

PTCDA 分子基态的飞秒激光控制研究^{*}

王鹿霞[†] 樊 飞

(北京科技大学应用科学学院, 北京 100083)

(2008 年 8 月 25 日收到, 2008 年 9 月 5 日收到修改稿)

将优化控制理论和多组态含时 Hartree (MCTDH) 方法相结合, 建立了适合于 MCTDH 方法的计算具有平面结构的 PTCDA 分子的多自由度振动量子模型, 研究了在 PTCDA 分子激发后从分子激发态回落至分子基态的动力学过程. 在理论上分析了约化目标态产生率与激发脉冲、分子的演变时间及优化场的有效能量之间的关系. 对分子在各个振动坐标下波函数的振动分布做了分析与比较. 研究发现, 增加分子的回落演变时间在提高目标态产生率的同时可以使优化激光控制场的强度降低, 这为实验上用低能量激光最大程度地实现目标态提供了有效手段.

关键词: PTCDA, 多组态含时 Hartree 方法, 飞秒激光控制

PACC: 8253, 7847, 3450

1. 引 言

PTCDA (3, 4, 9, 10, perylene tetracarboxylic dianhydride, 分子式为 $C_{24}O_6H_8$) 属于二萘嵌苯 (perylene) 的衍生物, 是一种红色粉末状单晶系宽禁带有机半导体材料, PTCDA 的分子结构如图 1 所示. 这种具有共轭结构的分子由于其独特的平面晶体结构在多种不同衬底上容易形成有序薄膜, 并且具有迁移率高、稳定性好等优点, 其优异的光电性质及强荧光性质被应用在场效应管、有机发光二极管等器件的研制中^[1].

实验科学工作者通过扫描隧道显微镜研究在不同衬底下的 PTCDA 薄膜从而给出其结构及形态特征. 通过扫描隧道分光镜 (STS) 得到的电压电流关系而给出其表面态密度信息, STS 与紫外光电发射分光镜相结合而得到在金属界面上的 PTCDA 的电子特性^[2]. 在对 PTCDA 分子激发态动力学的实验研究中, 通过飞秒激光的抽运-探测实验的瞬间吸收谱得到 PTCDA 分子激发态的弛豫时间^[3, 4], 通过双光子光电分光光谱揭示了在飞秒激光作用下 PTCDA 的分子激发态随时间的演变过程^[5]. 与实验研究的长足进展相比较, 对 PTCDA 分子的理论研究由于理论方法的限制大多停留在对其静态结构的分析^[6]及在

一维约化振动模模型下元激发的电荷转移及其光谱研究上^[7], 远远滞后于其相关的实验研究. 由密度泛函理论的计算^[6]可知, PTCDA 分子属于 D_{2h} 对称点群, 具有 108 种内禀振动模, 其中 46 种为红外活性模, 54 种拉曼活性模, 另外有 8 种惰性模. 在超快激光作用下 PTCDA 分子的动力学描述中对所有振动模的完全描述是不可能的也是没有必要的. 理论研究中需要针对那些对其振动谱有关键作用的若干个振动模进行描述. 对于分子量子动力学过程的求解, 传统的计算方法其计算量随分子自由度的指数增大. 由于计算机资源的限制对于具有多个自由度的分子的量子动力学过程的正确求解的传统方法就完全失效了. 多组态含时 Hartree (multi-configuration time-dependent Hartree, MCTDH) 方法是一种有效的正确求解具有多个自由度系统的含时薛定谔方程的近似方法. 其基本思想是, 将系统的波函数按照含时的乘积态 (Hartree 乘积) 即单粒子波函数 (single particle function) 展开 (其展开系数也是含时变量), 这样单粒子波函数随着系统波函数的运动而随之变化, 因此需要较少的展开基就可以使系统收敛. 利用由量子化学计算所得到的关于分子结构 (振动) 及电子特性的信息可以应用 MCTDH 方法来处理较大分子系统随时间演变的过程^[8-11]. 飞秒激光作用下的抽运-回落过程是实现分子化学反应的控制及对分子激发

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 31064004) 和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

[†] E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn

态的探测过程的一个必要步骤,在理论和实验上都有较多的研究^[12,13].在我们以前的工作中曾用 MCTDH 方法与优化控制理论相结合计算了在溶液中吡嗪(pyrazine)分子的动力学过程^[13,14],在本文中,我们在原来工作基础上^[14-16]研究具有多模结构的 PTCDA 分子在飞秒激光控制下电子的抽运-回落的量子动力学过程,并就优化控制产生率的依赖因素作系统的研究.

