

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt C6

5.1.1 Titel:

Analyse und Kontrolle von Rydbergzuständen in Erdalkaliatomen sowie Alkalidimeren und -trimeren

5.1.2 Fachgebiete und Arbeitsrichtung:

Theoretische Physik, Vielteilchentheorie, Computational Physics, Quantenoptik

5.1.3 Leiter:

Priv.-Doz. Dr. Alejandro Saenz

geb.	22.05.1966
Dienst- anschrift	Humboldt Universität zu Berlin Institut für Physik AG Moderne Optik Newtonstr. 15 12489 Berlin
Telefon	030/ 2093-4902
FAX	030/ 2093-7643
E-Mail	Alejandro.Saenz@physik.hu-berlin.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Bericht

In der ersten Förderperiode (2004/2 bis 2007/1) lag das Hauptgewicht im TP C6 (UP Saenz) auf der ultraschnellen Abbildung von molekularer Kernbewegung sowie der Steuerung von Dissoziation mittels ultrakurzer intensiver Laserimpulse. Hierbei ist es gelungen, ein Pump-Probe-Experiment vorzuschlagen und zu simulieren [GWS06], das zu der Echtzeitbeobachtung der bisher schnellsten Kernbewegung in einem Molekül mit Auflösung im sub-Ångströmbereich führte [EFR06]. Der hierbei eingeführte Mechanismus, Lochfraß, nutzt dabei die bei manchen Molekülen stark von der Kerngeometrie abhängige Ionisationsrate in intensiven Laserfeldern aus. Der Effekt ist rein quantenmechanischer Natur, da ein Überlagerungszustand zwischen dem ionisierten und dem neutralen Molekül gebildet wird. Ein wichtiger Aspekt ist dabei die Tatsache, dass der Effekt absolut nicht-resonant und somit enorm robust bezüglich einer Variation der Laserparameter ist. Im auch experimentell betrachteten Wasserstoffmolekül wird dabei ein Kernwellenpaket gebildet, das praktisch nur aus zwei Vibrationszuständen besteht und somit zu einem reinem Oszillationssignal (quantenmechanisches Pendel) führt. Da die Relaxation über spontane Emission aus

Symmetriegründen einen Zweiphotonenprozess erfordert, ist das Wellenpaket zudem enorm stabil und es konnten bereits mehr als 1000 Schwingungen beobachtet werden, was es zu einer Art molekularer Uhr macht. Der Effekt wurde mittlerweile auch in Ioddimeren beobachtet [FGi08]. In dem Experiment konnte gezeigt werden, dass ein thermischer, also inkohärenterer Anfangszustand zu mehr Kohärenz durch Lochfraß führt!

In der aktuellen Förderperiode wurde mehr der Aspekt der zeitaufgelösten Elektronendynamik mittels ultrakurzer Laserimpulse betrachtet. Die meisten derzeitigen Ansätze in diesem Gebiet basieren dabei auf dem sogenannten Corkumschen 3-Stufenmodell (s. [CKr07] und darin enthaltenen Referenzen), das ursprünglich für die Erklärung der Erzeugung hoher Harmonischer postuliert worden war. Im 1. Schritt wird das Molekül ionisiert. Das freie Elektron wird dann im 2. Schritt durch das Laserfeld beschleunigt und im Falle eines linear polarisierten Laserfeldes wieder zum Molekül zurückgetrieben. Im 3. Schritt können nun verschiedene Prozesse stattfinden. Das Elektron kann mit dem Ion rekombinieren und hohe Harmonische aussenden. Oder es kann elastisch oder inelastisch gestreut werden, wobei im letzten Fall das Molekülion angeregt, ionisiert oder dissoziiert (oder alles) werden kann. In jedem Fall sollte der 3. Schritt strukturabhängige Informationen liefern können. Wir haben uns in dieser Förderperiode aber vor allem mit dem 1. Schritt, also der Ionisation von Molekülen in ultrakurzen intensiven Laserimpulsen beschäftigt. Dies hat im wesentlichen drei Gründe. 1. Da dies der erste Schritt im Dreistufenmodell ist, sollten die nachfolgenden Schritte hierdurch beeinflusst werden, so dass ein Verständnis des Ionisationsschritts für die weiteren Stufen absolut wichtig ist. 2. Nur ein sehr kleiner Bruchteil der Ionisationsereignisse führt letztlich zu einem der Prozesse der dritten Stufe. Die meisten detektierten Elektronen stammen daher vom Ionisationsschritt. 3. Bereits der Ionisationsschritt sollte von der Struktur des Moleküls abhängen. Gerade auch in Hinblick auf 2. ist es daher natürlich von großem Interesse, in wieweit Strukturinformation aus dem Ionisationsschritt gewonnen werden kann. In [PVS10] ist es uns gelungen, die experimentell bestimmte Abhängigkeit der Ionisation von der Ausrichtung der Molekülachse relativ zum elektrischen Feldvektor für N_2 , O_2 und CO_2 theoretisch zu modellieren. Dabei konnten wir nicht nur bestätigen, dass sich im Fall von O_2 die Gestalt des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) in der Ionisationsausbeute direkt widerspiegelt, während bei N_2 das Bild durch kleine Beiträge des energetisch tieferliegenden Orbitals leicht verzerrt wird, sondern haben auch eine Erklärung für das sogenannte „ CO_2 -Puzzle“ liefern können, was bislang keinem anderen Erklärungsversuch gelungen war. Der hierfür entwickelte Ansatz ist so universell, dass im Rahmen dieser Näherung im Prinzip jedes beliebige Molekül beschrieben werden kann. Motiviert durch die Bestrebungen im TP

A2 (Schulz/Laarmann) haben wir mittlerweile auch Wassermoleküle betrachtet und neue interessante Phänomene aufgrund des Dipolmoments gefunden. Motiviert durch ein im TP C1 (Manz/Gerber) eingeführtes alternatives effektives Einelektronenmodell haben wir zudem interessante Einsichten in mögliche Probleme solcher Modelle gewonnen.

Sehr faszinierende kohärente Quantenobjekte stellen die hochverdünnten ultrakalten Atom- und neuerdings auch Molekülgase dar. Sie lassen sich mittlerweile in vielfältiger Weise und enorm präzise manipulieren [Blo05, CGJ10]. Eine wichtige Rolle spielen dabei magnetische Feshbach-Resonanzen, mit deren Hilfe die interatomare Wechselwirkung variiert werden kann. Eine Brücke zur Festkörpertheorie sowie mittlerweile sogar zu Quantenfeldtheorien auf dem Gitter wird dadurch geschlagen, dass die ultrakalten Gase in periodische Potentiale eingebracht werden können, die über stehende Lichtwellen gebildet werden. Insbesondere in der zweiten, nun beendeten Förderperiode haben wir uns mit diesen Systemen beschäftigt. So ist es uns „u. a.“ gelungen, die Bose-Hubbard-Parameter für ein Alkaliatomgas im optischen Gitter mittels einer ab initio Rechnung zu bestimmen und so die Grenzen der Anwendbarkeit des Bose-Hubbard-Modells zu quantifizieren [SGS09], das die Brücke zwischen der Zweiteilchen- und der Vielteilchenphysik in diesen Systemen darstellt. Ultrakalte Quantengase und ihre Manipulation mit Lasern war auch Thema in TP C8 (Koch/Kosloff) und A1 (Wöste/Lindinger/Siebert). Dort stand vor allem die Photoassoziation von Atomen zu Molekülen im Vordergrund, die auch bei uns in beiden Förderperioden ein durchgängiges Thema war.

In der nun abgeschlossenen Förderperiode wurden also zwei Themenbereiche des vorangegangenen Berichtszeitraums erfolgreich fortgeführt:

1. Theoretische Untersuchung des Verhaltens von Mehrelektronenmolekülen in Laserfeldern.
2. Analyse und Steuerung in ultrakalten Alkaliatomgasen.

Das ursprüngliche Ziel hatte darin bestanden, in enger Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe des zweiten Teilprojektleiters von Teilprojekt C6, Herrn Prof. E.K.U. Groß, gekoppelte Kern- und Elektronendynamik mittels numerischer Simulation von Pump-Probe-Experimenten zu untersuchen. Dabei sollte gekoppelte Elektronendynamik in den effektiven Zweielektronensystemen, die durch Erdalkaliatome gebildet werden, untersucht werden, während Alkalidimere und -trimere für die Untersuchung der gekoppelten Dynamik von Elektronen an die Kernbewegung dienen sollten. Die Grundidee des Projekts bestand darin,

die Systeme jeweils in verschiedenen, niedrig liegenden Rydberg-Zuständen zu präparieren, und dann in einem Pumpschritt das im Grundzustand befindliche Valenzelektron herauszuschlagen. Mittels eines mit variabler Zeitverzögerung erfolgenden Probepulses sollte dann die Relaxation des Rydberg-Elektrons zeitaufgelöst studiert werden. Dabei sollte anhand der Erdalkaliatome der rein elektronische Relaxationsprozess untersucht werden, der dann erlauben sollte, diesen Beitrag von dem der Kopplung der Elektronenbewegung an die Kerne zu separieren, der z.B. bei den Alkalidimeren auftritt. Bei den Alkalitrimeren sollte schließlich noch der Effekt der Jahn-Teller-Verzerrung als interessantes Phänomen hinzukommen, das zeitaufgelöst studiert werden sollte. Ein wesentliches Element des Konzepts bestand darin, durch die Betrachtung verschiedener Rydberg-Zustände verschiedene Zeitskalen betrachten zu können. Auf diese Weise sollten z.B. die unterschiedlichen Fälle betrachtet werden, in denen die Elektronenbewegung deutlich schneller, vergleichbar oder sogar langsamer als die Kernbewegung sein sollte, je nachdem, ob ein niedriger, mittlerer oder hoch angeregter Rydberg-Zustand betrachtet wird.

Es ergaben sich nun zwei Probleme, die dazu geführt haben, dass die Zielsetzung des Projekts letztlich abgeändert werden musste. Zunächst einmal wurde die Förderung des Unterprojekts von Herrn Prof. E.K.U. Groß im Rahmen des SFB450 nicht bewilligt. Des weiteren ergaben sich unerwartete Probleme bei der zeitabhängigen Behandlung von Alkalidimeren mit Hilfe des im Rahmen dieses SFB450 entwickelten Computerprogramms. Wie unten näher ausgeführt werden wird, haben wir wohl erst gegen Ende der Förderperiode die entscheidenden Hinweise auf die Ursache für das Problem erhalten. Nachdem viele zeitaufwändige Versuche, die Ursache für das Problem mit Hilfe des entwickelten Alkalidimerprogramms zu verstehen, gescheitert waren, haben wir uns um Alternativansätze bemüht. Dies hat uns zwar vermutlich schlussendlich der Lösung des Problems näher gebracht, aber leider im Rahmen der Förderperiode nicht mehr die erhofften Ziele erreichen lassen. Andererseits ist es gelungen, auf diese Weise andere, sehr interessante wissenschaftliche Fragen zu lösen, von denen eine direkt durch eine Arbeit im Teilprojekt C1 (Manz/Gerber) dieses SFB450 motiviert war. Außerdem wurde aufgrund der genannten Schwierigkeiten beschlossen, die in der letzten Förderperiode begonnenen Arbeiten zur Manipulation von ultrakalten Alkaliatomgasen nun doch weiterzuführen, da sie ja auch in enger thematischer Verbindung zu den im Teilprojekt C8 (Koch/Kosloff) bearbeiteten Fragen stehen. Es sei aber abschließend noch einmal betont, dass sich meines Erachtens vor allem der Wegfall der Personalausstattung (Grund- und Ergänzungsausstattung) von UP1 (Groß) als extrem großes Problem für die Bearbeitung des ursprünglich vorgesehenen Themas erwiesen

hat, da nicht nur die beiden Unterprojekte UP1 und UP2 von C6 direkt aufeinander aufbauend konzipiert worden waren (so sollten die in UP1 durchgeführten Untersuchungen an den Erdalkaliatomen ja als Basis für die Untersuchungen in UP2 dienen), sondern insgesamt eine sehr direkte Zusammenarbeit beider Arbeitsgruppen vorgesehen war.

