

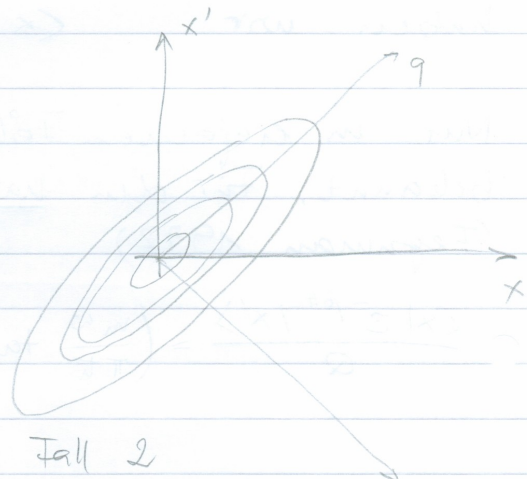
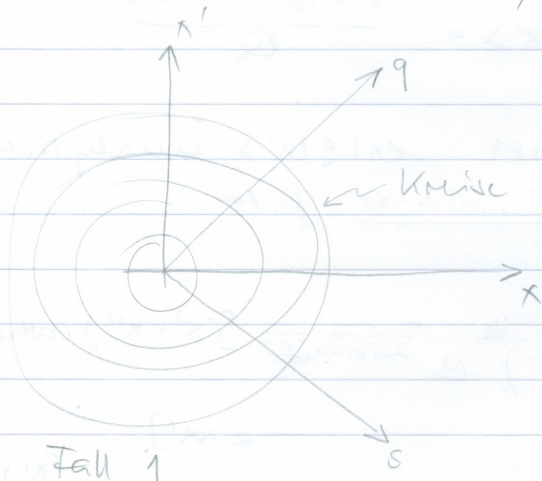
$$Z_{11} = 2q^2 \frac{\cosh f - 1}{\sinh f} + \frac{s^2}{2} \frac{\cosh f + 1}{\sinh f} \quad (11b)$$

$$= 2 \tanh \frac{f}{2} q^2 + \frac{1}{2} \coth \frac{f}{2} s^2$$

$$\Rightarrow g(q, s) = \left(\frac{u\omega}{\pi h} \tanh \frac{f}{2} \right)^{1/2} e^{-\frac{u\omega}{h} \left[\tanh \frac{f}{2} \cdot q^2 + \frac{1}{4} \coth \frac{f}{2} \cdot s^2 \right]} \quad (XII)$$

Fall 1: niedrige Temperatur, f groß,
 $\tanh \rightarrow 1$, $\coth \rightarrow 1$

Fall 2: hohe Temperatur, f klein
 $\tanh \rightarrow 0$, $\coth \rightarrow \infty$



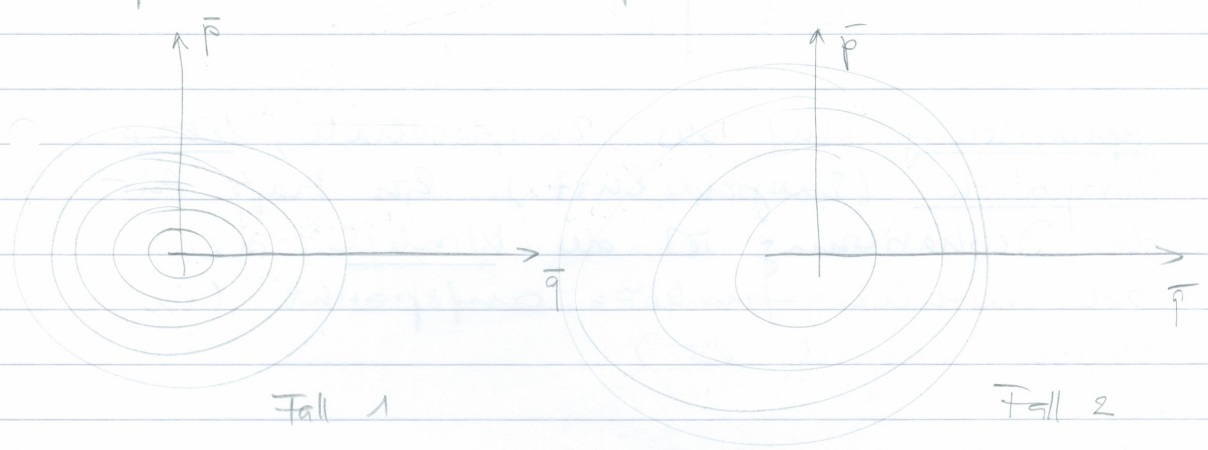
g fällt schneller ab
 in Richtung s , d.h.,
 Kohärenzen werden
 weniger wichtig.

