

## MC 3.1.8 Theoretische Chemie/ Quantenchemie Computerübungen im Wintersemester 2019/2020

### Übung 13: Femtochemie und Quantenkontrolle

Übungstag: 2020-01-14

#### Hintergrundinformation:

Um die Dynamik eines Systems zu kontrollieren (hier die Dissoziation eines dreiatomigen Moleküls), benötigt man in einem einfachen Fall ein Paar von zwei Laserpulsen. Der erste Puls, der Anregungspuls, gibt dabei den Startschuss für die Dynamik. Der zweite Laserpuls folgt in einem gewissen zeitlichen Abstand, der Verzögerungszeit genannt wird. Hier ist der zweite Laserpuls ein sogenannter *dump* Puls, der das Molekül wieder in den elektronischen Grundzustand – allerdings in einen hoch-schwingungsangeregten Zustand bringt. Durch geschickte Wahl der Verzögerungszeit des zweiten Laserpulses kann man die Bindung, die bevorzugt brechen soll, kontrollieren. Dieser Mechanismus bildet die Basis für eine der fundamentalen Quantenkontrolltheorien und ist das Hauptthema der heutigen Computerübung.

#### Ziele:

- Wellenpaketdynamik in mehreren elektronischen Zuständen mit je zwei Dimensionen
- Wechselwirkung mit mehreren Laserfeldern: Anregung von Wellenpaketsdynamik mit Femtosekunden-Laserpulsen in einem wasserähnlichen System.
- Quantenkontrolle: *pump-dump control*

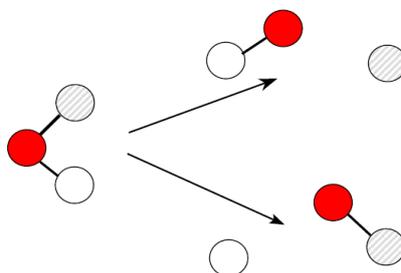


Abbildung 1: Dissoziationsschema – durch Wahl der Verzögerungszeit kann das Verhältnis der Dissoziationsprodukte verändert werden.

## Beschreibung und Methodik:

Sie finden wieder in Ihrem Verzeichnis / im Internet ein Fortran-90-Programm, welches aus 2 Dateien besteht, `main.f90` und `propagation.f90`.

Das Hauptprogramm, `main.f90` besteht aus den gleichen Teilen wie zuvor und ist dahingehend modifiziert worden, dass das System nun 2-dimensional ist (Dimensionen  $x$  und  $y$ ). Sie finden wieder in den ersten Zeilen einen Modulteil, der einige Umrechnungsfaktoren und Konstanten für alle Unterprogramme definiert, die Gitterparameter und -dimension (*Grid und Gridparameter*) und außerdem die *arrays* für die 2 Potentialkurven (**pot**) und die Grids im Impulsraum (**px, py**) definieren. Im weiteren Verlauf der Datei folgen das eigentliche Hauptprogramm, sowie die bekannten Unterprogramme `subroutine input`, `subroutine potential` und `subroutine nuclear_wavefct`.

Das System, welches wir heute genauer untersuchen, ist ein 2-dimensionales System ähnlich zum Wassermolekül, HOD. Dabei sind die elektronischen Potentiale für die O–H und die O–D Bindung gleich – die Unterscheidung erfolgt nur über die unterschiedlichen Massen im kinetischen Propagator. Im Besonderen betrachten wir zwei Potentiale, den elektronischen Grundzustand X (Morse) und einen angeregten Zustand A (nahezu harmonisch).

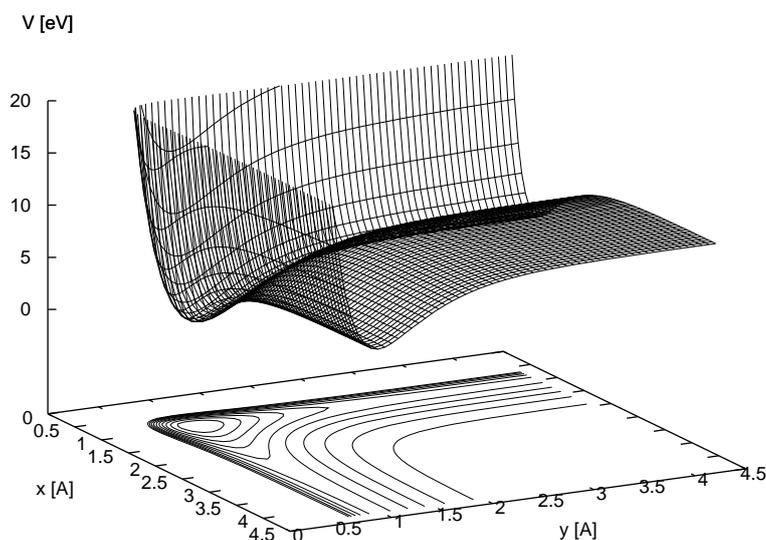


Abbildung 2: Grundzustandspotential von HOD. Für verschiedene Verzögerungszeiten (= Startzeit des zweiten Laserpulses relativ zum ersten Laserpuls) erfolgt Dissoziation entweder in  $x$  oder in  $y$  Richtung.