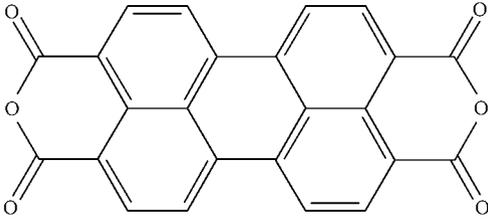


图1 PTCDA 的分子结构示意图

2. 理论模型及相关公式

描述在激光脉冲作用下 PTCDA 分子的哈密顿量可以分为两部分,即分子部分哈密顿量和与外场耦合部分哈密顿量,即

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

分子部分哈密顿可以写为

$$H_{\text{mol}} = H_{\text{vib}} |\varphi_g \varphi_g| + (E_e + H_{\text{vib}} + \sum_j \kappa_j q_j) |\varphi_e \varphi_e|. \quad (2)$$

这里 φ_g 和 φ_e 分别表示 PTCDA 分子的基态和激发态的电子波函数, E_e 为垂直电子激发能,电子态的振动哈密顿 H_{vib} 的具体形式为

$$H_{\text{vib}} = \sum_j \frac{\hbar \omega_j}{2} \left(-\frac{\partial^2}{\partial q_j^2} + q_j^2 \right), \quad (3)$$

其中 ω_j 为第 j 个简正坐标 q_j 下的振动频率.我们将三个简正模模型的 PTCDA 分子的参数(包括振动频率 ω_j 、激发态平衡位置参数 κ_j 、各个振动模的振动周期 T_j 以及在激发态上的平衡位置 q_j^0)列在表 1 中,这里 $E_e = 2.462 \text{ eV}$.

表1 三维简正振动模型下 PTCDA 分子的物理参数

j	ω_j/cm^{-1}	κ_j/cm^{-1}	q_j^0	T_j/fs
1	228	523	2.29	146.2
2	1296	3176	2.45	25.7
3	1622	4947	3.05	20.6

在 PTCDA 分子中电子基态与我们所考虑的激发态之间是偶极跃迁允许的,因此与外电激光场的耦合项可以写为

$$H_{\text{field}}(t) = -E(t) \hat{\mu} = -E(t) (d |\varphi_e \varphi_g| + \text{H.c.}), \quad (4)$$

其中 d 为偶极跃迁矩阵元,在 Condon 近似下我们认为其独立于振动坐标为常数.电场强度 E 为线性极化量(其极化单位矢量为 n).

在我们以后的讨论中只讨论分子内部的电子态及振动态的动力学,而忽略分子在凝聚相中与外界的耦合以及在气相中的旋转运动,不考虑分子的随机空间方向,这样偶极矩 d 与场极化单位矢量 n 的乘积在我们所考虑的分子中均为常数.在低温条件下分子在激发前可以表示为纯态即分子处于其电子和振动基态并且有固定的空间方向.

3. 优化控制理论与 MCTDH 方法

优化控制理论是描述分子系统在亚皮秒量级的量子现象进行控制的一种近似理论,实验上对多原子分子及凝聚态系统的飞秒激光控制已经实现^[17,18].这个理论的基本思想是在能量限定的条件下设计具有特殊频率及强度的激光场为在给定的时间 t_f 内最大程度地实现给定的目标态.数学上就是要实现这个目标态的数学期望值的最大值^[19-22],这个目标态我们用算符 \hat{O} 来表示,在纯态条件下目标态的产生率写为

$$\mathcal{O}(t_f; E) = \langle \Psi(t_f) | \hat{O} | \Psi(t_f) \rangle. \quad (5)$$

其限定条件之一为激光场场强为有限值,另一个限制条件是物理限制,即波函数必须满足薛定谔方程.在这两个限制条件下,在数学上求解优化控制激光场需要求解下列方程的极值:

$$\mathcal{K}(t_f; E) = \mathcal{O}(t_f; E) - \frac{1}{2} \int_0^{t_f} dt \lambda(t) E^2(t), \quad (6)$$

其中 λ 为补偿函数,在求解极值时给定补偿函数以确定所需的能量.从(6)式可以看出 λ 增加使激光场强度减小.在计算中我们令

$$\lambda(t) = \lambda_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_f}\right), \quad (7)$$

使激光场光滑地开启和关闭^[20,21].求解的具体方法可以用正向传播(波函数为 $|\Psi(t)\rangle$)和反向传播(波函数为 $\langle\Theta(t)|$)的迭代机制来实现,在迭代中求解非线性的耦合方程以得到优化控制激光场

$$E(t) = -\frac{2}{\hbar\lambda(t)} \text{Im}\{ \Theta(t; E) | \hat{\rho} | \Psi(t; E) \}. \quad (8)$$

具体的迭代求解过程及相关公式参阅文献[14, 15, 19—22].

