

# 飞秒激光控制的分子量子动力学研究： ( I ) 三维二能级系统\*

李 宏<sup>1)</sup> 张永强<sup>1)2)</sup> 程 杰<sup>1)2)</sup> 王鹿霞<sup>1)3)</sup> 刘德胜<sup>1)2)3)</sup>

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 8 月 25 日收到, 2006 年 9 月 14 日收到修改稿)

结合 MCDTH 方法和优化控制理论, 以吡嗪分子为例, 模拟了在给定不同的目标态下具有 3 个振动模两个电子态的分子系统的量子动力学过程. 以电子激发态作为目标态, 优化激光场为一个楔形脉冲, 它所激发的电子波函数在两个调制模空间中振荡最后达到平衡位置, 并有较高的目标态产生率. 发现目标态的选择强烈地影响波函数随时间的演变情况, 若目标态在各个模的平衡位置, 在优化激光场的作用下, 电子波函数被直接激发到其平衡位置, 若目标态不在振动模的平衡位置, 其电子波函数经过强烈的振荡以达到平衡态.

关键词: 优化控制, MCDTH 方法, 分子量子动力学

PACC: 8253, 3320

## 1. 引 言

近年来, 飞秒激光控制体系在理论和实验上都有很多研究<sup>[1-5]</sup>. 在实验上已经实现了超快激光对多原子分子体系以及凝聚态体系的控制<sup>[1-4]</sup>, 激光控制实验的飞速发展要求相应的理论描述及解释, 然而这方面的理论研究由于受计算机资源的限制仍然停留在对简单分子的模拟上, 到目前为止, 还未见关于飞秒级激光控制对具有三个或三个以上自由度的分子量子动力学的报道. 在以前的理论研究中<sup>[6-8]</sup>, 具有多个自由度的分子简化为一个或者两个振动模, 这些研究对分子量子动力学过程给出的一般性的描述, 也为理论和实验提供了基础, 但为了精确地描述具有实际维度的分子动力学过程, 还有大量的理论工作需要做. 近年来由 Meyer 研究小组发展起来的 MCDTH (multi-configuration time-dependent Hartree) 方法<sup>[9-12]</sup>对正确求解具有多个自由度的分子的含时薛定谔方程提供了一个有力的工具. MCDTH 方法的指导思想是在 TDSCF (time-dependent self-consistent field) 方法<sup>[13]</sup>的基础上进行

多维展开, 这样分子的波函数的展开基为含时的变量, 即所谓的单粒子函数 (single particle function). 由于含时的基函数可以随波函数的演变而随之发生变化, 因此较少数量的单粒子函数就可以正确表征波函数, 这就为对具有多个自由度的分子量子动力学模拟提供了可能. 如果将 MCDTH 方法与优化控制理论 (optimal control theory)<sup>[14-18]</sup>结合起来, 就可以实现对多原子分子的飞秒激光控制.

本文以吡嗪 (pyrazine) 分子为例, 将 MCDTH 与优化控制理论相结合对多振动模、两个电子态的分子进行了优化控制激光场作用下的分子量子动力学模拟, 对具有三个或三个以上自由度的分子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. 本文的第二部分介绍所用的基本模型, 第三部分介绍优化控制理论以及 MCDTH 方法, 第四部分给出模拟的结果以及相关的讨论.

## 2. 基本模型

为了研究飞秒激光控制的多振动模、多电子态的量子动力学过程, 我们用以下的哈密顿来描述吡

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10574082, 10474056) 和山东省自然科学基金 (批准号: Z2005A01) 资助的课题.