Die Datei `propagation.f90` beschreibt wieder die eigentliche Zeitentwicklung, dieses Mal in zwei Dimensionen,  $x$  und  $y$ . Die Anfangswellenfunktion ist der Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands,  $\psi_X(x, y, t = 0) = \phi_0''(x, y)$ . Wir simulieren die Wechselwirkung mit einem 30 fs langen Laserpuls mit einer Wellenlänge von 150 nm. Diese Wellenlänge ist

resonant bezüglich eines elektronischen Übergangs in den angeregten Zustand. Da ein so kurzer Puls spektral relativ breit ist, wird wieder ein **Wellenpaket** angeregt:

$$\psi_A(x, y, t) = \sum_n a_n \phi'_n(x, y) e^{-i E_n t}.$$

Wie bereits beim letzten Mal wird die Zeitentwicklung dieses Wellenpakets im angeregten Zustand  $\psi_A(x, y)$  (in atomaren Einheiten) beschrieben durch

$$\psi_A(x, y, t + dt) = e^{-i \hat{H}_0 dt} \psi_A(x, y, t) = U_A(t) \psi_A(x, y, t),$$

wobei der Exponentialfaktor wieder der Zeitentwicklungsoperator (*Propagator*) ist, und der (zeitunabhängige) Hamilton-Operator des Systems gegeben ist durch

$$\hat{H}_0 = \frac{P^2}{2m} + V(R);$$

dieses Mal findet die Propagation für Grund-, angeregten und wieder Grundzustand (in 2 verschiedenen Potentialen) statt, es muss also das Potential für den jeweiligen Zustand verwendet werden, siehe Abbildung 2.

Es wird wieder die *split-operator* Methode verwendet und der Propagator angenähert als

$$e^{-i \hat{H} dt} \approx e^{-i V(R) dt/2} e^{-i dt P^2/2m} e^{-i V(R) dt/2} + O(dt^3).$$

Zur Erinnerung: der kinetische Propagator mit  $P^2/2m$  wird auf die Wellenfunktion im Impulsraum multipliziert, d. h.  $\psi(P)$ , während der potentielle Propagator mit  $V(R)$  mit der Wellenfunktion im Ortsraum multipliziert wird,  $\psi(R)$ . Dies macht eine Fouriertransformation der Wellenfunktion zwischen den Multiplikationsschritten notwendig.

## Theoretischer Hintergrund

Die Anregung in das harmonische Potential erfolgt über Störungstheorie erster Ordnung. Dabei wird das Wellenpaket im angeregten Zustand  $\psi_A(R)$  beschrieben durch

$$\psi_A(R, t) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t U_A(t - t') W_{\text{Laser}1}(t') U_X(t') \psi_X(R) dt'.$$

Die  $U_A(t)$ ,  $U_X(t)$  sind die Propagatoren des angeregten und des Grundzustandes, und  $W_{\text{Laser}1}(t)$  ist die Dipolwechselwirkung mit dem Anregungslaser (*pump laser*):

$$W_{\text{Laser}1}(t) = -\mu_{X \rightarrow A}(x, y) \cdot E(t),$$

wobei  $\mu$  das Übergangsdipolmoment ist (hier als konstant = 1 angenommen), und  $E(t)$  das Laserfeld, das wieder parametrisiert ist als

$$E_1(t) = e^{-\text{fwhm}1*(t-t_1)^2} \cdot e^{-i \omega_1 t}.$$

Der erste Term beschreibt eine einhüllende Gauss-Funktion, in der der Wert **fwhm1** die Länge des Laserpulses, **t\_1** der Start und **omega1** die Frequenz des Pulses ist – alles Parameter freigegeben in der **input** Datei. Den Laserpuls können Sie sich in der Ausgabedatei **laser1.dat** ansehen.

Das Wellenpaket im angeregten Zustand propagiert nun ungestört weiter, bis zu einem Zeitpunkt **t\_2**, wenn der zweite Laserpuls kommt (Laserpuls in der Ausgabedatei **laser2.dat**):

$$W_{\text{Laser2}}(t) = -\mu_{A \rightarrow X}(x, y) \cdot E(t),$$

$$E_2(t) = e^{-\text{fwhm2} \cdot (t-t_2)^2} \cdot e^{-i\omega_2 t}$$

Zu diesem Zeitpunkt wird dann ein schwingungsangeregtes Wellenpaket im elektronischen Grundzustand erzeugt, beschrieben wie zuvor mittels Störungstheorie (formal Störungstheorie zweiter Ordnung):

$$\psi_G(x, y, t, t_{-2}) = \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t U_G(t-t') W_{\text{Laser2}}(t') U_A(t') \psi_A(x, y, t) dt'$$

Je nachdem, zu welchem Zeitpunkt der zweite Laserpuls, der das Wellenpaket wieder in den elektronischen Grundzustand "abregt" (im Folgenden *Dump-Laser* genannt), folgt das Wellenpaket hauptsächlich dem einen oder dem anderen Dissoziationskanal, im ersten Fall O–H + D, und im zweiten Fall O–D + H liefernd, siehe auch Abbildung 3.