1. Mehrelektronenmoleküle in Laserfeldern

Zum Ende der voran gegangenen Förderperiode waren erfolgreiche Berechnungen zum Photoionisationsverhalten von Alkalidimerkationen durchgeführt und publiziert worden. Hierfür war ein in der Arbeitsgruppe neu entwickelter Ansatz verwendet worden. Dieser stellte eine Erweiterung eines von uns entwickelten Codes für Wasserstoffmoleküle dar, in dem zunächst die elektronischen Eigenzustände von H_2^+ (für festen Kernabstand) über eine Entwicklung der Orbitale in *B*-Spline-Funktionen erhalten werden. *B*-Splines sind lokal definierte Polynome, die auf einer bestimmten, durch ihre Ordnung festgelegten Zahl von Stützpunkten entwickelt werden. Außerhalb dieses Bereichs verschwinden sie exakt. Auf diese Weise wird eine Beschränkung aller Lösungen auf einen festen Ortsbereich bewirkt und somit eine derartige Diskretisierung des Kontinuums erreicht, dass z.B. Summenregeln sehr genau erfüllt werden. Daher können die Eigenfunktionen dann zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung verwendet werden, wie sie beispielsweise zur Beschreibung des Moleküls in einem Laserimpuls auftritt. Zur Beschreibung von zweiatomigen Molekülen bietet sich ein elliptisches Koordinatensystem, insbesondere das prolatsphäroidale Koordinatensystem an, das dementsprechend von uns verwendet wurde. Die Lösungen in beiden radialen Koordinaten wurden in *B*-Splines entwickelt, für den Winkelanteil wurden hingegen die üblichen Exponentialfunktionen verwendet. Die Beschreibung eines Zweielektronensystems wie H_2 erfolgt dann über einen Konfigurationswechselwirkungsansatz (CI) in den H_2^+ -Orbitalen. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung im Laserimpuls wird mittels einer Entwicklung der zeitabhängigen Wellenfunktion in den feldfreien Eigenzuständen erreicht. Durch diesen Ansatz ergibt sich ein System aus gekoppelten Differentialgleichungen, das numerisch gelöst wird und dessen Input nur aus den Energien der feldfreien Eigenzustände sowie den Dipolmatrixelementen zwischen ihnen besteht.

Die Erweiterung auf die theoretische Beschreibung von Alkalidimeren sowie ihren Kationen erfolgte zunächst durch die Einführung eines Modellpotentials für die Rumpfelektronen, dem sogenannten Klapish-Potential, das für die theoretische Beschreibung von Alkaliatomen und -molekülen eine lange Tradition besitzt. Wie im letzten Bericht ausgeführt und in der

inzwischen erschienenen Arbeit [DVA07] beschrieben, konnten mit diesem Ansatz erfolgreich die Photoabsorption und -ionisation diverser Alkalidimerkationen (homo- und heteronuklear) berechnet werden. Dies erfolgte sowohl störungstheoretisch nach Fermis Goldener Regel als auch über die volle Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung. Dabei waren auch die verschiedenen Formen des Dipoloperators (Längen- und Geschwindigkeitsform) und die verschiedenen Eichungen (Längen- und Geschwindigkeitseichung) überprüft worden und jeweils eine hervorragende Übereinstimmung festgestellt worden, so wie es vorher auch bei H_2^+ und H_2 der Fall gewesen war. Basierend auf diesen Erfahrungen wurden zunächst umfangreiche Rechnungen an verschiedenen neutralen Alkalidimeren durchgeführt, wobei jeweils die aus den ehemaligen Erfahrungen heraus effizienteste Eichung, nämlich die Geschwindigkeitseichung, zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung gewählt. Als bereits genügend Ergebnisse für eine Veröffentlichung erreicht worden waren, haben wir aber dennoch einen Test der Eichunabhängigkeit durchgeführt und mussten dabei eine deutliche Eichabhängigkeit konstatieren (s. Abb. 1). Die sich anschließenden enorm zeitaufwändigen Tests (Überprüfung der Fragen, ob doch noch ein Fehler im Code vorliegt, ob es ein Konvergenzproblem der Basis gibt oder welcher der Klapish-Modellpotentialparameter zu den Schwierigkeiten führt, die beim rumpfelektronenfreien H_2 nicht auftreten) haben letztlich keine wirkliche Lösung des Problems erbracht.

Einen Hinweis auf die Ursache der Probleme ergab sich über einen Alternativansatz für die Lösung der elektronischen zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung für im Prinzip beliebige Moleküle, allerdings im Rahmen der Näherung eines aktiven Elektrons. Dieses gemeinsam mit Dr. Alberto Castro (Zaragoza, Spanien; ehemals Mitglied im SFB450, Teilprojekt C6, aber in der Arbeitsgruppe von Prof. E.K.U. Groß) und Prof. Piero Decleva (Universität Triest, Italien) gestartete Projekt wurde zum Teil im Rahmen des SFB450 weiterentwickelt, da für die Analyse und Steuerung von molekularen Prozessen in intensiven Laserfeldern dies der einzige derzeitig realistisch durchführbare Schritt im Rahmen einer ab initio Behandlung zu sein scheint. Die Beteiligung von Herrn Dr. Castro rührt übrigens genau daher, dass es in dem von ihm in der AG Groß bearbeiteten Unterprojekt der voran gegangenen Förderperiode Probleme bei der Behandlung des Ionisationsverhaltens von Molekülen mittels zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT) gegeben hatte. Es war daher überlegt worden, ob es nicht ein geeigneteres Einteilchenmodell geben könnte.

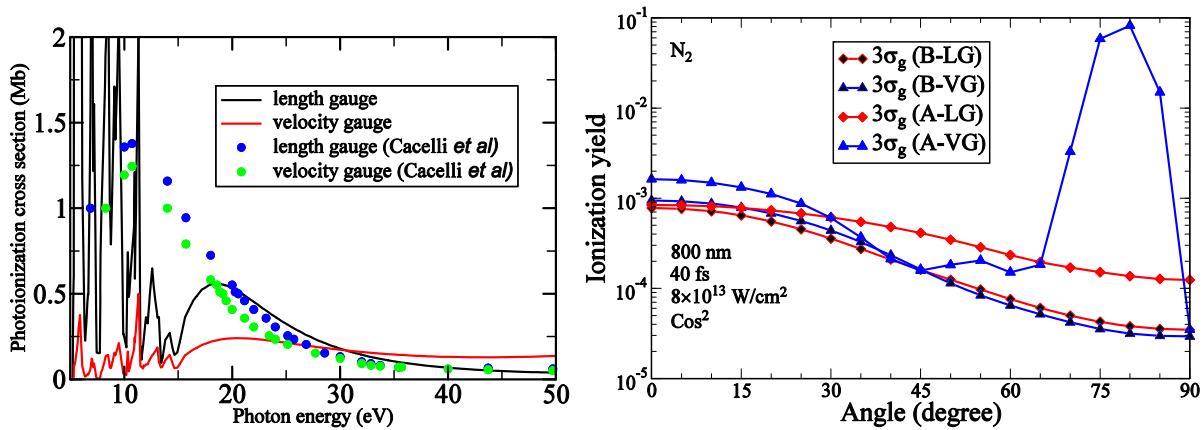


Abb. 1: Rechts ist das mittels CI-Rechnung und Verwendung des sog. Klapish-Modellpotentials erhaltene Photoionisationsspektrum von Li_2 (für Kernbestand $R=5.0 a_0$) gezeigt. Man erkennt die unphysikalische Struktur bei kleinen Energien und vor allem die ausgeprägte Eichabhängigkeit. Im Vergleich hierzu die im Rahmen der random-phase approximation (RPA) erhaltenen Ergebnisse in [CMR95]. Links ist die Ionisation von N_2 -Molekülen in intensiven Laserimpulsen (800 nm) als Funktion der Ausrichtung der Molekülachse relativ zum Laserfeld dargestellt. Im Rahmen der SAE-TDSE-Näherung (Methode A) ergeben sich deutliche Unterschiede in Längen- (LG) und Geschwindigkeitseichung (VG). Besonders auffällig ist das extreme Maximum (logarithmische Skala!) bei etwa 80° , das nur in Geschwindigkeitseichung auftritt. Die mit Hilfe der neuen eichinvarianten Methode B erhaltenen Ergebnisse sind hingegen im Rahmen der numerischen Konvergenz der Rechnungen in der Tat eichinvariant und stimmen insgesamt besser mit der Methode A in Längeneichung überein.

Der neu entwickelte Ansatz beruht dabei wie unser Ansatz für zweiatomige (effektive) Zweielektronenmoleküle auf einer Entwicklung der Einelektronenwellenfunktionen in einer B -Spline-Basis. Allerdings handelt es sich nun um eine Multizentrenbasis, die dadurch erreicht wird, dass um jedes Atom des Moleküls herum eine lokale kugelsymmetrische Basis aus B -Spline-Funktionen für den Radialanteil sowie Kugelflächenfunktionen für den Winkelanteil verwendet werden. Derzeit besteht dabei die Limitierung, dass sich die, die lokalen Basen definierenden Kugeln berühren, aber nicht durchdringen dürfen. Neben diesen lokalen Basen gibt es eine weitere, ebenfalls aus B -Splines und Kugelflächenfunktionen gebildete Basis, die typischerweise am Ladungsschwerpunkt des Moleküls lokalisiert ist. Sie dient vor allem der Beschreibung des elektronischen Kontinuums sowie der verbesserten Beschreibung der Bereiche, die durch die lokalen Basen wegen ihrer Kugelform und des Durchdringungsverbots nicht abgedeckt werden.