噻吩分子系统:

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

其中第一项描述吡噻吩分子,后一项为分子与激光场的耦合项.对于吡噻吩分子,我们采用文献[19—21]中的电子振动的耦合模型,在本文中只考虑两个电子能级分子系统,其哈密顿表示为( $\hbar = 1$ )

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

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,  $\omega_i$  是基态的振动频率.考虑到分子对称性的原因,在第三项限制在对整体对称模( $\Gamma_1$ )的求和,由于本文简化吡噻吩分子为两能级体系,只考虑基态  $S_0$  以及电子激发态  $S_2$ ,忽略了与电子激发态  $S_2$  耦合的电子态  $S_1$ ,文献[19—21]中激发能级间的耦合项也相应消失,在本文计算中为了与后续工作相对照仍考虑了耦合振动模  $v_{10a}$ ,以及两个完全对称的调制模  $v_1$  和  $v_{6a}$ (对吡噻吩分子的各个振动模的命名法详见文献[19—22]).在哈密顿(2)中的参数详见文献[21],图1为两个电子态的势能面在各个振动坐标中的一维切面示意图.

吡噻吩分子与激光场的耦合项我们给出如下形式:

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

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

$$\hat{\mu} = \mathbf{d} | \varphi_{S_2} \rangle \langle \varphi_{S_0} | + \text{h.c.}, \quad (4)$$

其中  $\mathbf{d}$  迁移偶极矩矩阵元.

本文将讨论限制在分子内部的动力学过程,因此我们忽略了分子与环境的耦合.假设分子的整体可以用一个纯态来表示,即在分子被激发以前处在电子和振动的基态.我们所考虑的激发过程与原子核的运动相比要快得多,在这个假设下,可以设定目标态为整个电子态  $S_2$  或者电子态中一个特定的振动激发态.

### 3. 优化控制体系与 MCTDH 方法

#### 3.1. 优化控制体系

优化控制理论是上世纪 90 年代由 Rabitz 及其

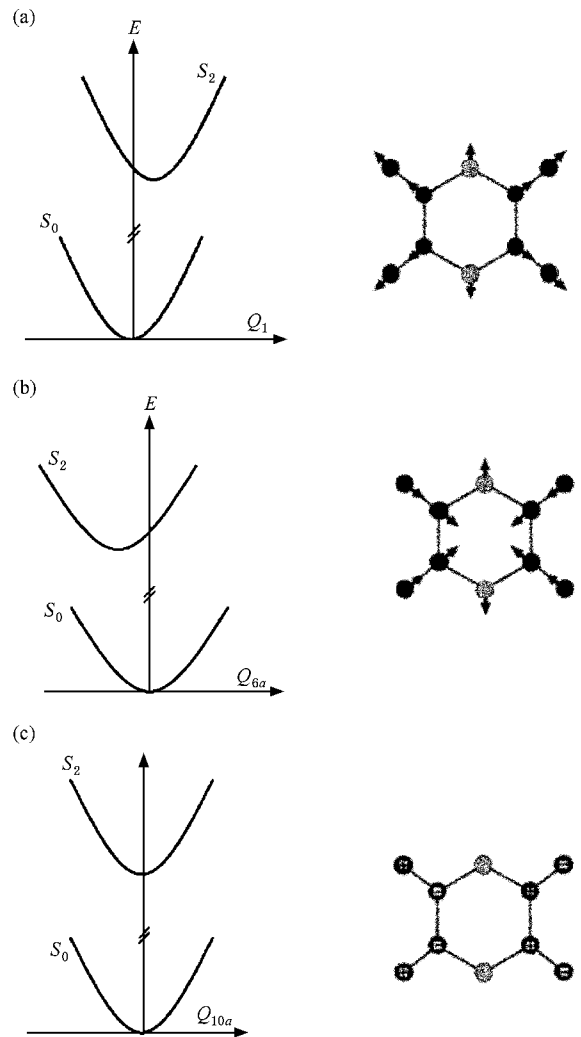


图1 电子态  $S_0$  和  $S_2$  的势能面在振动坐标  $Q_1$ (a),  $Q_{6a}$ (b) 以及  $Q_{10a}$ (c) 的示意图(图的右侧为各个振动模的运动示意图<sup>[21]</sup>)

合作者发展起来的用最小能量控制微观体系的理论方法<sup>[14—17]</sup>.就激光束控制分子的量子动力学过程而言,就是要在某个时刻  $t_f$  去实现某个观测量的数学期望值

