

飞秒激光控制的量子分子动力学研究 ——多维三能级系统*

李 宏¹⁾ 张永强^{1,2)} 程 杰^{1,2)} 王鹿霞^{1,4)} 刘德胜^{1,2,3)†}

1) 山东济宁学院物理系, 曲阜 273100)

2) 山东大学物理与微电子学院, 济南 250100)

3) 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

4) 北京科技大学物理系, 北京 100083)

(2006 年 2 月 16 日收到 2006 年 9 月 28 日收到修改稿)

结合 MCTDH 方法和优化控制理论, 以具有三个电子能级, 三个振动自由度的吡嗪分子为例, 模拟了优化飞秒激光作用下的量子分子动力学过程. 在对多维两能级系统的优化控制模拟的基础上, 以三能级中的两个激发态为目标态, 考虑了不同的目标态对多维系统量子动力学过程的影响.

关键词: 飞秒激光控制, MCTDH 方法, 量子分子动力学

PACC: 8253, 3320

1. 引 言

对多原子分子激发态(振动激发态和电子激发态)量子动力学模拟一般需要解决两个关键问题, 一个是需要知道分子在各个自由度下的势能面, 对于小分子来说, 比如三原子分子, 可以通过第一性原理(*ab initio*)计算来决定系统的势能面, 但对于具有多个原子大分子来说, 用 *ab initio* 方法来求解系统在各个自由度的势能面是不可能的. 一个解决办法是给出一个参数化的势能模型并通过与 *ab initio* 的量子化学计算数据的比较来决定参数的值. 得到分子的势能面后, 我们就需要求解具有多个自由度多个电子态的量子动力学过程. 于是, 另一个关键问题就是对多自由度的分子的运动方程进行正确求解, 即求解含时的薛定谔方程. 一般来说, 在 Born-Oppenheimer 近似下可以对分子的电子基态给出正确的描述, 然而对于电子激发态来说一般存在两个或两个以上比较强的耦合态, 这样电子激发态的振动耦合就不能够忽略, 我们就需要建立多维、多电子态的势能面. 传统方法中计算分子的量子动力学过程需要的内存和计算量与所考虑的分子的自由度成指数增长, 由于计算机资源的限制, 传统方法就完全

失效了. 对于尺度中等的分子系统, 采用含时量子波包近似求解体系的量子分子动力学过程证明是一种非常有效的计算方法^[1]. 对于较大的分子系统, 最近发展起来的 MCTDH 方法^[2-5]由于采用了含时的展开基, 使处理较大分子体系的量子分子动力学过程成为可能.

近年来, 飞秒激光对分子的量子动力学的控制无论在实验研究领域还是在理论研究领域都十分活跃. 如在理论上用含时量子波包近似方法用来研究分子系统的相干控制以及混频激光控制问题^[6,7]. 关于量子分子动力学的优化控制问题, 文献^[8]将 MCTDH 方法与优化控制理论相结合, 讨论了在不同目标态下飞秒激光控制的两能级多自由度的分子动力学过程, 其中忽略了由两个激发态的耦合所形成的锥形交叉面对分子动力学过程的影响. 然而锥形交叉面的存在会使超快激光作用下的分子动力学过程变得丰富得多, 这样研究在给定目标态下具有锥形交叉面的多维系统的动力学过程本身就是一个非常有代表性的问题. 可以用三能级的振动耦合模型来描述吡嗪(*pyrazine*)分子, 本文以吡嗪分子为例, 将 MCTDH 与优化控制理论相结合, 对不同目标态下超快激光作用下的吡嗪分子的量子动力学过程进行了模拟, 首次对具有多电子态多自由度的分子

* 国家自然科学基金(批准号: 30574082, 10474056)和山东省自然科学基金(批准号: Z2005A01)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: liuds@sdu.edu.cn

进行的优化控制研究,讨论了给定目标态下的分子量子动力学过程.在文献[5]中已经详细介绍了 MCTDH 方法^[2-6]以及相关的优化控制理论^[9-11],这里就不再赘述了.

