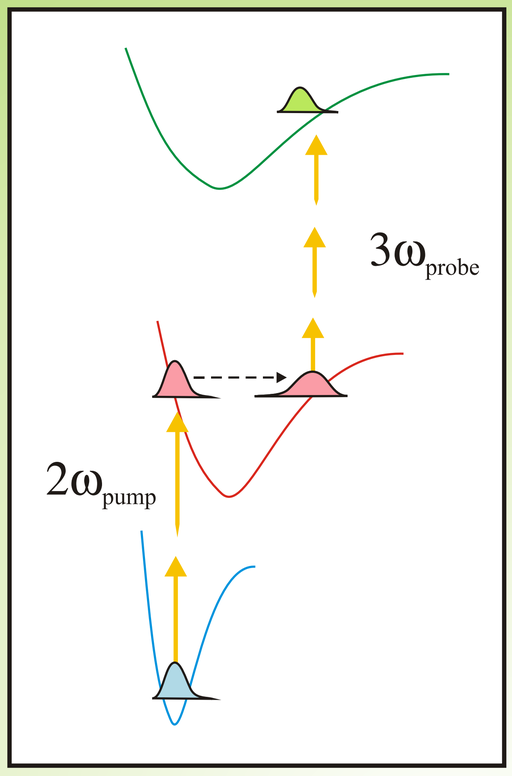
Nicht-resonante Multiphoton-Übergänge (Zusammenarbeit mit dem TP C1 und A1)



Multiphoton-Übergänge ohne resonante Zwischen-zustände

Modell

Hamilton–Operator für ein molekulares System mit den adiabatischen elektronischen Zuständen φ_a $(a = g, e, f)$

$$H = H_{\text{mol}} + H_{\text{field}}(t) \equiv \sum_a H_a(q)|\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| - \mathbf{n}[E(t)e^{-i\omega t} + \text{c.c.}][\sum_{a\neq b} \mathbf{d}_{ab}|\varphi_a\rangle\langle\varphi_b| + \text{h.c.}]$$

Entwicklung der Lösung der zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung nach adiabatischen Elektron–Schwingungszuständen $\psi_{aM} = \chi_{aM}\varphi_a$

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{aM} C_{aM}(t)|\psi_{aM}\rangle \equiv \sum_{aM} e^{-i\omega_{eM}(t-t_0)}\langle\psi_{aM}|S(t,t_0;\mathbf{E})|\psi_{g0}\rangle\ |\psi_{aM}\rangle$$

2-Photonen-Absorption

nicht–resonante 2–Photonenabsorption $(2\hbar\omega \approx E_e - E_g)$ charakterisiert durch

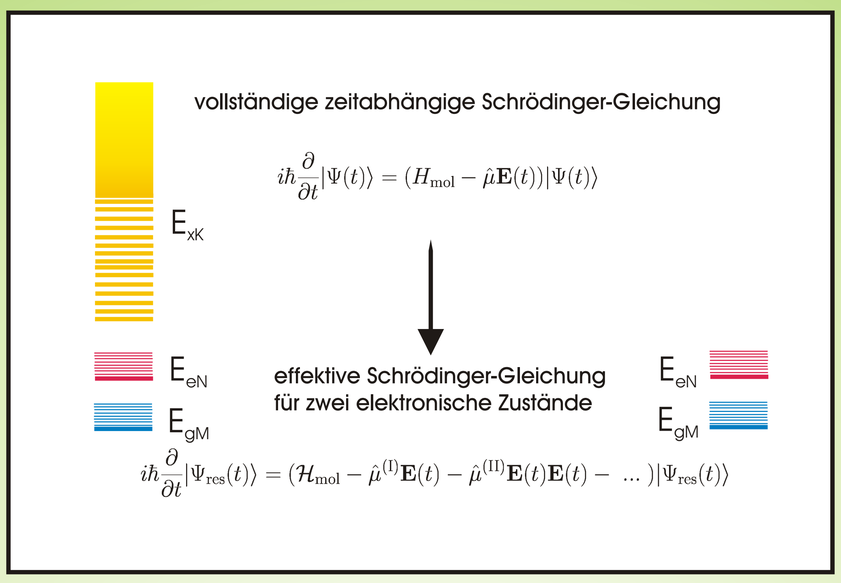
$$C_{eM}(t) \approx e^{-i\omega_{eM}(t-t_0)}\langle\psi_{eM}|S^{(2)}(t,t_0;\mathbf{E})|\psi_{g0}\rangle$$