我们这里所用的近似中波函数 $|\Psi(t)\rangle$ 及 $|\Theta(t)\rangle$ 由 MCTDH 方法^[8-10]得到, 在应用 MCTDH 方法时将波函数按照电子态进行非绝热展开, 具体形式为

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{a=g,e} \chi_a(q, t) |\varphi_a\rangle \quad (9)$$

和

$$|\Theta(t)\rangle = \sum_{a=g,e} \vartheta_a(q, t) |\varphi_a\rangle, \quad (10)$$

其中 $\chi_a(q, t)$ 和 $\vartheta_a(q, t)$ 分别为正向传播和反向传播的振动波函数. 为了讨论方便我们引入一个有效能量函数 $\Lambda_0 = 2|d|^2 / (\hbar^2 \lambda_0)$, 这样与外电场的耦合部分就可以写为

$$d \cdot E(t) = -\hbar\Lambda_0 \sin^2\left(\frac{\pi t}{t_f}\right) \text{Im}\{ \vartheta_e(t) | \chi_g(t) + \vartheta_g(t) | \chi_e(t) \}. \quad (11)$$

在 MCTDH 方法的框架下对关于振动波函数 χ_a 和 ϑ_a 的含时薛定谔方程求解, 首先需要引入下列展开(以 χ_a 为例):

$$\chi_a(q, t) = \sum_{\kappa_1=1}^{M_1} \sum_{\kappa_2=1}^{M_2} \dots \sum_{\kappa_N=1}^{M_N} A_{\kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_N}^{(a)}(t) \prod_{j=1}^N \xi_{\kappa_j}^{(a)}(q_j, t), \quad (12)$$

其中 M_j 为对应于第 j 个振动模的单粒子波函数 $\xi_{\kappa_j}^{(a)}(q_j, t)$ 的数目, $A_{\kappa_1 \kappa_2 \dots \kappa_N}^{(a)}(t)$ 为对应于某个 Hartree 乘积项 $\prod_j \xi_{\kappa_j}^{(a)}(q_j, t)$ 的含时展开系数, 其展开系数和 Hartree 乘积项均依赖于电子态 $a = g, e$. 反向传播波函数 $\vartheta_a(q, t)$ 以相同形式展开.

在原始 MCTDH 软件包^[23]中不支持对诸如外电场场强如公式(8)所示形式的非线性含时薛定谔方程的求解, 为了用 MCTDH 方法求解波函数并尽量接近原始的优化控制理论以保证系统的收敛, 我们做了如下的近似: 对第 n 次迭代过程所用的激光场 $E^{(n)}(t)$ 原始方法由 $\chi_a^{(n-1)}(t)$ 和 $\vartheta_a^{(n)}(t)$ 得到, 用同一迭代过程中前一时刻所得的计算值通过二次外插法得到. 具体过程如下: 首先计算前一个时刻的优化场

$$E^{(n)}(t - \Delta t) = -\frac{2}{\hbar\lambda(t - \Delta t)} \times \text{Im}\{ \Theta^{(n-1)}(t - \Delta t; E) | \hat{\rho} | \Psi^{(n)}(t - \Delta t; E) \}. \quad (13)$$

然后引入两个辅助场来实现二次外插法, 其具体形式分别为

$$E_{\text{aux}}^{(1)} = \frac{1}{2} (E^{(n)}(t - 3\Delta t) - 4E^{(n)}(t - 2\Delta t) + 3E^{(n)}(t - \Delta t)) \quad (14)$$

和

$$E_{\text{aux}}^{(2)} = \frac{1}{2} (E^{(n)}(t - 3\Delta t) - 2E^{(n)}(t - 2\Delta t) + E^{(n)}(t - \Delta t)). \quad (15)$$

用外插法得到 t 时刻和 $t + \Delta t$ 时刻的激光场

$$E^{(n)}(t) = E^{(n)}(t - \Delta t) - E_{\text{aux}}^{(1)} + E_{\text{aux}}^{(2)} \quad (16)$$

和

$$E^{(n)}(t + \Delta t) = E^{(n)}(t - \Delta t) + 2E_{\text{aux}}^{(1)} + 4E_{\text{aux}}^{(2)}. \quad (17)$$

这两个时刻的优化场连同前一时刻的激光场 $E^{(n)}(t - \Delta t)$ 一起, 在 MCTDH 方法下求解所需整个时间间隔内的优化场.