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

的最大化,这个观测量我们用厄米量子算符  $\hat{O}$  来表示,如  $\hat{O} = | \Psi_{\text{tar}} \rangle \langle \Psi_{\text{tar}} |$  来定义在  $t_f$  时刻要到达目标态,其中  $\Psi_{\text{tar}}$  为目标态波函数.要达到这个目标态所需要的优化激光场可以由计算以下函数的极值得到:

$$\mathcal{J}(t_f; \mathbf{E}) = \langle \mathcal{O}(t_f; \mathbf{E}) \rangle - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_f} dt \lambda(t) E^2(t), \quad (6)$$

其中  $\lambda$  为补偿函数,在求解函数(6)的极值时,给定补偿函数以确定所需的能量.从(6)式可以看到

$\lambda$  增加使激光场强度减小. 在计算中令

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

使激光场光滑地开启和关闭<sup>[16,17]</sup>, 以符合实验的要求. 由  $\delta J = 0$ , 优化激光场有如下形式:

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

在优化控制的计算中, 采用正向传播和反向传播的有效迭代机理来实现优化激光场, 在(8)式中的  $k$  表示第  $k$  次迭代.  $|\Psi(t)\rangle$  为正向传播波函数, 从  $t_0$  传播到  $t_f$ , 以  $|\Psi_0\rangle$  为初始条件, 反向传播从  $t_f$  到  $t_0$ , 波函数为  $|\Theta(t)\rangle$ , 其‘初始条件’为  $|\Theta(t_f)\rangle = |\Psi_{\text{tar}}\rangle \langle \Psi_{\text{tar}} | \Psi(t_f)\rangle$ . 首先, 给一个任意场, 波函数从初始条件出发在给定任意场的作用下从  $t_0$  传播到  $t_f$ , 从而得到  $|\Psi^{(0)}(t)\rangle$ , 将  $|\Psi^{(0)}(t)\rangle$  代入方程(8), 用(8)式计算所得的激光场, 解  $\Theta^{(0)}(t)$  所满足的非线性薛定谔方程, 从  $t_f$  反向传播到  $t_0$ . 然后  $|\Theta^{(0)}(t)\rangle$  用来计算  $|\Psi^{(1)}(t)\rangle$  和下一次迭代的优化激光场, 如此循环, 当系统收敛时就认为得到了所谓的优化控制激光场.

### 3.2. MCTDH 方法

首先回顾一下 MCTDH 方法<sup>[23]</sup>. MCTDH 方法是 multi-configuration time-dependent Hartree 方法的简称, 是求解含时薛定谔方程的一般算法, 在这个算法中以含时的单粒子函数为展开基. 由于单粒子波函数是含时的, 可以跟随系统波函数的演变而发生变化, 这样在计算中只需要较少数量的单粒子波函数就能使系统收敛, 从而使计算占有较少的内存和计算时间, 因此在处理具有多个自由度的分子系统的量子动力学时, MCTDH 方法就显得非常具有吸引力.

在 MCTDH 方法中, 波函数展开为

$$\begin{aligned} \Psi(Q_1, \dots, Q_f, t) &= \sum_{j_1=1}^{n_1} \dots \sum_{j_f=1}^{n_f} A_{j_1 \dots j_f}(t) \prod_{\kappa=1}^f \varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}(Q_\kappa, t) \\ &= \sum_j A_j \Phi_j, \end{aligned} \quad (9)$$

其中  $Q_1, \dots, Q_f$  为振动坐标,  $A_{j_1 \dots j_f}$  为 MCTDH 展开系数,  $\varphi_{j_\kappa}^{(\kappa)}$  为对每个自由度为  $\kappa$  的  $n_\kappa$  个展开函数, 即所谓的单粒子函数,  $f$  为系统自由度的数目.