Der Hauptgedanke des Ansatzes bestand nun darin, das Konzept der Näherung eines aktiven Elektrons zu implementieren, das in intensiven Laserfeldern zumindest für einfache Atome wie Helium gut anwendbar zu sein scheint, wobei es auch experimentelle Hinweise gibt, dass es auch für komplexere Atome wie Argon sehr gut anwendbar zu sein scheint [WWH03]. Die Anwendbarkeit für ein Zweielektronenmolekül wie H_2 hatten wir mit Hilfe des neuen

Ansatzes im Vergleich zu vollen Zweielektronenrechnungen zeigen können [AVS08]. Im Rahmen des SFB450 und in Hinblick auf das bei den Alkalidimeren aufgetretene Problem sollte der Ansatz nun auf Mehrelektronenmoleküle erweitert werden. Im Geist der Näherung eines im Laserfeld aktiven Elektrons wird bei dem Ansatz zunächst eine feldfreie Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnung durchgeführt. Im Prinzip ist auch eine Hartree-Fock-Rechnung denkbar und in [AVS08] war gezeigt worden, dass die Ergebnisse im Fall von H_2 für beide Methoden erstaunlich gut übereinstimmen, aber aus praktikablen Gründen (Vermeiden des Berechnens der aufwändigen Zweielektronenintegrale) wurde zunächst nur der DFT-Ansatz berücksichtigt. Aus Effizienzgründen wird die DFT-Rechnung sogar zunächst mit einem kommerziellem Programm (ADF) durchgeführt. Die erhaltenen Kohn-Sham-Orbitale werden dann auf die neue Multizentren-B-Spline-Basis projiziert. Mit diesen vorkonvergierten Orbitalen erfolgt dann eine nachgeschaltete DFT-Rechnung, um auch die Orbitale in der neuen Basis vollständig zu konvergieren. Im Sinne der Näherung eines aktiven Elektrons werden dann die Rumpfelektronenorbitale herausprojiziert (in der Praxis heißt das, sie werden einfach weggelassen) und die verbleibenden feldfreien Orbitale als Basis zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung im Laserfeld verwendet. Völlig analog zu unserem Ansatz für H_2 ergibt sich auch hierdurch wieder ein Satz gekoppelter Differentialgleichungen, die numerisch gelöst werden.

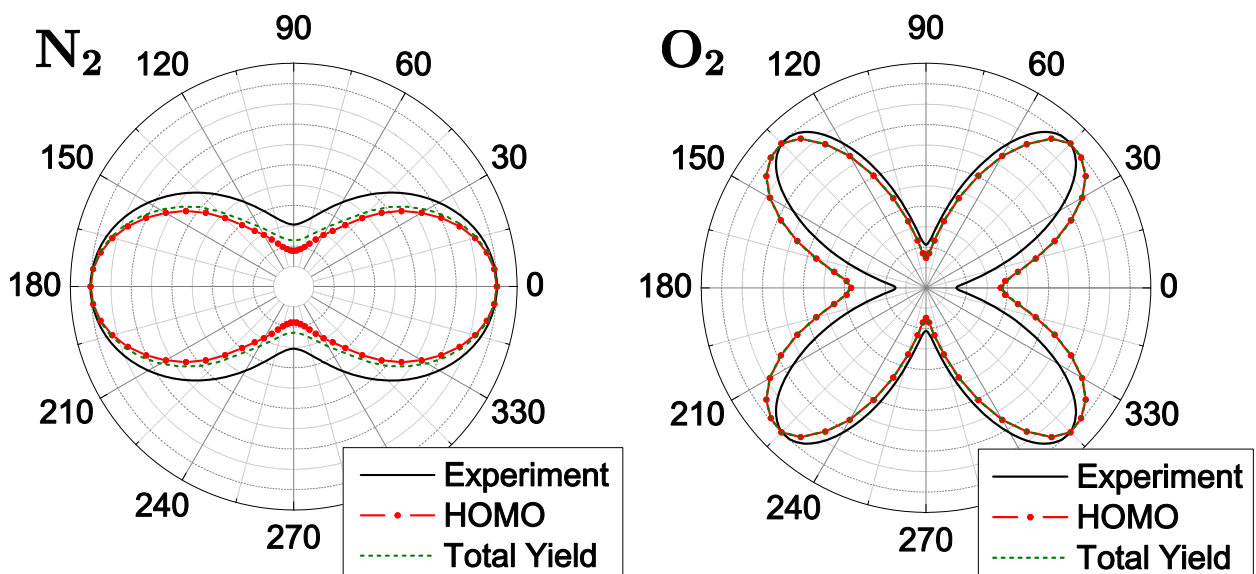


Abb.2: Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von N_2 (links) und O_2 (rechts) von der Ausrichtung der Molekülachse relativ zum elektrischen Feldvektor eines Laserimpulses (Wellenlänge: 800 nm, Spitzenintensität: ca. $10^{14} W/cm^2$) [PVS10]. Vergleich der im Rahmen der Näherung eines aktiven Elektrons (SAE-TDSE, Längeneichung) erhaltenen Ionisationswahrscheinlichkeit des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) bzw. der Summe aller Orbitale (Total yield) mit den experimentellen Daten in [PLR07].

Interessanterweise ergab sich auch bei diesem neuen, von uns als SAE-TDSE bezeichneten Ansatz eine Überraschung, die sich auch bei den Alkalidimeren gezeigt hatte: die Ergebnisse der Zeitpropagation sind deutlich eichabhängig (s. Abb. 1). Erneut gilt dies jedoch nur für Systeme mit mehr als zwei Elektronen, tritt also bei H_2 auch im Rahmen der SAE-TDSE nicht auf [AVS08]. Im Vergleich zu den Alkalidimeren waren die nun bei den zunächst betrachteten Molekülen N_2 , O_2 und CO_2 auftretenden Eichabhängigkeiten etwas weniger ausgeprägt und zeigten sich erst richtig deutlich bei der Betrachtung zum Beispiel der orientierungsabhängigen Ionisation dieser Moleküle, bei der in bestimmten Winkelbereichen (aber nur da) massive Abweichungen auftraten (s. Abb. 1). Da der SAE-TDSE-Ansatz ein effektiver Einelektronenansatz ist, lässt sich im Vergleich zum bei den Zweielektronenberechnungen verwendeten CI-TDSE-Ansatz viel schneller Basissatzkonvergenz erreichen. Dies ermöglichte nun viel eingehendere systematische Untersuchungen in einem Bruchteil der Zeit, die bei den Alkalidimeren aufgewandt worden waren. Da natürlich eine unvollständige Basis zu Eichabhängigkeiten führt, waren Rechnungen mit verkleinerter CI-Basis wenig zielführend. Zum Ende der Förderperiode konnte das Problem schließlich zumindest für den SAE-TDSE-Ansatz vollständig verstanden und sogar ein Lösungsansatz gefunden werden. Das Problem besteht darin, dass das Weglassen der Rumpforbitale, das vermeintlich allein schon durch das Pauli-Prinzip erforderlich zu sein scheint, dazu führt, dass der effektive Hilbert-Raum der verbleibenden Einteilchenwellenfunktionen unvollständig ist. Als Konsequenz hieraus ergibt sich die beobachtete Eichabhängigkeit.

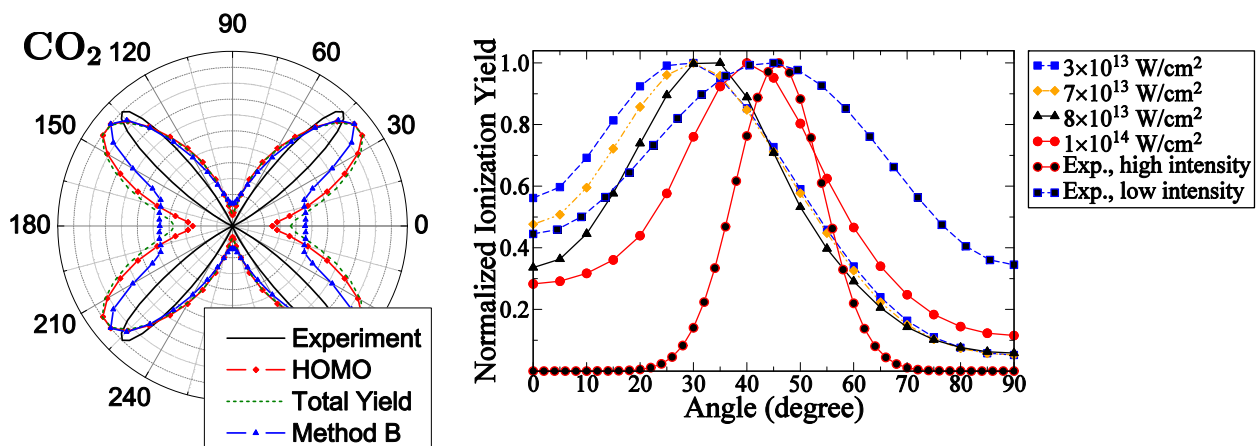


Abb. 3: Ausrichtungsabhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von CO_2 (vgl. Abb. 2) [PVS10]. Links sind die Ergebnisse des Experiments mit der im Rahmen der SAE-TDSE-Methode berechneten Wahrscheinlichkeiten für das HOMO (HOMO) bzw. die Summe aller Orbitale (Total yield) verglichen. Außerdem ist das Ergebnis des neuen, eichinvarianten Ansatzes (Method B) gezeigt. Rechts sind die Ergebnisse dieses eichinvarianten Ansatzes für vier verschiedene Intensitäten gezeigt, zusammen mit den experimentellen Ergebnissen für ca. $3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ [TLS08] sowie ca. 10^{14} W/cm^2 [PLR07].

Nun scheint es ein prinzipielles Dilemma zu geben, da sich die Erfüllung des Pauli-Prinzips und der Eichinvarianz nicht zu vertragen scheinen. Wie wir aber schließlich zeigen konnten, gibt es in der Tat eine einfache und gleichzeitig enorm mächtige Lösung dieses Problems. Dabei sollte zunächst betont werden, dass im oben beschriebenen SAE-TDSE-Ansatz das Pauli-Prinzip nicht wirklich erfüllt wird, da in der geschilderten Weise das Pauli-Prinzip bezüglich des aktiven Elektrons mit dem *feldfreien* Rumpf erzwungen wird. In einem intensiven Laserfeld wird der Rumpf aber eine feldinduzierte, zeitabhängige Modifikation erfahren. Geht man nun zu einer Beschreibung im Rahmen der Näherung unabhängiger Teilchen über, so heißt dies, dass alle Elektronen (im Rahmen dieser Näherung) durch das Feld zeitabhängig bewegt werden. Da der Zeitpropagator unitär ist, bleiben die Orbitale einer Slater-Determinante zu allen Zeiten orthogonal zueinander. Mit anderen Worten, werden alle Orbitale gleichzeitig im Feld propagiert, so bleiben sie zu jedem Zeitpunkt orthogonal und somit wird das Pauli-Prinzip *zu jeder Zeit* erfüllt. Wie wir auch numerisch überprüft haben, gilt dies in der Tat streng, auch wenn die Orbitale in der Praxis *unabhängig* voneinander propagiert werden können. Mit anderen Worten, der Zeitaufwand ist praktisch identisch mit dem der SAE-TDSE. Gleichzeitig sind die nun erhaltenen Ergebnisse aber zudem *eichinvariant* [PVS10]!

