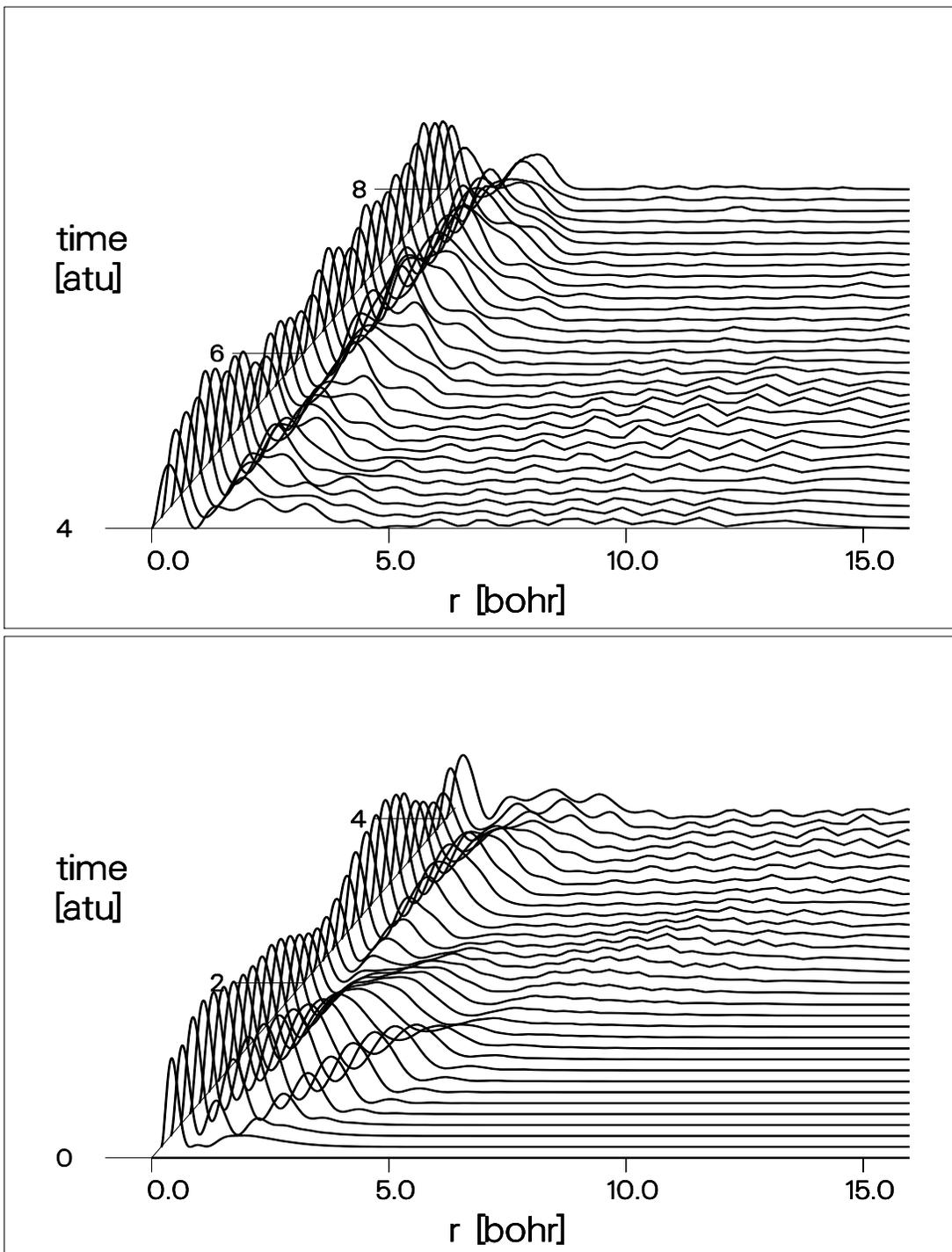
**Abbildung 6.15:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der  $s$ -Partialwelle  $|P_{200}|^2$  des Orbitals  $\psi_s$ , unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .



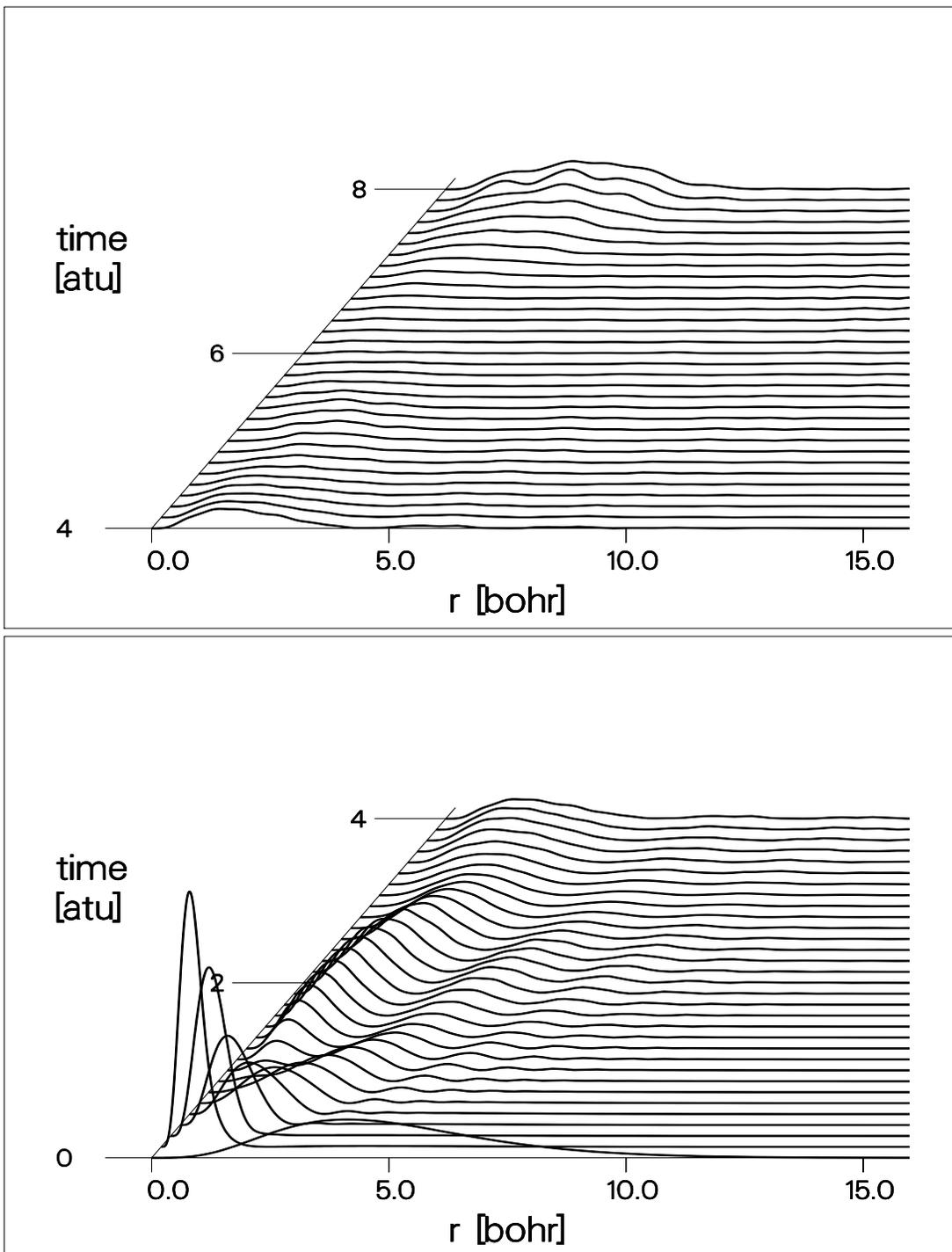
**Abbildung 6.16:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der  $p$ -Partialwelle  $|P_{201}|^2$  des Orbitals  $\psi_s$ , unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .



**Abbildung 6.17:**

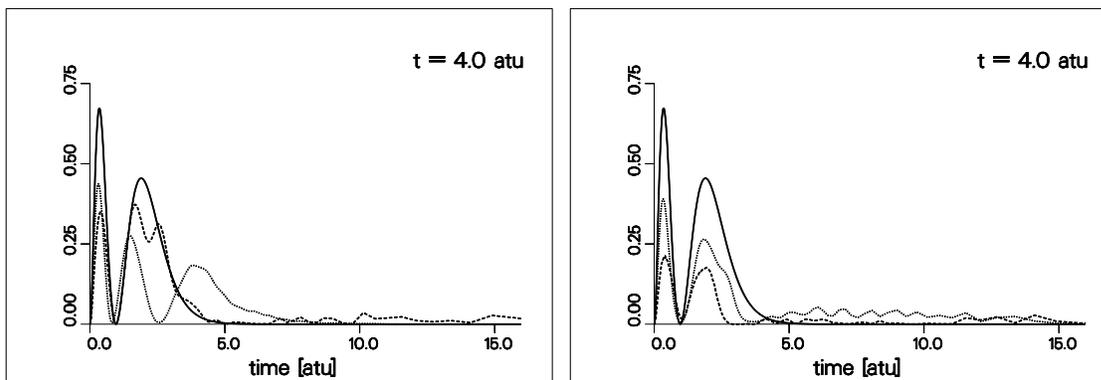
Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der  $s$ -Partialwelle  $|P'_{200}|^2$  des Orbitals  $\psi_p$  unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .



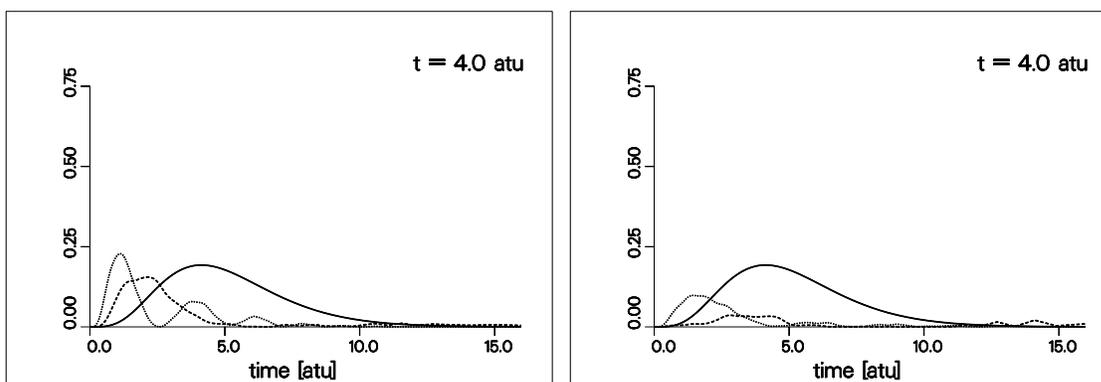
**Abbildung 6.18:**

Zeitliche Entwicklung der Wahrscheinlichkeitsamplitude der  $p$ -Partialwelle  $|P'_{201}|^2$  des Orbitals  $\psi_p$  unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und der Frequenz  $\omega = 0.75 E_h/\hbar$ . Die Zeitdifferenz zwischen zwei Funktionen beträgt  $\Delta t = 0.128 \hbar/E_h$ .

(a)



(b)



**Abbildung 6.19:**

Vergleich (a) der Radialfunktion — der  $s$ -Partialwelle des Orbitals  $\psi_{s'}$  zur Zeit  $t = 0.0 \hbar/E_h$  mit den  $s$ -Partialwellen der Orbitale  $\dots \psi_{s'}$  und  $---$   $\psi_p$  zu den Zeitpunkten  $t = 4.0 \hbar/E_h$  bzw.  $t = 8.0 \hbar/E_h$ , sowie Vergleich (b) der Radialfunktion — der  $p$ -Partialwelle des Orbitals  $\psi_p$  zur Zeit  $t = 0.0 \hbar/E_h$  mit den  $s$ -Partialwellen der Orbitale  $\dots \psi_{s'}$  und  $---$   $\psi_p$  zu den Zeitpunkten  $t = 4.0 \hbar/E_h$  bzw.  $t = 8.0 \hbar/E_h$ .

### 6.1.5 Zusammenfassung

Mit dem MCSCF-Ansatz erhält, man ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, zwei zeitabhängige Gleichungen. Beide Gleichungen sind voneinander abhängig, sie teilen sich die Aufgaben in der zeitlichen Entwicklung. Die Koeffizienten-Gleichung beschreibt die Besetzungszahlen der CSF's und gleichzeitig die hochfrequente Oszillation des Systems zwischen Real- und Imaginärkomponenten. Die Radialgleichung beschreibt dagegen die Änderung der radialen Verteilung der Elektronendichte. Die Orbitale bleiben dabei während der gesamten Propagation auf Eins normiert, lediglich die Verteilung der Wahrscheinlichkeitsamplituden zwischen den verschiedenen  $\ell$ -Komponenten eines Orbitals ändern sich mit der Zeit.

Die Propagationen eines Systems ohne äußeres Lichtfeld haben gezeigt, daß die beiden zeitabhängigen Gleichungen ähnlich wirken wie die Gleichungen des stationären MCSCF's. Das System relaxiert in einen Eigenzustand. Die Gesamtenergie bleibt dabei erhalten und die gering besetzten CSF's werden zur Korrelation herangezogen. Insgesamt wurde dabei der Grundzustand des Systems optimiert, während sich die Darstellung der angeregten Zustände des Systems verschlechterten. Die Tendenz zur Optimierung des Grundzustandes blieb auch bei äußerem Lichtfeld bestehen.

Erst durch die Verkleinerung der Basis um die Zustände, die hauptsächlich zur Korrelation des Grundzustandes beitragen, konnte eine Verbesserung erreicht werden. Das System reagiert zu Beginn der Rechnung, bei geringen elektrischen Feldstärken, zunächst wie die vollständige Basis, doch können die Radialfunktionen bei wachsender elektrischer Feldstärke besser expandieren und sich so dem elektrischen Feld anpassen. Insgesamt wird der Grundzustand immer noch besser dargestellt als die angeregten Zustände des Systems, da durch die Aufhebung der  $L$ -Symmetrie durch das elektrische Feld alle CSF's zur Korrelation des Grundzustandes beitragen können. Dies wird sich besonders dann negativ auswirken, wenn die angeregten Zustände im Laufe einer Propagation eine merkbare Besetzung erhalten. Die Einführung einer Zustandsgewichtung, wie sie beispielsweise im stationären MCSCF-Ansatz in der State-Averaged-Methode [82,92] verwandt wird, um angeregte Zustände zu beschreiben, könnte diese Bevorzugung des Grundzustandes unterbinden.

Um eine vernünftige Darstellung der Wellenfunktionen zu erhalten sind mindestens 254 Gitterpunkte notwendig. Auch bei dieser Gitterpunktzahl ist das Gitter im Bereich über  $10 a_0$  bereits sehr weit. Eine weitere Erhöhung der Gitterpunktzahl auf 510 Punkte kommt wegen der deutlichen Rechenzeiterhöhung nicht in Frage. Eine Verdoppelung der Punktzahl würde eine Verfünfachung der Rechenzeit von 35 CPU-Stunden auf 140 CPU-Stunden

pro atomarer Zeiteinheit bedeuten, wie ein Vergleich der Rechnungen in Tabelle (6.5) zeigt. Die Rechenzeiterhöhung geht dabei wesentlich auf die Erhöhung der maximalen kinetischen Energie und damit auf die Verkleinerung des Zeitschritts  $\Delta t_{max}$  zurück. Möglicherweise ist eine Entwicklung der Radialfunktion auf einem äquidistanten  $r$ -Gitter bei einer Propagation günstiger. Eine Erhöhung der Gitterpunktzahl kann hier bei gleichbleibendem  $\Delta r$  erfolgen und führt damit nicht zu einer Erhöhung der maximalen kinetischen Energie. Das  $r$ -Gitter kann im Verlauf einer Propagation erweitert und so der räumlichen Ausdehnung der Radialfunktionen angepaßt werden. Auslaufende ionisierende Wellenfunktionen können durch eine Abschneidefunktion bei genügend großem  $r$  abgeschnitten werden.

**Tabelle 6.5:**

Vergleich der Rechenzeiten in CPU-Stunden pro atomarer Zeiteinheit in Abhängigkeit der Gitterpunktzahl  $n_p$  für die drei in Abschnitt (6.1) beschriebenen Rechnungen. Aufgeführt sind außerdem die maximale kinetische Energie  $K_{max}$ , der maximale Zeitschritt  $\Delta t_{max}$ , sowie die durchschnittliche Größe eines Bulirsch-Stoer-Schritts  $H_{BS}$ . Die Rechnungen wurden auf einer HP9000-735 Workstation durchgeführt.

