

MO 7: Quantenkontrolle

Zeit: Dienstag 14:00–16:00

Raum: 3F

MO 7.1 Di 14:00 3F

Coherent control of excited state dynamics in a Pump Degenerate-Four-Wave-Mixing (Pump-DFWM) experiment — ●JÜRGEN HAUER¹, TIAGO BUCKUP¹, JUDITH VOLL², REGINA VIVIE-RIEDLE², and MARCUS MOTZKUS¹ — ¹Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-35043 Marburg, Germany — ²Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München, D-81377 München, Germany

Coherent control is generally known as a method for aim directed manipulation of the interaction between light and matter. In literature, there are numerous examples where coherent control favours certain target quantum states while suppressing unwanted ones. We further the concept of modulated light-matter interaction to a novel kind of spectroscopy termed Quantum Control Spectroscopy (QCS), where molecular features hidden from Fourier-limited excitation are brought to light by phase-modulated pulses. As an example, we investigate β -carotene with Pump-Degenerate Four Wave Mixing (Pump-DFWM). Scanning the relative phase between the sub-pulses of a pulse sequence reveals a low-frequency coupling mode near 200 cm^{-1} between the first two excited states S_2 and S_1 . Besides this novel feature, we also show that differently spaced multipulses affect the ultrafast lifetime of the initially populated S_2 -state. We substantiate our findings by an in-depth theoretical analysis based on wavepacket dynamics, exhibiting a quantitative agreement between theory and experiment. In a final set of investigations, we explore the degree to which vibrational cooling can be coherently controlled or averted by phase modulation.

MO 7.2 Di 14:15 3F

Femtosecond Pump-DFWM Spectroscopy for the Investigation of the Dynamics of Higher Excited States — ●ABRAHAM SCARIA, VINU NAMBOODIRI, JAKOW KONRADI, JÖRG LIEBERS, ULRICH KLEINEKATHÖFER, and ARNULF MATERNY — Jacobs University Bremen, Germany

Time resolved nonlinear four-wave mixing (FWM) techniques have become valuable tools to investigate dynamic properties of molecules. However until now, FWM techniques were only applied to investigate the dynamics of the ground state or the low lying excited states. Here, we demonstrate that by using an initial pump pulse followed by a time-resolved DFWM process, dynamics of higher lying excited states can be accessed and probed. Since iodine is well characterized by different spectroscopical techniques, it presents itself as an ideal model system for this study. In our experiments [1], the initial pump in the visible was chosen to be resonant with the ground to B state absorption of iodine while the DFWM beams were resonant with the B to ion-pair state transition. Applying different pulse sequences in the pump-DFWM scheme, wave packets on different potential energy surfaces could be prepared and their dynamics analyzed. In our contribution, we will present experimental results, where the dynamics of ion-pair states belonging to two different tiers were monitored and compared to quantum dynamical simulations. The simulations are detailed in a separate contribution.

[1] A. Scaria, V. Namboodiri, J. Konradi, and A. Materny, *J. Chem. Phys.* **127**, 144305 (2007)

MO 7.3 Di 14:30 3F

Time-resolved Observation and Control of Molecular Vibrations in single-beam CARS — ●BERNHARD VON VACANO and MARCUS MOTZKUS — Physikalische Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Strasse, D-35043 Marburg, Germany

Molecular motion can be measured directly in time-resolved nonlinear Raman spectroscopy, such as coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS). Furthermore, using shaped laser pulses, vibrational modes can selectively be excited and the motion of molecules be controlled.[1] The typical drawback of such experiments is their complexity. In the context of microscopy, it has been shown that CARS can successfully and simply be implemented in a single beam of shaped femtosecond laser pulses.[2] In this contribution we show the simultaneous observation and control of molecular vibrations with a single beam of shaped femtosecond laser pulses in the time domain. This technique allows the systematic study of the coherent control of vibrational dynamics,[3] and paves the way for a simple implementation of novel, highly specific schemes in chemical analytics, detection and microscopy based

on CARS.