Die Wigner-Verteilung ist die Fourier-Transforma-
 tion von (XII) bezgl. s . Das Resultat
 ist

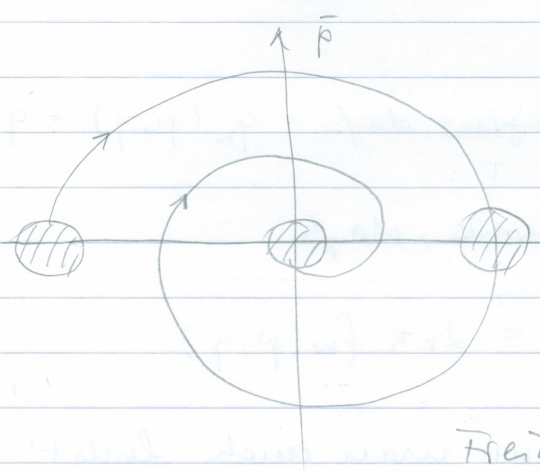
$$g_w(p, q) = 2 \tanh \frac{f}{2} e^{-\tanh \frac{f}{2} \left(\frac{u\omega}{h} q^2 + \frac{1}{u\omega h} p^2 \right)}$$

d.h. immer kugelsymmetrisch in geeignet
skalierten Koordinaten $\bar{q} = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} q$, $\bar{p} = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} p$.

Durch die Fourier-Transformation wird die
Versenkung in s-Richtung zu einer Verbreiterung
in p. Die Breite in q bleibt unberührt.



Relaxation einer Wigner-Verteilung

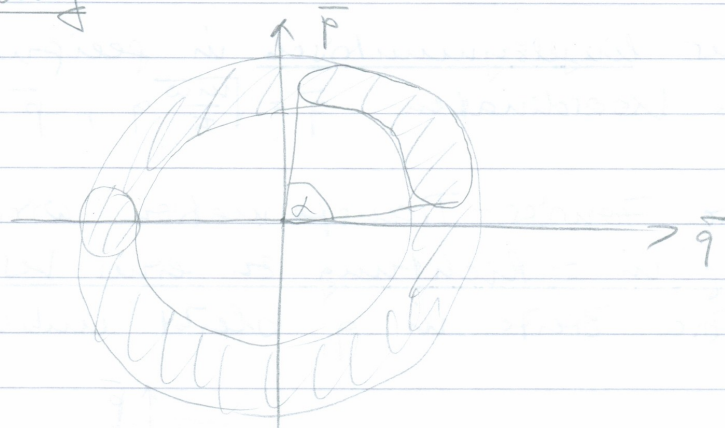


Verteilung
relaxiert durch
 Energieverlust
 (an die
 Außenwelt
 oder, allge-
 meiner, andere
 Freiheitsgrade) \rightarrow Dissipation
 ins Gleichgewicht.

In der Abbildung keine "Dephasing"

Dephasierung

118



Dephasierung auf der Energieschale, keine Dissipation (Energieverlust). Ein Maß für die Dephasierung ist der Winkel, den die Verteilungsfunktion aufspannt (im obigen Beispiel 2π).

Wigner-Darstellung von Operatoren

Def.
$$A_w(p, q) = \int_{-b}^b e^{\frac{i}{\hbar} p s} \langle q - \frac{s}{2} | A | q + \frac{s}{2} \rangle ds$$
 (XIII)

Man kann leicht zeigen, daß $q_w(p, q) = q$
und $p_w(p, q) = p$.