	$n_p$	$K_{max}$	$\Delta t_{max}$	$H_{BS}$	CPU/atu
Basis (1b) ohne Licht	126	$8.1 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	5.0
Basis (1b) mit Licht	126	$8.1 \cdot 10^4$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	8.0
Basis (1b) mit Licht	254	$3.2 \cdot 10^5$	$3.12 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	40.0

## 6.2 Anregung von Helium im CI-Ansatz

Im CI-Ansatz wird die Gesamtwellenfunktion als Superposition von stationären MCSCF-Zuständen mit zeitabhängigen Koeffizienten geschrieben. Die zeitliche Änderung der Koeffizienten im CI-Vektor  $\mathbf{a}(t)$  unter dem Einfluß eines linear polarisierten Lichtfeldes ist durch die Matrix-Gleichung (4.32) als

$$\dot{\mathbf{a}}(t) = -i[\mathbf{H}_0 + D(t) \mathcal{E}_0 \sin(\omega t) \boldsymbol{\mu}] \mathbf{a}(t) \quad (6.5)$$

gegeben. Die stationäre Hamilton-Matrix  $\mathbf{H}_0$  enthält auf der Diagonalen die Eigenenergien der in der Linearkombination enthalten stationären Zustände. Die Übergangsdipol-Matrix  $\boldsymbol{\mu}$  enthält die Übergangsdipolmomente zwischen den stationären Zuständen. Für linear polarisiertes Licht erhält man Übergänge zwischen Zuständen, deren Gesamtbahndrehimpulse sich um  $\pm 1$  unterscheiden, während die  $M_L$ -Komponenten gleich sind.

Anhand eines Zwei-Zustands-Atoms wurde in Kapitel 2.3 die Flopping-Frequenz berechnet, mit der die beiden Zustände be- und entvölkert werden, falls die eingestrahlte Lichtfrequenz  $\omega$  sich in der Nähe der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  der beiden Zustände befindet. Die erwartete Flopping-Frequenz ist dann

$$\tilde{\Omega} = \sqrt{\Omega^2 + (\omega - \omega_0)^2} \quad T_{\tilde{\Omega}} = 2\pi/\tilde{\Omega} \quad (6.6)$$

Hier ist  $\Omega$  die Rabifrequenz, die sich aus dem Übergangsdipolmoment  $\mu_{12}$  und der Feldstärke des Lichtfeldes  $\mathcal{E}_0$  ergibt

$$\Omega = \frac{|\mu_{12}| \mathcal{E}_0}{\hbar} \quad T_{\Omega} = \frac{2\pi\hbar}{|\mu_{12}| \mathcal{E}_0} \quad (6.7)$$

Das Übergangsdipolmoment ist ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen zwei Zuständen unter dem Einfluß eines Lichtfeldes. Die Rabifrequenz ist daher umso größer, je stärker diese Kopplung ist. Zusätzlich wird eine hochfrequente Oszillation erwartet, die aus den sogenannten Counter-Rotating-Parts des linear polarisierten Lichts stammt.

$$\Omega_r \approx 2\omega \quad T_r = \pi/\omega \quad (6.8)$$

Diese Ripple-Frequenz entspricht bei resonanter Anregung etwa der doppelten Frequenz des eingestrahnten Lichts.

Im folgenden sollen Ein- und Mehrphotonen-Anregungen beim Helium in der CI-Methode vorgestellt werden. Als Propagator wird ebenso wie im MCSCF-Ansatz das Bulirsch-Stoer-Verfahren verwandt, das in Abschnitt 5.8 beschrieben wurde. Dabei werden die Eigenenergien der MCSCF-Zustände

so verschoben, daß die maximalen Beträge der Eigenenergien möglichst klein sind. Dadurch wird in der zeitlichen Entwicklung der CI-Koeffizienten ein Faktor  $\exp(-i/\hbar)\Delta Et$  ausgeklammert. Dieser Faktor bewirkt lediglich eine schnelle Oszillation der CI-Koeffizienten zwischen Real- und Imaginärteil. Die Energieverschiebung hat keinen Einfluß auf die Besetzungszahl der Zustände, ermöglicht aber eine effizientere Propagation der CI-Gleichung durch den Ausschluß der schnellen Oszillation in den CI-Koeffizienten.

### 6.2.1 Wahl der Basis

Zum Start der CI-Methode müssen die Eigenwerte der stationären Zustände und die Übergangs-Dipolmomente zwischen den Zuständen bestimmt werden. Die Eigenwerte können mit dem stationären, numerischen Atom-MCSCF-Programm von J. Hinze and J. Stiehler [82] berechnet werden. Mit Hilfe des dort verwandten State-Averaged-Verfahrens erhält man alle geforderten Zustände im selben Funktionsraum. Dadurch kann auch die Berechnung der Übergangsdipolmomente zwischen diesen Zuständen leicht implementiert werden. Insgesamt wurden drei verschiedene Zustandsbasen zur Darstellung der ersten zehn Singulett-Eigenzustände des Heliums erzeugt und getestet.

Die Basis (1) wurde mit den folgenden zehn Konfigurations-Zustandsfunktionen (CSF's) berechnet.

$$\begin{aligned} &1s^2 \ ^1S, \quad 1s2s \ ^1S, \quad 1s3s \ ^1S, \quad 1s4s \ ^1S, \\ &1s2p \ ^1P, \quad 1s3p \ ^1P, \quad 1s4p \ ^1P, \\ &1s3d \ ^1D, \quad 1s4d \ ^1D, \\ &1s4f \ ^1F \end{aligned}$$

Diese Basis stellt eine minimale CSF-Basis für die zehn stationären Zustandsfunktionen dar. Sie erlaubt damit, wie in Abschnitt 4.3 beschrieben, eine exakte Transformation in eine CSF-Darstellung der Gesamt-Wellenfunktion. Beide Darstellungen sind für die Basis (1) äquivalent. Ein Vergleich der Eigenenergien mit den Termwerten aus spektroskopischen Untersuchungen [105] in Tabelle (6.6) zeigt, daß der energetische Abstand des Grundzustandes zu den angeregten Zuständen des Heliums zu gering ist. Daher wurden zur Verbesserung der Zustandsbasis und insbesondere für die Berechnung des Grundzustands die folgenden CSF's zur Korrelation in die CSF-Basis zusätzlich aufgenommen.

$$\begin{aligned} &1s5s \ ^1S, \quad 2s5s \ ^1S, \quad 3s5s \ ^1S, \quad 4s5s \ ^1S, \quad 1s6s \ ^1S, \quad 5s^2 \ ^1S, \quad 6s^2 \ ^1S \\ &5p^2 \ ^1S, \quad 6p^2 \ ^1S, \quad 5d^2 \ ^1S, \quad 6d^2 \ ^1S, \quad 5f^2 \ ^1S, \quad 6f^2 \ ^1S, \\ &5s2p \ ^1P, \quad 5s3p \ ^1P, \quad 5s4p \ ^1P, \quad 3s2p \ ^1P, \quad 3s3p \ ^1P, \quad 3s4p \ ^1P, \\ &5s3d \ ^1D, \quad 5s4d \ ^1D, \quad 3s3d \ ^1D, \quad 3s4d \ ^1D, \\ &2s4f \ ^1F, \quad 4s4f \ ^1F, \quad 5s4f \ ^1F \end{aligned}$$

Mit der erweiterten CSF-Basis wurden erneut die ersten zehn Singulett-Eigenzustände des Heliums gerechnet. Um das State-Averaged-Verfahren dabei stabil zu halten, wurde zunächst der Grundzustand optimiert. Die optimierten Orbitalfunktionen wurden eingefroren, ein weiterer Zustand hinzugefügt und mit geeigneten CSF's optimiert. Die CI-Koeffizienten der eingefrorenen CSF's werden in einem CI-Verfahren modifiziert, während die neuzugefügten CSF's im MCSCF-Verfahren optimiert werden. Bei der so aufgebauten Basis (2a) ist die Matrix der Lagrange'schen Multiplikatoren nicht exakt symmetrisch. Daher wurden anschließend alle Orbitale mit Ausnahme des  $1s$ -Orbitals nochmals mit der MCSCF-Methode optimiert. Eine Öffnung der  $1s$ -Orbitalfunktion führt hier zu einem nicht lösbaren Konflikt. Die Radialfunktion des  $1s$ -Orbitals ist in der  $1s^2$ -Konfiguration räumlich ausgedehnter als in den übrigen Konfigurationen. Im State-Averaged-Verfahren kann die  $1s$ -Radialfunktion aber nur eine von beiden Aufgaben optimal übernehmen. Mit einem geöffneten  $1s$ -Orbital ist eine Konvergenz des MCSCF-Verfahrens daher nicht zu erreichen. Daher wird das  $1s$ -Orbital für die Darstellung des Grundzustandes optimiert und eingefroren. Die übrigen CSF's werden durch zusätzliche Korrelationsfunktionen optimiert. Bei der so erhaltenen Basis (2b) verliert der Grundzustand an Korrelationsenergie, aber die Matrix der Lagrange'schen Multiplikatoren ist nun annähernd symmetrisch.

Beide Zustands-Basen, (2a) und (2b), enthalten gut optimierte Eigenzustände. Ihre Erwartungswerte geben, wie in Tabelle (6.6) gezeigt, die Abfolge der spektroskopischen Termwerte [105] gut wieder. Hier ist wegen der zusätzlichen CSF's ein exakter Übergang von der Zustandsbasis in die CSF-Basis nicht mehr möglich. Insgesamt ist die Basis (2b) wegen der symmetrischen Lagrange'schen Multiplikatoren gegenüber der Basis (2a) zu bevorzugen. In Tabelle (6.8) sind die Übergangsdipolmomente der drei Zustandsbasen zusammengefaßt. Die unterschiedlichen Vorzeichen resultieren aus den relativen Phasen der Radialfunktionen untereinander. Für die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen zwei Zuständen spielen sie keine Rolle, da diese proportional zum Absolut-Quadrat des Dipolmoments  $|\mu_{ij}|^2$  ist.

Das Zehn-Zustands-System wurden mit einem Lichtfeld der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.01 E_h/e a_0$ , was einer Intensität von  $I = 7 \cdot 10^{12} \text{ Wcm}^{-2}$  entspricht, propagiert. Die eingestrahlte Lichtfrequenz entspricht dabei jeweils der Resonanzfrequenz für den Übergang  $|1s^2 \ ^1S\rangle \rightarrow |3p \ ^1P\rangle$ , also  $\hbar\omega = E_6 - E_1$ . In Tabelle (6.7) sind die eingestrahlten Lichtfrequenzen und die Übergangsdipolmomente, sowie die sich daraus ergebenden Flopping- und Ripple-Frequenzen für alle drei Basen zusammengefaßt.

Die Ergebnisse der Propagation der drei Basen finden sich in Abbildung (6.20). Sie zeigt die Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der

**Tabelle 6.6:**

Eigenwerte der Zustandsbasen für die ersten zehn Singulett Zustände des Helium. Zum Vergleich sind die Termwerte aus spektroskopischen Untersuchungen [105] angegeben.

Zustand No	Termwerte		CI-Basissätze		
	[cm <sup>-1</sup> ]	[E <sub>h</sub> ]	Basis (1) [E <sub>h</sub> ]	Basis (2a) [E <sub>h</sub> ]	Basis (2b) [E <sub>h</sub> ]
1 1s <sup>2</sup> <sup>1</sup> S	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2 2s <sup>1</sup> S	166271.70	0.757589233	0.66241	0.75533	0.75421
3 2p <sup>1</sup> P	171129.15	0.779721384	0.68160	0.77752	0.77664
4 3s <sup>1</sup> S	184859.06	0.842279435	0.74268	0.84000	0.83807
5 3d <sup>1</sup> D	186099.22	0.847930017	0.74701	0.84433	0.84347
6 3p <sup>1</sup> P	186203.62	0.848405698	0.74922	0.84516	0.84433
7 4s <sup>1</sup> S	190934.50	0.869961163	0.77105	0.86708	0.86576
8 4d <sup>1</sup> D	191440.71	0.872267624	0.77266	0.86863	0.86777
9 4f <sup>1</sup> F	191447.24	0.872297377	0.77266	0.86886	0.86781
10 4p <sup>1</sup> P	191486.95	0.872478309	0.77303	0.86899	0.86817

**Tabelle 6.7:**

Die Resonanzfrequenz  $\omega_0$ , Floppingfrequenz  $\tilde{\Omega}$  und Ripple-Frequenz  $\Omega_r$  sowie die Übergangsdipolmomente  $\mu$  der verschiedenen Zustandsbasen für eine resonante Anregung zwischen Grundzustand und 6. Zustand ( $|1s^2 \ ^1S\rangle \rightarrow |3p \ ^1P\rangle$ ),  $\hbar\omega_0 = E_6 - E_1$ , unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.01 E_h/e a_0$ .

	$\omega_0$ [E <sub>h</sub> /ħ]	$\mu_{16}$	$\tilde{\Omega}_{1,6}$ [E <sub>h</sub> /ħ]	$T_{\tilde{\Omega}_{1,6}}$ [ħ/E <sub>h</sub> ]	$\Omega_r$ [E <sub>h</sub> /ħ]	$T_r$ [ħ/E <sub>h</sub> ]
Basis (1)	0.749215	-0.352461	0.003525	1782.66	1.49843	4.193
Basis (2a)	0.845159	0.212973	0.002130	2950.23	1.69032	3.717
Basis (2b)	0.844333	-0.213636	0.002136	2941.07	1.68867	3.721

**Tabelle 6.8:**

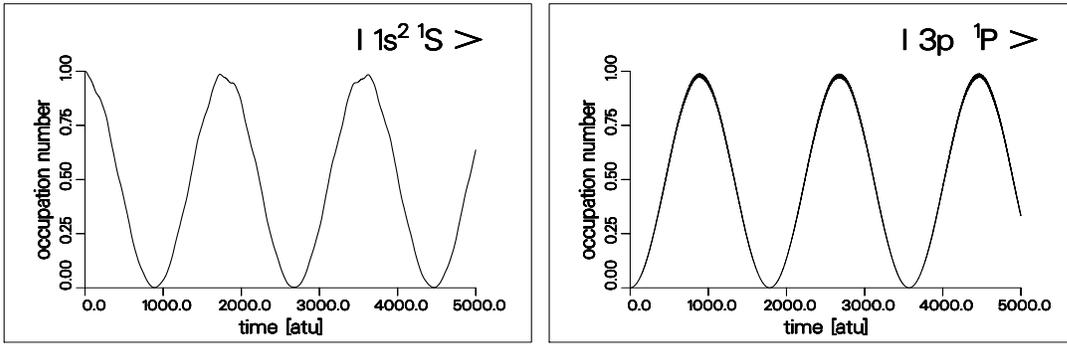
Übergangsdipolmomente der drei Zustandsbasen für die ersten zehn Singulett-Zustände des Heliums.

Übergang	i	j	Übergangsdipolmomente $\mu_{ij}$		
			Basis (1)	Basis (2a)	Basis (2b)
$( 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  2p\ ^1P\rangle)$	1	3	0.5305158	0.4195015	-0.4186358
$( 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle)$	1	6	-0.3524608	0.2129725	-0.2136360
$( 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle)$	1	10	-0.4489756	-0.1542781	-0.1444072
$( 2s\ ^1S\rangle \rightarrow  2p\ ^1P\rangle)$	2	3	-2.9500389	2.9512066	2.9478547
$( 2s\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle)$	2	6	-1.0914348	-0.9041203	-0.9121448
$( 2s\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle)$	2	10	-0.7515358	0.5121892	-0.5356220
$( 3s\ ^1S\rangle \rightarrow  2p\ ^1P\rangle)$	4	3	-1.0646701	1.0732348	-1.1025738
$( 3s\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle)$	4	6	-7.1813784	-7.2885802	7.1968600
$( 3s\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle)$	4	10	2.1315328	-1.4808720	-1.4737479
$( 4s\ ^1S\rangle \rightarrow  2p\ ^1P\rangle)$	7	3	0.4231313	0.3583950	-0.3658816
$( 4s\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle)$	7	6	-2.6457577	2.5645926	-2.7261885
$( 4s\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle)$	7	10	12.6428035	13.3587892	13.1466495
$( 2p\ ^1P\rangle \rightarrow  3d\ ^1D\rangle)$	3	5	-2.5539950	-2.5500575	2.5480221
$( 2p\ ^1P\rangle \rightarrow  4d\ ^1D\rangle)$	3	8	-0.8890262	-0.8833837	-0.8833320
$( 3p\ ^1P\rangle \rightarrow  3d\ ^1D\rangle)$	6	5	-5.1648838	5.1676244	-5.1686348
$( 3p\ ^1P\rangle \rightarrow  4d\ ^1D\rangle)$	6	8	4.1466367	-4.1313994	-4.1283379
$( 4p\ ^1P\rangle \rightarrow  3d\ ^1D\rangle)$	10	5	0.5668628	0.5662971	0.5675123
$( 4p\ ^1P\rangle \rightarrow  4d\ ^1D\rangle)$	10	8	-10.6839339	-10.7003428	10.7013976
$( 3d\ ^1D\rangle \rightarrow  4f\ ^1F\rangle)$	5	9	5.1899482	5.1886936	-5.1898472
$( 4d\ ^1D\rangle \rightarrow  4f\ ^1F\rangle)$	8	9	-8.0487003	-8.0465062	-8.0488012

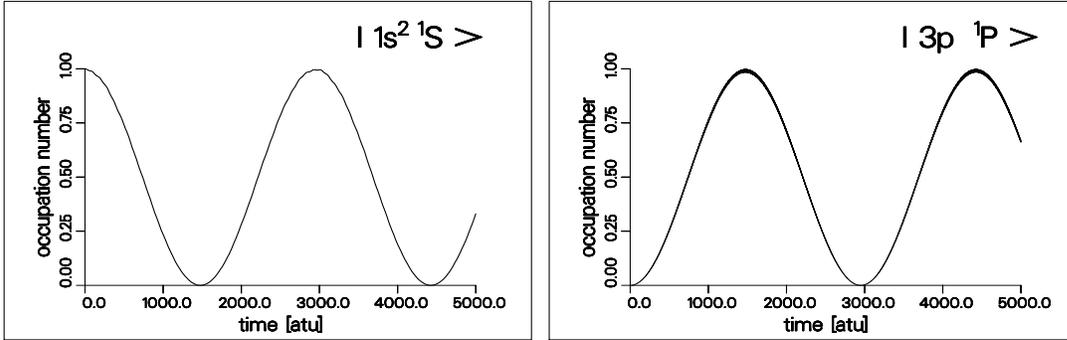
drei Zustandsbasen im Vergleich. Da bei resonanter Anregung mit mäßigen Feldstärken nur die beiden resonanten Zustände eine bedeutende Rolle spielen, sind hier lediglich die Zustände  $|1s^2\ ^1S\rangle$  und  $|3p\ ^1P\rangle$  abgebildet. Die Be- und Entvölkerung der beiden Zustände erfolgt mit den in Tabelle (6.7) vorausgesagten Frequenzen. Während in den Zustandsbasen (2a) und (2b) tatsächlich nur die beiden resonanten Zustände merkbar besetzt werden, gibt es in Basis (1) auch eine geringfügige Beteiligung des Zustandes  $|4p\ ^1P\rangle$ . Die Ripple-Frequenz hat bei diesen gemäßigten Feldstärken nur eine sehr geringe Amplitude und spielt damit hier eine untergeordnete Rolle.