Mit dem neuen Ansatz wurde nun, motiviert durch entsprechende experimentelle Ergebnisse [PLR07], die Abhängigkeit der Ionisationsausbeute von N_2 , O_2 und CO_2 von der Ausrichtung der Molekülachse relativ zum elektrischen Feldvektor eines linear polarisierten Laserimpulses berechnet. Während für die beiden erstgenannten Moleküle bestätigt werden konnte, dass die Ionisationsausbeute im Wesentlichen die Symmetrie des höchstliegenden besetzten Orbitals widerspiegelt (s. Abb. 2), was übrigens in der SAE-TDSE-Näherung die Verwendung der Längeneichung erforderte, zeigte sich bei CO_2 ein interessanter Intensitätseffekt (s. Abb. 3), aber nur im Rahmen der Näherung unabhängiger Elektronen! Diese in [PVS10] publizierten Ergebnisse sind auf großes Interesse gestoßen, da man bislang die experimentellen Ergebnisse stark bezweifelt hat, nachdem diverse theoretische Modelle die CO_2 -Daten nicht erklären konnten, zumal ein weiteres Experiment bei niedrigerer Intensität mit den theoretischen Modellen konform zu sein schien [TLS08]. Unser Modell sagt hingegen vorher, dass sich die Ausrichtungsabhängigkeit der Ionisation tatsächlich bei den beiden Intensitäten unterscheiden sollte (s. Abb. 3), da bei der höheren Intensität ein neuartiger Effekt, den wir kohärente Kopplung mit dem Rumpf genannt haben, auftreten kann. Dieser Effekt ist eine Rabi-Oszillation zwischen Valenz- und Rumpfelektronen, die in diesem Fall durch eine Dreiphotonenresonanz bewirkt wird, die aufgrund des Wechselfeld-Stark-Effekts ab einer bestimmten Intensität resonant wird.

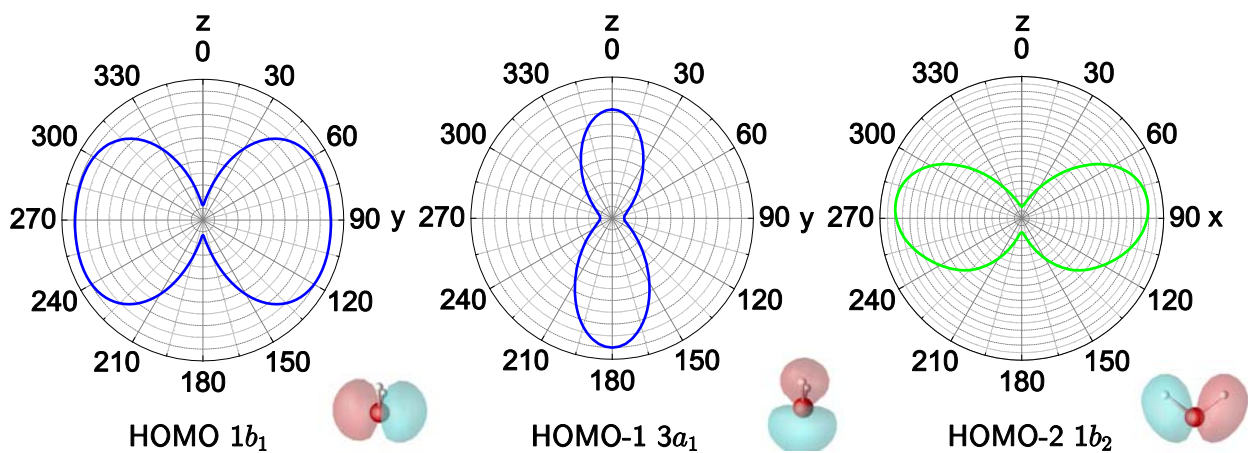


Abb.4: Ionisationswahrscheinlichkeiten der drei energetisch höchstliegenden besetzten Molekülorbitale von H_2O (HOMO, HOMO-1 und HOMO-2), jeweils entlang einer Ebene. Die entsprechenden Orbitale sind jeweils unten rechts abgebildet. Die Ionisationswahrscheinlichkeiten reflektieren die Orbitalgestalt, wenn auch nur näherungsweise.

Mit dem neuen TDSE-Ansatz für Moleküle wurden auch schon Rechnungen an H_2O -Molekülen durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass auch hier die Abhängigkeit der Ionisationsausbeute von der Molekülausrichtung die Symmetrie der entsprechenden Orbitale widerspiegelt (s. Abb. 4). Wie bereits gesagt, ist das eine wichtige Voraussetzung, um über entsprechende Pump-Probe-Experimente zeitaufgelöst chemische Reaktionen abzubilden. Man beachte, dass die Abbildungen nicht inversionssymmetrisch sind, obwohl Mehrzyklenpulse in der Simulation verwendet wurden, bei denen es Feldmaxima parallel und antiparallel zum Feldvektor gibt.

Noch interessanter ist aber, dass eine sehr starke Steuerbarkeit mit Hilfe der absoluten Trägerphase von sehr kurzen Laserimpulsen möglich ist (s. Abb. 5). Die Ursache hierfür liegt im Dipolmoment von H_2O , was dazu führt, dass die Ionisation stark unterschiedlich ist, je nachdem ob das Maximum des elektrischen Feldes parallel oder antiparallel zum Dipolmoment des Moleküls orientiert ist. Beachtenswert ist hier auch die insgesamt vorhandene Asymmetrie in Bezug auf die Trägerphasenvariation. So findet sich nicht nur der genannte Unterschied für eine parallele oder antiparallele Ausrichtung der Moleküle, was in diesem Fall den Absolutphasen 0 oder π entspricht, sondern es ergeben sich auch unterschiedliche Ionisationsausbeuten je nachdem, ob das größere Feldmaximum vor oder nach einem kleinerem Nebenmaximum auftritt. Dies weist auf die Dynamik und Nichtadiabatizität der Ionisation hin. Die Wahl von H_2O war übrigens ebenfalls durch den SFB450 bedingt, da am Max-Born-Institut (TP A2, Schulz/Laarmann) Wassercluster bis hin zu Einzelmolekülen in starken Laserimpulsen untersucht werden sollten.

Nun bleibt natürlich die Frage, inwieweit die Eichabhängigkeit des SAE-TDSE-Ansatzes Schlussfolgerungen für das Problem der Alkalidimere zulässt. Auf den ersten Blick scheinen die Ergebnisse ja zu bedeuten, dass es bei den Alkalidimeren kein Problem geben sollte, da beim dortigen CI-TDSE-Ansatz die Rumpfelektronen über ein Modellpotential beschrieben wurden. Das verwendete Klapish-Potential führt aber dazu, dass in der Tat auch hier Pseudo-Rumpforbitale erhalten werden, was den nützlichen Nebeneffekt besitzt, dass die eigentlich interessierenden Valenzelektronenorbitale die korrekte Knotenstruktur besitzen. Damit ergibt sich aber eben auch ein zum SAE-TDSE-Ansatz analoges Problem: in der TDSE-Rechnung werden diese (typischerweise unphysikalischen, da nicht modellierten) Rumpforbitale naturgemäß weggelassen, was konzeptuell dem SAE-TDSE entspricht. Warum gibt es dann aber kein Problem bei den Alkalidimerkationen (oder bei den Alkaliatomen)? Der Grund scheint in der großen energetischen Lücke der Alkaliatome zu liegen. Dies führt zu einer vernachlässigbaren Kopplung, d. h. in der TDSE-Rechnung bleiben die *feldfreien*

Rumpforbitale auch dann unbesetzt, wenn sie in der Rechnung mitgenommen werden. Dies ist jedoch bei den Alkalidimeren anders. Die doppelt angeregten Zustände liegen deutlich tiefer. Daher macht sich ihr Weglassen in der Rechnung bemerkbar. Auch wenn der ultimative Nachweis aus Zeitgründen bislang noch nicht erfolgt ist, erscheint diese Erklärung plausibel und ist mit den ersten, bereits durchgeführten Tests kompatibel. Es sei auch angemerkt, dass sich auch an dieser Stelle der Wegfall des UP1 (AG Groß) bemerkbar gemacht hat. Das oben genannte Problem sollte, wenn die genannte Erklärung richtig ist, bereits bei den Erdalkaliatomen, die im UP1 untersucht werden sollte, auftreten. Hier hätte der Vergleich mit dem alternativen, in der AG Groß geplanten Ansatzes vermutlich geholfen, das Problem frühzeitig und effizienter zu lösen.

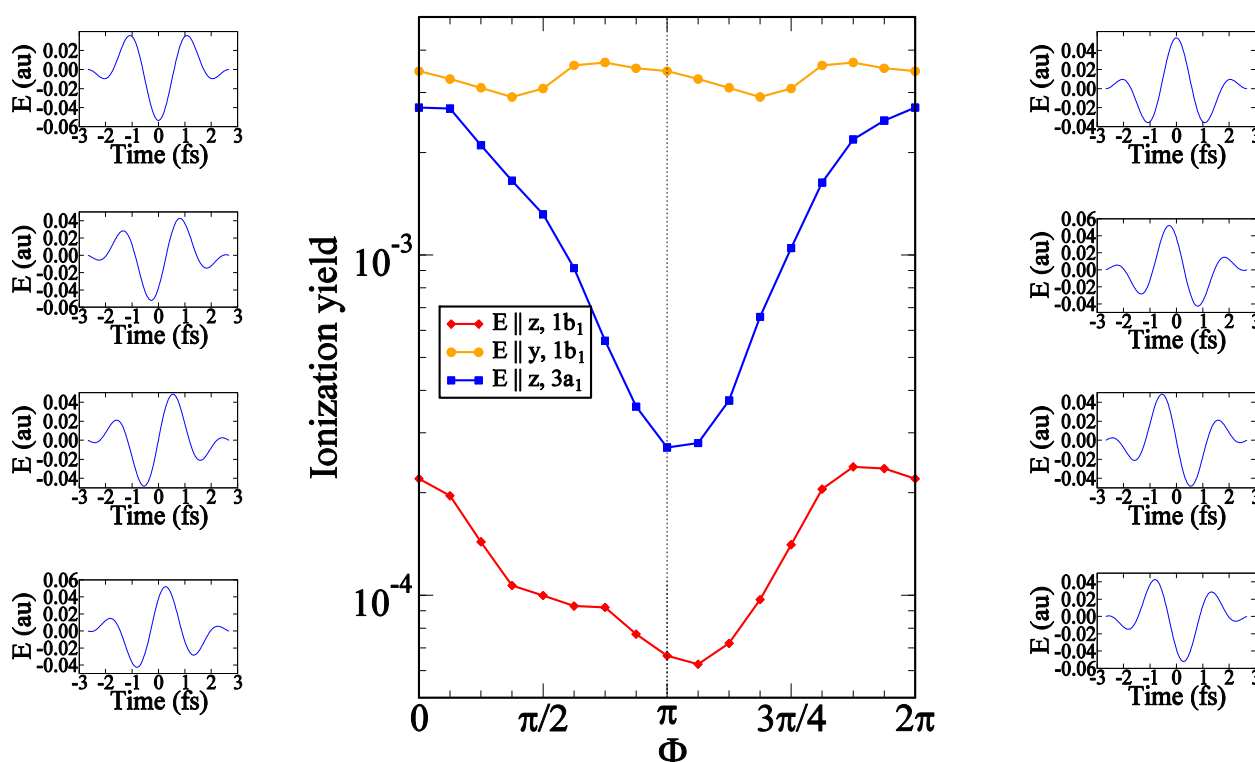


Abb. 5: Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit ausgerichteter H_2O -Moleküle von der Absolutphase des Laserimpulses im Fall sehr kurzer Laserimpulse (mittlerer Graph). Die Koordinaten sind wie in Abb. 4 gewählt, d. h. das Dipolmoment liegt entlang der z-Achse. Es sind die einzelnen Orbitalbeiträge für das HOMO ($1b_1$) und das HOMO-1 ($3a_1$) für ein Laserfeld entlang der z-Achse (rot für das HOMO, blau für das HOMO-1) gezeigt. Zudem ist die Ionisationswahrscheinlichkeit des HOMO für ein Feld entlang der y-Achse, und somit senkrecht zum Dipolmoment gezeigt (gelb). Rechts und links ist das elektrische Feld für verschiedene Phasen Φ (in Schritten von $\pi/4$ im Bereich von 0 bis 2π) dargestellt.