4. 结果和讨论

优化控制理论下在给定时间 t_f 内实现对 PTCDA 分子基态上电子的相对最大占据是我们的优化控制的目标. 这样我们的目标态为 PTCDA 分子的电子基态 $|\varphi_g\rangle$, 在纯态条件下方程(5)中的算符 \hat{O} 为 $|\varphi_g\rangle\langle\varphi_g|$, 这个目标需要通过电子的抽运-回落过程来实现. 具体步骤是, 第一步需要一个激发脉冲将电子从分子的基态激发至激发态(抽运过程), 这个激光场的频率及强度依赖于实验要求. 在第二步中我们需要一个初始脉冲 $E^{(0)}(t)$, 使电子在分子的两个电子态之间转移, 这个过程作为优化控制迭代过程的第 0 次正向传播, 在这一步中同时得到 0 阶正向波函数 $\Psi^{(0)}(t)$. 在第三步的反向传播(计算 $\Theta^{(0)}(t)$)中, 从时间 t_f 开始, 其“初始”条件为第二步中在时间 t_f 时得到的基态波函数 $\Psi_g^{(0)}(t_f)$, 其优化激光场由 $\Psi^{(0)}(t)$ 和 $\Theta^{(0)}(t)$ 通过二阶外插法得到(见方程(13)–(17)), 这一步结束时我们得到在整个时间范围内的反向波函数 $\Theta^{(0)}(t)$. 随后的第四步计算第一次迭代过程的优化激光场 $E^{(1)}(t)$ 及相应的正向传播波函数 $\Psi^{(1)}(t)$. 然后将第三步和第四步扩展直到最后系统完全收敛.

我们需要一些物理量来表征模拟结果以及实现对分子基态优化控制的分析, 如分子电子态的电子占据, 其定义为

$$P_a(t) = \chi_a(t; \mathbf{E}) | \chi_a(t; \mathbf{E}) \\ = \int dq | \chi_a(q, t; \mathbf{E}) |^2, \quad (18)$$

其中 $\chi_a(t; \mathbf{E})$ 为系统收敛后第 n 次迭代得到的振动波函数, q 为所有振动坐标的缩写, a 为电子态. 为了详细表征激光场作用下某个电子态 a 在某个约化坐标 q_j 下的振动动力学的函数分布情况, 我们引入下面的物理量:

$$D_a(q_j, t) = \int d\tilde{q} | \chi_a(q, t; \mathbf{E}) |^2, \quad (19)$$

其中 $\int d\tilde{q}$ 表示对除了坐标 q_j 外所有坐标的积分. 在抽运-回落的动力学过程中, 抽运过程中基态电子的激发依赖于激发脉冲的强度及频率, 若用方程(5)的 $\alpha(t_f; \mathbf{E})$ 来表示的目标态产生率会给数据分析带来一定的不确定性. 我们用下面的约化目标态产生率来消除这种不确定性:

$$O^{(n)}(t_f; \mathbf{E}) = \frac{P_g^{(n)}(t_f) - P_g^{(e)}}{1 - P_g^{(e)}}, \quad (20)$$

其中 $P_g^{(n)}(t_f)$ 为系统收敛后在第 n 次迭代的 t_f 时刻基态电子占据, $P_g^{(e)}$ 为激发脉冲作用结束后基态的电子占据.

如上所述, 我们需要一个抽运激光场激发电子到分子的激发态, 实验上用频率为 511, 517, 523 nm 的短脉冲来实现这一过程. 图 2 给出在频率为 517 nm, 半高宽(FWHM)为 15 fs 的激发脉冲作用下 PTCDA 分子的能级电子分布及相关脉冲. 我们看到在给定强度的激光场作用下, 在 40 fs 的时间间隔内超过 80% 的基态电子被单向激发至激发态, 没有电子回落发生. 其振动波函数在各个坐标上的分布(图 2 中只以 q_1 和 q_2 坐标为例)显示电子被激发后在其各个振动坐标中的平衡位置附近作微小振荡.

