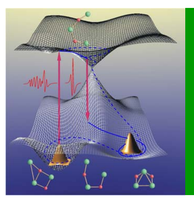
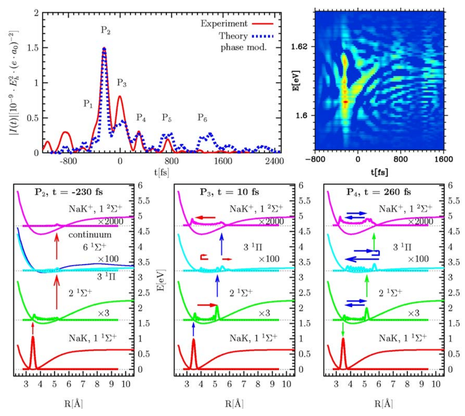
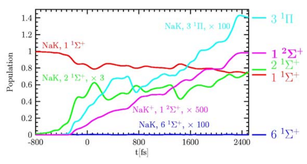


# UP 1: Analyse und Kontrolle adiabatischer Mehrzustandsdynamik
# Analyse durch Kontrolle in Systemen zunehmender Komplexität

## I. Optimale Kontrolle in einfachen Systemen; Isotopeneffekt und Einfluss von statischen elektrischen Feldern auf die Kerndynamik

### Ergebnisse als Ausgangspunkt





Zusammenarbeit mit TPA1 (Wöste/Bernhardt/Lindinger)

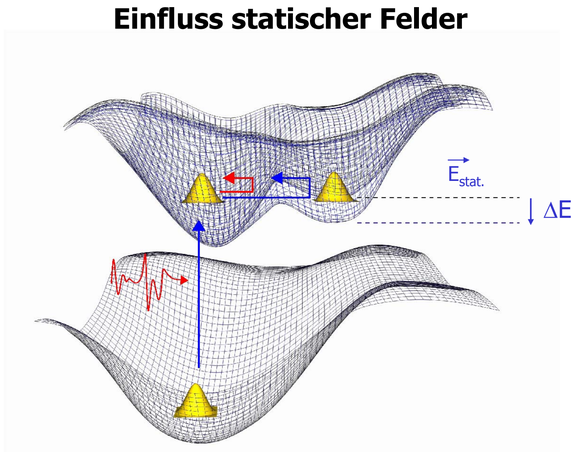
Mechanismus für Kontrolle aus optimierten Pulsformen:

$P_2$ ➡ Direkter 2-Photonen-Prozess

$P_3$ / $P_4$ ➡ Resonante sequenzielle 1-Photon-Beiträge

### Zielsetzungen und neue Perspektiven

**Einfluss statischer Felder**




- Statische Felder verändern Potentialfläche
  - ➡ Stark-Verschiebung der elektronischen Zustände
- Einfluss auf die kohärente Kerndynamik, auf die Pulsform und den Mechanismus des Ionisierungsprozesses
- Erweiterung auf komplexere Systeme, z. B. $Na_3F_2$ oder Aminosäuren

**Isotopeneffekte**

- Isotopenselektion durch Ausnutzen der Isotopenverschiebung von Schwingungszuständen
- Einfluss von Isotopeneffekten auf den Mechanismus des Ionisationsprozesses
- Quantenmechanische Erweiterung durch blockdiagonale H-Matrix

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \overbrace{\begin{matrix} H_{g,1} & -\mu\cdot\epsilon^*(t) \\ -\mu\cdot\epsilon(t) & H_{e,1} \end{matrix}}^{\text{Isotopomer 1}} & 0 \\ 0 & \underbrace{\begin{matrix} H_{g,2} & -\mu\cdot\epsilon^*(t) \\ -\mu\cdot\epsilon(t) & H_{e,2} \end{matrix}}_{\text{Isotopomer 2}} \end{pmatrix}$$

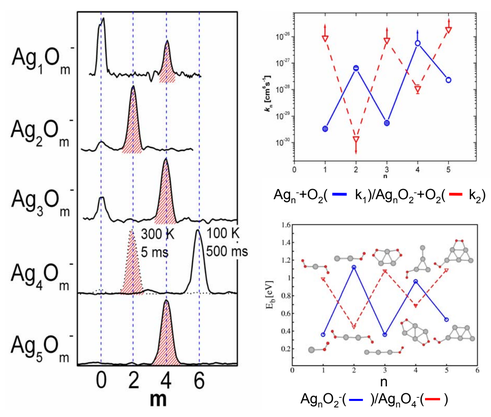
**Methoden**

Optimierung der Ionisationsausbeute in NaK durch vollquantenmechanische Behandlung im Rahmen des Kosloff-Rice-Tannor-Schemas