Wie schon die Übergangsdipolmomente  $\mu_{16}$  erwarten lassen, unterscheiden sich die Flopping-Frequenzen der Basis (1) deutlich von denen der Basen (2a) und (2b). Die beiden Basen, (2a) und (2b), zeigen während der Propagation dagegen kaum Unterschiede. Daran wird deutlich, daß die Qualität der Propagationsergebnisse in der CI-Methode wesentlich von der Wahl der Basisfunktionen abhängt, die in die Zustandsbasis aufgenommen werden.

Basis (1)



Basis (2a)



Basis (2b)

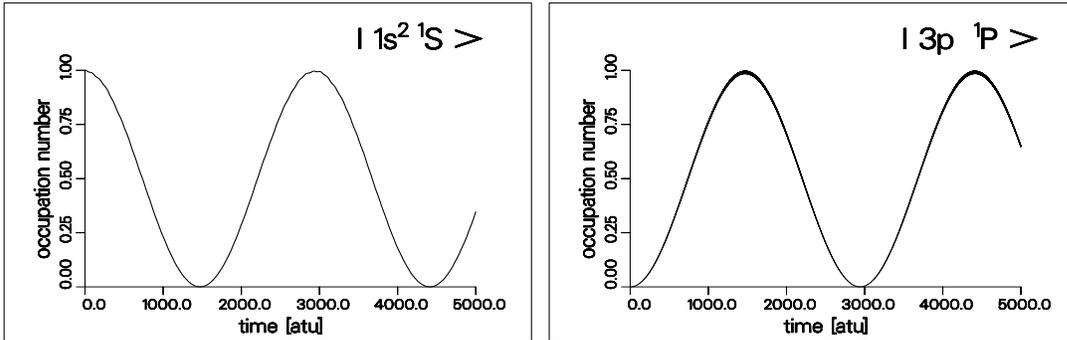


Abbildung 6.20:

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der verschiedenen Zustandsbasen unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.01 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahltten Lichtes entspricht der Resonanzfrequenz des Grundzustandes und des 6. Zustands des Systems ( $|1s^2 1S\rangle \rightarrow |3p 1P\rangle$ ),  $\hbar\omega_0 = E_6 - E_1$ . Die zugehörigen Resonanz-, Flopping- und Ripple-Frequenzen sowie die Übergangsdipolmomente sind in Tabelle (6.7) zusammengefasst.

### 6.2.2 Variation der Feldstärke

Während bei mäßigen Feldstärken und resonanter Anregung fast ausschließlich die beiden resonanten Zustände eine Rolle spielen, können bei höheren Feldstärken auch Übergänge zwischen nicht-resonanten Zuständen beobachtet werden. Neben der bereits besprochenen Feldstärke von  $\mathcal{E}_0 = 0.01 E_h/e a_0$  wurden daher auch Propagationen mit  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und  $\mathcal{E}_0 = 0.1 E_h/e a_0$  in der Basis (2b) durchgeführt. Als eingestrahlte Lichtfrequenz wurde hier wieder die Resonanzfrequenz für den Übergang  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |3p\ ^1P\rangle$ , also  $\hbar\omega = E_6 - E_1$ , gewählt.

Bei Feldstärken bis etwa  $\mathcal{E}_0 = 0.01 E_h/e a_0$  erhält man also, wie Abbildung (6.20) zeigt, nur Übergänge zwischen den resonanten Zuständen. Auch bei der Erhöhung der Feldstärke auf  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$ , Abbildung (6.21), bleibt dieser Übergang dominant. Bei weiterer Erhöhung der Feldstärke auf  $\mathcal{E}_0 = 0.1 E_h/e a_0$ , Abbildung (6.22), gewinnen die Übergänge von Grundzustand in die beiden nicht-resonanten  $^1P$ -Zustände,  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2p\ ^1P\rangle$  und  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |4p\ ^1P\rangle$  zunehmend an Bedeutung. Für diese drei primären Übergänge finden sich die erwarteten Flopping-Frequenzen in Tabelle (6.9). Dabei werden diese Zwei-Zustands-Frequenzen bei zunehmender Feldstärke durch die Konkurrenz zwischen den  $^1P$ -Zuständen und durch weitere sekundäre Übergänge modelliert. So beobachtet man die erwartete Periode für den Übergang  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2p\ ^1P\rangle$  immer dann, wenn der Grundzustand stark bevölkert ist. Die sekundären Übergänge sind entsprechend den Auswahlregeln für linear polarisiertes Licht  $P \leftrightarrow D \leftrightarrow F$ . Ein Vergleich der Floppingmuster legt nahe, daß als sekundäre Übergänge vor allem  $|3p\ ^1P\rangle \rightarrow |3s\ ^1S\rangle$  und  $|3p\ ^1P\rangle \rightarrow |3d\ ^1D\rangle$  sowie  $|4p\ ^1P\rangle \rightarrow |4s\ ^1S\rangle$  und  $|4p\ ^1P\rangle \rightarrow |4d\ ^1D\rangle$  eine entscheidende Rolle spielen. Ein Blick in Tabelle (6.8) zeigt, daß dies auch die Zustände sind, die durch große Übergangsdipolmomente gekoppelt werden.

Der sehr gleichmäßige Besetzungswechsel in den Abbildungen (6.21) und (6.22) im Zustand  $|2s\ ^1S\rangle$  mit der Periode von etwa  $100 \hbar/E_h$ , der sich als Überlagerung auch im Zustand  $|3d\ ^1D\rangle$  wiederfindet, stammt möglicherweise aus nicht-resonanten Zwei-Photonen-Übergängen.

Die Erhöhung der Feldstärke führt damit ausgehend von einfachen Floppingmustern, wie sie von Zwei-Zustands-Atomen bekannt sind, zu immer komplizierten Mustern, in denen die möglichen primären Übergänge in die resonanten und nicht-resonanten  $^1P$ -Zustände zunehmend gleichberechtigt sind. Zusätzlich finden in zunehmendem Maße auch sekundäre Übergänge, wie  $P \leftrightarrow D \leftrightarrow F$  und  $P \leftrightarrow S$  statt, die stark nicht-resonant sind. Auch Zwei-Photonen-Übergänge sind bei extrem hohen Feldstärken über  $0.05 E_h/e a_0$  nicht mehr auszuschließen.

**Tabelle 6.9:**

Die Übergangsdipolmomente  $\mu$  und sowie die Floppingfrequenz  $\tilde{\Omega}$  der Zustandsbasis (2b) für eine resonante Anregung zwischen Grundzustand und 6. Zustand ( $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |3p\ ^1P\rangle$ ),  $\hbar\omega_0 = E_6 - E_1 = 0.844333 E_h/\hbar$  unter Einwirkung von Lichtfeldern mit verschiedenen Feldstärken. Die Ripplefrequenz beträgt in allen Fällen  $\Omega_r = 1.49843 E_h/\hbar$ ,  $T_r = 4.193 \hbar/E_h$

$\mathcal{E}_0$ [ $E_h/e a_0$ ]	Intensity [ $\text{Wcm}^{-2}$ ]	Übergang	$\mu$	$\tilde{\Omega}$ [ $E_h/\hbar$ ]	$T_{\tilde{\Omega}}$ [ $\hbar/E_h$ ]
0.01	$7 \cdot 10^{12}$	$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.418636	0.067819	92.65
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.213636	0.002136	2941.07
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle$	-0.144407	0.023884	263.07
0.05	$2 \cdot 10^{14}$	$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.418636	0.070852	88.68
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.213636	0.010682	588.21
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle$	-0.144407	0.024909	252.24
0.10	$7 \cdot 10^{14}$	$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.418636	0.079590	78.95
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  3p\ ^1P\rangle$	-0.213636	0.021364	294.11
		$ 1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow  4p\ ^1P\rangle$	-0.144407	0.027873	225.43

**Abbildung 6.21:** Abbildung siehe nächste Seite

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahlten Lichtes entspricht der Resonanzfrequenz des Grundzustandes und des 6. Zustands des Systems ( $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |3p\ ^1P\rangle$ ),  $\hbar\omega_0 = E_6 - E_1$ . Die zugehörigen Resonanz-, Flopping- und Ripple-Frequenzen sowie die Übergangsdipolmomente sind in Tabelle (6.9) zusammengefaßt.

**Abbildung 6.22:** Abbildung siehe übernächste Seite

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.10 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahlten Lichtes entspricht der Resonanzfrequenz des Grundzustandes und des 6. Zustands des Systems ( $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |3p\ ^1P\rangle$ ),  $\hbar\omega_0 = E_6 - E_1$ . Die zugehörigen Resonanz-, Flopping- und Ripple-Frequenzen sowie die Übergangsdipolmomente sind in Tabelle (6.9) zusammengefaßt.

Abbildung 6.21 Text zur Abbildung siehe vorherige Seite

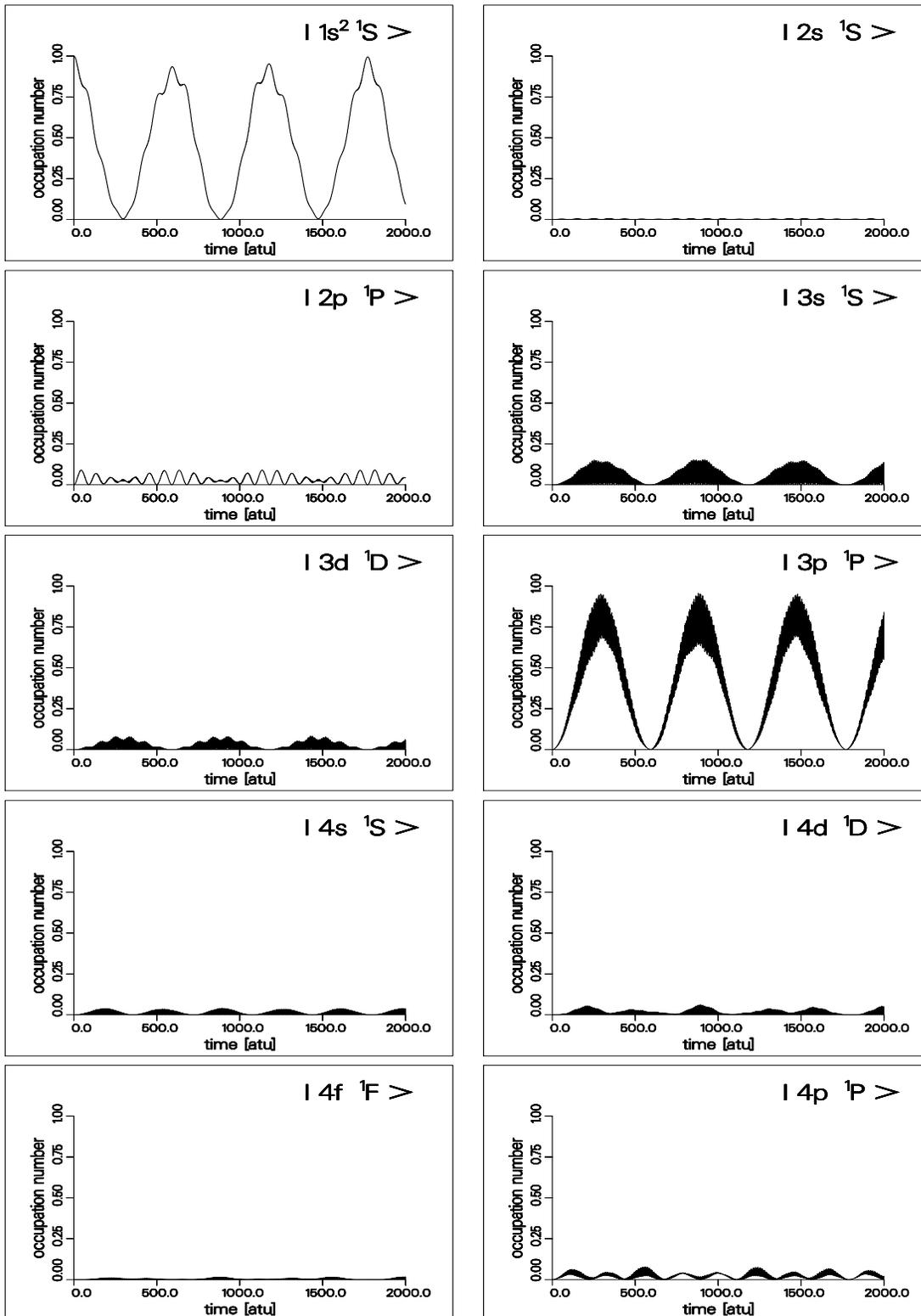
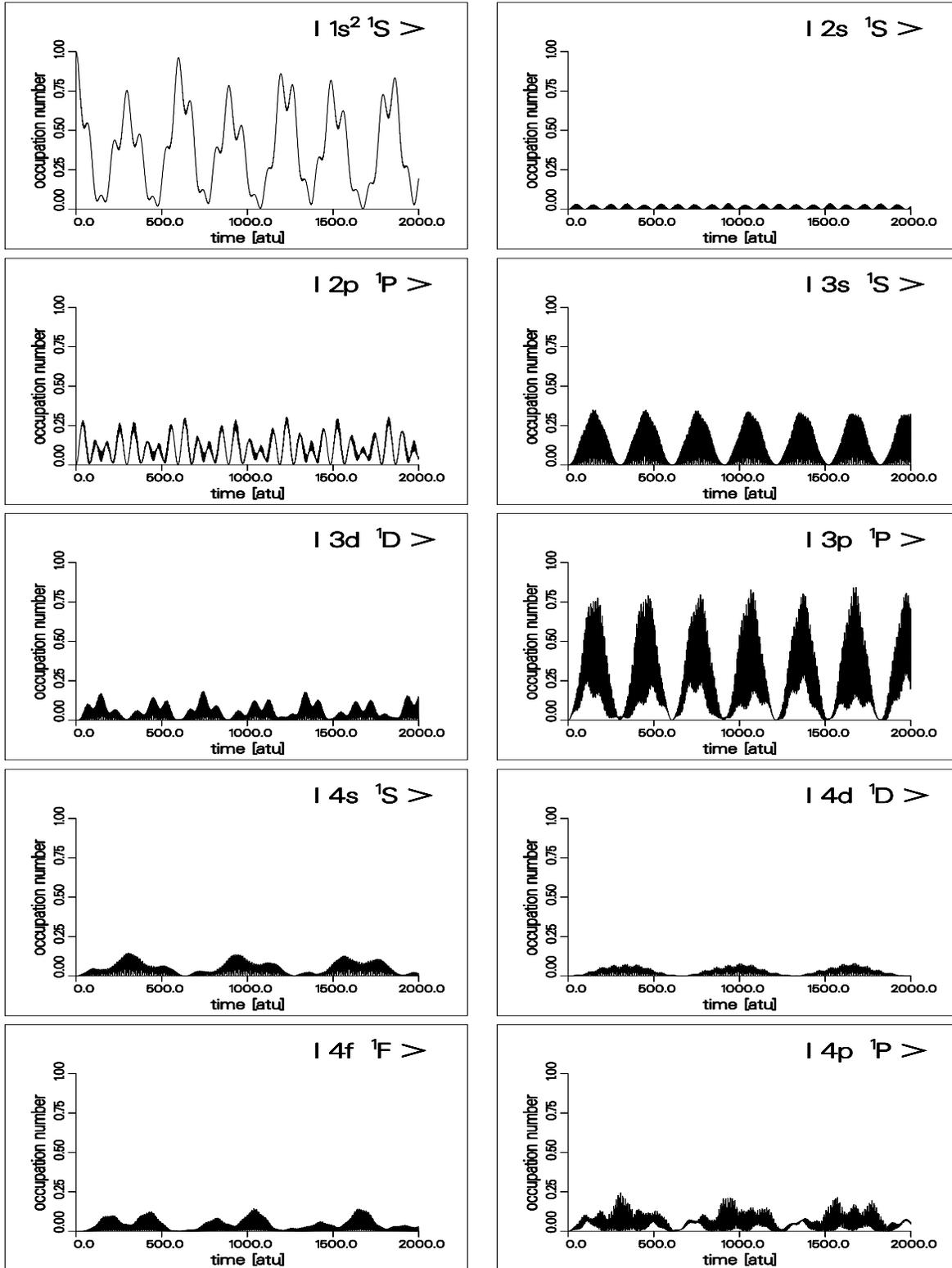


Abbildung 6.22 Text zur Abbildung siehe vorherige Seite



### 6.2.3 Mehr-Photonen-Anregungen

Im vorherigen Abschnitt wurde der Einfluß der Feldstärke auf die zeitliche Änderung der Besetzungszahlen diskutiert. Bei extrem hohen Feldstärken traten dabei auch Besetzungen auf, die möglicherweise aus Zwei-Photonen-Anregungen stammen. Zu Mehr-Photonen-Prozessen kann es nur bei hoher Photonendichte, also hoher Feldstärke, kommen. Je höher die Feldstärke wird, desto mehr Photonen können an einem solchen Prozeß beteiligt sein. Die Propagationen wurden daher mit Feldstärken von  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  und  $\mathcal{E}_0 = 0.1 E_h/e a_0$  durchgeführt. Um resonante  $N$ -Photonen-Anregungen zu erhalten, ist die Frequenz des eingestrahnten Licht jeweils das  $1/N$ -fache der Resonanzfrequenz für die Übergänge  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2p\ ^1P\rangle$  beziehungsweise  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2s\ ^1S\rangle$ , also  $\hbar\omega = 1/N(E_3 - E_1)$  und  $\hbar\omega = 1/N(E_2 - E_1)$ .