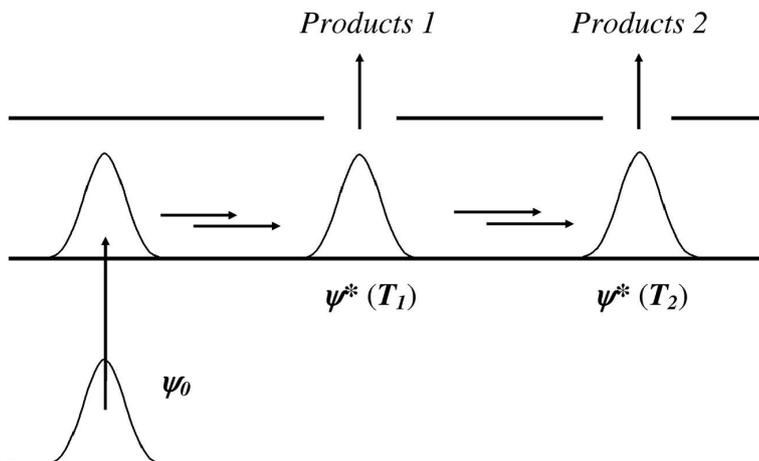


Abbildung 3: Pump-dump Kontrollschema: je nach Zeitpunkt des zweiten Laserpulses werden andere Produkte (oder andere Dissoziationsprodukte) bevorzugt gebildet.

## Durchführung:

Zunächst müssen Sie wieder die Fortran-90-Dateien mit `make` kompilieren. Dabei wird eine ausführbare Datei `dynamik3` erzeugt, die Sie ganz einfach mit

```
./dynamik3
```

starten. Die Rechnung gibt wieder einige Dateien als Output, die alle mit `.dat` enden. Sehen Sie sich diese Ausgabedateien genau an (z. B. mit `gnuplot`), einige sind einfache `xy`-Dateien, während dieses Mal mehrere Dateien `xyz`-Datei darstellen.

In der Datei `input` können (dürfen und sollen) Sie dieses Mal diese Parameter variieren:

```
Nt          = Anzahl der Zeitschritte.  
lambda      = Wellenlaenge des Anregungslasers in nm  
lambda2     = Wellenlaenge des Abfragelasers in nm  
tp, tp2    = Laenge Laserpuls 1, Laenge Laser 2  
t_1, t_2   = Start Laserpuls 1, Start Laser 2
```

- Variieren Sie für fixe Werte der Wellenlängen ( $\lambda = 150$  nm,  $\lambda_2 = 250$  nm) in der `input` Datei die Werte für `t_2`. Zeigen Sie, dass mit der Wahl von `t_2` das Produktverhältnis in den Dissoziationskanälen (Datei `L_R_Dissoziation.dat`) ändert.
- Erklären Sie, inwiefern das Produktverhältnis von der Dynamik im angeregten Zustand abhängt. Betrachten Sie hierzu den zeitlichen Verlauf der Ortserwartungswerte im angeregten Zustand (Datei `xy_a.dat`). Tragen Sie hierzu nicht nur die Spalten 1 und 2, sowie 1 und 3, sondern auch die Spalten 2 und 3 gegeneinander auf. Sie können diese Ortserwartungswerte auch in einem Movie betrachten: hierzu setzen Sie den Parameter `movieparam` in the `input` auf den Wert 1.

Dabei werden im Unterverzeichnis `/movie` mehrere `.gif` Dateien erstellt. Mit dem kleinen Programm `gifsicle` können Sie daraus eine animierte `.gif` Datei erzeugen:

```
gifsicle *.gif > ../../dens_in_a.gif
```

und diese anschließend mit dem Programm `gimp` ansehen.

- Ein ähnliches wie das von Ihnen betrachtete System wurde von David Tannor und Stuart Rice beschrieben "Control of selectivity of chemical reaction via control of wave packet evolution", J. Chem. Phys. 83, 5013 (1985) und "Coherent pulse sequence induced control of selectivity of reactions: Exact quantum mechanical calculations" J. Chem. Phys. 85, 5805 (1986). Dieser intuitive Ansatz prägt eine ganze Klasse von Kontrolltheorien.
-