Von (X) wissen wir bereits, daß

$$S_w(p, q) = 2\pi\hbar f_w(p, q)$$

und mit (XIII) kann man auch leicht zeigen, daß

$$\text{Tr}(AB) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_w(p, q) B_w(p, q) dp dq \quad (\text{XIV})$$

sodafs also

$$\langle A \rangle = \text{Tr}(\rho A) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-b}^b \int_{-b}^b \rho_w(p, q) A_w(p, q) dp dq \quad (\text{XV})$$

Dies stellt formal eine große Nähe zu klassischen Erwartungswerten dar. Allerdings gilt zwar (XIV), aber

$$(AB)_w \neq A_w B_w.$$

Die zur Bewegungsgl. Geßen daher auch in der Wigner-Darstellung „hinreichend“ kompliziert (Poyal-Klammer).

Mehrelektronenstimulationen

Wie können wir die Quantendynamik von mehreren ($N > 1$) Elektronen beschreiben?

Das Lösen des zeitabh. Schr. gl.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\underbrace{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N}_{\text{Ort}}; \underbrace{\sigma_1, \dots, \sigma_N}_{\text{Spin}}) = H \Psi$$

ist in voller Dimension nur für $N \leq 2$ möglich (K. Taylor, Belfast; Helium). Eine kleine Abschätzung zeigt warum:

1D 1000 Gitterpunkte Simulationszeit 60s
 (für vorgegebenen Laserpuls)
 $\Rightarrow 0.06 \text{ s} / \text{Gitterpunkt}$

$$2D \quad 1000 \times 1000 \quad 60.000 \text{ s} = 16 \text{ h}$$

$$3D \quad 1000 \times 100 \times 100 = 10^7 \quad 6 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 7 \text{ d}$$

weil sich
Wellenfunktion
nur entlang
einer Richtung
stark verbreitet

$$6D \quad 1000 \times 1000 \times 100^4 = 10^6 \cdot (10^2)^4 = 10^{14}$$

$$\rightarrow 6 \cdot 10^{12} \text{ s}$$

≈ 190.000 Jahre

Oder andersherum: wie viele Gitterpunkte
darf das Gitter haben, damit eine Simulation
einen Monat dauert?

$$\frac{30 \cdot 24 \cdot 60 \cdot 60 \text{ s}}{0,06 \text{ s}} \approx 4 \cdot 10^7$$

Also 100×10^6 Punkte, auf Parallelcomputern
gewinnt man noch bis zu 3 Größenordnungen

\rightarrow wenn man kein kartesisches Gitter

$(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ benutzt, sondern
gut ausgewählte Basisefunktionen, sind 2
Teilchen simulierbar, aber 3 in voller

Dimensionalität nicht. Außerdem: Speicherplatz
und Analyse der Wellenfunktion problematisch.

Was kann man tun?

- zeitabh. Näherungsmethoden auf

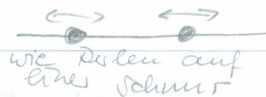
zeitabh. Probleme erweitern: zeitabh.

Wakne-Fock,

- zeitlich Dichtefunktionaltheorie
- klassische Simulationen, u. U. quantenmechanisch erweitert (Pfadintegral, aber nur die wichtigsten Pfade mitnehmen)
- niedrigdimensionale Modellsysteme

Niedrigdimensionale Modellsysteme für Mehrteilchendynamik

Betrachte zwei Elektronen, jeweils 1D:



$$H = \underbrace{\frac{(p_1 + A(t))^2}{2} + V(x_1)}_{H_1} + \underbrace{\frac{(p_2 + A(t))^2}{2} + V(x_2)}_{H_2}$$

$$- V(|x_2 - x_1|) \quad (1)$$

mit z. B. $V(x) = -\frac{Z}{\sqrt{x^2+1}}$. (Größe & Eberly, 90er)

Wir haben also ein 2D-Potential vorliegen;
2 Teilchen in 1D wie ein Teilchen in 2D.