为了简明地表示关于单粒子函数以及展开系数的运动方程, 我们需要引入单空穴函数

$$\Psi_l^{(\kappa)} = \varphi_l^{(\kappa)} | \Psi, \quad (10)$$

这里第  $\kappa$  个粒子的坐标被积分积掉了. 利用单空穴函数可以定义平均场

$$H_{j_l}^{(\kappa)} = \Psi_j^{(\kappa)} | H | \Psi_l^{(\kappa)}, \quad (11)$$

以及密度矩阵

$$\rho_{j_l}^{(\kappa)} = \Psi_j^{(\kappa)} | \Psi_l^{(\kappa)}, \quad (12)$$

平均场矩阵元是作用在第  $\kappa$  个粒子的算符. 最后我们定义 MCTDH 映射函数

$$P^{(\kappa)} = \sum_{j=1}^{n_\kappa} | \varphi_j^{(\kappa)} \langle \varphi_j^{(\kappa)} |. \quad (13)$$

MCTDH 的运动方程由 Dirac-Frenkel 变分原理推导而来, 我们得到

$$i\dot{A}_J = \sum_L \Phi_J | H | \Phi_L A_L, \quad (14)$$

$$i\dot{\phi}^{(\kappa)} = (1 - P^{(\kappa)}) \chi^{(\kappa)} \rho^{(\kappa)} H^{(\kappa)} \phi^{(\kappa)}, \quad (15)$$

这里  $\phi^{(\kappa)} = (\varphi_1^{(\kappa)}, \dots, \varphi_{n_\kappa}^{(\kappa)})^T$ , 为第  $\kappa$  个自由度上单粒子函数的向量表示形式, 详细的推导见文献 [10].

MCTDH 运动方程是一组强耦合的非线性方程组, 比传统方法的运动方程形式上要复杂得多, 但由于需要较少的单粒子函数就可以使系统收敛, 可以节省大量的计算时间和计算机内存, 使计算具有多个自由度的分子体系成为可能.

### 3.3. 优化控制理论与 MCTDH 软件包的结合

在实际求解激光控制的动力学过程的时候, 需要求解非线性耦合运动方程

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t} \Psi^{(k)}(t) &= \left( H_{\text{mol}} + \frac{2}{\lambda(t)} \text{Im} \langle \Theta^{(k)}(t) | \mu | \right. \\ &\quad \left. \times \Psi^{(k)}(t) \mu \right) \Psi^{(k)}(t). \end{aligned} \quad (16)$$

在当前版本的 MCTDH 软件包<sup>[24]</sup>中求解这样一个非线性运动方程仍然是一项很艰巨的任务, 需要对整个软件包的结构和编码进行大量的修改, 为了与 MCTDH 软件包相适应, 我们在优化控制体系中做了一些改动, 使其运动方程就有线性形式. 在求解  $t_i$  时刻优化激光场的时候我们用前一个时刻的波函数  $\Psi^{(k)}(t_{i-1})$  而不是当前时刻的波函数  $\Psi^{(k)}(t_i)$ , 这样在  $t_i$  时刻的正向传播波函数为

$$\begin{aligned} i \frac{\partial}{\partial t_i} \Psi^{(k)}(t_i) &= \left( H_{\text{mol}} + \frac{2}{\lambda(t_i)} \text{Im} \langle \Theta^{(k)}(t_{i-1}) | \mu | \right. \\ &\quad \left. \times \Psi^{(k)}(t_{i-1}) \mu \right) \Psi^{(k)}(t_i). \end{aligned} \quad (17)$$

利用线性的运动方程使 MCTDH 方法的计算软件与优化控制理论有效地结合起来, 使对多维系统的优化控制成为可能.

## 4. 结果和讨论

在吡嗪分子中,在激光场的作用下电子原则上可以由系统的基态  $S_0$  激发到激发态  $S_1(\pi, \pi^*)$  和  $S_2(n, \pi^*)$  态,但从  $S_0$  到  $S_2$  态偶极跃迁强度大约是从  $S_0$  到  $S_1$  偶极跃迁强度的 10 倍,所以在本文的两能级系统中只考虑基态  $S_0$  和激发态  $S_2$ .