Motiviert durch ein am freien Elektronenlaser (FEL) in Hamburg durchgeführtes Experiment, in dem die Photoabsorption von HeH^+ untersucht worden war [PAJ07], haben wir auch für dieses System Berechnungen angestellt, die im Rahmen der experimentellen Genauigkeit gute

Übereinstimmung brachten. Allerdings zeigten die Rechnungen auch, dass insbesondere die im Experiment nicht abgeklärte Frage der Schwingungsverteilung im Anfangszustand wichtig ist, um die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie letztlich abklären zu können. Die Ergebnisse wurden in [DSa09] publiziert. Es sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass ein entsprechendes neues Experiment mit definiertem Anfangszustand gerade in Hamburg durchgeführt wurde und zu größtenteils sehr guter Übereinstimmung mit unserer Rechnung geführt hat, es aber auch ein Ergebnis gibt, das deutlich von der Vorhersage abweicht und somit in Zukunft weiter untersucht werden soll.

Ein interessantes Projekt ergab sich zudem direkt aus dem SFB450 heraus. Nachdem im Teilprojekt C1 (Manz/Gerber) des SFB450 ein neuartiger Ansatz zur Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung von Molekülen in Laserimpulsen basierend auf der Näherung eines aktiven Elektrons (*single-active-electron approximation*, SAE) unter Verwendung des Koopmanschen –Theorems entwickelt worden war, war dieser Ansatz am Wasserstoffmolekül getestet worden. Nach Abwägung verschiedener Aspekte der zugrunde liegenden Näherungen war dabei entschieden worden, dass der erste elektronisch angeregte Zustand von H_2 , also der $B \ ^1\Sigma_u^+$ –Zustand, ideal sein sollte, insbesondere bei einer Betrachtung von Laserimpulsen mit einer Photonenenergie von ca. 8 eV. Die entsprechenden Ergebnisse, die für niedrigere Intensitäten die für einen Einphotonenprozess im störungstheoretischen Bereich erwartete Proportionalität zur Laserintensität zeigten, wurden in [BMP08] publiziert.

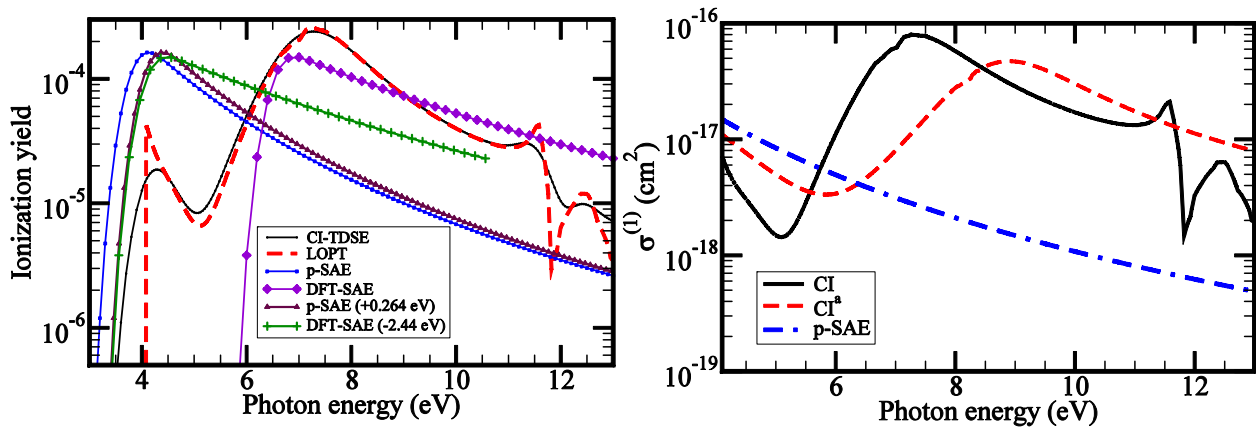


Abb. 6: Photoionisation von H_2 -Molekülen, ausgehend vom ersten elektronisch angeregten $B^1\Sigma_u^+$ -Zustand. Links ist das Ergebnis der vollen zeitabhängigen Zweielektronenrechnung (CI-TDSE), der zeitunabhängigen Störungstheorie niedrigster Ordnung (LOPT), sowie der effektiven Einteilchenodelle Näherung eines aktiven Elektrons mit Dichtefunktionalbeschreibung (DFT-SAE) und einer CI-Rechnung mit Einfachanregungen (p-SAE) dargestellt. Die beiden letztgenannten Ergebnisse wurden zusätzlich verschoben dargestellt, wobei die Verschiebung den Fehler in der Anfangszustandsenergie kompensiert. Rechts ist das störungstheoretische Ergebnis der vollen CI-Rechnung (CI, identisch mit LOPT im linken Bild) zusammen mit dem störungstheoretischen Ergebnis einer CI-Rechnung mit nur Einfachanregungen (p-SAE) sowie der um eine doppelt-angeregte Konfiguration erweiterten p-SAE-CI-Rechnung gezeigt. Der Einfluss des einen doppelt-angeregten Zustands ist offensichtlich enorm und für den Zusammenbruch der Eielektronennäherung verantwortlich [ASa10].

Es war natürlich interessant, diese Ergebnisse direkt mit denen einer vollen Zweielektronenrechnung, wie sie mit unserem Programm möglich ist, zu vergleichen. Wir haben dies getan und überraschenderweise einen Unterschied von etwa einer Größenordnung gefunden, was insbesondere im störungstheoretischen Bereich eine enorme Abweichung darstellt. Wir haben das Problem daraufhin systematisch untersucht, um mögliche Gründe für die Abweichung zu finden. Nachdem wir zunächst die Eichunabhängigkeit unserer Ergebnisse erneut geprüft hatten, haben wir selber auch Rechnungen im Rahmen der Eielektronennäherung durchgeführt und hiermit die Ergebnisse in [BMP08] im Wesentlichen bestätigen können. Im Rahmen der Störungstheorie durchgeführte Zweielektronennäherungen bestätigten umgekehrt die vollen zeitabhängigen Zweielektronenrechnungen. Rechnungen mit variabler Photonenfrequenz zeigten, dass die Abweichungen in der Tat über einen weiten Energiebereich auftreten, und somit die im Teilprojekt C1 gewählte Photonenfrequenz kein unglücklicher, z.B. durch eine lokale Resonanz erhöhter Einzelfall war, sondern dass praktisch das gesamte Einphotonenionisationsfenster betroffen ist (s. Abb. 6). Mehrere Diskussionen mit den Herren Barth und Manz (C1) führten zunächst zu der Erwartung, dass das Problem am stark ionischen Charakter des B-Zustands liegen könnte. Dieser ist unter

Umständen nicht ausreichend in den Einelektronenmodellen repräsentiert. Gerade in starken Laserfeldern kann aber ein ionischer Charakter zu enormen Erhöhungen der Ionisationsausbeute führen. So ist die feldinduzierte Kreuzung des H^+H^- -Zustands mit dem Grundzustand für große Kernabstände die Ursache für Bindungsschwächung und eben genau auch von erhöhter Ionisation in H_2 [Sae00]. Dies gilt aber für sehr starke Laserfelder und somit nicht im störungstheoretischen Regime, wie mittels einer einfachen Modellabschätzung auf der Basis der Einphotonenionisationsquerschnitte von H und H^- gezeigt werden konnte. Außerdem wies Herr Barth (C1) korrekterweise darauf hin, dass Einelektronenmodelle wie das von ihm mitentwickelte den ionischen Charakter des B-Zustands von H_2 eher überschätzen.

Die Auflösung des unerwarteten Zusammenbruchs der hier betrachteten effektiven Einelektronennäherungen erfolgte schließlich folgendermaßen. Nachdem gezeigt werden konnte, dass dieses Problem bereits im Rahmen der zeitunabhängigen störungstheoretischen Behandlung auftritt (s. Abb. 6), musste nicht die gesamte Komplexität der numerischen Zeitpropagation analysiert werden. Stattdessen war es möglich, das Problem auf der Basis der Störungstheorie, d. h. im hier vorliegenden Fall eines Einphotonenübergangs auf der Basis eines einzigen Dipolmatrixelements zu analysieren. Es zeigte sich nun, dass das Einbeziehen oder Weglassen einer einzigen CI-Konfiguration im *Endzustandskanal* das Matrixelement um knapp eine Größenordnung zu ändern vermag (s. Abb. 6). Dabei handelte es sich um die Konfiguration, in der beide Elektronen das erste elektronisch angeregte σ_u -Orbital besetzen. Das besondere an diesem doppelt angeregten Zustand ist, dass er beim Gleichgewichtsabstand des B-Zustands eine enorme Halbwertsbreite von mehreren Elektronenvolt besitzt, und daher fast das gesamte Kontinuum der Einelektronenionisation beeinflusst. Nun würde man normalerweise erwarten, dass mit einer solchen Breite auch eine entsprechende „Verdünnung“ einhergeht, d. h. der Beitrag des doppelt-angeregten Zustands zu einem Kontinuumszustand bei gegebener Energie sollte klein sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Startet man jedoch im B-Zustand von H_2 , so setzt sich das Übergangsdipolmatrixelement für einen Übergang in das Kontinuum im Wesentlichen aus zwei Orbitalbeiträgen zusammen: einem Beitrag, der einen Übergang von einem gebundenen Orbital in das Kontinuum beschreibt, und einem Beitrag, der dem $1\sigma_g$ zu $1\sigma_u$ Übergang entspricht. Wegen des stark oszillierenden Charakters der Kontinuumorbitale ist der erste Beitrag relativ klein. Im vorliegenden Fall führt dies dazu, dass der zweite Beitrag substantiell ist, obwohl er mit einem sehr kleinen Vorfaktor eingeht. Diese Ergebnisse sind jüngst in [ASa10] erschienen.