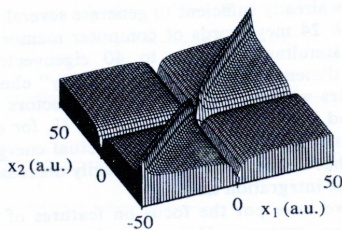
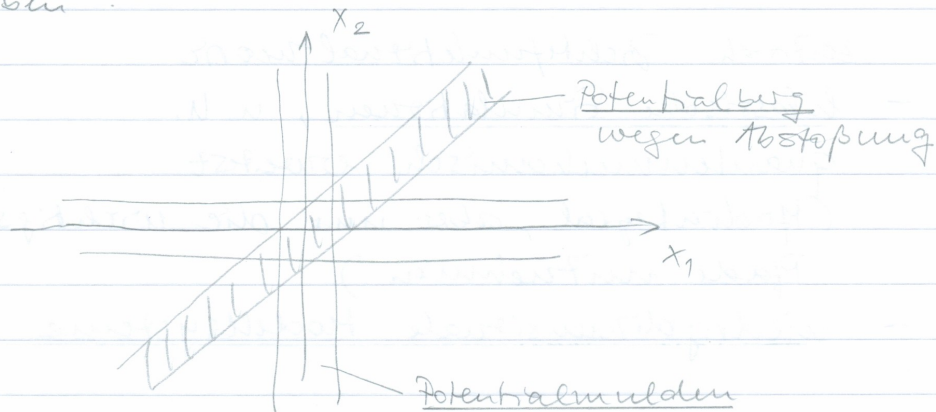


FIG. 1. The total potential $V(x_1, x_2)$ as a function of the two one-dimensional electron coordinates x_1 and x_2 .

Grobewertung 11/9

"von oben":

122



Mit welchem Zustand starten wir? Was ist mit dem Spin?

$$i\partial_t \psi(x_1, x_2; \sigma_1, \sigma_2, t) = H \psi$$

Mit H aus (1). $\psi(x_1, x_2; \sigma_1, \sigma_2)$ muß antisymmetrisch sein. Der Grundzustand ist ein Spin-Singlet, also

$$\psi_0(x_1, x_2; \sigma_1, \sigma_2) = \underbrace{\phi_0(x_1, x_2)}_{\text{symm.}} \underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}}(\uparrow\downarrow - \downarrow\uparrow)}_{\text{antisymm.}}$$

Diese Faktorisierung in Orts- und Spinanteil funktioniert nur bis zu zwei Teilchen.

Da das Laserfeld in Dipolnäherung wirkt an den Spin koppelt, brauchen wir nur die Ortswellenfunktion beobachten, also

$$i\partial_t \phi(x_1, x_2, t) = H \phi(x_1, x_2, t),$$

wobei ϕ symmetrisch bleibt.

Wie propagieren wir diese 2D Wellenfunktion numerisch?

Wir können (7) auch schreiben als

$$H = \tilde{T} + \tilde{V} \quad \text{mit}$$

$$\tilde{T} = \underbrace{\frac{(p_1 + A(t))^2}{2}}_{\tilde{T}_1} + \underbrace{\frac{(p_2 + A(t))^2}{2}}_{\tilde{T}_2}$$

$$\tilde{V} = V(x_1) + V(x_2) - V(x_2 - x_1).$$

Dann ist

$$\begin{aligned} U(\Delta t) &= e^{-i\Delta t(\tilde{T} + \tilde{V})} \\ &= e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}} e^{-i\Delta t\tilde{V}} e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \\ &= e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_1} e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_2} e^{-i\Delta t\tilde{V}} \\ &\quad \times e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_2} e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_1} + \mathcal{O}(\Delta t^3) \end{aligned}$$

und $\phi(t + \Delta t) = U(\Delta t)\phi(t)$.

Die Faktoren $e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_i}$ können wiederum Crank-Nicolson-artig genähert werden

$$e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_i} \simeq \frac{1 - i\frac{\Delta t}{4}\tilde{T}_i}{1 + i\frac{\Delta t}{4}\tilde{T}_i}$$

und $e^{-i\Delta t\tilde{V}}$ kann einfach herausmultipliziert werden. Da $e^{-i\frac{\Delta t}{2}\tilde{T}_i}$ jeweils nur auf eine Koordinate wirkt, kann der 1D-Algorithmus für jede Zeile (bzw. Spalte) des Gitters angewendet werden ("alternating direction"-Splitting von U).