首先,为了简单起见,我们假设整个电子态  $S_2$  态为目标态,不考虑其所在的振动态,这样目标算符为  $\hat{O} = |\Psi_{S_2} \rangle \langle \Psi_{S_2}|$ , 给定这个目标态下,我们所得到的优化场(如图 2 所示)呈楔形形状,在以 100 fs 的时间间隔中,占据了从 20 fs 到 80 fs 的时间段,其振幅在大约为 60 fs 处达到最大.基态和激发态的电子分布为单调的递减和递增.其目标态的产生率可以达到 95%.在一维模型中,对两能级中激发态的优化控制是非常容易达到的,其目标态的产生率高于 99%<sup>[24]</sup>,与三维模型的相对低的目标态产生率相比较,这一差别是容易理解的,在多维模型中,由于波函数分散在各个振动坐标中,实现对目标态在各个振动坐标的控制比在一个坐标下的波函数的控制要难得多.

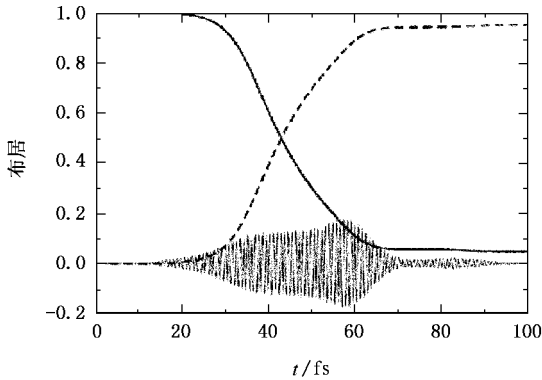


图 2 电子在基态(实线)激发态(虚线)上的能级占据在 100 fs 内随时间的演变过程,以及相应的优化激发场的形状(细实线)(这里电子态  $S_2$  为目标态)

在优化场的作用下波函数在每个振动坐标下的瞬间演变过程可以用约化概率密度来表示,约化概率密度可以形象地表示波函数在各个振动坐标下的位置与动量随时间的变化规律,

$$\rho(Q_k, t) = \int dQ_1 \dots dQ_{k-1} dQ_{k+1} \dots dQ_f \times |\Psi(Q_1, \dots, Q_k, \dots, Q_f, t)|^2. \quad (18)$$

图 3 给出了激发态的约化概率密度在各个振动坐标中随时间的演变情况,可以看出概率密度在两个调制模坐标中在其各自的平衡点附近( $Q_{eq}^{(1)} = 2.0158$ ,  $Q_{eq}^{(6a)} = -2.0135$ )振荡,但在所振荡的空间中大小变化不大,只是在振荡的边缘处达到较大值.在耦合模  $10a$  中,其势能面的最低点在零点,由于我们没有考虑与电子态  $S_2$  相耦合的电子态,因此在这个振动模上的密度概率在  $Q_{10a} = 0$  附近单调递增,并在  $t = t_f$  处达到最大.

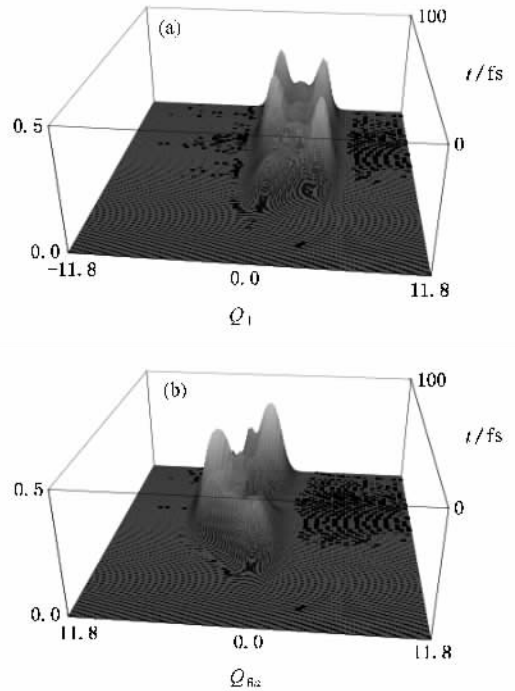


图 3 以电子态  $S_2$  为目标态,在优化电场的激发下,电子激发态  $S_2$  的约化密度概率在各个振动坐标下随时间的演变过程

由于高斯型波函数是抛物线型势能面的本征函数,我们可以选择一个高斯型波函数作为目标态,用高斯型波函数的中心决定目标态在振动坐标中的位置,这样在某个振动坐标  $Q$  下的目标态定义为

$$\Psi_{tar}(Q) = N \exp\left(-\frac{1}{2} m \omega (Q - Q_0)^2\right), \quad (19)$$

$Q_0$  为高斯函数的中心, $N$  为归一化因子, $m$  与  $\omega$  为其质量与频率,由于在(2)式中采用无量纲坐标,因此  $m\omega = 1$ .