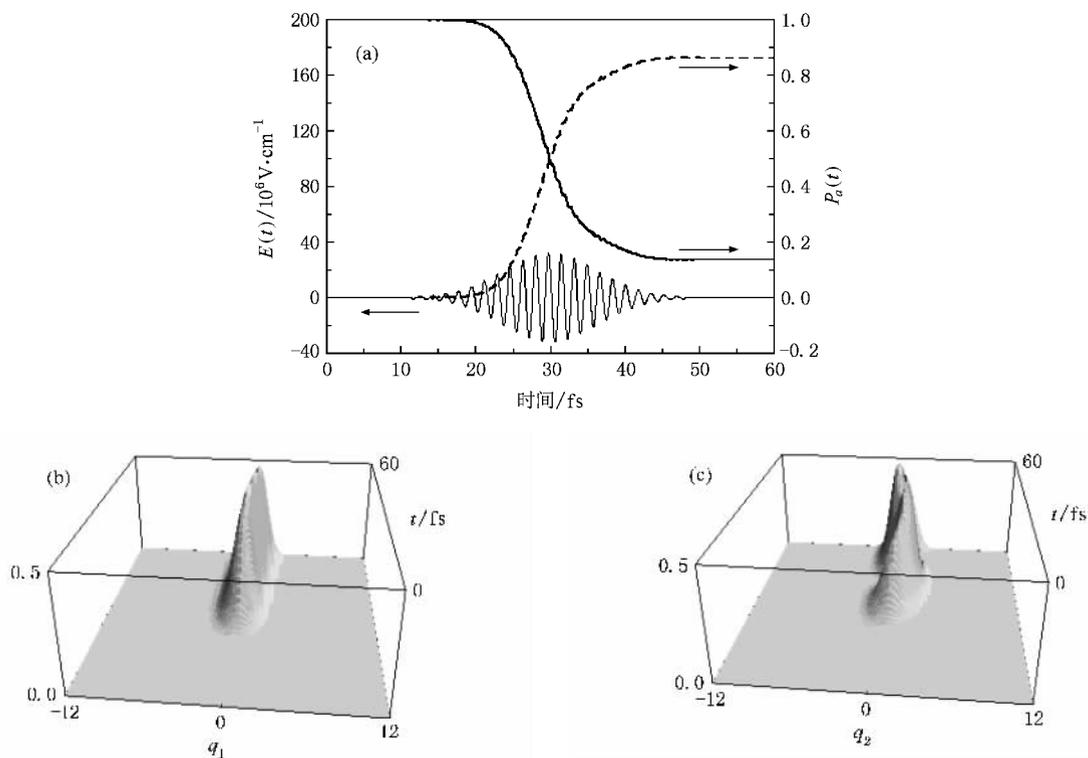


图 2 PTCDA 分子在频率为 517 nm, FWHM 为 15 fs 的激发脉冲作用下各能级的电子分布及相关脉冲 (a) 以及其激发态在 q_1 (b) 和 q_2 (c) 坐标下振动波函数的分布情况 (a) 图中实线表示基态能级电子分布, 虚线表示激发态, 细实线为激发脉冲

电子激发至激发态后, 接下来的优化控制任务就是寻找在限定场强下特殊频率的激光场将电子回落至电子基态. 对于我们所考虑的两个能级的 PTCDA 分子, 由于没有激发态间的锥形交叉(CI), 其

约化目标态产生率可以达到 0.95 以上, 将电子回落至激发态的控制任务比较容易实现. 图 3 给出在 FWHM 为 15 fs 的三个不同频率相同强度的激发脉冲作用下其约化目标态产生率随迭代次数的变化曲

线.图 3 表明,在三个激发脉冲作用下,约化目标态的产生率的收敛情况大致相同,均达到 0.88 以上.我们的计算还发现,约化目标态产生率同时依赖于激发脉冲的宽度,宽脉冲使得振动波函数向振动高量子数扩展,限制了优化控制过程中电子的回落过程,因此较宽脉冲而言其约化目标态产生率也较小.

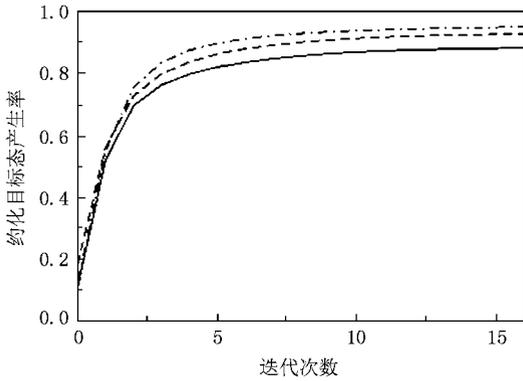


图 3 在 FWHM 为 15 fs 半高宽的三个不同频率相同强度的激发脉冲作用下约化目标态产生率随迭代次数的变化.实线对应的波长为 511 nm,虚线对应的波长为 517 nm,点划线对应的波长为 523 nm

图 4 给出了在 FWHM 为 15 fs 频率为 517 nm 的激发脉冲作用下系统收敛后电子的能级占据曲线及相应的优化控制激光场.与图 2 相比较优化控制的优越性在这里得到了突出的表现,在 500 fs 的时间间隔内,优化激光场由无数个小脉冲相互交叠组成,在其作用下基态电子单调增加,激发态电子单调减少,其优化控制场的强度仅为激发场强度的 1/15(注意图 4 与图 2 具有不同的电场强度单位).在这样场强的激光脉冲作用下在 500 fs 的时间内基态上电子达到 0.94.基态能级上的波函数在各个坐标上的分布动力学(图中只给出在 q_1 和 q_2 上的分布)表明,随着时间的增加,波函数在基态上的增加也越来越明显并相对于其平衡位置作比较强的振动,由于 q_1 上的振动周期为 146 fs,在 500 fs 的时间内可以观察到三个明显的振动过程.对于 q_2 和 q_3 振动周期分别为 26 和 21 fs,波函数在坐标上的分布也可以观察到 20 多个振动分布.