$$= -\frac{e^{-i\omega_{eM}(t-t_0)}}{\hbar^2}\int_{t_0}^{t} d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \langle\psi_{eM}|[\mathbf{E}(\tau_1)\hat{\mu}^{(I)}(\tau_1)][\mathbf{E}(\tau_2)\hat{\mu}^{(I)}(\tau_2)]|\psi_{gN}\rangle$$

cw–Anregung mit $\mathbf{d}_{eg} = 0$

$$C_{eM}(t) = -e^{-i\omega_{eM}(t-t_0)-i2\omega t_0}\frac{E^2}{\hbar^2}\sum_{xK}\frac{d(eM,xK)d(xK,gN)}{\omega_{xK}-\omega_{gN}-\omega}$$

$$\left(\frac{1}{\omega_{eM}-\omega_{gN}-2\omega+i\epsilon} - \frac{1}{\omega_{eM}-\omega_{xK}-\omega+i\epsilon}\right)$$



Ableitung der effektiven Kopplung

Projektion auf die Anfangs– und Endzustände der Multiphoton–Übergänge
→ Aufbau des Zustandsraumes der resonanten Zustände

$$\hat{P} = \sum_a |\varphi_a\rangle\langle\varphi_a| \qquad |\Psi_{\text{res}}(t)\rangle = \hat{P}|\Psi(t)\rangle$$

Projektion auf die nicht–resonanten Zustände → Aufbau des Zustandsraumes der nicht–resonanten Zustände

$$1 - \hat{P} \equiv \hat{Q} = \sum_x |\varphi_x\rangle\langle\varphi_x| \qquad |\Psi_{\text{nonr}}(t)\rangle = \hat{Q}|\Psi(t)\rangle$$

Ableitung einer effektiven zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung, gültig im Zustandsraum der resonanten Zustände

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Psi_{\text{res}}(t)\rangle = (\mathcal{H}_{\text{mol}} + \mathcal{H}_{\text{field}}(t))|\Psi_{\text{res}}(t)\rangle + \int_{t_0}^{t} d\bar{t}\ \mathcal{H}^{(\text{eff})}_{\text{field}}(t,\bar{t})|\Psi_{\text{res}}(\bar{t})\rangle$$

Bestandteile der effektiven zeitabhängigen Schrödinger–Gleichung

$$\mathcal{H}_{\text{mol}} = \hat{P}H_{\text{mol}}\hat{P} \qquad \mathcal{H}_{\text{field}}(t) = \hat{P}H_{\text{field}}(t)\hat{P}$$

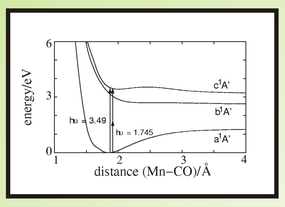
zeitlich nichtlokale und in der Feldstärke nichtlineare effektive Kopplung

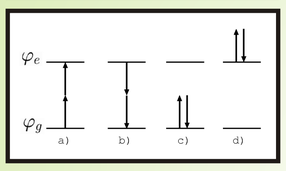
$$\mathcal{H}^{(\text{eff})}_{\text{field}}(t,\bar{t}) = -\frac{i}{\hbar}\hat{P}H_{\text{field}}(t)\hat{Q}U^{(\text{mol})}_{\text{nonr}}(t-\bar{t})S_{\text{nonr}}(t,\bar{t})\hat{Q}H_{\text{field}}(\bar{t})\hat{P}$$