Die Abbildung (6.23) zeigt zum Vergleich die Ein-Photonen-Anregung. Wie erwartet, findet man hier Übergänge zwischen Zuständen, deren Gesamtbahndrehimpulse sich um  $\pm 1$  unterscheiden. Auch bei Einstrahlung von Licht, das der Resonanzfrequenz von  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2s\ ^1S\rangle$  entspricht, erhält man eine Bevölkung des  $^1P$ -Zustands, und zwar entsprechend eines nicht-resonanten Übergangs. Die Flopping-Frequenzen für diesen Ein-Photonen-Prozeß finden sich in Tabelle (6.10).

Halbiert man die Lichtfrequenzen, ist für eine Anregung ein Zwei-Photonen-Prozeß notwendig. Entsprechend werden hier Übergänge zwischen Zuständen erwartet, deren Gesamtbahndrehimpulse sich um  $0, \pm 2$  unterscheiden, also Übergänge entsprechend  $S \leftrightarrow S$ ,  $S \leftrightarrow D$ . Die Ergebnisse der Propagation finden sich in Abbildung (6.24). Wie erwartet wird bei der Anregung der  $|2s\ ^1S\rangle$ -Zustand besetzt. Dabei ist die Anregung mit der Frequenz  $\hbar\omega = 1/2(E_2 - E_1)$  effektiver. Dieser Zwei-Photonen-Übergang wird von einem nicht-resonanten Ein-Photonen-Prozeß begleitet, der den Übergang  $|2s\ ^1S\rangle \rightarrow |2p\ ^1P\rangle$  erlaubt.

Für einen Drei-Photonen-Prozeß erhält man wieder dieselben Auswahlregeln wie für einen Ein-Photonen-Prozeß. Die Ergebnisse dieser Propagationen finden sich in Abbildung (6.25). Hier findet primär ein  $S \leftrightarrow P$  Drei-Photonen-Übergang statt. Die eingestrahlte Lichtfrequenz ist aber so verkleinert, daß auch der Ein-Photonen-Übergang  $|2p\ ^1P\rangle \rightarrow |2s\ ^1S\rangle$  immer wahrscheinlicher wird. Die Besetzungszahlen der Zustände  $|2s\ ^1S\rangle$  und  $|2p\ ^1P\rangle$  befinden sich nun in derselben Größenordnung.

Der Vier-Photonen-Prozeß sollte wieder dem Zwei-Photonen-Prozeß entsprechen. Hier ist aber entgegen den Erwartungen der Übergang  $|1s^2\ ^1S\rangle \rightarrow |2p\ ^1P\rangle$  bei einer eingestrahnten Frequenz von  $\hbar\omega = 1/4(E_3 - E_1)$  der effektivere

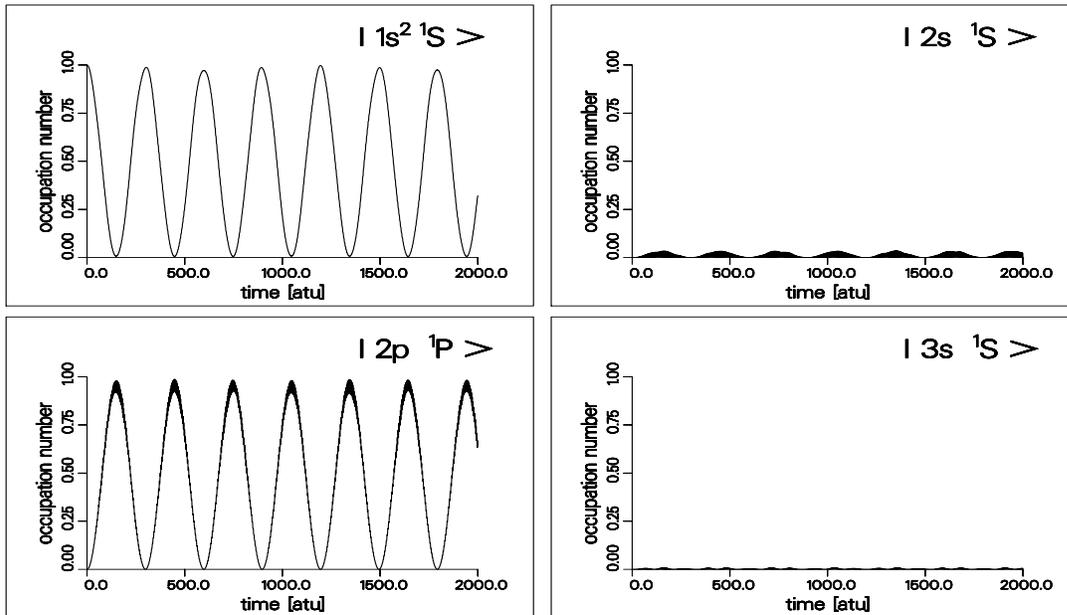
Prozeß, siehe Abbildung (6.26). Möglicherweise ist hier der nicht-resonante Drei-Photonen-Prozeß für den Übergang verantwortlich, während der Vier-Photonen-Prozeß eine noch größere Photonendichte benötigt und daher erst bei noch größeren Feldstärken zum Tragen kommt. Zusätzlich nimmt die Bedeutung des Ein-Photonen-Übergangs  $|2p^1P\rangle \rightarrow |2s^1S\rangle$  wegen der geringen Frequenz des eingestrahnten Lichts zu.

**Tabelle 6.10:**

Übergangsdipolmomente  $\mu$  und die Flopping-Frequenz  $\tilde{\Omega}$  der Zustandsbasis (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$  mit den Frequenzen  $\hbar\omega_0 = (E_3 - E_1)$  und  $\hbar\omega_0 = (E_2 - E_1)$ .

$\mathcal{E}_0$ [ $E_h/e a_0$ ]	$\omega_0$ [ $E_h/\hbar$ ]	$\mu_{12}$	$\tilde{\Omega}_{12}$ [ $E_h/\hbar$ ]	$T_{\tilde{\Omega}}$ [ $\hbar/E_h$ ]
0.05	$(E_3 - E_1) = 0.77664$	-0.418636	0.020932	300.17
	$(E_2 - E_1) = 0.75421$	-0.418636	0.030680	204.80
0.10	$(E_3 - E_1) = 0.77664$	-0.418636	0.041864	150.09
	$(E_2 - E_1) = 0.75421$	-0.418636	0.047494	132.29

(a)  $\hbar\omega = (E_3 - E_1)$



(b)  $\hbar\omega = (E_2 - E_1)$

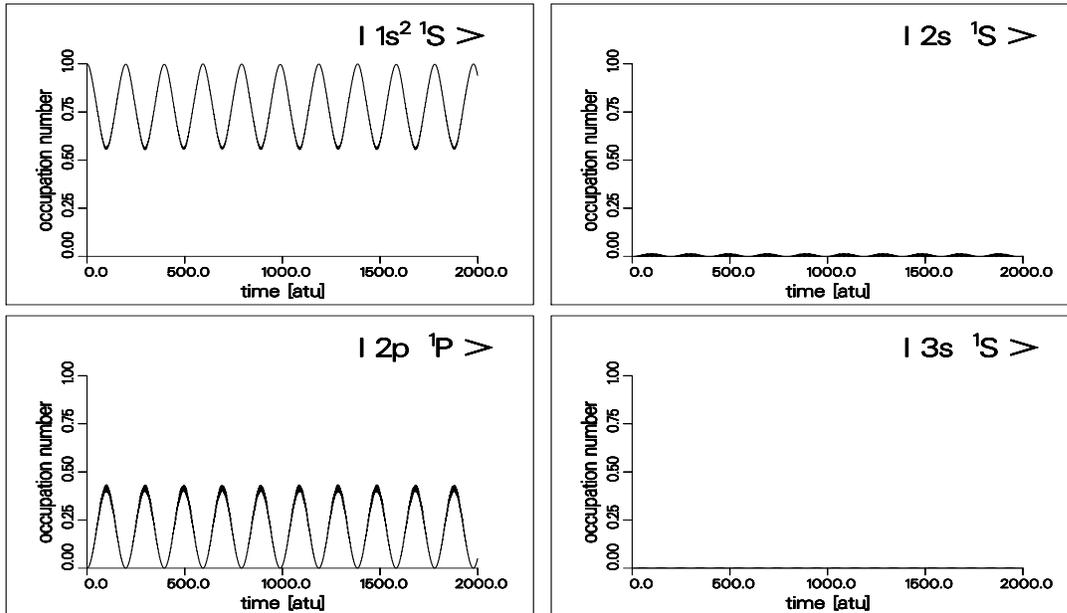
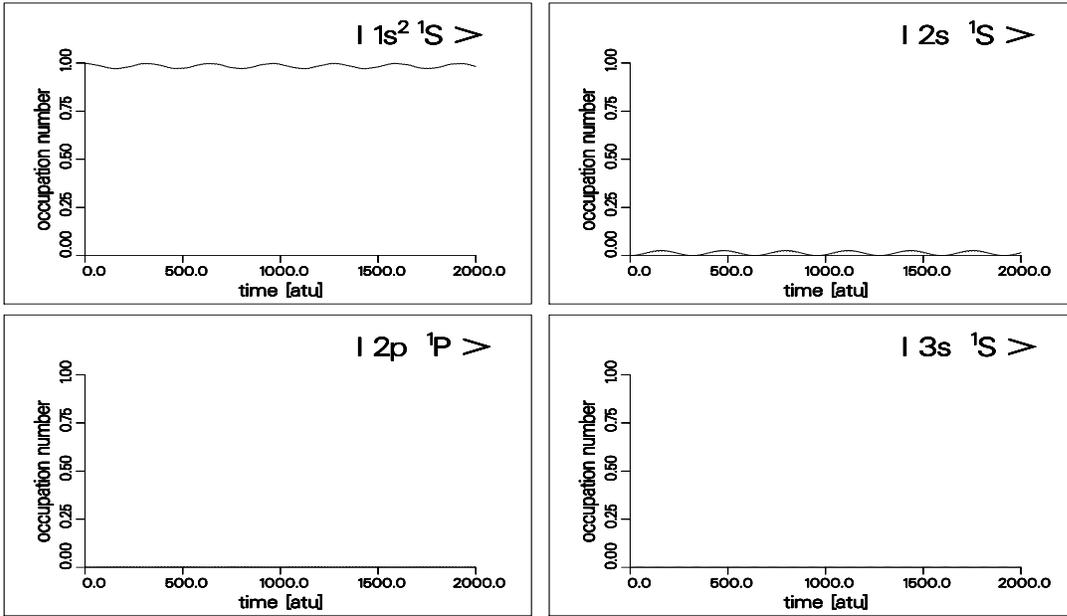


Abbildung 6.23:

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahlteten Lichtes ist (a)  $\hbar\omega_0 = (E_3 - E_1)$  und (b)  $\hbar\omega_0 = (E_2 - E_1)$ . Abgebildet sind nur die bei dieser Feldstärke beteiligten Zustände ( $|1s^2\ ^1S\rangle$ ,  $|2s\ ^1S\rangle$ ,  $|2p\ ^1P\rangle$  und  $|3s\ ^1S\rangle$ ). Siehe hierzu auch Tabelle (6.10).

(a)  $\hbar\omega = 1/2(E_3 - E_1)$



(b)  $\hbar\omega = 1/2(E_2 - E_1)$

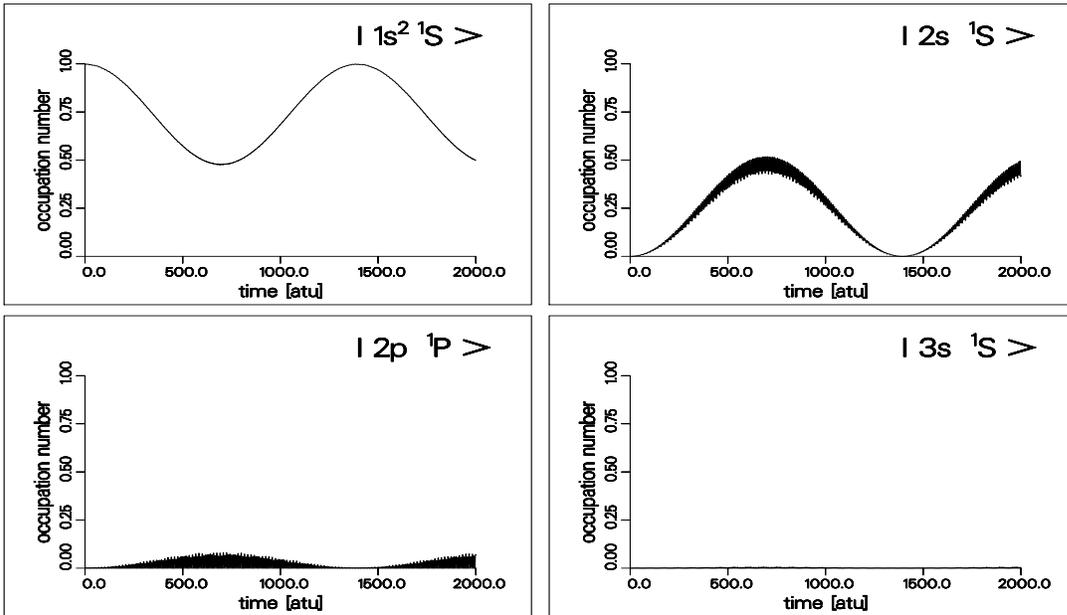
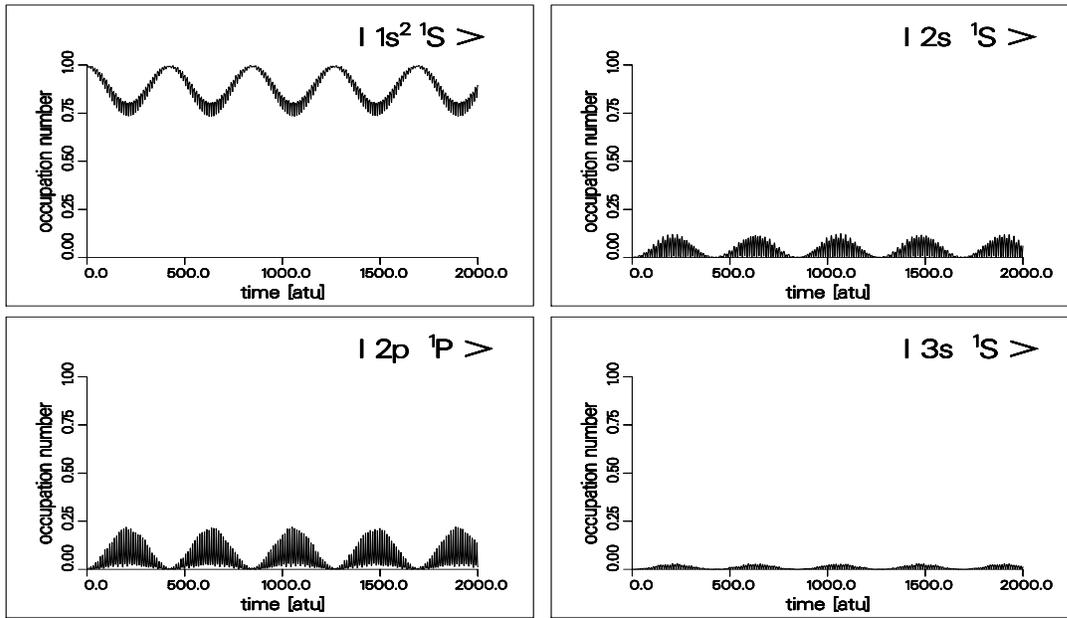


Abbildung 6.24:

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.05 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahelten Lichtes ist (a)  $\hbar\omega = 1/2(E_3 - E_1)$  und (b)  $\hbar\omega = 1/2(E_2 - E_1)$ . Abgebildet sind nur die bei dieser Feldstärke beteiligten Zustände ( $|1s^2 \ ^1S\rangle$ ,  $|2s \ ^1S\rangle$ , ( $|2p \ ^1P\rangle$  und  $|3s \ ^1S\rangle$ ).