从以上分析可知,在目标时间 t_f 为 500 fs 内,在 q_1 坐标内波函数完成三个振荡过程实现较高的约化目标态产生率,在相同条件下若缩短 t_f ,虽然在 q_2 和 q_3 的坐标内波函数可以完成多个振荡,但在 q_1 坐标内的振荡大大受到限制,从而使目标态产生

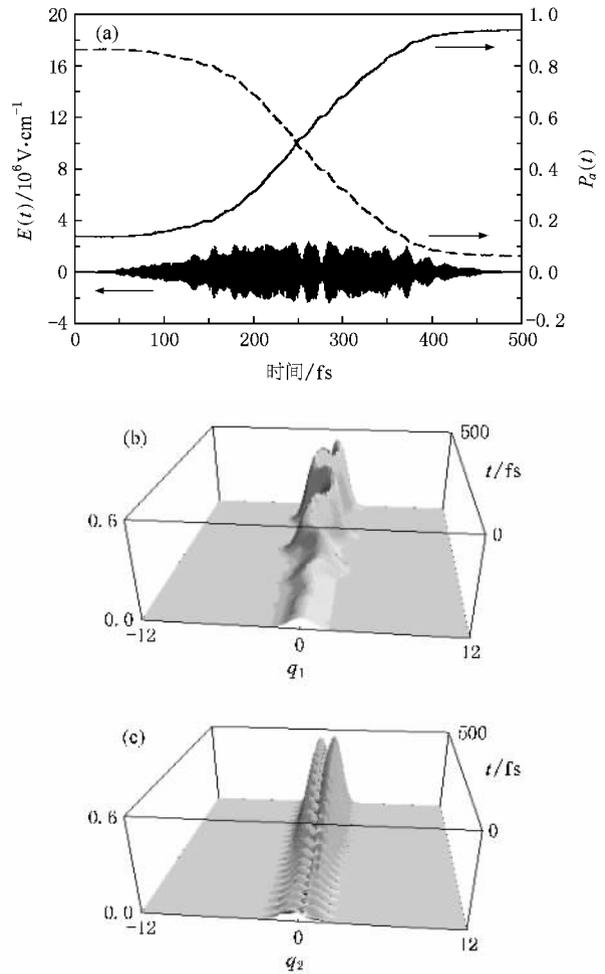


图 4 优化控制激光场作用下 PTCDA 分子动力学过程 (a)为各个能级上的电子分布及相应的优化激光场,图中实线表示基态能级电子分布,虚线表示激发态,细实线为激发脉冲 χ (b)和 (c)为基态在 q_1 和 q_2 坐标下振动波函数的分布情况

率下降.目标时间为 200 fs 的优化过程中波函数在 q_1 坐标内的振荡仅为一个周期,大大限制了回落过程的实现,相应的目标态产生率仅为 0.72.随着目标时间的增加在 q_1 坐标内的振荡逐个增加,目标态产生率的差距相应地逐个减小,如对于 $t_f = 300, 400$ 和 500 fs 的演变时间约化目标态的产生率分别为 0.84, 0.90, 0.92.演变时间的长短同时对优化控制激光场有较大的影响,图 5 所示为演变时间分别为 200, 300, 400, 500 fs 的优化激光场.从图 5 可以看出,优化激光场由若干个脉冲互相交叠组成,从这四个激光场的比较可知随着演变时间的增加优化激光场的场强逐渐减小,图 5(d)中优化激光场最大场强约为图 5(a)的 1/3,说明实验中采用低能量激光实现目标态任务的有效手段之一为延长其演变时间.