Der Grundzustand kann wieder durch
 imaginäre Zeitpropagation gefunden werden.
 Für $Z=1$ (H^- -Ion)

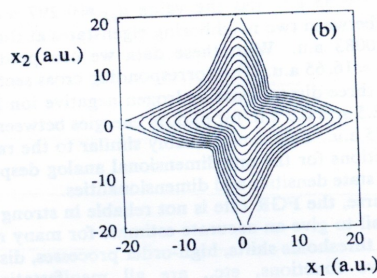
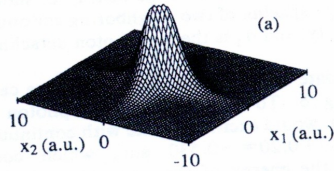


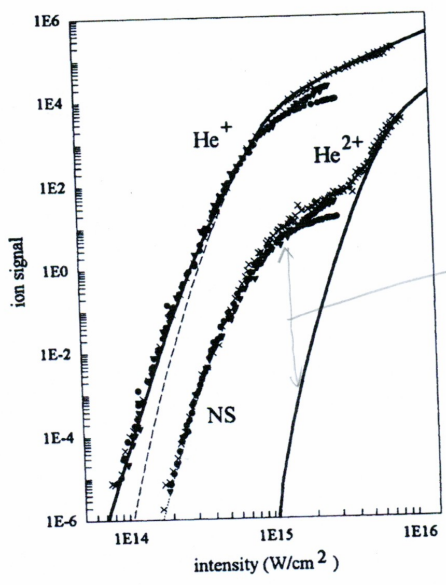
FIG. 4. The ground state $|\Phi_g(x_1, x_2)|^2$ of the one-dimensional negative ion. (a) Spatial distribution. (b) Contour plot. The 12 contours shown in the figure correspond to $|\Phi_g(x_1, x_2)|^2 = 10^{-c}$, where $c = n/2$ for $n = 5, 6, 7, \dots, 16$.

Probeklausur 2 Vp 7

Diese niedrigdimensionalen Modellatome
 waren und sind sehr erfolgreich in der
 Laser-Atom-WW verwendet worden, z.B.
 zum Aufklären des Mechanismus sog.
nicht-sequentieller Ionisation. Dort wurde
 eine um mehrere Größenordnungen erhöhte
Ausbeute von He²⁺-Ionen bei der Ionisation
in 780 nm - Laserstrahlung gemessen.

walken.jpg.pdf

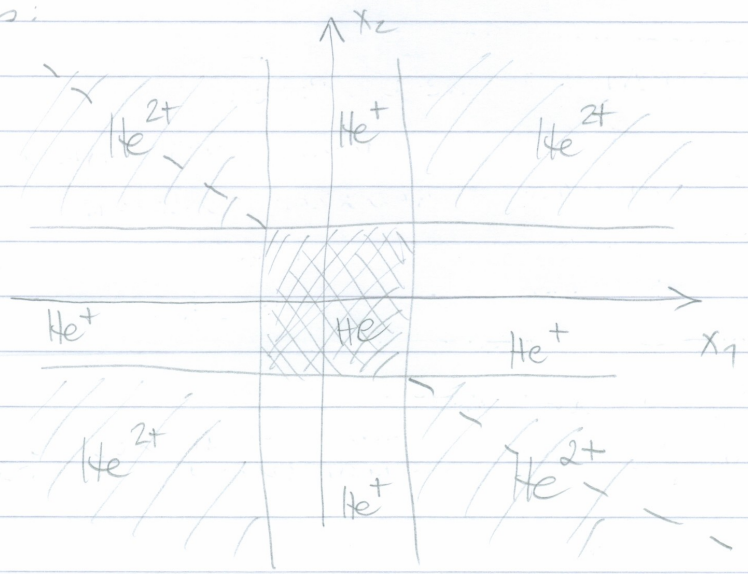
125



Erhöhung um viele Größenordnungen im Vergleich zur sequentiellen Ionisation

FIG. 1. Measured He ion yields for linear polarized, 100 fsec, 780 nm light. Calculations are shown as solid (SAE) and dashed (ac-tunneling) lines. The measured intensities are multiplied by 1.15. The solid curve on right is the calculated sequential He²⁺ yield.

