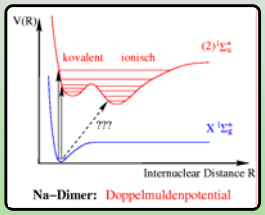
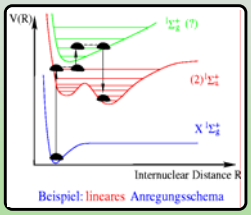
UP3: Kohärente Steuerung in Alkali-Dimeren

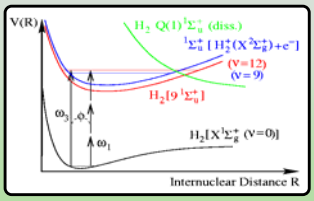
Kooperationen: TP A1, C2, C3

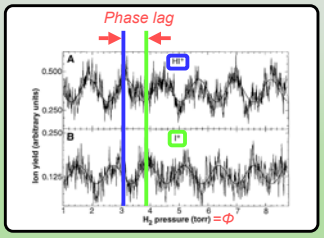


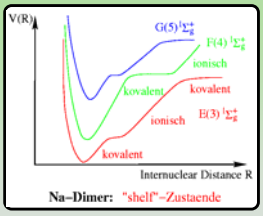
Na–Dimer: Doppelmuldenpotential



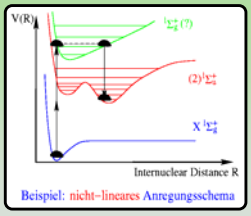
Beispiel: lineares Anregungsschema



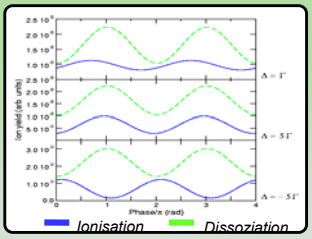




Na–Dimer: "shelf"–Zustaende



Beispiel: nicht–lineares Anregungsschema



H_2 (Theorie):
PRL 86, 5454 (2001)

HI (Experiment):
Science 270, 77 (1995)

Ziele

Hauptmotivation: Detaillierte theoretische Untersuchung verschiedener kohärenter Steuerungsmechanismen zum Verständnis und zur Vorhersage experimenteller Ergebnisse.

- Homo- und heteronukleare **Alkalidimere** (insbesondere Na_2) dienen als **Modellsysteme**,
  - theoretisch sehr genau behandelbar (effektive Zweielektronensysteme)
  - experimentell zugänglich (insbesondere in **TP A1**).
- **Konzentration** auf gemischt **kovalent/ionische Zustände** wie die **Doppelmulden-** und **"shelf"**-Potentiale.
- **Berücksichtigung** eines möglichst **vollständigen Zustandsspektrums**, insbesondere auch von "störenden" Ionisationsprozessen.

- **Kontrolle mittels geformter Laserpulse in verschiedenen Intensitätsbereichen:**
  1. **niedrige Intensität** (lineare Anregungsprozesse)
  2. **höhere Intensität** (nichtlineare, aber störungstheoretisch behandelbare Multiphotonenübergänge)
  3. **hohe Intensitäten** (nichtlineare Multiphotonenprozesse mit Potenzialverformungen ⟶ feldinduzierte vermiedene Kreuzungen, Tunnelprozesse).
- **Kontrolle mittels geformter Laserpulse und (quasi)statischer elektrischer Felder** (⟶ feldinduzierte Potentialverformungen, vermiedene Kreuzungen).

Ursache für die Phasenverschiebung zwischen Ionisations- und Dissoziationsausbeuteoszillation im HI Experiment von Zhu et al.:

1. **direkte Kopplung von Ionisations- und Dissoziationskontinuum** (siehe z. B. Fiss et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 65 (1999)) **oder**
2. Konsequenz der **Franck-Condon-Faktoren** (Phys. Rev. Lett. **86**, 5454 (2001))?

- **Problem:** Effekt in HI (wohl) nicht berechenbar, in H_2 (wohl) nicht messbar.
- Kann ein **Entscheidungsexperiment an Alkalidimeren** vorhergesagt (und in **TP A1** verifiziert) werden?

Methodik / Arbeitsprogramm

Elektronisches Problem:

- **Rumpfelektronen:** Modell-, Pseudo- oder eingefrorene Hartree-Fock-Lösung und Polariationspotenzial.
- Ionische Orbitale (Na_2^+) über **B-Spline-Basis in elliptischen Koordinaten**.
- **Konfigurationswechselwirkungs (CI) Rechnung** in dieser ionischen Basis.

Kernproblem: Behandlung mit radialer B-Spline-Basis.

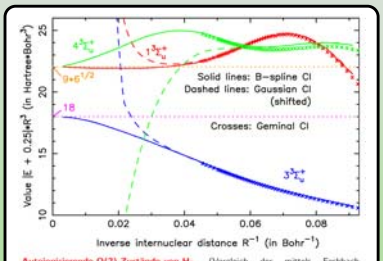
Zeitentwicklung: Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung in feldfreier Basis.

Vorteile der B-Spline-Methode: konsistente Behandlung der Ionisations- und Dissoziationskontinua (inkl. autoionisierender und prädissoziativer Resonanzen) und von Multiphotonenübergängen wegen Diskretisierung möglich; Lokalität der Basis vermeidet lineare Abhängigkeiten (systematische Konvergenzuntersuchungen möglich).