- [1] A. M. Weiner, D. E. Leaird *et al.*, *Science* **247**, 1317-1319 (1990)
 [2] N. Dudovich, D. Oron, Y. Silberberg, *Nature* **418**, 512-514 (2002)
 [3] B. von Vacano, M. Motzkus, *J. Chem. Phys.* **127**, 144514 (2007)

MO 7.4 Di 14:45 3F

Zeitaufgelöste MIR-Spektroskopie und Quantenkontrolle in flüssiger Phase — ●MARCO SCHADE¹, DANIEL WOLPERT², GUSTAV GERBER² und TOBIAS BRIXNER^{1,2} — ¹Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg — ²Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97074 Würzburg

Wir diskutieren, wie die Technik der Quantenkontrolle chemischer Reaktionen in der flüssigen Phase etabliert werden kann, um Produktausbeuten zu erreichen, die für praktische Anwendungen interessant sind. Zur Beobachtung molekularer Prozesse in Flüssigkeiten bietet sich zeitaufgelöste Spektroskopie im mittleren Infrarot (MIR) an. Durch die spektral deutlich getrennten Schwingungsbanden kann man verschiedene Photoprodukte eindeutig identifizieren und somit strukturelle Veränderungen im Verlauf der Reaktion verfolgen. Wir untersuchen die laser-induzierte Wolff-Umlagerung von 2-Diazo-1-naphthoquinone (DNQ) in Methanol. Die zeitaufgelösten MIR-Messungen zeigen, dass ein vibrationsangeregtes Keten gebildet wird, welches innerhalb von ca. 10 ps in den Vibrationsgrundzustand relaxiert. Mit Hilfe von geformten Laserimpulsen wird die Ausbeute dieses Photoprodukts beeinflusst. Variation des linearen Chirps zeigt, dass die betrachtete Photoreaktion sehr empfindlich auf sogenanntes Intrapulsedumping ist. Adaptive Optimierungen, die als Zielvorgabe die Maximierung der Photoproduktausbeute haben, führen zu Pulsformen, die konsistent mit diesem Mechanismus verstanden werden können.

MO 7.5 Di 15:00 3F

Optimal Control Theory With Restrictions in the Frequency Domain — ●MARKUS KOWALEWSKI, CAROLINE GOLLUB und REGINA DE VIVIE-RIEDLE — Department Chemie, LMU München

We present an approach which combines global optimal control with constraints in the frequency domain. Due to the fact that time and frequency are non-commuting variables applying constraints to both of them is a demanding task. We face this problem with a modified Krotov OCT scheme which introduces frequency filters into the functional description of the OCT formulation. High optimization yields can be reached as well a good convergence behavior. In this sense the developed method can be regarded as an enhancement to existing algorithms [1,2]. With this tool at hand we can simulate optimization tasks in an experimentally realizable parameter range with respect to spectral bandwidth and pulse duration. Selected examples are presented to demonstrate the flexibility and efficiency of the algorithm.

[1] M. Artamonov, T.-S. Ho, H. Rabitz, *Chem. Phys.* **305**, 213 (2004).

[2] C. P. Koch, J. P. Palao, R. Kosloff, F. M. Seeuws, *Phys. Rev. A* **70** (2004).

MO 7.6 Di 15:15 3F

Molecular Vibrational Quantum Computing Based on Stimulated Raman Gates — ●CAROLINE GOLLUB, MARKUS KOWALEWSKI und REGINA DE VIVIE-RIEDLE — Department Chemie, LMU München

The concept of molecular vibrational quantum computing [1], is based on vibrational eigenstates encoding the qubits. In a new approach we use stimulated non-resonant Raman processes acting as quantum gates. The advantages of this idea in comparison to IR quantum gates are a higher flexibility in a choice of laser wavelengths in combination with established shaping techniques in the visible and near IR domain. Additionally, chirped pulses might be used as quantum gates. The logic operations can be optimized by a modified Krotov OCT scheme including restrictions on the laser fields in the frequency domain to assure simple pulse spectra. Stimulated Raman gates are presented for a 2D qubit system which is described fully quantum chemically. Additionally, the effects using polarized laser fields are discussed.