(a)  $\hbar\omega = 1/3(E_3 - E_1)$



(b)  $\hbar\omega = 1/3(E_2 - E_1)$

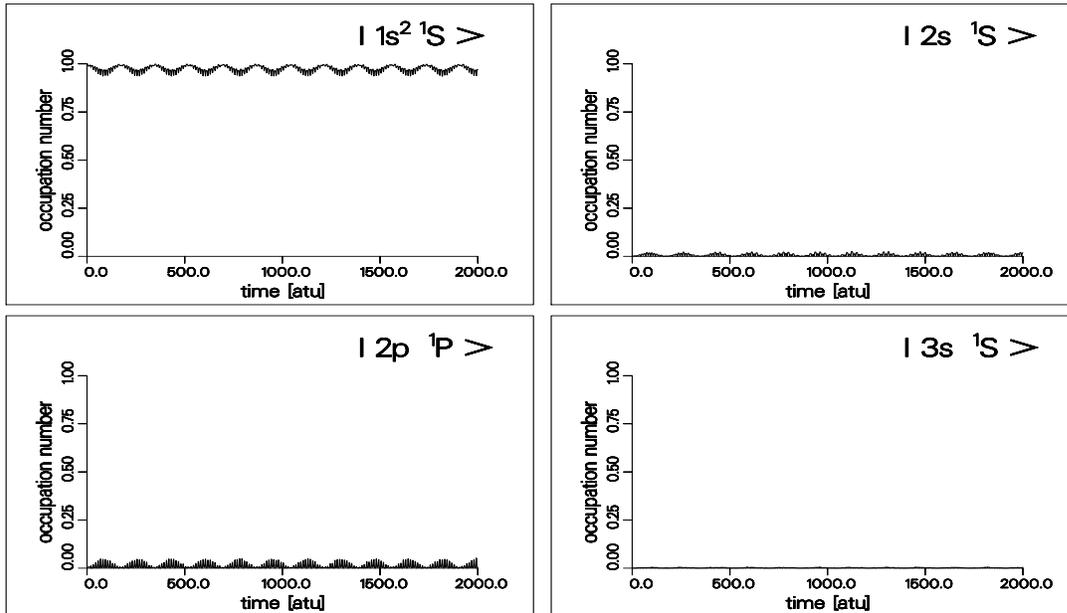
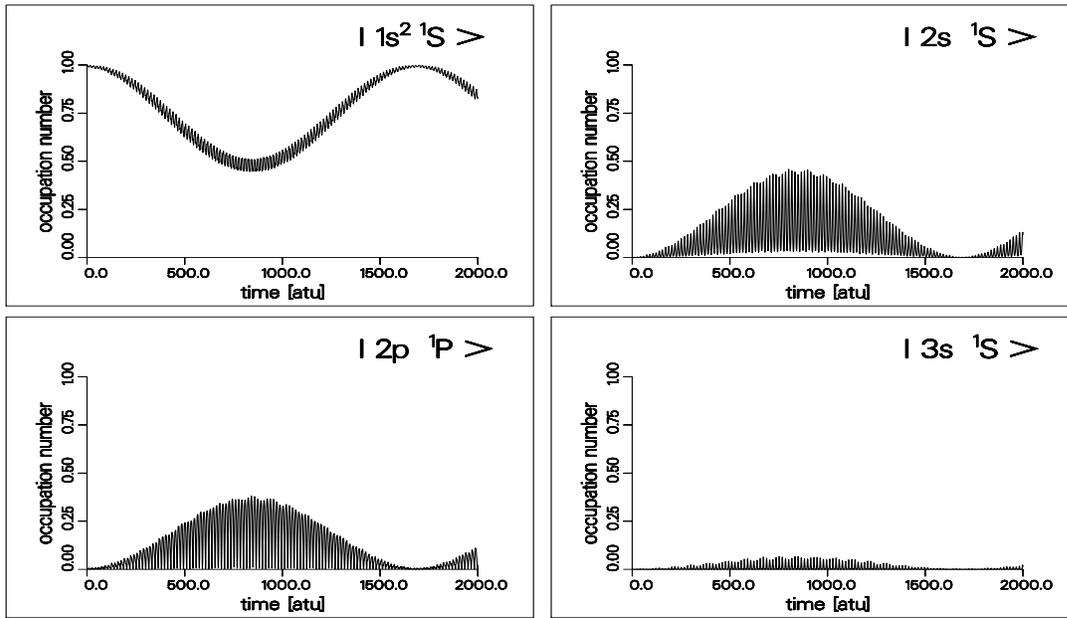


Abbildung 6.25:

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.1 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahlichten Lichtes ist (a)  $\hbar\omega = 1/3(E_3 - E_1)$  und (b)  $\hbar\omega = 1/3(E_2 - E_1)$ . Abgebildet sind nur die bei dieser Feldstärke beteiligten Zustände ( $|1s^2 \ ^1S \rangle$ ,  $|2s \ ^1S \rangle$ , ( $|2p \ ^1P \rangle$ ) und  $|3s \ ^1S \rangle$ ).

(a)  $\hbar\omega = 1/4(E_3 - E_1)$



(b)  $\hbar\omega = 1/4(E_2 - E_1)$

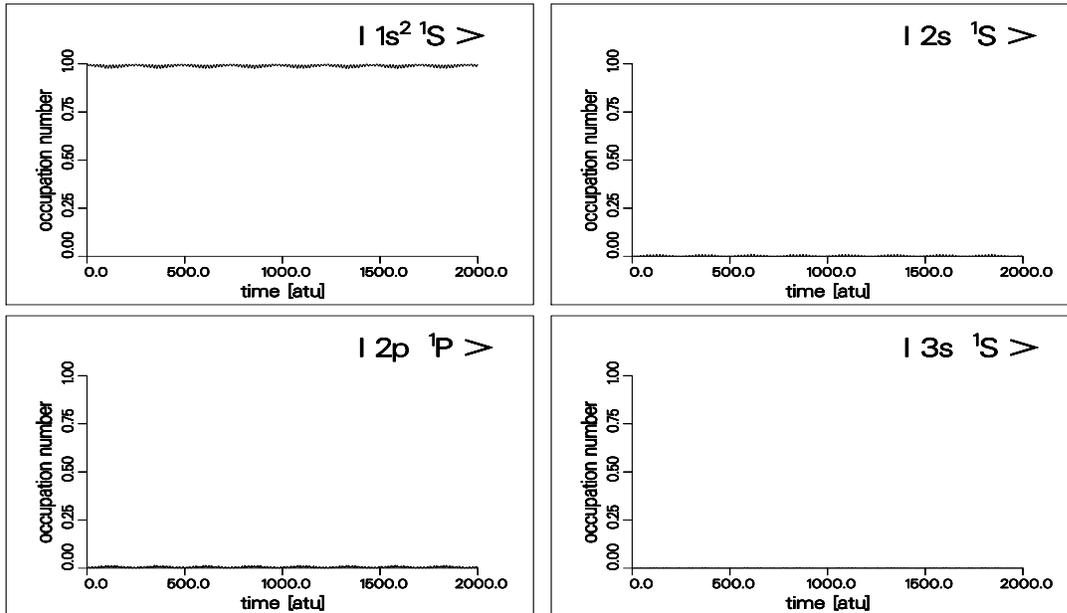


Abbildung 6.26:

Zeitentwicklung der Besetzungszahlen  $|A_M(t)|^2$  der Zustandsbasen (2b) unter Einwirkung eines Lichtfeldes der Feldstärke  $\mathcal{E}_0 = 0.1 E_h/e a_0$ . Die Frequenz des eingestrahlichten Lichtes ist (a)  $\hbar\omega = 1/4(E_3 - E_1)$  und (b)  $\hbar\omega = 1/4(E_2 - E_1)$ . Abgebildet sind nur die bei dieser Feldstärke beteiligten Zustände ( $|1s^2 \ ^1S\rangle$ ,  $|2s \ ^1S\rangle$ , ( $|2p \ ^1P\rangle$ ) und  $|3s \ ^1S\rangle$ ).

## 6.2.4 Zusammenfassung

Ausgehend von der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung erhält man im CI-Ansatz eine Matrix-Gleichung für die CI-Koeffizienten. Die Matrix-Gleichung enthält die zeitunabhängige stationäre Hamilton-Matrix und die ebenfalls zeitunabhängige Übergangsdipolmatrix. Die Zeitabhängigkeit beschränkt sich im CI-Ansatz auf einen Faktor vor der Übergangsdipol-Matrix. Die Gesamt-Wellenfunktion ist damit eine Linearkombination der CI-Koeffizienten mit den zugehörigen Eigenzuständen. Die stationäre Hamilton-Matrix und die Übergangsdipol-Matrix werden mit dem stationären, numerischen Atom-MCSCF-Programm von J. Hinze and J. Stiehler [82] berechnet und im zeitabhängigen CI-Programm eingelesen.

Wie der Vergleich mit den spektroskopischen Termwerten zeigt, können die gebundenen Zustände so sehr gut dargestellt werden. Im stationären, numerischen MCSCF-Verfahren führt eine Erhöhung der Gitterpunktzahl nicht zu so dramatischen Effekten hinsichtlich der benötigten Rechenzeit wie dies bei dem zeitabhängigen MCSCF-Verfahren der Fall ist. Daher können die Radialfunktionen im stationären MCSCF mit erheblich höheren Gitterpunktzahlen berechnet werden. Somit ist auch eine Darstellung der ausgedehnteren Radialfunktionen im  $\rho$ -Grid problemlos möglich. Allerdings können mit dem stationären, numerischen Atom-MCSCF-Verfahren nur gebundene Zustände berechnet werden.

Um auch Ionisierungen im CI-Ansatz beschreiben zu können, müssen auch Kontinuumszustände in die Zustandsbasis aufgenommen werden. In der Orbitalbasis sind dann auch ungebundene Radialfunktionen vorhanden, die zu ionisierenden Elektronen, den sogenannten Streuelektronen, korrespondieren. Solche CSF-Basen, die auch Streuzustände enthalten, sind aus der R-Matrix-Eigenwert-Theorie gut bekannt [22,23].

Wie sich im Vergleich der verschiedenen Zustandsbasen im Abschnitt 6.2.1 gezeigt hat, ist die Basis entscheidend für die Güte der Propagationsergebnisse. Dies gilt insbesondere auch bei der Wahl von Kontiuumszuständen, die in die Basis aufgenommen werden.

Insgesamt konnte gezeigt werden, daß die Propagation der CI-Gleichung problemlos auch über lange Zeiträume möglich ist. Die Propagation über mehrere tausend atomare Zeiteinheiten nimmt, wie in Tabelle (6.11) dargestellt, nur wenige CPU-Minuten in Anspruch. Auch bei hohen Laserfeldern und größeren Zustandsbasen gab es keine wesentlichen Stabilitätsprobleme in der Propagation.

**Tabelle 6.11:**

Vergleich der Rechenzeiten in CPU-Minuten pro 10000 atomarer Zeiteinheiten sowie die durchschnittliche Größe eines Bulirsch-Stoer-Schritts  $H_{BS}$  für die in Abschnitt (6.2) beschriebenen Rechnungen. Die Rechnungen wurden auf einer HP9000-735 Workstation durchgeführt.

Anzahl Zustände		5	10	22	10	10	10
$\mathcal{E}_0$	$[E_h/e a_0]$	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.10
$H_{BS}$	$[\hbar/E_h]$	1.66	1.66	2.00	1.66	0.66	0.50
CPU/10000 $\hbar/E_h$	[min:sec]	0:15	0:47	2:05	0:15	1:39	2:41

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden zwei grundlegende Verfahren zur Beschreibung der Dynamik in Atomen, das zeitabhängige CI-Verfahren und das zeitabhängige, numerische MCSCF-Verfahren, präsentiert. Die zeitunabhängigen Varianten beider Verfahren gehören zu den Standardverfahren zur Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung für Mehr-Elektronen-Systeme. Zur Beschreibung der Dynamik elektronischer Prozesse in Atomen wurden diese Ansätze aufgegriffen und zu einer umfassenden Theorie weiterentwickelt.

Beide Verfahren benutzen einen Multi-Konfigurations-Ansatz zur Beschreibung der Wellenfunktion, der die Korrelation der Elektronenbewegung durch die Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt. Im CI-Ansatz wird dazu die zeitabhängige Wellenfunktion in einer Basis zeitunabhängiger Konfigurations-Zustandsfunktionen dargestellt. Die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion wird dann durch die Propagation der zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten, der sogenannten CI-Koeffizienten, beschrieben. Das MCSCF-Verfahren benutzt nicht nur die zeitabhängige CI-Koeffizienten, sondern auch zeitabhängige Ein-Elektronen-Funktionen und damit zeitabhängige Konfigurationsfunktionen. Damit wird zu jedem Zeitpunkt der Propagation die bestmögliche Darstellung der Wellenfunktion mit einem beschränkten Satz von Konfigurationsfunktionen ermöglicht. Beide Verfahren wurden in Computerprogrammen realisiert und am Beispiel des Heliums im Laserfeld getestet.

Für das CI-Verfahren wurden Eigenzustände des stationären Hamilton-Operators als Basisfunktionen in der CI-Entwicklung verwandt. Die zum Start dieses Verfahrens notwendigen Eigenenergien und Übergangsdipolmomente wurden mit dem stationären numerischen MCSCF-Programm von J. Hinze und J. Stiehler erzeugt. Die zusätzlichen Routinen zur Berechnung der Übergangsdipolmomente konnten dort leicht implementiert werden. Mit Hilfe des State-Averaged-Verfahrens werden Basissätze aus gebundenen Eigenzuständen des Heliums berechnet, deren Energien mit den spektroskopischen Termwerten gut übereinstimmen.

Für Helium werden insgesamt drei verschiedene Konfigurations-Zustandsbasen getestet. Für die beste Basis wird die Dynamik unter dem Einfluß bei

verschiedenen Feldstärken des Laserlichts vorgestellt. Abschließend werden Ergebnisse von Ein- und Mehr-Photonen Anregungen im Helium gezeigt. Die Propagation der zeitabhängigen CI-Gleichung ist hier über mehrere Tausend atomare Zeiteinheiten problemlos möglich. Auch bei hohen Laserfeldern und größeren Zustandsbasen gibt es keine Stabilitätsprobleme.

Mit der Zustandsbasis aus gebundenen Zuständen ist eine Beschreibung der Photoionisation des Heliums nicht möglich. Dazu muß die Zustandsbasis um Kontinuumszustände erweitert werden. Unter den Ein-Elektronen-Funktionen, die die Konfigurationsfunktionen aufbauen, sind dann auch ungebundene Funktionen vorhanden, die zu ionisierenden Elektronen, den sogenannten Streuelektronen, korrespondieren. Solche Konfigurations-Basen, die auch Streuzustände enthalten, sind aus der R-Matrix-Eigenwert-Theorie bekannt.

Für das MCSCF-Verfahren wurden ebenfalls Startbasen mit dem stationären, numerischen MCSCF-Programm von J. Hinze und J. Stiehler erzeugt. Hier wurde die Dynamik des Heliums mit und ohne äußeres Lichtfeld untersucht. Die Propagationen ohne äußeres Lichtfeld zeigen die rasche Relaxation des Systems in den seiner Energie entsprechenden Eigenzustand. Der zeitabhängige MCSCF-Ansatz führt damit schnell zu optimierten Wellenfunktionen. Auch bei Propagationen in einem sich zeitlich ändernden Laserfeld ist damit sichergestellt, daß die Konfigurationsfunktionen sich schnell dem äußeren Lichtfeld anpassen. Gering besetzte Konfigurationsfunktionen werden dabei zur Korrelation insbesondere des Grundzustandes herangezogen, so daß angeregte Zustände dadurch entsprechend schlechter dargestellt werden. Durch die Verkleinerung der vollständigen Basis um die Zustände, die hauptsächlich zur Korrelation des Grundzustandes beitragen, konnte hier eine Verbesserung erreicht werden. Die Wellenfunktion besitzt nun während eines optischen Zyklus die Möglichkeit, sich durch Expansion und Kontraktion dem äußeren elektrischen Feld anzupassen, während gleichzeitig auch angeregte Zustände des Heliums besetzt werden. Durch die Aufhebung der  $L$ -Symmetrie durch das elektrische Feld können aber prinzipiell alle Konfigurationsfunktionen zur Korrelation des Grundzustandes beitragen. Dies wird sich besonders dann negativ auswirken, wenn die angeregten Zustände im Laufe einer Propagation eine merkbare Besetzung erhalten. Hier kann die Einführung einer Zustandsgewichtung, wie sie beispielsweise in den State-Averaged-Methoden der stationären MCSCF-Verfahren verwandt wird, die Bevorzugung des Grundzustandes unterbinden.