In der Zwischenzeit wurde die Untersuchung des Verhaltens des B-Zustands in starken Laserfeldern auf den Multiphotonenbereich erweitert, wo erneut interessante Ergebnisse erhalten wurden. In gewisser Weise stellt der B-Zustand eine Art Modellsystem für Moleküle mit kleiner Energielücke zu angeregten Zuständen relativ zur Ionisationsenergie dar. Während die meisten Moleküle wie insbesondere H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , etc., deren Verhalten in intensiven Laserimpulsen bislang experimentell und theoretisch untersucht wurden, eine relativ große Energielücke aufweisen, d. h. die Anregungsenergie ist so groß, dass relativ viele der typischerweise verwendeten 800 nm Photonen zum Erreichen des ersten angeregten elektronischen Zustands benötigt werden, ist die Energielücke zwischen dem ersten und den weiteren elektronisch angeregten Zuständen meistens relativ klein, wie z. B. auch bei H_2 . Wie wir nun zeigen konnten, ergibt sich hieraus eine wichtige Änderung der Physik, da es praktisch unmöglich ist, das sogenannte quasistatische Ionisationsregime in seiner einfachen Form zu erreichen. Im quasistatischen Bereich verhält sich das System so, als ob es adiabatisch der elektrischen Komponente des elektromagnetischen Laserimpulses folgt. Die Ionisation lässt sich in diesem Regime in guter Näherung über ein Tunnelbild (oder bei höheren Intensitäten als über-die-Barriere-Ionisation) beschreiben. Dies ist wichtig, da praktisch alle derzeit diskutierten Schemata zur zeitaufgelösten Abbildung von Strukturänderungen oder chemischer Reaktionen mittels ultrakurzer intensiver Laserimpulse darauf beruhen, dass dieses adiabatische Tunnelbild zur Beschreibung des Ionisationsprozesses anwendbar ist. Unsere Ergebnisse am Beispiel des B-Zustands von H_2 zeigen aber, dass im Fall einer kleinen Energielücke für relativ große Photonenenergien (in diesem Fall 1,55 eV was 800 nm entspricht) resonanzüberhöhte Multiphotonenionisation (REMPI) omnipräsent ist. Selbst bei einem Übergang zu 2000 nm ändert sich hieran nichts. Bei 3000 nm verliert REMPI zwar an Bedeutung, aber nun tritt ein anderer Effekt auf, der einfache Abbildungsschemata empfindlich stört. Durch die nun für die Ionisation notwendigen hohen elektrischen Feldstärken koppeln die (energetisch auch im feldfreien Zustand nahe beieinander liegenden) Potentialkurven der verschiedenen elektronischen Zustände. Ein Effekt, der bereits aufgrund von ab initio-Rechnungen im statischen Feld vorhergesagt wurde [Sae02] und nun durch die vollen zeitabhängigen Rechnungen im Prinzip bestätigt werden konnte. Auf der anderen Seite erlaubt die volle zeitabhängige Rechnung aber auch, zwischen adiabatischen oder diabatischen Prozessen zu unterscheiden, bzw. die Beimischung beider Effekte zu bestimmen.

2. Analyse und Steuerung in ultrakalten Alkaliatomgasen

Ultrakalte Atomgase stellen derzeit ein hochaktuelles Forschungsgebiet mit stark interdisziplinärem Charakter dar. Insbesondere das Einbringen dieser Gase in periodische Potentiale, die über optische Gitter erzeugt werden können, ist derzeit von großem Interesse (s. Abb. 7). Zwei derzeit diskutierte Aspekte dieser Systeme ist Ihre Verwendung als Quantensimulatoren oder gar Quantencomputer. Während der Quantencomputer üblicherweise verlangt, dass die einmalige (genauer genügend seltene) Abarbeitung eines Algorithmus am Ende das gewünschte Ergebnis durch eine Messung liefert, kann beim Quantensimulator der Algorithmus häufig durchlaufen und die Messergebnisse statistisch ausgewertet werden. Die Anforderungen an einen Quantencomputer sind somit weitaus höher und erfordern zudem spezielle Quantenalgorithmen. Die Grundidee des Quantensimulators besteht hingegen darin, dass man ein extrem flexibles und gut kontrollierbares Quantensystem zur Verfügung hat, dass eine Vielzahl (physikalisch relevanter) Hamilton-Operatoren simulieren kann. Wie Feynman bereits ausgeführt hat, kann ein Quantensystem am effizientesten durch ein Quantensystem simuliert werden. Ultrakalte Gase in optischen Gittern stellen einen interessanten Ansatz für Quantensimulatoren dar, weil sowohl die Gitterparameter und -geometrie als auch die Wechselwirkung zwischen den Atomen experimentell in weiten Parameterbereichen durch-gestimmt werden kann. Zudem kann es sich bei den Atomen um Bosonen, Fermionen oder Mischungen handeln. Konkret kann man sich z. B. ein Vielteilchensystem in der Fest-körperphysik (oder Kernphysik) vorstellen, das durch einen bestimmten (Modell-) Hamilton-Operator beschrieben wird. Um Vorhersagen zu treffen, wie sich die Eigenschaften des Systems ändern, wenn z.B. die Gitterstruktur verändert wird, müsste man entweder einen entsprechenden neuen Festkörper mit diesem Parameter konzipieren und herstellen, um seine Eigenschaften messen zu können, oder man müsste das volle Vielteilchenproblem auf einem klassischen Computer simulieren, was wegen des exponentiellen Anwachsens des Vielteilchen-Hilbert-Raums mit der Teilchenzahl zumeist ohne Verwendung vieler Näherungen praktisch unmöglich ist. Gelingt es aber, den entsprechenden Hamilton-Operator mit Hilfe des Quantengases zu emulieren, so kann die Natur die zugehörige Schrödinger-Gleichung effizient lösen. Über die vielfache Wiederholung des Experiments können die entsprechenden Messgrößen dann immer genauer bestimmt werden. Für den Einsatz als Quantensimulatoren ist aber das volle Verständnis von ultrakalten Atomgasen in optischen Gittern nötig. Offensichtlich muss z. B. sichergestellt werden, dass die Variation eines Parameters immer noch den gleichen effektiven Hamilton-Operator simuliert.

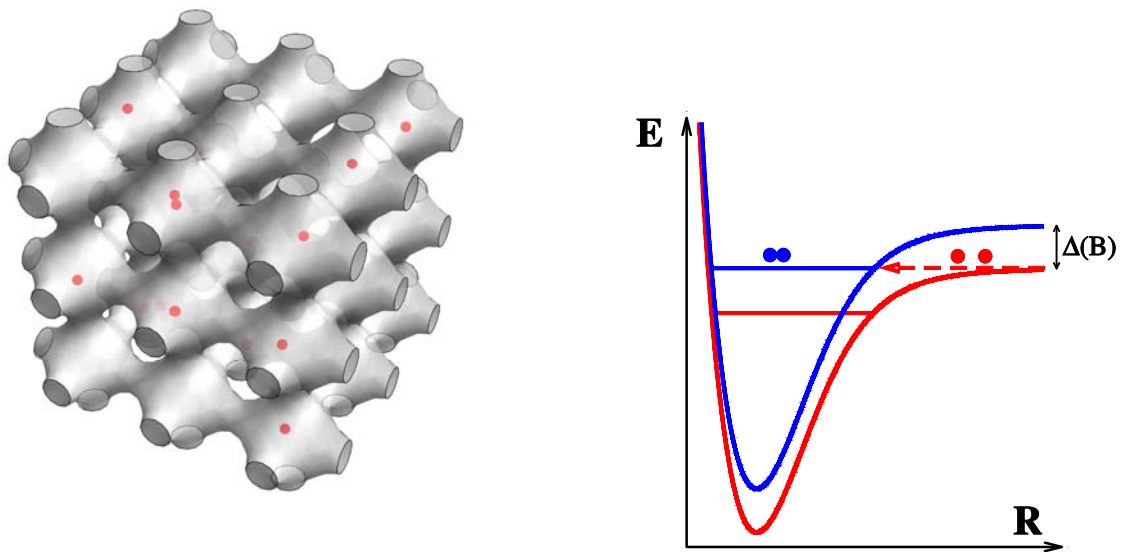


Abb. 7: Schematische Darstellungen eines verdünnten Atomgases (rote Kugeln) in einem kubischen optischen Gitter, wie es mit Hilfe von drei Paaren jeweils entgegengesetzter (stark verstimmter) Laserstrahlen erzeugt wird (links) sowie einer magnetischen Feshbach-Resonanz (vereinfacht als Zweikanalsystem dargestellt). Durch das magnetische Feld werden die beiden Hyperfeinzustände (rot und blau) verschieden stark verschoben, was zu einem vom Magnetfeld (B) abhängigem Energieabstand $\Delta(B)$ führt. Bei einem bestimmten Magnetfeld kann ein ungebundener (Dissoziations-)Zustand (offener Kanal, rot) mit einem gebundenem Molekülzustand (geschlossener Kanal, blau) resonant werden.

In der letzten Förderperiode war mit der theoretischen Beschreibung der Photoassoziation in ultrakalten Alkaliatomgasen begonnen worden. Diese Fragestellung wird auch von anderen Gruppen im SFB450, nämlich experimentell von der AG Wöste (A1) und theoretisch von der AG Koch (C8) untersucht. In der letzten Förderperiode hatten wir dabei zeigen können, dass eine enge Falle, wie sie in der Praxis durch optische Gitter erzeugt werden kann, zu einer Steigerung der Photoassoziationsrate um mehrere Größenordnungen führen kann. Dieser Effekt kann durch eine starke Wechselwirkung zwischen den Atomen sogar noch einmal um mehrere Größenordnungen gesteigert werden [GSa07].

Ein wesentlicher Aspekt für das derzeitige Interesse an ultrakalten Atomgasen ergibt sich aus der relativ einzigartigen Möglichkeit, die interatomaren Wechselwirkungen praktisch auf Knopfdruck experimentell zu variieren. Die geschieht unter Verwendung magnetischer Feshbach-Resonanzen (s. Abb. 7), die bislang in praktisch allen Atomgasen gefunden wurden, die auf Submikrokelvintemperaturen gekühlt werden konnten. Diese Feshbach-Resonanzen sind bei den Alkaliatomen eine Konsequenz der Hyperfeinwechselwirkung, die dazu führt, dass verschiedene Hyperfeinzustände im Magnetfeld verschieden aufspalten, so dass ein

gebundener Molekülzustand in einem Hyperfeinzustand bei einem bestimmten Magnetfeld resonant mit dem freien Atompaar in einem anderen Hyperfeinzustand werden kann. Dies erlaubt nicht nur die Bildung ultrakalter Moleküle, sondern führt nahe der Resonanz zu einer Variation der effektiven Wechselwirkung von stark anziehend bis hin zu stark abstoßend. Eine wesentliche Frage, der wir in dieser Förderperiode nachgegangen sind, war die, ob die von uns vorhergesagte Erhöhung der Photoassoziation bei starker interatomarer Wechselwirkung (egal ob anziehend oder abstoßend) auch für den Fall gilt, dass die Wechselwirkung mittels magnetischer Feshbach-Resonanzen variiert werden. Der Grund für die Frage ergibt sich daraus, dass eine magnetische Feshbach-Resonanz eigentlich korrekt über die Lösung eines gekoppelten Mehrkanalproblems beschrieben werden muss.

In unserer Arbeit war aber ein Einkanalmodell verwendet worden, in dem die interatomare Wechselwirkung dadurch variiert wurde, dass die Masse der Atome (artifizial) leicht modifiziert wurde. Wir haben nun zeigen können, dass solche Einkanalnäherungen erstaunlicherweise die Photoassoziation sogar in energetisch tiefliegende gebundene Molekülzustände extrem genau beschreiben können [GSV10]. Allerdings gilt dies nur für relative Raten, also z. B. für deren Erhöhung. Die absoluten Raten sind hingegen beliebig falsch, d. h. sie können sogar leicht um Größenordnungen daneben liegen. In einer weiteren Arbeit [SSa10] ist es uns dann gelungen zu zeigen, dass bereits ein Zweikanalmodell ausreicht, um die Photoassoziationsraten auch absolut korrekt vorherzusagen. Ein ähnliches Ergebnis war zwar schon kurz davor gefunden worden [DPP08], aber wir konnten zeigen dass die dortige Herleitung fehlerhaft war und in Folge dessen ein weiterer Anpassungsparameter zur Beschreibung nötig war, als er in Wirklichkeit benötigt wird. Mit anderen Worten, wir haben nicht nur einen anderen funktionalen Zusammenhang gefunden, sondern sogar die Zahl der die Resonanz charakterisierenden Parameter von drei auf zwei reduzieren können. Noch interessanter: es ist uns sogar gelungen zu zeigen, dass zwei unabhängige Resonanzen des gleichen Systems bereits mit drei Parametern komplett beschrieben werden können.