Was ist der Mechanismus hinter dieser erhöhten Ionisation? Im 1D-He bedeutet Ionisation folgendes:



In Längsrichtung ist die Kopplung an das Laserfeld $V_{\text{laser}} = E \cos \omega t \cdot (x_1 + x_2)$

D.h. das Potential wird um die gestrichelte Achse wechsellsgig "abgeschnitten":

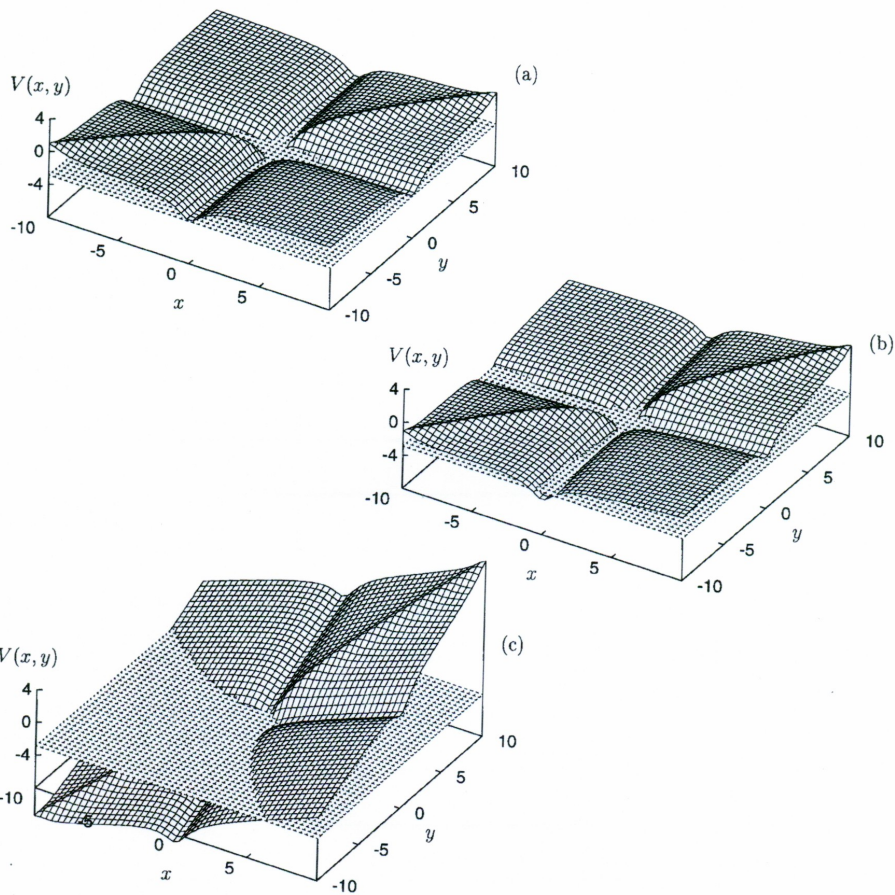
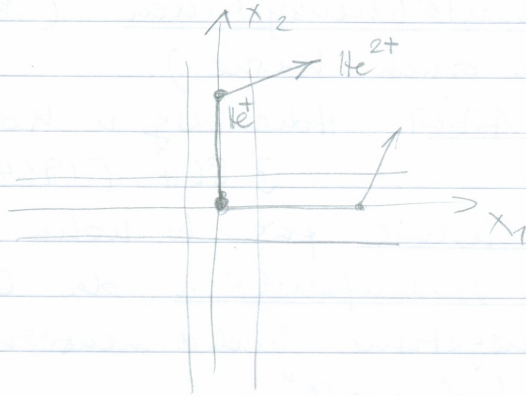