## II. Analyse und Kontrolle der Reaktivität von Edelmetall-Clustern

### Ergebnisse als Ausgangspunkt

**Kooperative Effekte bei der Aktivierung von $O_2$ an $Ag_n^-$ Cluster**



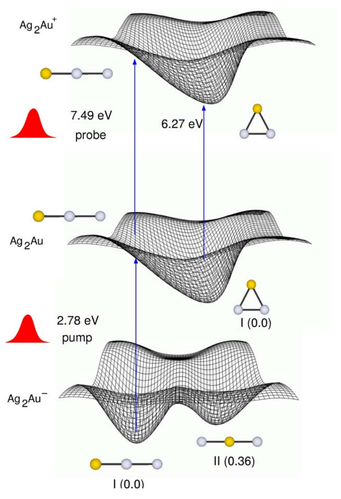
Massenspektren und experimentelle Geschwindigkeitskonstanten für die Adsorption von einzelnen $O_2$ an $Ag_n^-$ (n=1-5) zusammen mit berechneten Bindungsenergien und Strukturen /HSL2003/

Experiment: TPA1

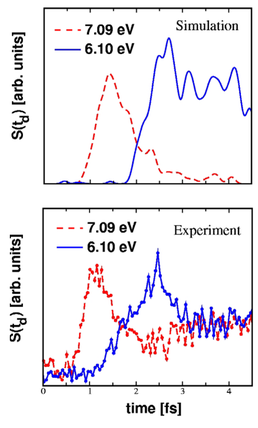
Ausgeprägt größenselektives Verhalten anionischer Silber-Cluster bei Oxidationsprozessen

- idealer Ausgangspunkt für Identifizierung von Reaktionskanälen

**Schema für die Multizustands-Dynamik von $Ag_2Au$ im Rahmen der NeNePo Spektroskopie**



**Vergleich von theoretischen NeNePO-ZEKE und experimentellen NeNePo Signalen für $Ag_2Au$ (T=20K)**



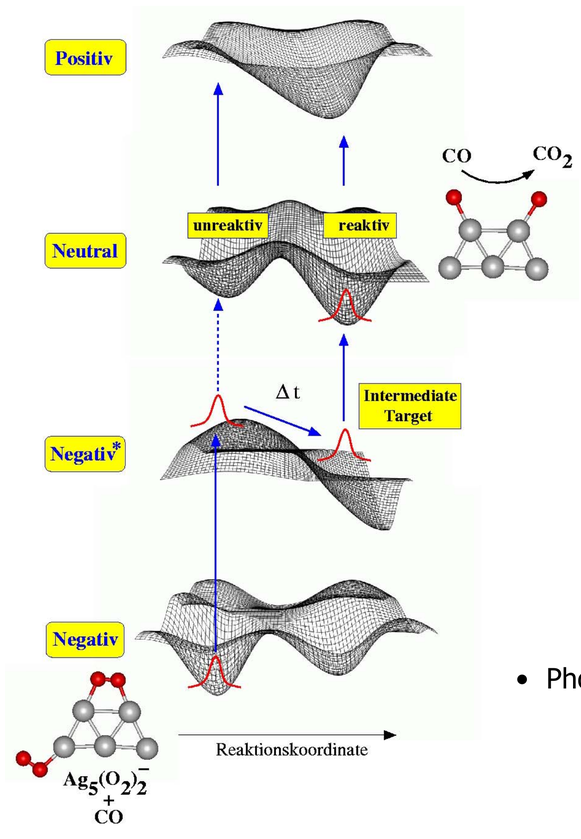
Experiment: TPA1

NeNePo-ZEKE Spektroskopie besonders geeignet für Steuerung der Reaktionen neutraler Cluster /HSB2003/

Zusammenarbeit mit TPA1 (Wöste/Bernhardt/Lindinger)