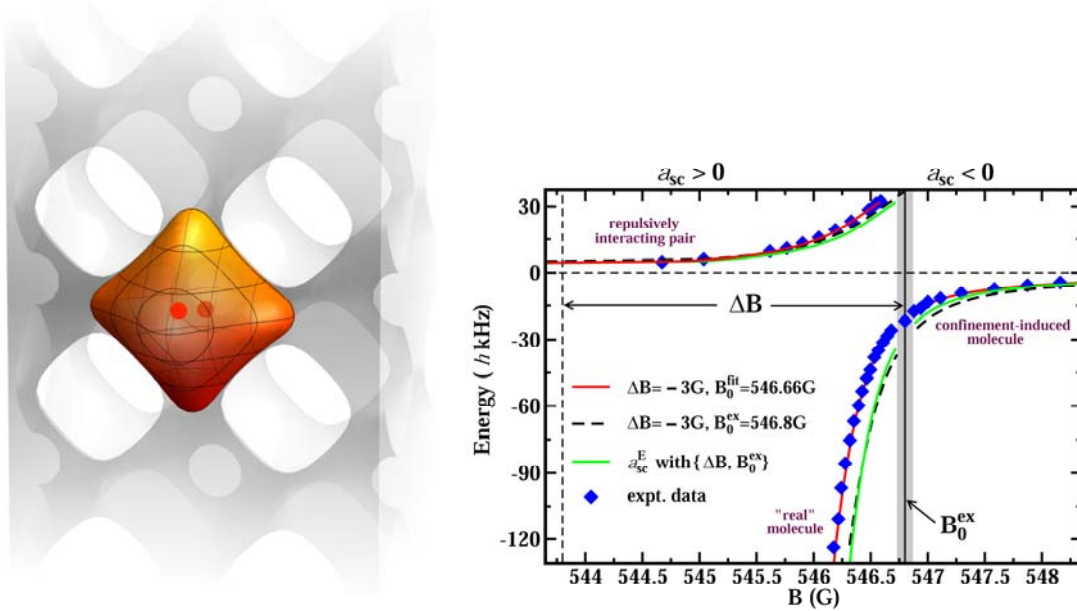


Abb. 8: Berücksichtigung der wirklichen, nicht-harmonischen Gestalt eines Gitterplatz-Potentials (links) bei der theoretischen Behandlung eines Alkaliatompaars bzw. -moleküls im optischen Gitter. Rechts ist das theoretische Spektrum von ^{87}Rb - ^{40}K im Vergleich zu den experimentellen Daten (blaue Quadrate) in [DPP08] gezeigt. Bei Verwendung der aus der Literatur bekannten Lage der Feshbach-Resonanz ergibt sich keine gute Übereinstimmung (grüne bzw. schwarze Kurve für zwei verschiedene Modelle). Eine Variation der Lage innerhalb des experimentellen Fehlers ergibt eine gute Übereinstimmung (rote Kurve) und somit ist wohl mittels des Vergleichs dieser Rechnung mit dem Experiment [DPP08] eine genauere Bestimmung der Resonanzposition möglich.

Eine weitere Näherung, die wir in der Arbeit [GSa07] der letzten Förderperiode verwendet hatten, war die verbreitete Annahme, die durch optische Gitter erzeugten Fallenpotentiale seien in guter Näherung harmonisch. Wie in [GS0a7] aber bereits ausgeführt wurde, lässt sich die Relativ- und Schwerpunktsbewegung eines Atompaars auch dann bereits nicht mehr separieren, wenn die beiden Atome unterschiedliche Polarisierbarkeiten besitzen, also verschiedene Atomtypen sind oder Atomen in verschiedenen elektronischen Zuständen entsprechen. Außerdem gilt die harmonische Annahme in optischen Gittern natürlich nur näherungsweise. Wir haben daher einen theoretischen Ansatz entwickelt, mit dessen Hilfe ein Atompaar mit im Prinzip beliebiger Zentralwechselwirkung zwischen den Atomen in einem optischen Gitterpotential vollständig beschrieben werden kann. In unserem Ansatz verwenden wir erneut B -Splines (multipliziert mit Kugelflächenfunktionen) zur Entwicklung der Eigenfunktionen der separierbaren Anteile der die Relativ- bzw. Schwerpunktsbewegung beschreibenden Schrödinger-Gleichungen. Über eine exakte Diagonalisierung (Konfigurationswechselwirkungsansatz) wird dann die Kopplung der beiden Freiheitsgrade erfasst.

In [GSa09] ist es gelungen, diesen Ansatz zu implementieren und den Einfluss der Anharmonizitäten des optischen Gitterpotentials für verschiedene Alkaliatompaaire (bzw. Alkalidimere) in einer Potentialmulde zu untersuchen (s. Abb. 8). Hierfür wurde das eigentlich \sin^2 -artige optische Gitterpotential bis zur 6ten Ordnung entwickelt und die Ergebnisse mit denen im harmonischen Fall verglichen. Neben einer Variation der Gittertiefe (die proportional zur frequenzabhängigen atomaren Polarisierbarkeit und der Laserintensität ist und somit durch Wahl anderer Atome oder vor allem durch Variation der Laserintensität leicht experimentell variiert werden kann) wurden auch verschiedene Atompaaire mit vergleichbaren bis hin zu stark unterschiedlichen Massen und Polarisierbarkeiten untersucht. Zudem wurde die interatomare Wechselwirkung über eine minimale Variation des Wechselwirkungspotentials variiert. Mit Hilfe der von uns eingeführten Hilfsgrößen konnten die einzelnen Beiträge, die aus der Anharmonizität des Gitters, den unterschiedlichen atomaren Massen und den daraus resultierenden Kopplungen von Relativ- und Schwerpunktsbewegung folgen, separiert werden.

Noch wichtiger war aber, dass ein direkter Vergleich mit einem Experiment [DPP08] durchgeführt werden konnte, in dem die Bindungsenergie als Funktion des Magnetfelds in der Nähe einer Feshbach-Resonanz untersucht worden war und auf diese Weise eine Bestimmung der molekularen Bindungsenergien stattgefunden hatte (s. Abb. 8). Unsere Rechnungen weisen gute Übereinstimmung mit dem Experiment auf, was einer Genauigkeit im kHz-Bereich entspricht! Außerdem konnten wir zeigen, dass das Experiment tatsächlich nur dann mit der Theorie übereinstimmt, wenn die Anharmonizität des optischen Gitters in Betracht gezogen wird. Auch eine Freigabe der atomaren Parameter erlaubte keinen übereinstimmenden Fit an die experimentellen Ergebnisse, wenn ein harmonisches Fallenpotential angenommen wird. Schließlich zeigten unsere Ergebnisse in Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden, dass die im Experiment in [DPP08] erreichte spektroskopische Genauigkeit notwendig war, um diesen Effekt zu sehen, während ein vergleichbares Experiment [GSM06] mit einer etwa um den Faktor 10 schlechteren Auflösung diesen Effekt nicht sehen konnte. Unsere Ergebnisse stimmen auch im Wesentlichen mit denen einer parallel durchgeführten theoretischen Arbeit [DPP08] überein. In dieser Arbeit wurde jedoch anstelle eines realistischen interatomaren Wechselwirkungspotentials, d. h. eines numerisch bestimmten Born-Oppenheimer-Potentials, wie es in unserem Ansatz verwendet wird, das wesentlich einfachere Pseudopotential eingesetzt, das einer δ -Funktion entspricht und für sehr niedrige Stoßenergien (ultrakalte Gase) ein relativ

gute Näherung darstellt. Die geringen Unterschiede zwischen beiden Ansätzen sind also vermutlich auf diese Näherung zurückzuführen, was aber noch nicht endgültig bewiesen werden konnte.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen unserem Ansatz und dem in [DPP08] besteht darin, dass wir im Prinzip das komplette optische Gitterpotential berücksichtigen können, da wir eine Taylor-Reihenentwicklung des \sin^2 - oder \cos^2 -Potentials implementiert haben. In der Praxis sind wir dabei nur durch die Computerressourcen limitiert. Dies hat es uns erlaubt, unsere Studien auf z. B. drei nebeneinander liegende Potentialtöpfe zu erweitern [SGS09], s. Abb. 9. Das Ziel dieser Arbeit war es, ein besseres Verständnis für den Einfluss der Zweiteilchenwechselwirkung auf das Mehrteilchenproblem zu gewinnen. Das Standardmodell zur Beschreibung ultrakalter bosonischer Atomgase in optischen Gittern ist das Bose-Hubbard-Modell. Durch einen Vergleich der vollen Zweiatomrechnung mit den Vorhersagen des Bose-Hubbard-Modells (s. Abb. 9) ist es uns gelungen, nicht nur die optimalen Bose-Hubbard-Parameter zu finden, sondern gleichzeitig den Gültigkeitsbereich des Bose-Hubbard-Modells für diese Systeme zu quantifizieren. Es ist uns sogar gelungen, einen Weg vorzuschlagen (und mit unseren Rechnungen zu verifizieren), der es erlaubt, den Wechselwirkungsterm U im Bose-Hubbard-Modell zu verbessern, ohne dass dafür eine aufwendige Rechnung nötig ist (s. Abb. 9). Des weiteren zeigt das Energiespektrum der vollen Rechnung natürlich viel mehr Energieniveaus als das Bose-Hubbard-Modell, vor allem aber eine größere Zahl vermiedener Kreuzungen. Auf deren Basis analysieren wir derzeit zeitabhängige Prozesse im adiabatischen Limes. Eine Erweiterung des Programmpakets in Richtung der expliziten Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung ist derzeit in Arbeit, wobei erneut ein ähnlicher Ansatz wie bei den Molekülen in intensiven Laserfeldern genutzt wird, so dass trotz der vermeintlich sehr verschiedenen Themen viele Gemeinsamkeiten zwischen den Unterprojekten bestehen.