2. 基本模型

在多原子分子中,在 Franck-Condon 区域及其附近的锥形交叉面会对分子的动力学过程有比较大的影响.在锥形交叉面附近的绝热势能面通常有比较复杂的形式,可以有多个势能面最低点,与绝热势能面对应的透热势能面相对有较简单的结构,并且在透热表象中电子态间耦合形式规范,没有奇点.这些因素使透热表象在数值运算中非常具有吸引力.如文献[8]所述,我们用透热电子表象来描述具有振动耦合的多自由度多电子态吡嗪分子.在激光场的作用下,系统的哈密顿方程可以表示为

$$H(t) = H_{\text{mol}} + H_{\text{field}}, \quad (1)$$

其中等式右边第一项描述吡嗪分子,第二项为分子与激光场的耦合项.对于吡嗪分子,我们用以下的哈密顿量来表示,即

$$H_{\text{mol}} = \sum_i \frac{\omega_i}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + Q_i^2 \right) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_{S_1} & 0 \\ 0 & 0 & E_{S_2} \end{pmatrix} + \sum_{i \in \Gamma_1} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \kappa_i^{(1)} & 0 \\ 0 & 0 & \kappa_i^{(2)} \end{pmatrix} Q_i + \sum_{i \in \Gamma_3} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_i \\ 0 & \lambda_i & 0 \end{pmatrix} Q_i, \quad (2)$$

其中 Q_i 为无量纲的基态振动坐标,以 $Q_i = 0$ 为基态的平衡位置,基态与激发态之间有明显的分离, ω_i 是基态的振动频率.考虑到分子对称性的原因,耦合矩阵元必须与电子态与振动模的对称性相一致, Γ_1 为一组完全对称模, Γ_3 为一组反对称模,使具有相互作用的两个激发态有线性耦合.为了简单起见,在这个哈密顿中包括了完全对称的调制模 ν_1 和 ν_{6a} 以及非完全对称耦合模 ν_{10a} ,对分子对称性的描述以及各个模的命名法详见文献[12—15].由于考虑三个非简并的电子态,电子基态 S_0 ,电子激发态 S_2 以及与电子激发态 S_2 耦合的电子态 S_1 ,在一级近似下,忽略了电子激发态 S_1, S_2 与电子基态 S_0

间的振动耦合,哈密顿中的各个参数值与耦合常数列在文献[12,13,16,17]中.在这个模型下,在各个振动坐标中势能面的最低点可以看作是相应电子态的平衡位形.

吡嗪分子与激光场的耦合项我们给出如下形式

$$H_{\text{field}}(t) = -E(t)\hat{\mu}, \quad (3)$$

在吡嗪分子中电子基态 S_0 与激发态 $S_2(n\pi)$ 之间是偶极跃迁允许的,基态 S_0 与激发态 S_1 之间是偶极跃迁禁闭的,从 S_0-S_1 的偶极跃迁强度大约为 S_0-S_2 偶极跃迁强度的十分之一,所以在一级近似下,我们假设光激发仅仅发生在分子的基态 S_0 和激发态 S_2 之间,即

$$\hat{\mu} = d|\varphi_{S_2}\varphi_{S_0}| + d|\varphi_{S_0}\varphi_{S_2}|, \quad (4)$$

其中 d 为迁移偶极矩矩阵元.

相关的 MCTDH 方法简介,优化控制理论以及激光优化控制 MCTDH 方法结合过程中的技术问题详见文献[8]中的第二部分.