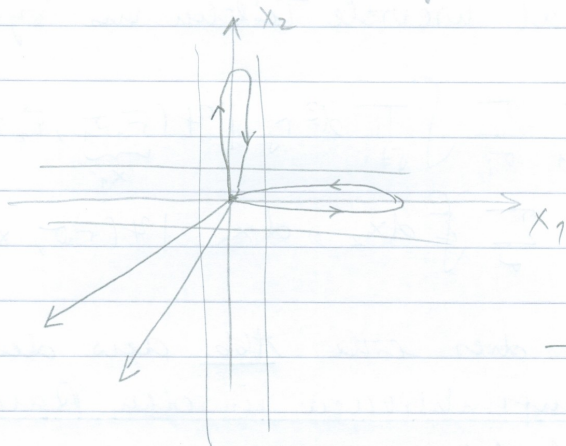
FIG. 1. The 2D potential $V(x,y)$ (2) for $\hat{E}=0.0$, (a), $\hat{E}=0.1$ (b), and $\hat{E}=0.616$ a.u. (c). At $\hat{E}=0.1$ the initial ground-state level cuts the effective potential within the single-ionization channels. For $\hat{E}=0.616$ the ground state level even exceeds the potential ridge along $x=y$. At that field strength strong double ionization is expected.

baumstadi.jpg

Die Pfade für Einfach- und (sequenzielle)
Doppelionisation sind also



Bei der nicht-sequenziellen Doppelionisation:



→ Eberly -
movies

dh. Richtsteuerung des ersten, freigesetzten
Elektrons bewirkt die Steuerung des
zweiten Elektrons. Richtsteuerung ist also
nicht nur für hochenergetische Photoelektronen
und hohe Harmonische.

Dichtefunktionaltheorie (DFT)

128

DFT ist eine weit verbreitete Methode zur Berechnung von Vielteilchensystemen (Atome, Moleküle, Festkörper, aber auch Kerne).

Fundamentale Arbeit: Hohenberg u. Kohn PR 136, B 864 (1964)

Nobelpreis in Chemie für W. Kohn 1998

Idee: QFT ohne Wellenfunktion, da letztere für Vielteilchensysteme hochdimensional ist („exponential wall“).

Die Dichte $n(\vec{r})$ hingegen ist immer 3D, egal wieviele Teilchen im System sind:

$$\begin{aligned} n(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^N \sum_{\sigma_i} \int \prod_{j \neq i} d^3 r_j \left| \psi(\underbrace{\vec{r}_1}_{x_1}, \vec{r}_2, \sigma_2, \dots, \vec{r}_N, \sigma_N) \right|^2 \\ &= N \int \prod_{\sigma} dx_2 \dots dx_N \left| \psi(\vec{r}, \sigma, x_2, x_3, \dots, x_N) \right|^2 \end{aligned}$$

Formal ist dies eine Abb. aus dem Raum aller Wellenfunktionen in den Raum von Einteilchendichten:

$$\mathcal{D}: \mathcal{Y} \rightarrow \mathcal{N}$$

Die (zunächst) Zufalls-Schrödinger-Gl. vermittelt eine Abb. zwischen dem Raum aller Einteilchenpotentiale in den Raum der (zunächst) Grundzustandswellenfunktionen:

$$C: V \longrightarrow \mathcal{Y}$$

$$H|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle$$

mit dem Hamiltonian von, z.B., einem Atom

$$H = T + V + W$$

$$T = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2}, \quad V = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{Z}{r_i} \right), \quad W = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

T und W sind universell für eine vorgegebene Teilchenzahl. Das spezielle betrachtete physikalische System wird durch V bestimmt (Atomzahl). W ist für Elektronen in Atomen, Molekülen, Festkörpern, etc. gleich.

Wir möchten nun zeigen, daß zwischen V und $n(\vec{r})$ eine eindeutige Abbildung besteht, d.h. daß die Abb.

$$CD: V \longrightarrow \mathcal{N}$$

umkehrbar ist. Wenn dem so ist, ist alles, was man über das System wissen kann bereits in der Grundzustandslichte enthalten, denn n bestimmt dann V , V bestimmt H , H bestimmt (über die Schrödinger-Gl.) ψ , und ψ bestimmt alles.