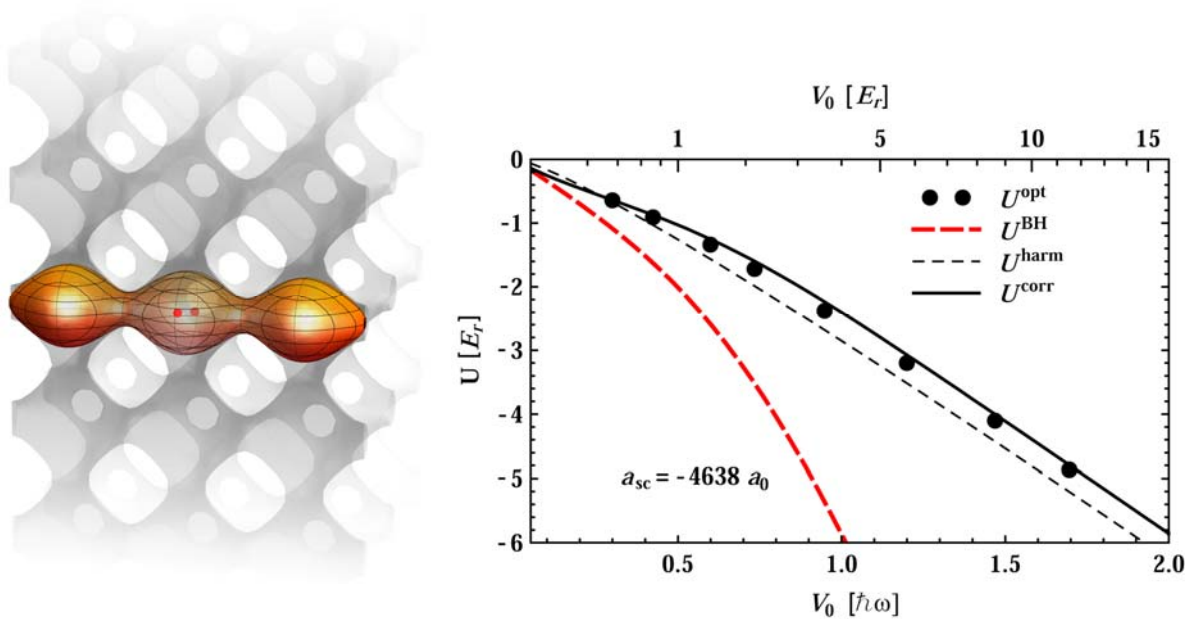


Abb. 9: Schematische Darstellung zweier Atome in drei benachbarten Potentialtöpfen eines optischen Gitters, bei Annahme eines harmonischen Potentials in den zwei transversalen Richtungen (links). Mit Hilfe dieses Systems wurden die optimalen Bose-Hubbard-Parameter über eine volle sechsdimensionale Rechnung bestimmt und mit den Vorhersagen des Bose-Hubbard-Modells verglichen. Im rechten Bild ist der Wechselwirkungsparameter U (für eine Streulänge $a_{sc} = -4600 a_0$) als Funktion der Falltiefe V_0 (in Einheiten der harmonischen Oszillatorenergie) dargestellt. Hierbei ist U^{opt} der sich aus der vollen Rechnung ergebende optimale Bose-Hubbard-Parameter, U^{BH} der aus dem Bose-Hubbard-Modell folgende Wert, U^{harm} ergibt sich unter Verwendung eines harmonischen Potentials und U^{corr} ist ein von uns vorhergesagter, leicht zu berechnender korrigierter Bose-Hubbard-Parameter [SGS09].

Nachdem zum einen der Einfluss des Fallenpotentials, insbesondere von optischen Gittern, auf Atompaare untersucht worden war, und zum anderen die Bedeutung der magnetischen Feshbach-Resonanzen zur Variation der interatomaren Wechselwirkung und damit z. B. zur Erhöhung bzw. Manipulation der Photoassoziationsrate im fallenfreien Raum betrachtet worden war, wurde zuletzt der Einfluss des (zunächst harmonisch angenommenen) Fallenpotentials auf die Feshbach-Resonanz untersucht [SVS10]. Mit Hilfe eines Zweikanalmodells konnten wir analytische Vorhersagen für die Veränderung der Resonanzposition mit der Falltiefe treffen, die wir über ein eigenes Programm zur Lösung des vollen, eine magnetische Feshbach-Resonanz zwischen zwei Alkaliatomen beschreibenden Mehrkanalstreucodes verifizieren konnten. Außerdem konnte so die Diskrepanz zwischen einer in zwei verschiedenen Experimenten (einmal in einer flachen Falle [ESK04], einmal im engeren optischen Gitter [WMG04]) ermittelter Resonanzposition (von ^{87}Rb) quantitativ erklärt werden. Zudem wurde herausgefunden, dass in einer Falle die Resonanzposition nicht mit dem Magnetfeld übereinstimmen muss, bei dem die Beimischung

des gebundenen Zustands (geschlossener Kanal) zum resonanten Zustand maximal ist. Da üblicherweise die Resonanzposition experimentell mit dem Maximum der Verlustaten gleichgesetzt wird, diese aber von der Beimischung des gebundenen Zustands bestimmt wird, kann es daher zu einer Fehlinterpretation kommen. Besonders ausgeprägt sollte dieser Effekt aufgrund des Pauli-Prinzips bei Fermionen sein, wenn die Teilchendichte hoch genug ist, dass das Ausschlussprinzip zum Tragen kommt. In der Tat erklärt unsere Theorie erneut quantitativ die in einem entsprechenden Experiment [BCK03] gefundene massive Verschiebung des Verlustmaximums von der von einem anderen Experiment bekannten Resonanzposition.

Literatur

- [AVS08] M. Awasthi, Y.V. Vanne, A. Saenz, A. Castro, P. Decleva, *Phys. Rev. A* **77**, 063403 (2008).
- [BCK03] T. Bourdel, J. Cubizolles, L. Khaykovich, K. M. F. Magalhaes, S. J. J. M. F. Kokkelmans, G. V. Shlyapnikov, C. Salomon, *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 020402 (2003).
- [BLo05] I. Bloch, *Nature Phys.* **1**, 23 (2005).
- [BMP08] I. Barth, J. Manz, G. K. Paramonov, *Mol. Phys.* **106**, 467 (2008).
- [CGJ10] C. Chin, R. Grimm, P. Julienne, E. Tiesinga, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 1225 (2010).
- [CKr07] P.B. Corkum, F. Krausz, *Nature Phys.* **3**, 381 (2007).
- [CMR95] I. Cacelli, R. Moccia, A. Rizzo, *J. Chem. Phys.* **102**, 7131 (1995).
- [DPP08] F. Deuretzbacher, K. Plassmeier, D. Pfannkuche, F. Werner, C. Ospelkaus, S. Ospelkaus, K. Sengstock, K. Bongs, *Phys. Rev. A* **77**, 032726 (2008).
- [DSa09] I. Dumitriu, Y.V. Vanne, M. Awasthi, A. Saenz, *J. Phys. B* **40**, 1821 (2007).
- [EFR06] Th. Ergler, B. Feuerstein, A. Rudenko, K. Zrost, C. D. Schröter, R. Moshhammer, J. Ullrich, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103004 (2006).
- [ESK04] M. Erhard, H. Schmaljohann, J. Kronjäger, K. Bongs, K. Sengstock, *Phys. Rev. A* **69**, 032705 (2004).
- [FGi08] L. Fang, G. N. Gibson, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 103003 (2008).
- [GSa07] S. Grishkevich, A. Saenz, *Phys. Rev. A* **76**, 022704 (2007).
- [GSM06] K. Günter, T. Stöferle, H. Moritz, M. Köhl, T. Esslinger, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 180402 (2006).
- [GWS06] E. Goll, G. Wunner, A. Saenz, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 103003 (2006).
- [PAJ07] H. B. Pedersen, S. Altevogt, B. Jordon-Thaden, O. Heber, M. L. Rappaport, D. Schwalm, J. Ullrich, D. Zajfman, R. Treusch, N. Guerassimova, M. Martins, J.-T. Hoelt, M. Wellhöfer, and A. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 223202 (2007).

- [PLR07] D. Pavicic, K.F. Lee, D.M. Rayner, P.B. Corkum, D.M. Villeneuve, Phys. Rev. Lett. **98**, 243001 (2007).
- [Sae00] A. Saenz, Phys. Rev. A **61**, 051492(R) (2000).
- [Sae02] A. Saenz, J. Phys. B **35**, 4829 (2002).
- [TLS08] I. Thomann, R. Lock, V. Sharma, E. Gagnon, S.T. Pratt, H.C. Kapteyn, M.M. Murnane, W. Li, J. Phys. Chem. A **112**, 9382 (2008).
- [WMG04] A. Widera, O. Mandel, M. Greiner, S. Kreim, T. W. Hänsch, I. Bloch, Phys. Rev. Lett., **92**, 160406 (2004).
- [WWH03] R. Wiehle, B. Witzel, H. Helm, E. Cormier, Phys. Rev. A **67**, 063405 (2003).

5.2.2 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen

- **Begutachtete Veröffentlichungen**

- [ASa10] *Break-down of the single-active-electron approximation for one-photon ionization of the $B^1\Sigma_u$ state of H_2 exposed to intense laser fields*, M. Awasthi and A. Saenz, Phys. Rev. A **81**, 063406 (2010).
- [GSV10] *Mimicking multi-channel scattering with single-channel approaches*, S. Grishkevich, P.-I. Schneider, Y. V. Vanne, and A. Saenz, Phys. Rev. A **81**, 022719 (2010).
- [PVS10] *Alignment-dependent ionization of N_2 , O_2 , and CO_2 in intense laser fields*, S. Petretti, Y.V. Vanne, A. Saenz, A. Castro, and P. Decleva, Phys. Rev. Lett. **104**, 223001 (2010).
- [DSa09] *Photodissociation of the HeH^+ molecular ion*, I. Dumitriu and A. Saenz, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys **42**, 165101 (2009).
- [GSa09] *Theoretical description of two ultracold atoms in a single site of a 3D optical lattice using realistic interatomic interaction potentials*, S. Grishkevich and A. Saenz, Phys. Rev. A **80**, 013403 (2009).
- [SGS09] *Ab-initio determination of Bose-Hubbard parameters for two ultracold atoms in an optical lattice using a three-well potential*, P.-I. Schneider, S. Grishkevich, and A. Saenz, Phys. Rev. A **80**, 013404 (2009).
- [SSa09] *Two-channel model of photoassociation in the vicinity of a Feshbach resonance*, P.-I. Schneider and A. Saenz, Phys. Rev. A (Rapid Communication) **80**, 061401 (2009).

- **Eingereichte Veröffentlichung**

- [SVS10] *Feshbach resonances of harmonically trapped atoms*, P.-I. Schneider, Y. V. Vanne, and A. Saenz, zur Veröffentlichung in Phys. Rev. Lett. eingereicht am 27.05.2010; arXiv:1005.5306.

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich vom 07/2004 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts- jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	38.0	0	0	38.0
2008	36.8	0	0	36.8
2009	36.8	0	0	36.8
2010/1	19.6	0	0	19.6
Summe	131.2	0	0	131.2

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

Name, akad. Grad, Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgeltgruppe
Grundaustattung				
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	07/2004 – 06/2010	/
1. Saenz, Alejandro, Dr. PD	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	10/2005 – 01/2006	
2. Awasthi, Manohar, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	05/2006 – 12/2006	
3. Hryshkevich, Siarhei, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	(s. u. Anmerkung)	
4. Vanne, Yulian, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	07/2007 – 06/2010	
Ergänzungsaustattung				
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	07/2007 – 12/2008	IIa1/2-O
5. Dumitriu, Irina, Doktorandin	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	07/2007 – 08/2007	IIa1/2-O
6. Hryshkevich, Siarhei, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	02/2008 – 05/2008	IIa1/2-O
7. Lühr, Armin, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	03/2009 – 07/2009	IIa1/2-O
8. Petretti, Simon, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	01/2010 – 03/2010	IIa1/2-O
9. Schneider, Philipp-Immanuel, Doktorand	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	05/2009 – 06/2010	IIa1/2-O
	Theor. Physik	Inst. f. Physik, HUB	05/2009 – 12/2009	IIa1/2-O

Anmerkung: Herr Hryshkevich wurde zum (größeren) Teil aus der Ergänzungsaustattung, aber zum Teil aus der Grundaustattung finanziert. Je nach Transkriptionsvorschrift aus dem Kyrillischen schreibt sich Herr Hryshkevich auch (insbesondere in Veröffentlichungen) Sergey Grishkevich.