3. 结果和讨论

3.1. 对电子激发态 S_1 与 S_2 的优化控制

根据对吡嗪分子势能面的 *ab initio* 计算与相应的半经验计算,由于激发态 S_1 与 S_2 之间的电子耦合,吡嗪分子的三维势能面在电子激发态 S_2 的平衡位形附近存在一个锥形交叉面,这个锥形交叉面的出现使吡嗪分子在激光场的作用下使电子从电子态 S_2 到电子态 S_1 之间发生超快电子转移,这样电子波函数在电子激发态 S_2 上的寿命也会非常短,由此我们可以想象对电子激发态 S_1 上的超快激光优化控制要比对激发态 S_2 上的控制要容易一些.由于锥形交叉面的出现使分子的量子动力学过程变得复杂起来,在超快激光场的作用下,在给定目标态下波函数在具有锥形势能面存在的情况下的运动行为也比两维分子要复杂得多,也就成为理论工作者一个感兴趣的问题.在这一部分中,我们分别以整个电子激发态 S_1 和 S_2 为目标态,研究三维吡嗪分子的量子动力学过程.以整个电子激发态 S_1 为目标态,不考虑目标态所在的振动能级,我们设定目标态需要达到的时间即目标时间 t_f 为 100 fs,若以整个电子激发态 S_2 为目标态,由于锥形交叉面的出现使 S_2 电子态的超快电子转移,若给定目标时间 t_f 为

100 fs, 优化激光场只能在最后十几飞秒内发生, 因此我们在这个目标态下设定 $t_f = 30$ fs. 如图 1 所示的各个电子态的电子占据随时间的演变情况显示, 若以电子激发态 S_1 为目标态(图 1(a)), 当系统收敛以后, 在优化激光场的作用下电子被激发到 S_2 电子态, 同时转移到 S_1 态上, 在最后的 25 fs 内没有激发产生, S_1 态上的电子从 S_2 电子态上持续得到电子. 在 100 fs 的时候, 目标态即 S_1 电子态上的电子的产生率可以达到 80% 以上, 而基态与 S_2 电子态上的电子均降至 10% 以下. 以 S_2 电子态为目标态(图 1b)即使目标时间短至 30 fs, 优化激光场仍然在

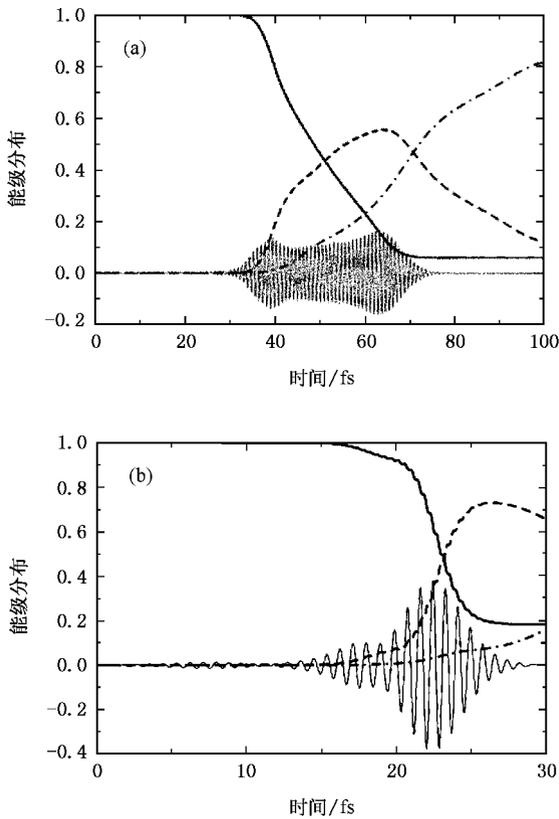


图 1 电子在基态 S_0 (实线), 激发态 S_2 (虚线) 以及激发态 S_1 (点划线) 上的能级占据随时间的演变过程, 以及相应的优化激光场的形状(细实线) (a) 电子态 S_1 为目标态 (b) 电子态 S_2 为目标态

最后的十几分秒中激发以避免从 S_2 电子态到 S_1 电子态的快速电子转移导致的目标态产生率的剧烈减小, 为了与实验条件相吻合, 在计算优化激光场的时候我们加了外形补偿函数 $\lambda(t) = \lambda_0 \sin^{-2}(\pi t/t_f)$ (详见文献 [8] 中的方程 (7)) 使优化激光场光滑地开启和关闭, 这样在激光场逐渐降为 0 过程中, 虽然 S_2