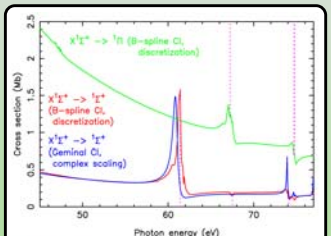
- **Strukturberechnungen an Na_2** (und anderen Alkalidimeren): Test der Genauigkeit der eigenen Programme, spätere "on demand"-Berechnung von Potenzialkurven und Übergangsdipolmomenten inkl. Ionisation.
- Anwendung der **Theorie der optimalen Kontrolle** zur **maximalen Besetzung des äußeren Doppelmuldenpotenzialtopfes** mit geformten Pulsen.
- Schrittweise **Erhöhung der Komplexität** durch Mitnahme von mehr Zuständen.
- **Erhöhung der Intensität** vom **linearen** über das **störungstheoretische Multiphotonenregime** bis zu **intensiven Pulsen mit Potenzialkurvenverformung**.
- Alternative Betrachtung von Steuerung mitels **geformter Pulse und überlagerten (quasi)statischen E-Feldern**.
- **Suche** nach einem **geeigneten Kontrollmechanismus** zur Untersuchung der **phasenkohärenten Kontrolle** mittels Alkalidimeren.

- **Weiterentwicklung des B-Spline CI-Programms** (Rumpfelektronenbeschreibung über Hartree-Fock).
- **Code für optimale Kontrolle mittels experimentell realisierbarer geformter Pulse** (Pulsbeschränkung [Hornung et al., J. Chem. Phys. **115**, 3105 (2001)] oder Projektion [**TP C3**]).
- **Programm für störungstheoretische Behandlung resonanter Multiphotonenübergänge** in zweiatomigen Molekülen bei Berücksichtigung der Kernbewegung (Erfahrungsaustausch mit **TP C2** und **TP C3**).
- **Behandlung der Rumpfelektronen in (quasi)statischen Feldern** (mittels atomarer oder molekularer Vielelektronenrechnungen, Erfahrungsaustausch mit **TP C2**).
- **Evtl. Berücksichtigung von Tunnelionisation in (quasi)statischen Feldern** (z. B. über komplexe Skalierung).

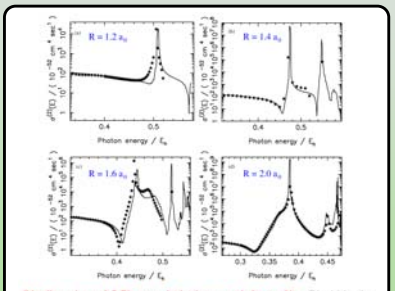
Eigene Vorarbeiten



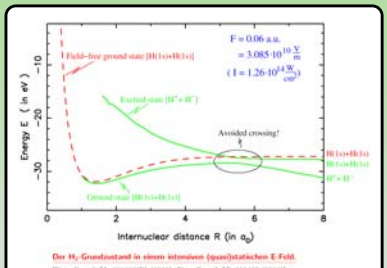
Autoionisierende Q(2)-Zustände von H_2. (Vergleich der mittels Feshbach-Projektion und dem B-Spline [unpubliziert] sowie einem quantenchemischen (GAMESS) CI-Programm [Phys. Rev. A **67**, 040701(R) (2003)] erhaltenen Ergebnisse mit denen einer komplex-skalierten Geminal-CI-Rechnung [Phys. Rev. Lett. **85**, 4245 (2000)].)



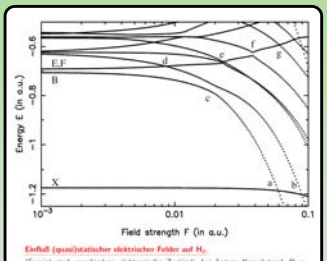
Partielle Photoionisationsquerschnitte für HeH$^+$. (Vergleich der mit dem B-Spline CI-Programm erhaltenen Ergebnisse mit denen einer komplex-skalierten Geminal-CI-Rechnung [Phys. Rev. A **67**, 033409 (2003)].)



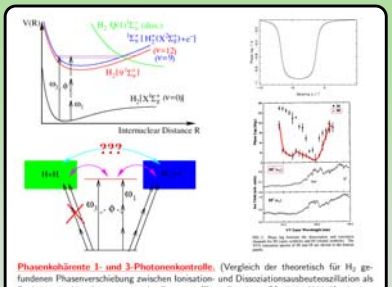
(Verallgemeinerter) 2-Photonen-Ionisationsquerschnitt von H_2. (Vergleich der mit einem Einzentren B-Spline CI-Programm erhaltenen Ergebnisse mit denen einer komplex-skalierten Geminal-CI-Rechnung [J. Phys. B **35**, 1909 (2002)].)



Der H_2-Grundzustand in einem intensiven (quasi)statischen E-Feld.
[Phys. Rev. A **61**, 051402(R) (2000), Phys. Rev. A **66**, 063407 (2002)]



Einfluß (quasi)statischer elektrischer Felder auf H_2.
(Gezeigt sind verschiedene elektronische Zustände bei festem Kernabstand $R = 1.40\,a_0$. [J. Phys. B **35**, 4829 (2002)].)



Phasenkohärente 1- und 3-Photonenkontrolle. (Vergleich der theoretisch für H_2 gefundenen Phasenverschiebung zwischen Ionisation- und Dissoziationsausbeuteoszillation als Funktion der Verstimmung von der Resonanz [Phys. Rev. Lett. **86**, 5454 (2001)] mit dem experimentell für HI gefundenen Ergebnis [Zhu et al., Phys. Rev. Lett. **79**, 4108 (1997)].)