Die Propagation der zeitabhängigen MCSCF-Gleichungen braucht extrem lange Rechenzeiten. Dabei erweisen sich die Orbital-Gleichungen, die die Ein-Elektronen-Funktionen bestimmen, als besonders kritisch, da sie nur mit sehr kleinen Zeitschritten propagiert werden können. Die Größe des

maximalen Zeitschritts ist dabei von der Schrittweite des räumlichen Gitters der numerischen Ein-Elektronen-Funktion abhängig. Der Übergang von der Radialkoordinate  $r$  zu der Koordinate  $\rho$ , die sich für die Darstellung der Ein-Elektronen-Funktionen im stationären MCSCF-Verfahren bewährt hat, führt am Ursprung zu einer hohen Punktdichte, die mit wachsendem Abstand vom Ursprung stetig abnimmt. Durch das Expansionsverhalten im Lichtfeld erhält man jedoch auch in weiter vom Ursprung entfernten Bereichen stark strukturierte Ein-Elektronen-Funktionen. Daher ist auch hier eine ausreichend hohe Punktdichte nötig. Eine Erhöhung der Gitterpunktzahl in diesem Bereich führt aber gleichzeitig zu einer entsprechend höheren Gitterpunktzahl am Ursprung, also zu kleinerer räumlicher Schrittweite und somit letztendlich zu einer weiteren Erhöhung der Rechenzeit. Zwei Lösungen sind hier denkbar.

Zu einem ist eine Entwicklung der Ein-Elektronen-Funktion auf einem äquidistanten  $r$ -Gitter bei einer Propagation möglich. Eine Erhöhung der Gitterpunktzahl kann hier bei gleichbleibendem  $\Delta r$  erfolgen und führt damit nicht zu einer Verkleinerung des maximalen Zeitschritts. Das  $r$ -Gitter kann zusätzlich im Verlauf einer Propagation erweitert und so der räumlichen Ausdehnung der Ein-Elektronen-Funktionen angepaßt werden. Auslaufende ionisierende Wellenfunktionen können durch eine Abschneidefunktion bei genügend großem  $r$  abgeschnitten werden. Die Rechenzeiterhöhung bei Erweiterung des  $r$ -Gitters ist weniger dramatisch als bei einer Punktzahlerhöhung im  $\rho$ -Gitter.

Zum anderen wäre ein Basisfunktions-Ansatz zur Darstellung der Ein-Elektronen-Funktionen denkbar. Die Darstellung der Ein-Elektronen-Funktionen in einer Basisfunktions-Entwicklung hat jedoch den Nachteil, daß die Variationsmöglichkeit der Wellenfunktion durch die Wahl der Basisfunktionen eingeschränkt ist. Die Ergebnisse der Propagation können somit durch die Wahl der Basis beeinflusst werden.

Ein Vergleich beider Multi-Konfigurationsverfahren zeigt, daß die Propagation der CI-Gleichungen unproblematisch ist. Das CI-Verfahren, in dem nur CI-Gleichungen propagiert werden, ist über lange Zeiträume stabil, und eine Propagation über mehrere Tausend atomare Einheiten ist auch mit kurzen Rechenzeiten möglich. Die Propagation der Orbital-Gleichungen, die im MCSCF-Verfahren zusätzlich zeitabhängige Ein-Elektronen-Funktionen bestimmen, ist dagegen extrem zeitaufwendig und kann leicht zu numerischen Instabilitäten führen. Die hohe Flexibilität der Wellenfunktion im MCSCF-Ansatz kann im CI-Verfahren durch eine sorgfältige Auswahl der Basisfunktionen der CI-Entwicklung ausgeglichen werden. Insbesondere scheint eine Erweiterung der CI-Basis um Streuzustände entsprechend der R-Matrix-Eigenwert-Theorie aussichtsreich.

In der vorliegenden Arbeit werden die theoretischen Grundlagen des zeitabhängigen CI-Verfahrens sowie die eines zeitabhängigen, numerischen MCSCF-Verfahrens zur Beschreibung der Dynamik atomarer Mehr-Elektronen-Systeme präsentiert. Beide Multi-Konfigurations-Methoden werden erfolgreich bei der elektronischen Anregung im Helium unter verschiedenen äußeren Laserfeldern angewendet. Die hierbei gewonnenen theoretischen und methodischen Erkenntnisse bilden das Fundament für zukünftige Forschungsarbeiten, die eine Fülle weiterer interessanter Ergebnisse erwarten lassen.

# A Anhang



## A.1 Atomare Einheiten

Für die Berechnung atomarer oder molekularer Strukturen hat sich das atomare Einheitensystem durchgesetzt, obwohl es von der Conférence Générale des Poids et Mesures nicht anerkannt wird. Die atomaren Einheiten beruhen auf ausgewählten Naturkonstanten. Als Basiseinheiten dienen die Ruhemasse des Elektrons  $m_e$ , die Elementarladung  $e$ , der Bohrsche Radius  $a_0$  und die Wirkung  $\hbar$ . Nur für die Längeneinheit  $a_0$  und die Energie  $E_h = \hbar^2/m_e a_0^2$  haben sich die expliziten Namen *bohr* beziehungsweise *hartree* durchgesetzt. Alle anderen Einheiten werden gewöhnlich einheitlich mit *au* (*atomic units*) abgekürzt. Es wird von der IUPAC daher empfohlen, die atomaren Einheiten als Kombinationen der Symbole  $m_e$ ,  $e$ ,  $a_0$ ,  $\hbar$  beziehungsweise  $E_h$  auszudrücken.

Die Umrechnung der atomaren Einheiten in SI-Einheiten erfolgt mit den Zahlenwerten der Naturkonstanten. Da die Naturkonstanten nicht exakt bestimmt sind, ist auch die Umrechnung in das SI-System mit deren Meßungenauigkeit behaftet. Die nachstehende Tabelle zeigt die wichtigsten Größen und ihre Umrechnung in SI-Einheiten [106].

Physikalische Größe	Symbol der Einheit	Wert der Einheit in SI
Ruhemasse Elektron	$m_e$	$9.109390 \cdot 10^{-31}$ kg
Elementarladung	$e$	$1.602177 \cdot 10^{-19}$ C
Bohrscher Radius	$a_0 = bohr$	$5.291772 \cdot 10^{-11}$ m
Wirkung	$\hbar = h/2\pi$	$1.054573 \cdot 10^{-34}$ Js
Energie	$E_h = \hbar^2/m_e a_0^2 = hartree$	$4.359748 \cdot 10^{-18}$ J
Zeit	$\hbar/E_h$	$2.418884 \cdot 10^{-17}$ s
Elektrische Feldstärke	$E_h/e a_0$	$5.142208 \cdot 10^{11}$ Vm <sup>-1</sup>
Intensität	$E_h^2/a_0^2 \hbar$	$6.436416 \cdot 10^{15}$ Wcm <sup>-2</sup>
Geschwindigkeit	$a_0 E_h/\hbar$	$2.187691 \cdot 10^6$ ms <sup>-1</sup>
Winkelfrequenz	$E_h/\hbar$	$4.134138 \cdot 10^{16}$ s <sup>-1</sup>
Dipolmoment	$e a_0$	$8.478358 \cdot 10^{30}$ Cm (2.541748 debye)
Plancksche Konstante	$h = 2\pi \hbar$	$6.626076 \cdot 10^{-34}$ Js
Lichtgeschwindigkeit	$c = 137.036 a_0 E_h/\hbar$	$2.997925 \cdot 10^8$ ms <sup>-1</sup>
Vakuum-Permeabilität	$\epsilon_0 = 1/4\pi e^2 m_e a_0/\hbar^2$	$8.854188 \cdot 10^{-12}$ C <sup>2</sup> J <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>

In der Laserphysik ist es üblich, anstelle der elektrischen Feldstärke die Intensität des Lichts anzugeben.

$$I = \epsilon_0 c n |\mathcal{E}_0|^2$$

In der nachfolgenden Tabelle sind für einen Brechungsindex von  $n = 1$  die zu den in der vorliegenden Arbeit verwendeten Feldstärken korrespondierenden Lichtintensitäten aufgeführt.

Elektr. Feldstärke $\mathcal{E}_0$ [ $E_h/e a_0$ ]	Lichtintensität $I$ [ $\text{W}/\text{cm}^2$ ]
0.1	$7.02 \cdot 10^{14}$
0.05	$1.75 \cdot 10^{14}$
0.01	$7.02 \cdot 10^{12}$

## A.2 Das zeitabhängige Variations-Prinzip

Die Dynamik eines quantenmechanischen Systems wird beschrieben durch die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}\bar{\Psi}(\tau, t) = \mathcal{H}(\tau, t)\bar{\Psi}(\tau, t) .$$

Oft kann die exakte Lösung  $\bar{\Psi}(\tau, t)$  nicht bestimmt werden. Eine gute Näherung  $\Psi(\tau, t)$  für die Wellenfunktion wird durch den Variationsausdruck

$$\langle \delta\Psi | \mathcal{H} - i\frac{\partial}{\partial t} | \Psi \rangle = 0 \tag{A.1}$$

bestimmt. Diese Gleichung wurde von Dirac [107] und Frenkel [66] benutzt, um die zeitabhängigen Hartree-Fock-Gleichungen herzuleiten, und ist seitdem häufig zur Lösung von zeitabhängigen Mehr-Teilchen-Problemen verwandt worden [108–110]. Das Frenkel-Dirac-Variations-Verfahren war jedoch nicht ganz unumstritten. So schrieben P.-O. Löwdin und P. K. Mukherjee "It is clear from the literature that, even if Frenkel's variation principle is a highly useful tool for treating time-dependent phenomena, its foundation in quantum mechanics is still somewhat obscure ..." [111] Dabei wurden Aspekte in der Literatur eingehend diskutiert [109,112–114].

Zum Einen unterscheidet sich die Beziehung (A.1) von den gewöhnlichen Variationsprinzipien, da durch die Variation keine physikalische Größe extremalisiert wird. McLachlan [112] schlug daher die Variation bezüglich der Zeitableitung der Wellenfunktion

$$X = i\frac{\partial\Psi(t)}{\partial t} \tag{A.2}$$

vor. Er definierte eine Fehlerfunktion  $\mathcal{H}\Psi(t) - X$ , die für exakte Lösungen  $\Psi$  Null ergibt. Das Funktional  $F = \langle \mathcal{H}\Psi - X | \mathcal{H}\Psi - X \rangle$  sollte daher ein Minimum für alle erlaubten Variationen von  $X$  sein. Die Variation dieses Integrals

$$\delta F = \langle \delta X | \mathcal{H}\Psi - X \rangle + \langle \mathcal{H}\Psi - X | \delta X \rangle = 0 \tag{A.3}$$

ergibt dann Null für alle Änderungen von  $\delta X$  um die exakte Lösung.

Zum Anderen wurde die Annahme,  $\delta\Psi$  und  $\delta\Psi^*$  können unabhängig variiert werden und Gleichung (A.1) und ihr Komplex-Konjugiertes werden unabhängig Null, häufig in Frage gestellt. Löwdin und Mukherjee [111] haben gezeigt, daß diese Annahme richtig ist, wenn außer  $\delta\Psi$  auch  $i\delta\Psi$  als Variation zugelassen wird. Somit liefert der Variationsausdruck (A.1) korrekte Lösungen.

Die Wellenfunktion  $\Psi(t)$  wird im MCSCF-Ansatz als Linearkombination von Konfigurations-Zustandsfunktionen  $\Phi_I(t)$  aufgebaut, die aus Ein-Teilchen-Funktionen  $\psi_i(t)$  zusammengesetzt sind, wie in den Gleichungen (3.8)-(3.13) angegeben.

$$\Psi(t) = \sum_{I=1}^M \Phi_I(\psi_1(t), \psi_2(t), \dots, \psi_n(t)) C_I(t) \quad (\text{A.4})$$

Die Zeitabhängigkeit der Wellenfunktion  $\Psi(t)$  wird dadurch auf die Zeitabhängigkeit von Ein-Teilchen-Funktionen  $\psi_i(t)$  und CI-Koeffizienten  $C_I(t)$  zurückgeführt. Mit Hilfe der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren (3.18), (3.19) läßt sich die Ableitung nach der Zeit als

$$\begin{aligned} \dot{\Psi}(t) &= \sum_I \Phi_I(t) \dot{C}_I(t) + \sum_I \dot{\Phi}_I(t) C_I(t) \\ \dot{\Phi}_I(t) &= \sum_i \dot{\psi}_i(t) a_i \Phi_I(t) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

schreiben. Die Variation der Wellenfunktion wird als Variation der Spinorbitale und CI-Koeffizienten geschrieben.

$$\begin{aligned} \delta\Psi(t) &= \sum_I \Phi_I(t) \delta C_I(t) + \sum_I \delta\Phi_I(t) C_I(t) \\ \delta\Phi_I(t) &= \sum_i \delta\psi_i(t) a_i \Phi_I(t) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Diese Variation kann in die Frenkel-Dirac-Gleichung (A.1) eingesetzt werden. Dabei müssen die Terme mit einer Variation von  $\psi_i$  und die mit einer Variation von  $C_I$  jeweils für sich Null ergeben. Man erhält je eine Gleichung für die Orbitale und die Koeffizienten.

$$\begin{aligned} \sum_{IJ} \delta C_I^* \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J \\ - i \sum_{IJ} \left[ \delta C_I^* \langle \Phi_I | \Phi_J \rangle \dot{C}_J + \delta C_I^* \langle \Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle C_J \right] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

$$\begin{aligned} \sum_{IJ} C_I^* \langle \delta\Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J \\ - i \sum_{IJ} \left[ C_I^* \langle \delta\Phi_I | \Phi_J \rangle \dot{C}_J + C_I^* \langle \delta\Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle C_J \right] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Die Koeffizienten-Gleichung (A.7) muß für jede Variation von  $C_I$  gültig sein. Außerdem gilt die Orthogonalitätsbeziehung der CSF's  $\langle \Phi_I | \Phi_J \rangle = \delta_{IJ}$  (3.15). Für die Orbitale läßt sich fordern  $\langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle = 0$  (3.28) und damit gilt

$$\langle \Phi_I | \dot{\Phi}_J \rangle = \sum_{ij} \langle \psi_i | \dot{\psi}_j \rangle \langle \Phi_I | a_i^\dagger a_j | \Phi_J \rangle = 0 \quad (\text{A.9})$$

Damit erhält man die Gleichung für alle Koeffizienten  $C_I$

$$\dot{C}_I = -i \sum_J \langle \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J \quad (\text{A.10})$$

In die Orbital-Gleichung (A.8) wird die Beziehung (A.6) eingesetzt. Diese Gleichung muß dann für jede Variation von  $\psi_i$  gültig sein und man erhält

$$\begin{aligned} i \sum_{IJ} \sum_j C_I^* \langle \Phi_I | a_i^\dagger a_j | \Phi_J \rangle | \dot{\psi}_j \rangle C_J \\ = \sum_{IJ} \left[ C_I^* \langle a_i \Phi_I | \mathcal{H} | \Phi_J \rangle C_J - i C_I^* \langle a_i \Phi_I | \Phi_J \rangle \dot{C}_J \right] \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

und mit Beziehung (A.4) folgt

$$i \sum_j \langle \Psi | a_i^\dagger a_j | \Psi \rangle | \dot{\psi}_j \rangle = \langle a_i \Psi | \mathcal{H} | \Psi \rangle - i \sum_J \langle a_i \Psi | \Phi_J \rangle \dot{C}_J \quad (\text{A.12})$$

Damit erhält man aus der Variation des Funktionals (A.1) die Koeffizienten-Gleichung (A.10) und die Orbital-Gleichung (A.12). Sie entsprechen den Gleichungen (3.29) und (3.30) und führen damit auch zu den gleichen Ergebnissen.

Das Frenkel-Dirac-Variationsverfahren ist trotz der oben erwähnten Kritik neben den zeitabhängigen Störrechnungen ein Standardverfahren zur Lösung von zeitabhängigen quantenmechanischen Problemen. Es wurde erfolgreich angewandt zur Lösung verschiedener Probleme auf dem Hartree-Fock-Niveau [115]. Die MCSCF-Gleichungen aus dem Variations-Verfahren führen zu denselben Koeffizienten- und Orbital-Gleichungen wie den in Kapitel 3 hergeleiteten. Die aus diesen Gleichungen berechneten Wellenfunktionen sind also die "besten" Wellenfunktionen im Sinn der Self-Consistent-Field-Näherung.