### Zielsetzungen und neue Perspektiven

**Kontroll-Strategie im Rahmen von R2PD-NeNePo**




Anionischer angeregter Zwischenzustand und Intermediate Target

➡ Population gewünschter neutraler Produkte

⬇

Oxidation von CO

Zusammenarbeit mit TPA1 (Wöste/Bernhardt/Lindinger)

$Au_x(O_2)_y(CO)_z^-$, $Ag_x(O_2)_y(CO)_z^-$

- Zeitaufgelöste Photodetachment-Spektroskopie

Zusammenarbeit mit TPA7 ( Eberhardt/Neeb)

- Photodissoziation von kationischen Clustern

## III. Infrarotsteuerung der Isomerisierungsprozesse in Gasphasen Aminosäuren

### Zielsetzung

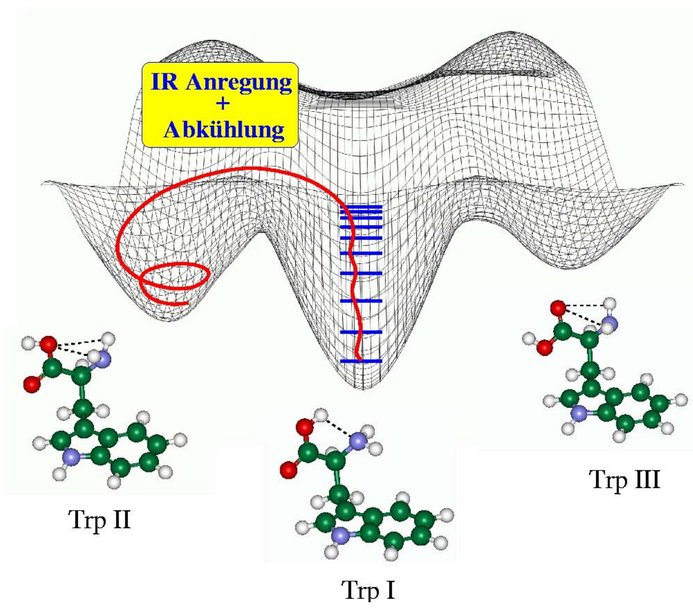
- Selektive Anregung von Schwingungsmoden
- Steuerung von Konformationsumwandlungen von Aminosäuren im Grundzustand durch optimierte IR-Pulse

Zusammenarbeit mit TPB7 (von Helden/Meijer)

Zusammenarbeit mit TPC5 (Schütte/Schmidt)

Roland Mitrić
Boris Schäfer-Bung
Holger Noack
Christian Bürgel

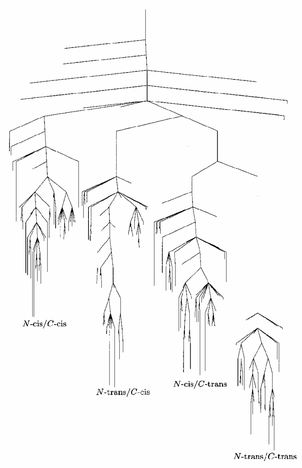
### Prinzip




### Theorie

Confinement MD

- Kinetik und thermodynamische Eigenschaften
- Systematische Untersuchung der PES und globale Optimierung



Disconnectivity Graph für das Dipeptid N-Acetyl-tryptophan-methyl-amid (NATMA) mit vier zu den cis-/trans-Peptidbindungs-Isomeren gehörenden Zweigen

Optimale Kontrolle in Wigner-Darstellung

$$J(t_f) = \int d\Gamma A(\Gamma,t_f)\rho(\Gamma,t_f) - \frac{\alpha}{2}\int_0^{t_f}|E(t)|^2 dt - \int_0^{t_f} dt \int d\Gamma \lambda(\Gamma,t)\left[\dot\rho - \frac{\partial H}{\partial q}\frac{\partial \rho}{\partial p} + \frac{\partial H}{\partial p}\frac{\partial \rho}{\partial q}\right]$$

$$E(t) = \alpha \int d\Gamma \rho(\Gamma,t)\frac{\partial \mu}{\partial q}\frac{\partial \lambda}{\partial p}$$

MD „on the fly" mit Laser-Feldern im Rahmen von DFT oder semiempirischen Methoden (PM3, AM1)