电子态为目标态, S_2 电子态上的电子仍不可避免地转移到电子态 S_1 中. 为了保证目标态的高产生率, 在优化激光场与到 S_1 电子态的电子转移之间存在一个竞争, 从 S_2 到 S_1 上的电子转移使目标态产生率减小同时激光场使目标态产生率增加. 如果我们在计算中令 $\lambda(t) = \lambda_0$, 这样使激光场强在目标时间 t_f 有机会达到最大值, 从而抑制了从 S_2 到 S_1 上的电子转移, 在没有外形补偿函数得到的优化激光场下得到的目标态产生率也远远高于有外形补偿函数下得到的目标态产生率.

在图 2 中我们给出了以 S_1 电子态为目标态的各个振动坐标下目标态在 100 fs 内的概率密度随时间的演变情况. 我们看到在优化激光场的激发下,

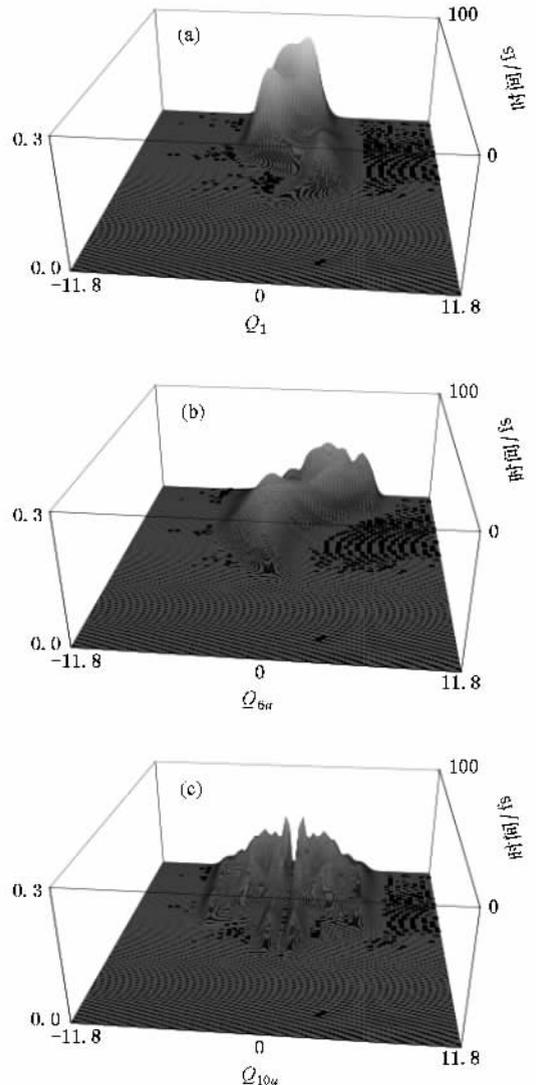


图 2 以电子态 S_1 为目标态, 在优化电场的激发下, 电子激发态 S_1 的约化密度概率在各个振动坐标下随时间的演变过程

波包在两个调制振动模坐标 Q_1 和 Q_{6a} 下的数学期望值从基态 S_0 出发, 到达 S_2 在各个调制振动模的平衡位形处, 然后向相反的方向振荡, 随后在 S_1 的平衡位形处振荡以达到目标态. 对于耦合模坐标 Q_{10a} 中, S_1 态的概率密度的振幅随时间演变而增加, 并且在振动空间中呈台阶式对称分布. 值得注意的是由于对称性原因波函数在 Q_{10a} 坐标中的数学期望值在整个演变过程为 0.

以 S_2 电子态为目标态, 如图 3 所示, 目标态波函数的演变状况与以 S_1 为目标态时的情况有很大的区别, 只有在最后的 20 fs 内, S_2 态的电子波函数在各个振动坐标中才被激发. 由于外形补偿函数, 在演变时间的最后, 部分电子转移到 S_1 电子态中.