### A.3 Slater-Determinanten

Um beim Aufbau der Mehrelektronen-Funktionen das Pauli-Prinzip zu berücksichtigen, werden aus Ein-Elektronen-Funktionen antisymmetrisierte Produkte, die Slater-Determinanten  $\Theta_K$  (3.10), konstruiert. Die Ein-Elektronen-Funktion  $\psi_{k_j}(i)$  sei die  $j$ -te Funktion der Konfiguration  $K$  mit den Elektronenkoordinaten  $\tau_i$ . Die Ein-Elektronen-Funktionen sind in den Slater-Determinanten in einer Standardreihenfolge  $k_1 < k_2 < \dots < k_n$  angeordnet.

$$\begin{aligned} \Theta_K &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \left\| \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \cdots \psi_{k_j}(i) \cdots \psi_{k_n}(n) \right\| & (A.13) \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_{k_1}(1) & \psi_{k_2}(1) & \cdots & \psi_{k_j}(1) & \cdots & \psi_{k_n}(1) \\ \psi_{k_1}(2) & \psi_{k_2}(2) & \cdots & \psi_{k_j}(2) & \cdots & \psi_{k_n}(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(i) & \psi_{k_2}(i) & \cdots & \psi_{k_j}(i) & \cdots & \psi_{k_n}(i) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{k_1}(n) & \psi_{k_2}(n) & \cdots & \psi_{k_j}(n) & \cdots & \psi_{k_n}(n) \end{vmatrix} \end{aligned}$$

Determinanten können in eine Summe von Produkten entwickelt werden, indem man jedes Glied  $\psi_{k_j}(i)$  einer Zeile mit der zugehörigen Unterdeterminante  $\Theta_{ji}^K$  multipliziert und aufsummiert. Die  $(n-1)$ -reihige Unterdeterminante  $\Theta_{ji}^K$  erhält man durch Streichen der  $j$ -ten Spalte und  $i$ -ten Zeile in der gegebenen Determinante

$$\Theta_K = \sum_{i=1}^n (-1)^{i-j} \psi_{k_j}(i) \Theta_{ji}^K \quad (A.14)$$

Entwickelt man die Unterdeterminanten weiter, erhält man schließlich eine Summe über alle Permutationen der Koordinaten  $\tau_i$ .

$$\Theta_K = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{n=1}^{n!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \psi_{k_1}(1) \psi_{k_2}(2) \cdots \psi_{k_j}(i) \cdots \psi_{k_n}(n) \quad (A.15)$$

Hier ist  $\mathcal{P}_n$  der auf die Elektronenkoordinaten wirkende Permutationsoperator und  $p_n$  die Anzahl der Vertauschungen, die durch den Operator vorgenommen werden. Insgesamt gibt es  $n!$  Vertauschungen.

#### Unterdeterminanten mit Vernichtungsoperatoren

Der Vernichtungsoperator  $a_i$  aus Gleichung (3.19) erzeugt eine normierte  $(n-1)$ -reihige Unterdeterminante, indem er die zugehörige Ein-Elektronen-Funktion  $\psi_i$  aus einer  $n$ -reihigen Slater-Determinante vernichtet. Dies geschieht durch Streichen der zugehörigen Spalte und  $n$ -ten Zeile, dabei

werden das korrekte Vorzeichen und der Normierungsfaktor berücksichtigt. Damit gilt, falls  $\psi_i$  in der Slater-Determinante vorhanden ist:

$$a_i \Theta_K = \sqrt{n} (-1)^{n-j} \Theta_{j_n}^K \quad \text{falls} \quad i = k_j \quad (\text{A.16})$$

Die Slater-Determinante läßt sich dann mit Hilfe der Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren (3.18), (3.19) schreiben.

$$\Theta_K = \frac{1}{\sqrt{n}} \sum_{i=1}^n \psi_i(n) a_i \Theta_K \quad (\text{A.17})$$

$$= \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^\dagger a_i \Theta_K \quad (\text{A.18})$$

Die obere Gleichung entspricht der Entwicklung einer Slater-Determinante nach der  $n$ -ten Zeile (A.14).

### Ableitung von Determinanten

Determinanten lassen sich nach Gleichung (A.15) als Summe von Produkten der Ein-Elektronen-Funktionen schreiben. Für die Ableitung von Produkt-Funktionen gilt:

$$F(t) = f_1(t) f_2(t) \dots f_i(t) \dots f_n(t) \quad (\text{A.19})$$

$$\frac{\partial}{\partial t} F(t) = \sum_{i=1}^n \dot{f}_i(t) \prod_{k \neq i} f_k(t) = \sum_{i=1}^n f_1(t) f_2(t) \dots \dot{f}_i(t) \dots f_n(t)$$

Damit erhält man für die Ableitung von Slater-Determinanten nach einer Größe, von der die Ein-Teilchen-Funktionen abhängen, eine Summe von Slater-Determinanten, in denen jeweils eine Ein-Teilchen-Funktion abgeleitet ist.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \Theta_K(t) &= \\ &= \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{i=1}^n \sum_{n=1}^{n!} (-1)^{p_n} \mathcal{P}_n \psi_{k_1}(1, t) \psi_{k_2}(2, t) \dots \dot{\psi}_{k_i}(j, t) \dots \psi_{k_n}(n, t) \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{1}{\sqrt{n!}} \left\| \psi_{k_1}(2, t) \psi_{k_2}(2, t) \dots \dot{\psi}_{k_i}(j, t) \dots \psi_{k_n}(n, t) \right\| \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

Im Formalismus der zweiten Quantisierung läßt sich die Ableitung einer Slater-Determinante durch Vernichten und Erzeugen von Ein-Teilchen-Funktionen schreiben. Dazu wird der Erzeugungsoperator  $\dot{a}_{k_i}^\dagger$  definiert. Er erzeugt in einer Slater-Determinante die abgeleitete Ein-Teilchen-Funktion  $\dot{\psi}_{k_i}$ . Die Ableitung einer Slater-Determinante lautet dann

$$\frac{\partial}{\partial t} \Theta_K(t) = \sum_{i=1}^n \dot{a}_i^\dagger a_i \Theta_K(t) \quad (\text{A.21})$$

## Integrale über Determinanten

Betrachtet werden soll zunächst ein einfaches Überlappungsintegral

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | \Theta_L \rangle & \quad (A.22) \\ &= \frac{1}{n!} \sum_{n,m} (-1)^{p_n+p_m} \langle \mathcal{P}_n \psi_{k_1}(1) \dots \psi_{k_n}(n) | \mathcal{P}_m \psi_{l_1}(1) \dots \psi_{l_n}(n) \rangle \end{aligned}$$

Wegen der Orthogonalität der Ein-Elektronen-Funktionen  $\langle \psi_k | \psi_l \rangle = \delta_{kl}$  verschwindet das Integral, außer es gilt  $\psi_{k_i} = \psi_{l_i}$  und  $\mathcal{P}_n = \mathcal{P}_m$ . Es bleiben daher nur  $n!$  mögliche Integrale der Summe erhalten.

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | \Theta_L \rangle &= \frac{1}{n!} \sum_{n=1}^{n!} \mathcal{P}_n \langle \psi_{k_1}(1) \dots \psi_{k_n}(n) | \psi_{l_1}(1) \dots \psi_{l_n}(n) \rangle \\ &= \prod_{j=1}^n \langle \psi_{k_j}(j) | \psi_{l_j}(j) \rangle = \delta_{KL} \quad (A.23) \end{aligned}$$

Das Überlappungsintegral zweier Slater-Determinanten ist also ein Produkt von Ein-Teilchen-Integralen. Mit dieser Beziehung ist auch gezeigt, daß die Slater-Determinanten orthonormiert sind, falls die Ein-Teilchen-Funktionen orthonormiert sind.

Das Überlappungsintegral einer Slater-Determinante (A.18) mit einer abgeleiteten Slater-Determinante (A.21) läßt sich mit Vernichtungs- und Erzeugungsoperatoren ausdrücken. Dabei gilt für die Operatoren folgende Wirkung auf ein Vakuum  $|\text{vac}\rangle$ , also eine Null-Elektronen-Funktion:  $a_k^\dagger |\text{vac}\rangle = |\psi_k\rangle$  und  $\langle \text{vac} | a_k = \langle \psi_k |$ .

$$\begin{aligned} \langle \Theta_K | \dot{\Theta}_L \rangle &= \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle a_i^\dagger a_i \Theta_K | \dot{a}_j^\dagger a_j \Theta_L \rangle \\ &= \frac{1}{n} \sum_{i,j} \langle \psi_i(n) | \dot{\psi}_j(n) \rangle \langle a_i \Theta_K | a_j \Theta_L \rangle \quad (A.24) \end{aligned}$$

Das Integral  $\langle \Theta_I | a_i^\dagger a_j | \Theta_J \rangle$  hat den Wert  $\pm 1$ , wenn sich die Slater-Determinanten um höchstens eine Ein-Teilchen-Funktion unterscheiden, andernfalls ist es Null.

## A.4 Die diskrete Fourier-Transformation

Ein Zustand  $|F\rangle$  kann sowohl im Koordinatenraum als auch im Impulsraum dargestellt werden. Beide Darstellungen  $F(\rho)$  und  $f(k)$  sind einander äquivalent. Der Übergang von einer Darstellung in die andere geschieht durch Fourier-Transformation. Die Transformations-Gleichungen für diskrete Funktionen lauten

$$F(\rho_p) = \frac{1}{\sqrt{n_p}} \sum_{q=-\frac{n_p}{2}}^{\frac{n_p}{2}-1} f(k_q) e^{i2\pi\rho_p k_q/n_p} \quad (\text{A.25})$$

$$f(k_q) = \frac{1}{\sqrt{n_p}} \sum_{p=0}^{n_p-1} F(\rho_p) e^{-i2\pi\rho_p k_q/n_p} \quad (\text{A.26})$$

$$\begin{aligned} \rho_p &= p\Delta\rho & p &= 1, 2, \dots, n_p \\ k_q &= \frac{q}{n_p(\Delta\rho)} & q &= -\left(\frac{n_p}{2}\right), \dots, 0, \dots, \left(\frac{n_p}{2} - 1\right) \end{aligned}$$

Die kontinuierliche Fourier-Transformation erlaubt eine exakte Transformation zwischen Koordinaten- und Impulsraum. Die diskrete Fourier-Transformation stellt eine Näherung der kontinuierlichen Fourier-Transformation dar, und die Güte der Näherung hängt in starkem Maß von der zu transformierenden Funktion und der Wahl des äquidistanten Gitters ab. Die grundlegenden Eigenschaften der Fourier-Transformation bleiben bei der Diskretisierung erhalten. Sie sind in Tabelle (A.1) zusammengefaßt.

### Das Abtasttheorem

Eine kontinuierliche Funktion ist durch eine diskrete Funktion dann eindeutig dargestellt, wenn das Gitterintervall  $\Delta\rho$  klein genug ist, um den Verlauf der Funktion richtig zu beschreiben. Zur Beschreibung einer Sinusfunktion sind mindestens zwei Funktionswerte pro Periode, je einer im positiven und im negativen Bereich, notwendig. Die kritische Frequenz einer Sinusfunktion, die durch ein äquidistantes Gitter mit dem Abstand  $\Delta\rho$  noch richtig dargestellt wird, ist daher gegeben durch:

$$k_c = \frac{1}{2\Delta\rho} \quad (\text{A.27})$$

Sie wird kritische Nyquistfrequenz genannt. Aus dieser Überlegung ergibt sich das Abtasttheorem. Wird eine kontinuierliche Funktion  $F(\rho)$  mit dem Intervall  $\Delta\rho$  abgetastet und ist die Funktion bandenbegrenzt, d.h. ihre Fourier-Transformierte enthält keine Frequenzen größer als die Nyquistfrequenz

$$f(k) = 0 \quad \forall \quad |k| \geq k_c \quad (\text{A.28})$$

**Tabelle A.1:** Eigenschaften der diskreten Fourier Transformation

	Fourier Transformierte		Inverse Fourier Transformierte
	$f(\rho)$	$\iff$	$F(k)$
Linearität	$f(\rho) + g(\rho)$	$\iff$	$F(k) + G(k)$
	$c \cdot f(\rho)$	$\iff$	$c \cdot F(k)$
Symmetrie	$\frac{1}{n_p} f(\rho)$	$\iff$	$F(-k)$
Ableitungen	$\frac{d^j f(\rho)}{d\rho^j}$	$\iff$	$(i2\pi k)^j F(k)$
	$(-i2\pi\rho)^j f(\rho)$	$\iff$	$\frac{d^j F(k)}{dk^j}$
Skalierungen	$f(c \cdot \rho)$	$\iff$	$\frac{1}{ c } F\left(\frac{k}{c}\right)$
	$\frac{1}{ c } f\left(\frac{\rho}{c}\right)$	$\iff$	$F(c \cdot k)$
Verschiebungen	$f(\rho - j\Delta\rho)$	$\iff$	$F(k) \cdot \exp\left(\frac{-i2\pi j\Delta\rho k}{n_p}\right)$
	$f(\rho) \cdot \exp\left(\frac{i2\pi\rho j\Delta k}{n_p}\right)$	$\iff$	$F(k - j\Delta k)$

dann ist die Funktion  $F(\rho)$  vollständig durch ihre diskreten Werte  $F(\rho_p)$  beschrieben und kann somit exakt rekonstruiert werden. Zur numerischen Auswertung ist es notwendig, die Funktion räumlich auf einen Bereich  $L$  mit einer endlichen Anzahl von  $n_p$  Funktionswerten zu beschränken. Für raumbegrenzte Funktionen, d.h. für Funktionen, die nur in einem endlichen Intervall von Null verschiedene Werte haben, ist dies problemlos möglich. Ist die Funktion  $F(\rho)$  raumbegrenzt, kann ihre Fourier-Transformierte nicht bandenbegrenzt sein. In der Frequenzdarstellung treten also Frequenzen größer als die Nyquistfrequenz  $|k_c|$  auf [99] [102].

Frequenzen in der kontinuierlichen Funktion, die höher sind als die Nyquistfrequenz, können aber durch die diskrete Fourier-Transformation nicht erkannt werden. Sie werden jedoch nicht einfach ignoriert, sondern werden fälschlich als Frequenzen interpretiert, die ein Vielfaches der tatsächlichen Frequenz sind und innerhalb des durch die Nyquistfrequenz begrenzten Intervalls

$[-f_c; f_c]$  liegen. Dies führt zu einer Verzerrung der Frequenzfunktion und wird Bandenüberlappung genannt. Um die Bandenüberlappung gering zu halten, sollte eine nicht bandenbegrenzte Funktion auf einem entsprechend engen Intervallgitter dargestellt werden [99] [102].

Die diskrete Fourier-Transformation verhält sich so, als würde der dargestellte Bereich  $L$  der kontinuierlichen Funktion in der diskreten Darstellung periodisch wiederholt. Viele Funktionen werden an den Grenzen des abgebildeten Bereichs nicht Null, d.h. sie sind nicht raumbegrenzt. Die periodische diskrete Funktion hat dann an den Grenzen jedes Intervalls  $L$  Unstetigkeitsstellen. Durch diese Unstetigkeiten erhält man zusätzliche Frequenzkomponenten in der Frequenzdarstellung, die als Seitenschwinger bezeichnet werden. Dieser Effekt läßt sich durch die Multiplikation mit sogenannten Fensterfunktionen abschwächen. Sie führen die Funktion an ihren Grenzen gegen Null und verkleinern so die Unstetigkeit an der Periodengrenze und somit auch die Seitenschwinger. Allerdings wird durch die Fensterfunktion auch die gewünschte Frequenzfunktion verbreitert. Generell gilt, je mehr die Seitenschwinger verkleinert werden, desto verschmierter erscheint die gewünschte Fourier-Transformierte [99] [102] [116].

Um ein gute Näherung zu erhalten sollte also das Gitterintervall klein genug gewählt werden, um Bandenüberlappungen gering zu halten. Außerdem sollte sichergestellt sein, daß die zu transformierende Funktion an den Grenzen des räumlichen Bereichs möglichst gegen Null gehen oder durch Hilfsfunktionen gegen Null geführt werden, um Seitenschwinger in der transformierten Funktion zu vermeiden.

### Die schnelle Fourier-Transformation

Die schnelle Fourier-Transformation ist ein Algorithmus, der die diskrete Fourier-Transformation effektiver als die direkte Transformation ermöglicht. Die heute benutzten Algorithmen beruhen auf einem Lösungsschema, das 1942 von Danielson und Lanczos und unabhängig von ihnen nochmals im Jahr 1965 von Cooley und Tukey entwickelt und beschrieben wurde [99] [102].

Die Gleichung (A.26) kann mit  $\rho_p = p\Delta\rho$  und  $k_q = \frac{q}{n_p\Delta\rho}$  geschrieben werden als

$$f(k_q) = \frac{1}{n_p} \sum_{p=0}^{n_p-1} W^{qp} F(\rho_p) \quad \begin{array}{l} q = 0, 1, 2, \dots, n_p - 1 \\ p = 0, 1, 2, \dots, n_p - 1 \end{array} \quad (\text{A.29})$$

$W$  ist die komplexe Zahl

$$W = e^{-i\frac{2\pi}{n_p}} \quad (\text{A.30})$$

Für die direkte Berechnung der diskreten Fourier-Transformation ist die  $n_p \times n_p$  Matrix  $W^{pq}$  aufzustellen und mit dem Vektor  $f(k_q)$  zu multiplizieren. Die Matrixmultiplikation erfordert  $n_p^2$  komplexe Multiplikationen. Der Rechenaufwand der direkten Fourier-Transformation ist also proportional zu  $O(n_p^2)$ .