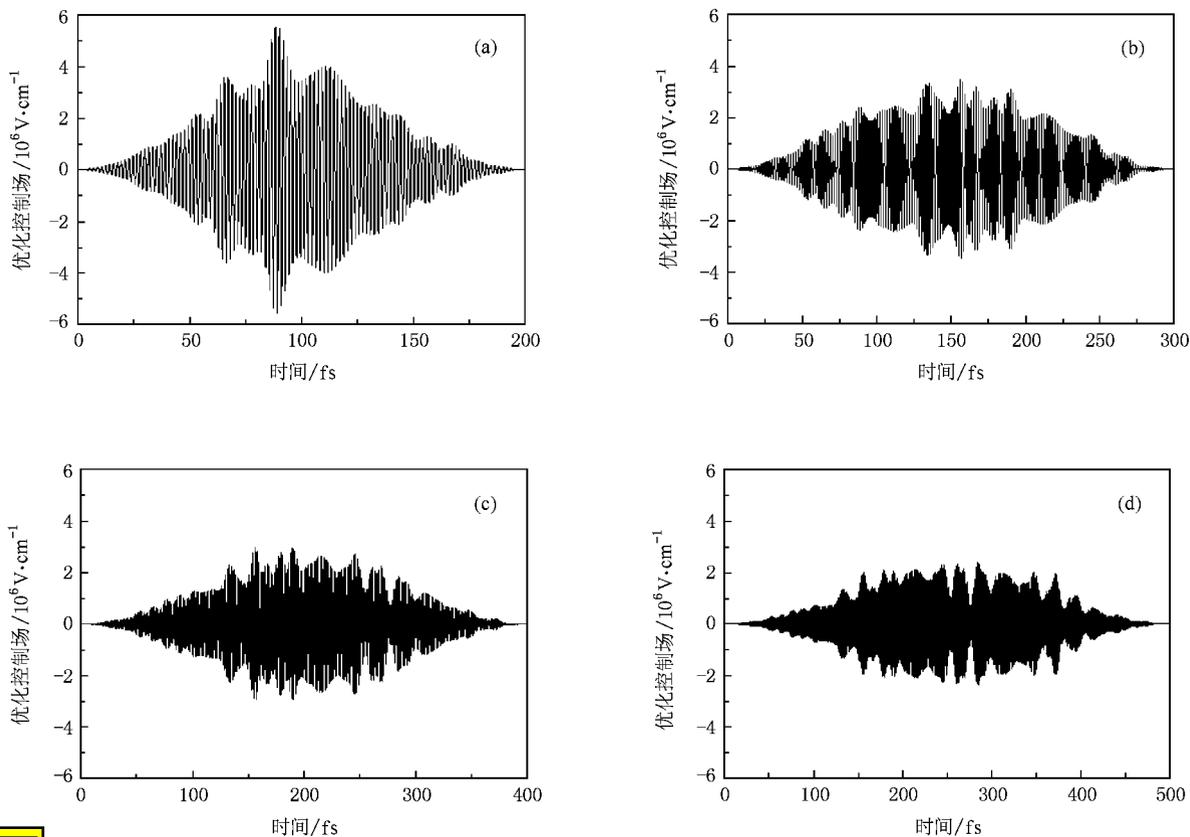


图5 对应于不同的演变时间,优化控制激光场的瞬间行为 (a)目标时间为 200 fs (b)目标时间为 300 fs (c)目标时间为 400 fs (d)目标时间为 500 fs

在上述计算中有效能量参数 $\hbar\Lambda_0$ 均采用较小值 (0.05 eV), $\hbar\Lambda_0$ 的增加会增加优化控制场的能量,相应地增加其约化目标态产生率,我们以 200 fs 演变时间为例,采用参数 $\hbar\Lambda_0$ 为 0.05, 0.2 和 1 eV, 其约化目标态产生率分别为 0.89, 0.93, 和 0.95. $\hbar\Lambda_0$ 的值越高,约化目标态产生率的增加越趋于缓慢,这是优化控制理论中的一个普遍现象.图 6 给出了参数 $\hbar\Lambda_0$ 分别为 0.05, 0.2 和 1 eV 所对应的各能级电子占据曲线与相应的优化激光场.从图 6 可以看出,随着 $\hbar\Lambda_0$ 的增加,激光场的最大强度也相应增加,其中的子脉冲也趋于分离,电子激发主要发生在最后的几十飞秒内.对于 $\hbar\Lambda_0$ 为 0.05 eV 的系统,电子激发均匀分布于演变时间的整个区域,说明高能激发引起分子内部振动态能量的相应增加,使系统趋于不稳定.在优化控制的框架下电子在演变时间的后半部分激发以抵消系统的不稳定性获得较大的目标态产生率,说明低 $\hbar\Lambda_0$ 值给出的优化激光场更适合于实验的要求.

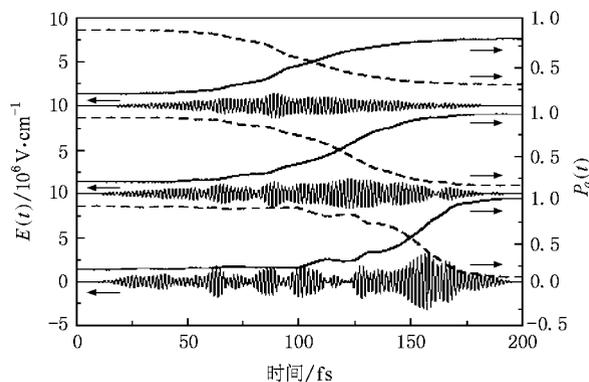


图6 在不同的限制能量下 200 fs 的演变时间内 PTCDA 分子各个能级的电子占据及相应的优化控制激光场.实线表示基态,虚线表示激发态,细实线为相应的优化激光场. $\hbar\Lambda_0$ 自上而下分别为 0.05, 0.2, 1 eV