1. Schritt: Wir zeigen, dass unterschiedliche
 V zu unterschiedlichen ψ führen.
 Das gilt natürlich nur für
 Potentiale, die sich um mehr als
 eine Konstante unterscheiden, also
 $V \neq V' + \text{const.}$

Beweis: $(T + W + V)|\psi\rangle = E_0|\psi\rangle$
 $(T + W + V')|\psi'\rangle = E'_0|\psi'\rangle$

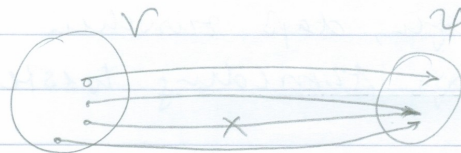
Annahme: $|\psi\rangle = |\psi'\rangle$

$$\Rightarrow (V - V')|\psi\rangle = (E_0 - E'_0)|\psi\rangle$$

da $|\psi\rangle$ nicht überall verschwinden kann,

$$V - V' = \underbrace{E_0 - E'_0}_{\text{const.}} \quad \downarrow$$

$$\Rightarrow |\psi\rangle \neq |\psi'\rangle \Rightarrow \text{C zyklisch}$$



2. Schritt: Wir zeigen, dass auch \mathcal{D} injektiv ist.

Sei $|\psi\rangle \neq |\psi'\rangle$.

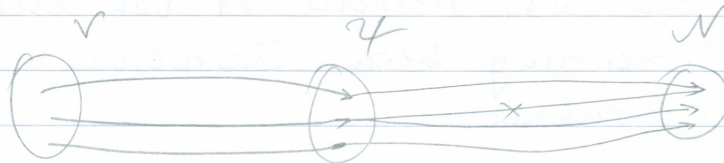
Ritz: $E_0 = \langle \psi | H | \psi \rangle < \langle \psi' | H | \psi' \rangle$

$$E'_0 = \langle \psi' | H' | \psi' \rangle < \langle \psi | H' | \psi \rangle$$

$$\Rightarrow E_0 < \langle \psi' | H' + V - V' | \psi' \rangle = E'_0 + \int d^3r \rho(r) (V - V')$$

$$E'_0 < \langle \psi | H + V' - V | \psi \rangle = E_0 + \int d^3r \rho(r) (V' - V)$$

Wäre nun $n = n' \Rightarrow E_0 + E_0' < E_0 + E_0' \downarrow$
 $\Rightarrow n \neq n'$, \exists injektiv



Das sog. Hohenberg-Kohn-Theorem besagt:

1. In Grundzustandserwartungswert einer beliebigen Observablen O ist ein eindeutiges Funktional der Einzelchendichte n ,

$$\langle \psi[n] | O | \psi[n] \rangle = O[n].$$

2. Die Grundzustandsdichte kann man durch Minimieren der Energie finden,

$$E_0 = \min_{n \in \mathcal{N}} E_v[n]$$

3. $E_v[n] = F_{HK}[n] + \int d^3r v(\vec{r}) n(\vec{r})$

$F_{HK}[n] = \langle \psi[n] | T + W | \psi[n] \rangle$ ist universell (d.h. unabhängig vom System).

Bemerkung: Man kann den Hohenberg-Kohn-Beweis auf entartete Grundzustände erweitern. Zu nicht allen Dichten findet man "v-representability" ein Potential. Aufereigte Zustände kann man mit Ensemble-DFT berechnen.

Kohn-Sham Methode (PR 140, A1133 (1965))
 ≈ 17000 Zitate

Die Kohn-Sham (KS) Methode ist von enormer praktischer Bedeutung beim Berechnen elektronischer Struktur.

Idee: Man betrachte nicht-WW System, welches die gleiche Dichte liefert, wie das WW-System:

$$n_{KS}(\vec{r}) = n(\vec{r})$$

$$H_{KS} = T_{KS} + V_{KS}, \quad W_{KS} = 0$$

Ohne WW separiert die Schrödinger-Gl., d.h. die KS-Wellenfunktion ist eine Slater-Det. aus Einteilchenwellenfunktionen $\varphi_i \leftarrow$ KS-Orbitale

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})\right)\varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r})$$

$$n_{KS}(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 = n(\vec{r})$$

$$E_{KS}[n] = T_{KS}[n] + \int d^3r V_{KS}(\vec{r}) n_{KS}(\vec{r})$$

V_{KS} ist also ein (für alle KS-Teilchen gleiches) effektives Potential. Es muß so angeordnet werden, daß die nicht-WW KS-Teilchen die gleiche Einteilchendichte $n(\vec{r})$ liefern wie die WW Elektronen. V_{KS} ist lokal (\neq Hartree-Fock).