In der schnellen Fourier-Transformation wird die diskrete Transformation der Länge  $n_p$  als Summe von zwei diskreten Transformationen der Länge  $\frac{n_p}{2}$  geschrieben. Die eine Summe enthält dabei die geraden Punkte der ursprünglichen Funktion, die andere die ungeraden Punkte.

$$\begin{aligned}
f(k_q) &= \frac{1}{n_p} \left[ \sum_{p=0}^{\frac{n_p}{2}-1} F(\rho_{2p}) W^{2pq} + \sum_{p=0}^{\frac{n_p}{2}-1} F(\rho_{2p+1}) W^{(2p+1)q} \right] \\
&= \frac{1}{n_p} \left[ \sum_{p=0}^{\frac{n_p}{2}-1} F(\rho_{2p}) W^{2pq} + W^m \sum_{p=0}^{\frac{n_p}{2}-1} F(\rho_{2p+1}) W^{2pq} \right] \\
&= f^g(k_q) + W^q f^u(k_q)
\end{aligned} \tag{A.31}$$

$f^g$  ist die Fourier-Transformierte der Ordnung  $\frac{n_p}{2}$  der geraden Punkte,  $f^u$  die der ungeraden Punkte. Beide Summen lassen sich wiederum in ihre geraden und ungeraden Punkte aufteilen. Man erhält vier Fourier-Transformierte  $f^{gg}$ ,  $f^{gu}$ ,  $f^{ug}$  und  $f^{uu}$  der Länge  $\frac{n_p}{4}$ . Unter der Voraussetzung, daß  $n_p$  eine Potenz von Zwei ist, läßt sich die ursprüngliche Fourier-Transformation von  $n_p$  Punkten damit in  $n_p$  Fourier-Transformationen von einem Punkt überführen. Diese entspricht einem diskreten Wert der ursprünglichen Funktion

$$f^{guug...u}(k_q) = F(\rho_p) \tag{A.32}$$

Schreibt man den Index der Fourier-Transformierten als binäre Zahl, indem  $g = 0$ ,  $u = 1$  gesetzt wird, und kehrt die Reihenfolge um, erhält man  $p$  als binäre Zahl, da das Hintereinanderausführen der Teilung in die geraden und ungeraden Punkte der Abfrage der Bitsequenz von  $p$  entspricht.

Die Struktur des schnellen Fourier-Transformations Algorithmus ist dann folgender: Erstens sortiere den Vektor  $F(\rho_p)$  in bitumgekehrter Reihenfolge. Zweitens kombiniere die 1-Punkt-Transformierten zu 2-Punkt-Transformierten, dann zu 4-Punkt-Transformierten. Nach  $\log_2 n_p$  Kombinationen erhält man die  $n_p$ -Punkte-Transformierte. Jede Kombination erfordert einen Rechenaufwand von  $n_p$  komplexen Multiplikationen. Der Gesamtrechenaufwand ist demnach proportional  $n_p \log_2 n_p$  [102]. Für die schnelle Fourier-Transformation gibt es mehrere Varianten. Sie beruhen jedoch alle auf dem hier vorgestellten Schema [99].

## Literatur

- [1] M. Gavrilă (Editor). *Atoms in Intense Laser Fields*. (Academic Press, INC., San Diego, London, 1992).
- [2] H.G Müller und M. V. Fedorov (Editors). *Super-Intense Laser-Atom Physic IV*. (Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, Boston, London, 1996).
- [3] P. Lambropoulos und H. Walther (Editors). *Multiphoton Processes 1996*. (Institute of Physics Publishing, London, 1997).
- [4] L. D. Landau und E. M. Lifschitz. *Lehrbuch der Theoretischen Physik*, Band III Quantenmechanik. (Akademie-Verlag, Berlin, 1967).
- [5] S. Geltmann. Phys. Letter **4**, 168 (1963).
- [6] S. Geltmann und E. J. Robinson. Phys. Rev. **153**, 4 (1967).
- [7] W. Zernik. Phys. Rev. **135**, A51 (1964).
- [8] W. Zernik und R. W. Klopstein. J. Math. Phys. **6**, 262 (1965).
- [9] Y. Gontier und M. Trahin. Phys. Rev. **172**, 83 (1968).
- [10] J. A. Weehler. Phys. Rev. **52**, 1107 (1937).
- [11] J. M. Jauch und F. Rohrlich. *The Theory of Photons and Electrons*. (Springer Verlag, Berlin, 1976).
- [12] M. L. Goldberger und K. M. Watson. *Collision Theory*. (Wiley, New York, 1964).
- [13] H. R. Reiss. Phys. Rev. A **1**, 803 (1970).
- [14] L. V. Keldysh. Sov. Phys. JETP **20**, 1307 (1965).
- [15] F. H. M. Faisal. J. Phys. B **6**, L312 (1973).
- [16] H. R. Reiss. Phys. Rev. A **22**, 1786 (1980).

- [17] J. D. Bjorken und S. D. Drell. *Relativistische Quantenmechanik*. (B. I. Hochschultaschenbücher, Mannheim, 1966).
- [18] H. R. Reiss. *J. Opt. Soc. Am. B* **7**, 574 (1990).
- [19] H. R. Reiss. *Phys. Rev. A* **42**, 1476 (1990).
- [20] A. Becker und F. H. M. Faisal. *Phys. Rev. A* **50**, 3256 (1994).
- [21] A. Becker und F. H. M. Faisal. *J. Phys. B* **6**, L197 (1996).
- [22] P. Hamacher und J. Hinze. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **22**, 3397 (1989).
- [23] P. Hamacher. *Die R-Matrix-Eigenwert-Theorie, Resonanzen bei der Elektron-Atom-Streuung und der Photoionisation von Atomen*. Dissertation, Fakultät für Physik, Universität Bielefeld, Bielefeld, 1990.
- [24] P. G. Burke und K. J. Berrington. *Atomic and molecular Processes: an R-Matrix Approach*. (Institute of Physics, Bristol, 1993).
- [25] S. I. Chu. *Adv. Atom. Mol. Phys.* **21**, 197 (1985).
- [26] P. G. Burke, P. Francken und C. J. Joachain. *J. Phys. B* **24**, 5985 (1991).
- [27] M. Dörr. Floquet Theory of Multiphoton Processes in Multielectron Atoms. In *Super-Intense Laser-Atom Physics IV*, herausgegeben von H. G. Muller und M. V. Fedorov, S. 245, Dordrecht, Boston, London, 1996. Nato Advanced Research Workshop, Kluwer Academic Publisher.
- [28] C. J. Joachain. R-Matrix-Floquet theory of Multiphoton Processes. In *Multiphoton Processes 1996*, herausgegeben von P. Lambropoulos und H. Walther, S. 46, London, 1997. Institute of Physics Conference, Institute of Physics Publishing.
- [29] G. Floquet. *Ann. Ecole Norm. Sup.* **12**, 47 (1883).
- [30] J. H. Poincare. *Les Methodes Nouvelles de la Mechanique Celeste*, Band I, II, IV. (, Paris, 1892, 1893, 1899).
- [31] J. H. Shirley. *Phys. Rev.* **138**, B979 (1965).
- [32] V. I. Ritus. *Sov. Phys. JETP* **24**, 1041 (1967).
- [33] Y. B. Zel'dovich. *Sov. Phys. JETP* **24**, 1006 (1967).
- [34] S. I. Chu und W. P. Reinhardt. *Phys. Rev. Lett* **39**, 1195 (1977).

- [35] S. I. Chu und W. P. Reinhardt. In *Multiphoton Processes*, herausgegeben von J. H. Eberly und P. Lambropoulos. Wiley (Interscience), New York, 1978.
- [36] F. H. M. Faisal und J. V. Moloney. *J. Phys. B* **14**, 3603 (1981).
- [37] C. Leforestier und R. E. Wyatt. *Phys. Rev. A* **25**, 1250 (1982).
- [38] C. Leforestier und R. E. Wyatt. *J. Chem. Phys.* **78**, 2334 (1983).
- [39] R. M. Potvieve und R. Shakeshaft. Nonperturbative Treatment of Multiphoton Ionisation within the Floquet Framework. In *Atoms in Intense Laser Fields*, herausgegeben von M. Gavrila, S. 373. Academic Press, INC., San Diego, London, 1992.
- [40] M. Gavrila. Atomic Structure and Decay in High-Frequency Fields. In *Atoms in Intense Laser Fields*, herausgegeben von M. Gavrila, S. 435. Academic Press, INC., San Diego, London, 1992.
- [41] Y. K. Ho. *Phys. Rep.* **99**, 1 (1983).
- [42] Y. K. Ho und S. I. Chu. *J. Chem. Phys.* **17**, 2101 (1984).
- [43] S. I. Chu und Y. K. Ho. *Isr. J. Chem.* **24**, 237 (1984).
- [44] K. C. Kulander. *Phys. Rev. A* **35**, 445 (1987).
- [45] K. C. Kulander. *Phys. Rev. A* **36**, 2726 (1987).
- [46] K. C. Kulander. *Phys. Rev. A* **38**, 778 (1988).
- [47] K. C. Kulander, K. J. Schafer und J. L. Krause. Time-Dependent Studies of Multiphoton Processes. In *Atoms in Intense Laser Fields*, herausgegeben von M. Gavrila, S. 247. Academic Press, INC., San Diego, London, 1992.
- [48] F. Herman und S. Skillman. *Atomic Structure Calculations*. (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1963).
- [49] K. C. Kulander und T. N. Rescigno. *Comp. Phys. Comm.* **63**, 523 (1991).
- [50] K. C. Kulander, K. J. Schafer und J. L. Krause. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2601 (1991).
- [51] J. L. Krause, K. J. Schafer und K. C. Kulander. *Phys. Rev. A* **45**, 4998 (1992).

- [52] K. C. Kulander, K. J. Schafer und J. L. Krause. *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 415 (1991).
- [53] E. Runge und E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 997 (1984).
- [54] C. A. Ullrich, U. J. Grossmann und E. K. U. Gross. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **99**, 488 (1995).
- [55] M. Petersilka, U. J. Gossmann und E. K. U. Gross. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1212 (1996).
- [56] X. Tang, H. Rudolph und P. Lambropoulos. *Phys. Rev. Lett* **65**, 3269 (1990).
- [57] X. Tang, H. Rudolph und P. Lambropoulos. *Phys. Rev. A* **44**, R6994 (1991).
- [58] J. Zhang und P. Lambropoulos. *J. Nonlinear Opt. Phys.* **4**, 633 (1995).
- [59] E. Cormier und P. Lambropoulos. *J. Phys. B* **30**, 77 (1997).
- [60] S. Geltmann. *J. Phys. B* **10**, 831 (1977).
- [61] A. Goldberg und B. W. Shore. *J. Phys. B* **1978**, 3339 (1978).
- [62] J. H. Eberly, J. Javanainen und K. Rzazewski. *Phys. Reports* **204**, 331 (1991).
- [63] J. H. Eberly, R. Grobe, C. K. Law und Q. su. Numerical Experiments in Strong and Super-Strong Fields. In *Atoms in intense Laser Fields*, herausgegeben von M. Gavril, S. 301. Academic Press, INC., San Diego, London, 1992.
- [64] U. Schwengelbeck und F. H. M. Faisal. *Phys. Rev. A* **50**, 632 (1994).
- [65] K. T. Taylor, J. S. Parker, D. Dundas, E. Smyth und S. Vivirito. Time-Dependent Multiphoton Process in Helium Using a Cray T3D. In *Multiphoton Processes 1996*, herausgegeben von P. Lambropoulos und H. Walther, S. 56, London, 1997. Institute of Physics Conference, Institute of Physics Publishing.
- [66] J. Frenkel. *Wave Mechanics*. (Oxford University, Oxford, 1934).
- [67] J. Hinze. *J. Chem. Phys.* **59**, 6424 (1973).
- [68] R. McWeeny und B. T. Sutcliff. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. (Academic Press Limited, London, 1992).

- [69] A. D. Hammerich, R. Kosloff und M. A. Ratner. *Chem. Phys. Lett.* **171**, 97 (1990).
- [70] U. Manthe, H.-D. Meyer und L. S. Cederbaum. *J. Chem. Phys.* **97**, 9062 (1992).
- [71] U. Manthe und A. D. Hammrich. *Chem. Phys. Lett.* **211**, 7 (1993).
- [72] F. Tobin und J. Hinze. *J. Chem. Phys.* **70**, 1751 (1979).
- [73] F. S. Crawford. *Berkeley Physik Kurs, Schwingungen und Wellen*, Band 3. (Friedrich Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1974).
- [74] R. Loudon. *The quantum Theory of light*. (Clarendon Press, Oxford, 1973).
- [75] B. W. Shore. *The Theory of Coherent Atomic Excitation*. (John Wiley and sons, New York, 1990).
- [76] S. M. Blinder. *Foundation of Quantum Dynamics*. (Academic Press, London, 1974).
- [77] H. Haken. *Light*, Band 1. (North-Holland Puplicing Company, Amsterdam, New York, Oxford, 1981).
- [78] L. Zülike. *Quantenchemie III*. (VEB Verlag der Wissenschaft, Berlin, 1984).
- [79] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. (Academic Press, New York, USA, 1978).
- [80] J. Hinze und F. Biegler-König. Numerical Relativistic and Non-Relativistic MCSCF for Atoms and Molecules. In *Self-Consistent Field*, herausgegeben von R. Carbo und M. Klobukowski, S. 405. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1990.
- [81] T. Voegel, J. Hinze und F. Tobin. *J. Chem. Phys.* **70**, 1107 (1979).
- [82] J. Stiehler. *Der numerische Multiconfiguration Self-Constitent Field - Ansatz für Atome*. Dissertation, Fakultät für Chemie, Universität, Bielefed, 1996.
- [83] C. Froese-Fischer. *Comp. Phys. Commun.* **2**, 124 (1971).
- [84] C. Froese-Fischer. *J. Comp. Phys.* **10**, 211 (1972).
- [85] C. Froese-Fischer. *J. Comp. Phys.* **27**, 221 (1978).
- [86] F. Biegler-König und J. Hinze. *J. Comp. Phys.* **67**, 290 (1986).

- [87] J. Stiehler und J. Hinze. *J. Phys. B* **28**, 4055 (1995).
- [88] A. Messiah. *Quantum Mechanics*, Band I-II. (North-Holland Publishing Company, Amsterdam, Holland, 5. Auflage, 1975).
- [89] H.-J. Werner. Direct MCSCF and MCSCF-CI Methods. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [90] R. Shepard. The MCSCF Method. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [91] B. O. Roos. The CASSCF Method. In *Ab Initio Methods in Quantum Chemistry II, Adv. Chem. Phys.*, herausgegeben von K. P. Lawley. John Wiley and Sons, New York, 1987.
- [92] K. K. Docken und J. Hinze. *J. Chem. Phys.* **57**, 4928 (1972).
- [93] M. Abramowitz und I. A. Stegun. *Handbook of Mathematical Functions*. (National Bureau of Standards, 1970).
- [94] B. Noumeroff. *Publ. Observatoire Astrophys. Central Russ.* **2**, 188 (1923).
- [95] J. H. Wilkinson. *The Algebraic Eigenvalue Problem*. (Clarendon Press, Oxford, 1965).
- [96] R. Kosloff. *J. Phys. Chem.* **92**, 2087 (1988).
- [97] G. Baym. *Lectures on Quantum Mechanics*. (The Benjamin/Cummings Publishing Company, Menlo Park, 1969).
- [98] Numerical Algebra Group. *NAG FORTRAN Library Manual*, 1982.
- [99] E. O. Brigham. *FFT - Schnelle Fourier Transformation*. (Oldenbourg Verlag, München, 1982).
- [100] Waterloo Maple Software and the University of Waterloo. *MAPLE V Release 3*, 1994.
- [101] D. Kosloff und R. Kosloff. *J. Comp. Phys.* **52**, 35 (1983).
- [102] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teuklowsky und W. T. Vetterling. *Numerical Recipes*. (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).
- [103] J. Stoer und R. Bulirsch. *Einführung in die numerische Mathematik*. (Springer-Verlag, New York, USA, 1973).

- [104] P. Deuffhard. *Numerische Mathematik* **41**, 399 (1983).
- [105] C. E. Moore. *Atomic Energie Levels*. (NSRDS, Washington, 1971).
- [106] International Union of Pure und Applied Chemistry (IUPAC). *Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie*. (VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996).
- [107] P. A. M. Dirac. *Proc. Cambridge Phil. Soc* **26**, 376 (1930).
- [108] A. D. McLachlan und M. A. Ball. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 844 (1964).
- [109] P. W. Langhoff, S. T. Epstein und M. Karplus. *Rew. Mod. Phys.* **44**, 602 (1972).
- [110] M. Kleber. *Variational Methods in Inner-Shell Ionization*. In *Semiclassical Description of Atomic and Nuclear Collisions*, herausgegeben von J. Bang und J. de Boer, S. 65. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, 1985.
- [111] P.-O. Loewdin und P. K. Mukherjee. *Chem. Phys. Lett.* **14**, 1 (1972).
- [112] A. D. McLachlan. *Mol.Phys.* **8**, 39 (1964).
- [113] J. Heinrichs. *Phys. Rev.* **172**, 1315 (1968).
- [114] Y. N. Demkov. *Sov. Phys. JETP* **11**, 1351 (1966).
- [115] P. W. Langhoff und S. W. Chan. *Molec. Phys* **25**, 345 (1973).
- [116] F. J. Harris. *Proceedings of the IEEE* **66**, 51 (1978).