5. 结 论

本文以具有平面结构的 PTCDA 分子为研究对象,结合实验要求,将优化控制理论与 MCTDH 方法

相结合,研究了 PTCDA 分子的抽运-回落的动力学过程.通过数值模拟发现,对于两能级的 PTCDA 分子对回落过程的控制可以得到较高的产生率,其产生率受到激发脉冲的频率及宽度的影响,激发脉冲半宽高越短得到的约化目标态产生率越高.我们得到的优化激光场的强度为激发脉冲及初始脉冲场强

的 $1/15$,凸现了优化控制理论的优越性.此外,我们还发现目标态产生率的提高和优化激光场场强的降低可以通过延长分子的动力学演变时间得到,相关的实验正在进行中.通过计算同时证明了优化控制理论与 MCTDH 方法结合是理论上实现多自由度分子激光控制动力学研究的一种可靠而有效的方法.

- [1] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793
- [2] Nicoara N, Roman E, Gomez-Rodriguez, J M Martin-Gago J A, Mendez J 2006 *Organ. Electron.* **7** 287
- [3] Engel E, Koschorreck M, Leo K, Hoffmann M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 157403
- [4] Engel E, Leo K, Hoffmann M 2006 *Chem. Phys.* **325** 170
- [5] Ino D, Watanabe K, Takagi N, Matsumoto Y 2004 *Chem. Phys. Lett.* **383** 261
- [6] Kobitski A Yu, Scholz R, Zahn D R T 2003 *J. Mol. Struct.* **625** 39
- [7] Lalov I J, Supritz C, Reineker P 2007 *J. Lumin.* **122—123** 399
- [8] Meyer H D, Cederbaum L S 1990 *Chem. Phys. Lett.* **165** 73
- [9] Manthe U, Meyer H D, Cederbaum L S 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3199
- [10] Beck M H, Jäckle A, Worth G A, Meyer H D 2000 *Phys. Rep.* **324** 1
- [11] Worth G A, Meyer H D, Cederbaum L S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3518
- [12] Yan Y, Shen Z, Zhao Y 1998 *Chem. Phys.* **233** 191
- [13] Vogt G, Nuernberger P, Brixner T, Gerber G 2006 *Chem. Phys. Lett.* **433** 211
- [14] Li H, Zhang Y Q, Cheng J, Wang L X, Liu D S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3010 (in Chinese) [李宏、张永强、程杰、王鹿霞、刘德胜 2007 物理学报 **56** 3010]
- [15] Li H, Zhang Y Q, Cheng J, Wang L X, Liu D S 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3589 (in Chinese) [李宏、张永强、程杰、王鹿霞、刘德胜 2007 物理学报 **56** 3589]
- [16] Wang L, May V 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8039
- [17] Herek J L, Wohleben W, Cogdell R J, Zeidler D, Motzkus M 2002 *Nature* **417** 533
- [18] Zeidler D, Frey S, Wohlleben W, Motzkus M, Busch F, Chen T, Kiefer W, Materny A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 5231
- [19] Yan Y J, Gillian R E, Whitnell R M, Wilson K R, Mukamel S 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2320
- [20] Zhu W, Botina J, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 1953
- [21] Zhu W, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 385
- [22] Pierce A P, Dahleh M A, Rabitz H 1988 *Phys. Rev. A* **37** 4950
- [23] Worth G A, Beck M, Jäckle A, Meyer H D 2007 *The MCTDH Package, Version 8.4* (Heidelberg: University of Heidelberg)

Femtosecond laser pulse control of ground state of PTCDA^{*}

Wang Lu-Xia[†] Fan Fei

(*School of Applied Science , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*)

(Received 25 August 2008 ; revised manuscript received 5 September 2008)

Abstract

With the combination of optimal control theory and multi-configuration time-dependent Hartree(MCTDH) method , the vibrational quantum model for describing the multidimensional planar structural PTCDA molecule is constructed. Within the frame of MCTDH , the dynamics of PTCDA ground state via pump-dump process under an excitation of femtosecond laser pulse is considered. The relation of reduced control yield of target state to the shape of excitation pulses , the propagation time and the effective energy of optimal field are analyzed theoretically. The wavepacket distributions in the involved vibrational coordinates are compared with the vibrational parameters. It is found that with longer propagation time , higher control yield of target state at lower strength of optimal pulse is realized , which provides an effective method to realize the control with low energy laser pulses in experiment .

Keywords : PTCDA , multi-configuration time-dependent Hartree method , femtosecond laser pulse control

PACC : 8253 , 7847 , 3450

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10604004) and the Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars from Ministry of Education , China .

[†] E-mail : luxiwang@sas.ustb.edu.cn