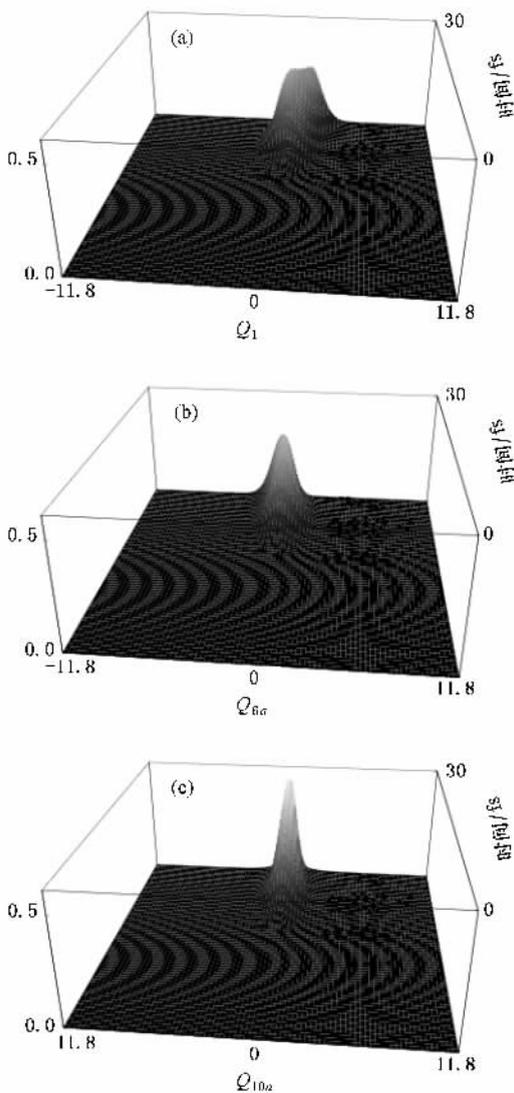


图 3 以电子态 S_2 为目标态, 在优化电场的激发下, 电子激发态 S_2 的约化密度概率在各个振动坐标下随时间的演变过程

比较图 3(c) 与图 3(c) 可以看到一个有趣的现象, 若以 S_1 电子态为目标态, S_1 电子态中的概率密度分布在其运动的所有空间中, 而在图 3(c) 中恰恰相反, 说明耦合模支持从 S_2 电子态到 S_1 电子态中的分子内部电子转移.

3.2. 对电子激发态 S_1 中的振动激发态的优化控制

由于高斯型波函数是抛物线型势能面的本征函数, 可以选择一个高斯型波函数作为目标态. 在这一部分中, 在每个振动坐标中我们选择一个高斯型波函数为目标态, 用高斯函数的中心来表征不同的目标态. 这种目标态可以认为是振动基态波函数偏离其平衡位置一定位形后所得到的态. 可以想象要实现这样具有确定的动量和位形的目标态, 要比在前一部分中以整个电子态为目标态要困难得多. 从图 2 和图 3 中可看到在达到目标时间 t_f 的时候波函数在两个调制模中达到他们各自的平衡位形附近, 因此假如将高斯型波函数的中心设置在目标电子态的平衡位形处, 会期望得到较高的目标态产生率. 若以电子态 S_1 为目标态, 其目标态波函数(高斯函数)的中心在 S_2 电子态的平衡位形处, 所需激光场的场强要比以整个电子态 S_2 为目标态要大得多(定义为 $\hbar\Lambda_0 = 2|d|^2/\hbar\lambda_0$, 其中 d 为基态 S_0 与激发态 S_2 之间的迁移偶极矩矩阵元, λ_0 为补偿函数的系数), 用与前一部分相同的 $\hbar\Lambda_0 = 2$ eV, 得不到收敛的结果. 在以下的模拟中, 采用 $\hbar\Lambda_0 = 10$ eV, 另一方面增加目标时间 t_f 使波函数在演变过程中有更多的振动周期振荡以达到目标态, 也可以使目标态的产生率增加. 在计算中发现 t_f 的增加对目标态的产生率的影响不大. 比如以 S_1 电子态在各个调制模振动坐标中的平衡位形的高斯函数为目标态, 若 $t_f = 100$ fs, 其目标态的产生率为 19.7%, $t_f = 200$ fs, 目标态的产生率为 25.1%, 若 $t_f = 400$ fs, 产生率为 26%, 而目标态的相对产生率, 即目标态的产生率与所占据的电子态的电子占据的比率, 均为 30%, 这说明延长目标时间只能使绝对产生率有所提高, 其目标态在整个电子态所占的比率是不变的. 在图 4 中给出了中心在调制振动模坐标中电子态 S_1 的平衡位形, 耦合模中 $Q_0 = 1$ 的高斯函数为目标态下, S_1 电子态在各个振动坐标中的电子概率密度随时间的演变情况, 由图 4 可以看到在调制模坐标 Q_1 和 Q_{6a} 中, 没有大幅的振荡可以观察得到, 波包在两个振动坐标