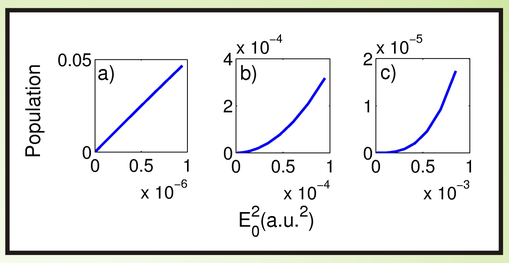
$$U^{(\text{mol})}_{\text{nonr}}(t) = \exp -(\frac{i}{\hbar}\hat{Q}H_{\text{mol}}\hat{Q}t)$$

$$S_{\text{nonr}}(t,t_0) = \hat{T}\exp\left(-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^{t} d\bar{t}U^{(\text{mol})}_{\text{nonr}}(\bar{t}-t_0)\ \hat{Q}H_{\text{field}}(\bar{t})\hat{Q}\ U^{(\text{mol})}_{\text{nonr}}(\bar{t}-t_0)\right)$$

Erste Ergebnisse







Population nach 1-, 2- und 3-Photonanregung

$$\mathcal{H}^{(II)}_{\text{field}}(t,\bar{t}) = -\frac{i}{\hbar}\hat{P}H_{\text{field}}(t)\hat{Q}U^{(\text{mol})}_{\text{nonr}}(t-\bar{t})\hat{Q}H_{\text{field}}(\bar{t})\hat{P}$$

Einführung der Zustandsdichte der nicht–resonanten Niveaus

$$\varrho(\Omega) = \sum_{x,K}\delta(\Omega - \omega_{xK})$$

effektive Kopplung wird zeitlich lokal

$$\mathcal{H}^{(II)}_{\text{field}}(t,\bar{t}) = -\frac{i}{\hbar}\mathbf{E}(t)\hat{P}\hat{\mu}\ [\int d\Omega\ \varrho(\Omega)e^{-i\Omega(t-\bar{t})}|\psi(\Omega)\rangle\langle\psi(\Omega)|]\ \hat{\mu}\hat{P}\mathbf{E}(\bar{t}) \approx -\delta(t-\bar{t})\mathbf{E}(t)\hat{\mu}^{(\text{II})}\mathbf{E}(t)$$

effektiver 2–Photonen–Übergangsdipoloperator

$$\hat{\mu}^{(\text{II})} = \frac{i\pi}{\hbar}\hat{P}\hat{\mu}|\psi(\bar{\Omega})\rangle\varrho(\bar{\Omega})\langle\psi(\bar{\Omega})|\hat{\mu}\hat{P}$$

Zukünftige Vorhaben

- Vergleich mit exakt lösbarem Modell
- Relation zu nichtlinearen Response-Funktionen
- Simulation von Pump-Probe-Experimenten

Optimale Kontrolle

$$J(t_f;\mathbf{E}) = |\ \langle\Psi_{\text{tar}}|\Psi_{\text{res}}(t_f)\rangle\ |^2 - \frac{1}{2}\int_{t_0}^{t_f} dt\ \lambda(t)\mathbf{E}^2(t)$$

Benutzung einer allgemeinen zeitlich lokalen effektiven Kopplung

$$\mathcal{H}^{(\text{eff})}_{\text{field}}(t,\bar{t}) = \delta(t-\bar{t})\sum_N \mathcal{H}^{(N)}_{\text{field}}(t) \equiv -\delta(t-\bar{t})\sum_{N=2}^{\infty}\hat{\mu}^{(N)}\mathbf{E}^N(t)$$

Gleichung zur Bestimmung desjenigen Laser-Pulses, der die gestellte Kontrollaufgabe löst

$$\mathbf{E}(t) = \frac{2}{\hbar\lambda(t)} \times \text{Im}\ \{\langle\Psi_{\text{res}}(t_f)|\Psi_{\text{tar}}\rangle\langle\Theta_{\text{res}}(t)|\ \frac{\partial\mathcal{H}_{\text{field}}(t)}{\partial\mathbf{E}(t)}\ |\Psi_{\text{res}}(t)\rangle\}$$

$$\frac{\partial\mathcal{H}_{\text{field}}(t)}{\partial\mathbf{E}(t)} = -\sum_N \hat{\mu}^{(N)}N\mathbf{E}^{N-1}(t)$$