[1] C. Tesch, R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 157901 (2002).

MO 7.7 Di 15:30 3F

Verstärken und Steuern von Kohärenzen in einem dissipativen Ozean — ●HEIDE IBRAHIM, MÓNKA HÉJJAS und NIKOLAUS SCHWENTNER — Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik, Arnimallee 14, 14195 Berlin

Eine Anregung mit Pulszügen deren Phasen kontrolliert werden, erlaubt das Zusammenführen von zeitlicher und energetischer Selektivität. Nach Testexperimenten mit zwei phasenabgestimmten Pulsen aus einem Michelson Interferometer [1] werden mit einem Pulsformer zeitlich ausgedehntere Pulsfolgen, zur spektral schärferen Anregung im Molekül, erzeugt. Sie sind auf das Schwingungsspektrum des Halogens Brom in einer Edelgasmatrix (Argon) [2] abgestimmt. Zwei Ziele werden dadurch erreicht: Erstens wird ein verschwindend kleiner Anteil einer kohärenten Signatur (B-Zustand) aus einem überragenden inkohärenten Untergrund (A-Zustand) durch Anregung mit kohärenten Pulszügen verstärkt herauspräpariert. Zweitens können durch spektrales Verschieben der Frequenzkammstruktur, welche dem Pulszug entspricht, Matrixphononen angeregt werden. Dies führt zu einer verstärkten oder abgeschwächten Kopplung des B-Zustands mit repulsiven Zuständen und somit zu einer Steuerung von Prädissoziation der B-Population. Die verwendeten Pulszüge werden spektral und zeitlich mit Hilfe von Fouriertransformation und Wellenpaketsimulationen bezüglich ihrer Phasen analysiert.

[1]: M. Fushitani, M. Bargheer, M. Gühr, H. Ibrahim und N. Schwentner, J. Phys. B, 2007, eingereicht [2]: H. Ibrahim, M. Gühr

und N. Schwentner, J. Chem. Phys. 2007, akzeptiert

MO 7.8 Di 15:45 3F

Von Neumann-Repräsentation zur Darstellung ultrakurzer Laserpulse — ●FRANK DIMLER^{1,2}, SUSANNE FECHNER¹, ALEXANDER RODENBERG^{1,2}, TOBIAS BRIXNER^{1,2}, DAVID TANNOR³ und GUSTAV GERBER¹ — ¹Physikalisches Institut, Universität Würzburg, Am Hubland, 97070 Würzburg — ²Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Am Hubland, 97070 Würzburg — ³Department of Chemical Physics, Weizmann Institute of Science, 76100 Rehovot, Israel

Im Gegensatz zur üblichen Darstellung des elektrischen Feldes im Frequenz- oder im Zeitraum bieten Phasenraumdarstellungen die Möglichkeit, die spektralen und zeitlichen Eigenschaften ultrakurzer Laserimpulse simultan und auf intuitive Weise zu erfassen.

Die von uns vor kurzem eingeführte [1], auf von Neumann zurückgehende Phasenraumdarstellung erlaubt im Gegensatz zu den üblicherweise verwendeten eine vollständige Rekonstruktion des elektrischen Feldes in Amplitude und Phase bei gleichzeitigem Erhalt der intuitiven Interpretierbarkeit.

Wir diskutieren den grundlegenden Formalismus anhand numerischer Beispiele und erklären, welche Frequenz- und Zeitaufösung in einer Phasenraumdarstellung prinzipiell erforderlich sind, um das elektrische Feld vollständig zu rekonstruieren.

[1]Optics Express, Vol. 15 Issue 23, pp.15387-15401