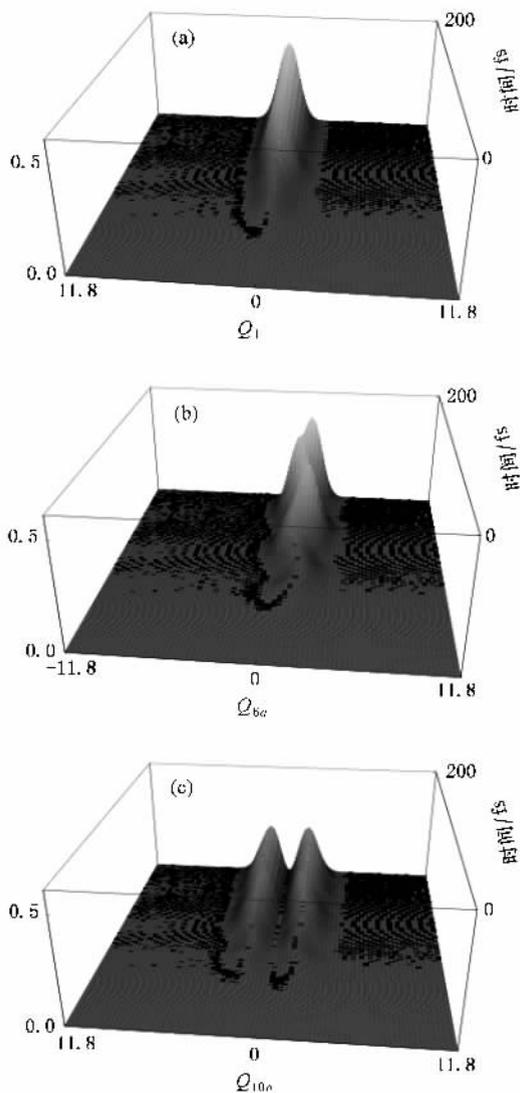


图4 以电子态 S_1 为目标态,在优化电场的激发下,电子激发态 S_1 的约化密度概率在各个振动坐标下随时间的演变过程.目标态在各个振动坐标中为高斯函数,其中心在两个调制模中为 S_1 的平衡位形,在耦合模中其高斯函数的中心在 $Q_{10a} = 1$ 处

中在目标时间 t_f 时刻达到最大,在耦合坐标 Q_{10a} 中由于给定目标态的位形与对称性原因,其概率密度呈现马鞍状,与以整个电子态 S_1 为目标态中耦合振动模坐标中的概率密度演变情况有较大的不同(比较图 3(c)).相应的各个电子态电子占据与优化激光场(如图 5 所示)表明在此目标态作用下,其优化激光场的形状要比以整个电子态 S_1 为目标态要复杂得多,收敛后所得到的优化场布满了所有的时间演变区域,在整个过程中, S_2 电子态的电子占据始终被抑制, S_1 电子态的电子占据在整个过程中单调增加.虽然这个目标态所需的能量是 $\hbar\Lambda_0$ 是以整个

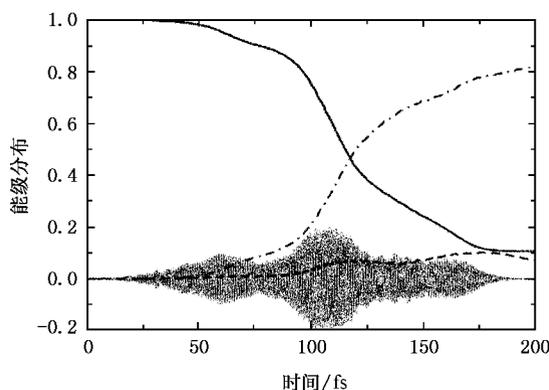


图5 电子在基态 S_0 (实线),激发态 S_2 (虚线)以及激发态 S_1 (点划线)上的能级占据随时间的演变过程,以及相应的优化激光场的形状(细实线).其目标态同图 4

电子态 S_1 为目标态的 5 倍,但两种目标态下优化激光场场强的大小却相差不多.

4. 运行 MCTDH 计算中的精度控制

MCTDH 作为一种求解含时薛定谔方程的近似方法,在与优化控制理论相结合的运算过程中必须对其精度及收敛行为进行控制.影响其精度及收敛行为的参量主要有两个,一个是单粒子波函数(single-particle function)数目的选择,一个是波函数传播过程中选择合适的时间步长 Δt .下面我们以下三能级系统中以 S_1 电子态为目标态为例介绍一下本论文中精度参量的选择.在 MCTDH 算法中检测单粒子波函数的数目能否使系统收敛的标志是自然布居(natural population)是否足够小,而步长的选择则直接影响优化控制的精度和计算时间.图 6 列出了在计算中给定不同数目的单粒子波函数,传播步长 Δt 为 0.04 fs 条件下目标态的产生率与迭代次数的曲线图.从图 6 中可看到在计算中若要求在每个电子态每个振动自由度自然布居都小于 1.8×10^{-2} 目标态产生率没有收敛,显然所对应的单粒子波函数是不够的,若选择自然布居小于 1.5×10^{-3} 或 6.8×10^{-5} ,系统的目标态产生率呈现收敛,在 15 次迭代时,两者之间的差别大约为 2%,但点划线对应的计算时间是实现对应的计算时间的两倍,因此在本论文的计算中我们采用实线对应的单粒子波函数,其 6a 振动模在 S_0, S_1, S_2 三个电子态上对应的单粒子波函数的数目分别为 8, 12, 12.在相同条件下我们也比较了在不同的传播步长 $\Delta t = 0.02, 0.04$,

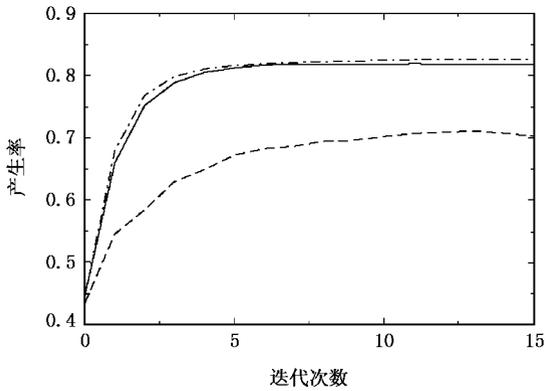


图6 以电子态 S_1 为目标态, 在计算中令传播步长 Δt 为 0.04 fs , 在不同的自然布居控制条件下, 目标态的产生率与优化迭代次数的曲线图. 其中不同的在基态 S_0 (实线) 激发态 S_2 (虚线) 以及激发态 S_1 (点划线) 上的实线为每个电子态每个振动自由度的自然布居都小于 1.5×10^{-3} , 虚线为自然布居小于 1.8×10^{-2} , 点划线为自然布居小于 6.8×10^{-5} .

0.08 fs 下的目标态收敛情况, 发现 Δt 取 0.02 fs 与 0.04 fs 时得到相同的结果, 计算时间前者却是后者的近 10 倍, 而 Δt 取 0.08 fs 时对应的优化激光场有不稳定的振荡, 因此我们认为在计算中选择 $\Delta t =$

0.04 fs 是合适的.

5. 结 论

本文以具有三个自由度三个能级的吡嗪分子为例, 结合 MCTDH 方法与优化控制理论, 实现了对具有多维多电子态分子的飞秒激光控制. 研究了在不同目标态下, 波函数在优化激光场作用下的演变规律, 并演示了在飞秒激光优化场的作用下, 波函数在各个振动坐标下的量子动力学过程. 与两能级系统相比, 由于两个激发态之间有比较强的电子耦合, 从电子态 S_2 到电子态 S_1 之间有超快电子转移, 实现对电子态 S_2 的控制要比实现对电子态 S_1 的控制要困难得多. 在对整个 S_2 电子态的控制中, 由于优化激光场的激发与激发态间电子的超快电子转移的共同作用, 在优化激光场的作用下, 激发只发生在最后的几十飞秒内. 对振动坐标的某个特定位形上波函数的优化控制要比对整个激发态的优化控制所需能量大得多, 增加目标时间只能在一定程度上提高绝对产生率的提高, 相对产生率保持不变.

[1] Chu T S, Zhang Y, Han K L 2006 *International Reviews in Physical Chemistry* **25** 201
 [2] Meyer H D, Manthe U, Cederbaum L S 1990 *Chem. Phys. Lett.* **165** 73
 [3] Manthe U, Meyer H D, Cederbaum L S 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3199
 [4] Beck M H, Jäckle A, Worth G A 2000 *Phys. Rep.* **324** 1
 [5] Meyer H D, Worth G A 2003 *Theor. Chem. Acc.* **109** 251
 [6] Hu J, Han K L, He G Z 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 123001
 [7] Zhang H, Han K L, He G Z, Lou N Q 1998 *Chem. Phys. Lett.* **289** 494
 [8] Li H, Zhang Y Q, Cheng J, Wang L X, Liu D S 2007 *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) (in Press) [李宏, 张永强, 程杰, 王鹿霞, 刘德胜 2007 物理学报(待发表)]

[9] Yan Y J, Gillian R E, Whitnell R M, Wilson K R, Mukamel S 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2320
 [10] Zhu W, Botina J, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 1953
 [11] Zhu W, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 385
 [12] Worth G A, Meyer H D, Cederbaum L S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3518
 [13] Kühn A, Domcke W 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 263
 [14] Köppel H, Domcke W, Cederbaum L S 2002 *Adv. Chem. Phys.* **57** 59
 [15] Meyer H D 2005 *J. Phys. Conference Series* **4** 66
 [16] Schneider R, Domcke W, Köppel H 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 1045
 [17] Innes K K, Ross I G, Monaw W R 1998 *J. Mol. Spectrosc.* **132** 492



Laser pulse control of ultrafast heterogeneous electron transfer ——The multiple vibrational mode three electronic state system *

Li Hong¹⁾ Zhang Yong-Qiang^{1 2)} Cheng Jie^{1 2)} Wang Lu-Xia^{1 3)} Liu De-Sheng^{1 2 3)†}

1 *Department of Physics, Jining University, Qufu 273100, China*

2 *School of Physics and Microelectronics, Shandong University, Jinan 250100, China*

3 *National Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China*

4 *Department of Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*

(Received 16 February 2006 ; revised manuscript received 28 September 2006)

Abstract

With the combination of the optimal control theory and MCTDH method, optimal controlling of multi-dimensional multi-state molecule such as pyrazine is realized. The quantum dynamics of this molecule under the excitation of optimal pulse is simulated. On the basis of the simulation of two-state multi-dimensional system, we consider the two excited states as target states, and the effect of target state on the quantum dynamics is discussed.

Keywords : optimal control, MCTDH method, quantum dynamics

PACC : 8253, 3320

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574082, 10474056) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. Z2005A01).

† E-mail: liuds@sdu.edu.cn