若以高斯型波函数作为目标态,由于可以选择不同的高斯函数中心  $Q_0$ ,目标态可以有很多种选择,其中最简单的例子就是高斯函数的中心在每个振动坐标的平衡点上,即每个坐标的振动基态作为目标态.在这个目标态下,当系统收敛以后,在所得

到的优化激光场的激发下,每个振动坐标的激发态的概率密度随时间变化单调增加,没有振荡发生,其形状与图3中 $Q_{10a}$ 坐标下的概率密度演变情况很类似,只不过在两个调制模坐标 $Q_1$ 和 $Q_{6a}$ 中以其平衡位置为中心.由图4可以看出,以这个目标态的优化场占据了整个100 fs的时间间隔,而且其形状也类似高斯型脉冲,但这个高斯脉冲与0次迭代中给定的猜想激光场有很大的不同(比较图5).

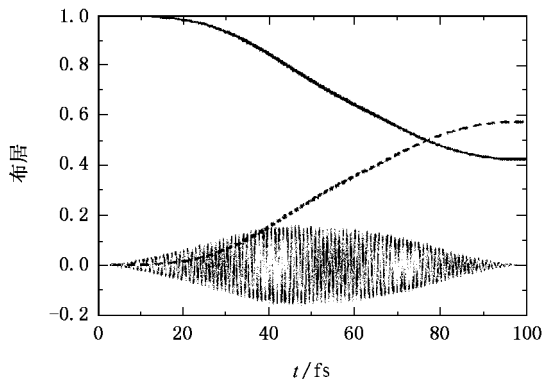


图4 电子在基态(实线)激发态(虚线)上的能级占据在100 fs内随时间的演变过程,以及相应的优化激发场的形状(细实线)(这里以每个坐标的振动基态为目标态)

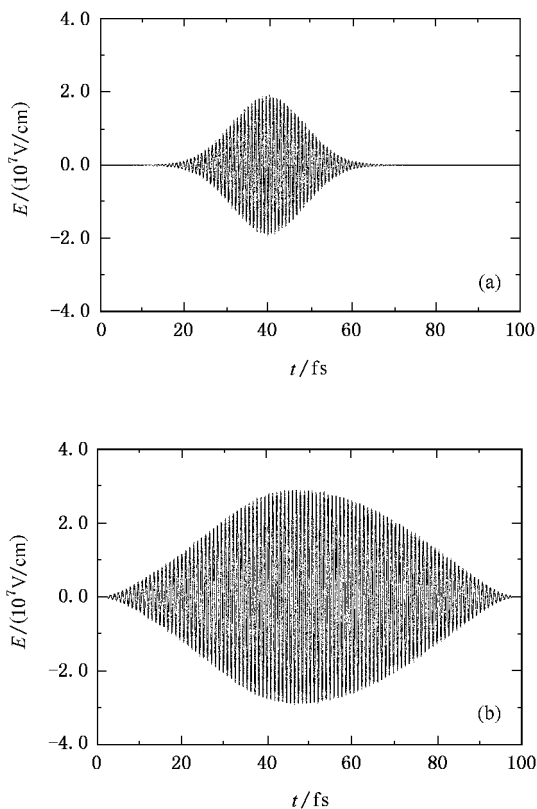


图5 以每个坐标的振动基态为目标态下的两能级激发下,优化激光场的演变情况,(a)为0次迭代时给定的高斯场,(b)是15次迭代计算所得的优化激光场

假如我们以一个调制模及耦合模的振动基态,另一个调制模移动的振动态作为目标态,我们发现概率密度随着时间的演变而增加,但其演变方式在两个调制模上有很大的不同.如图6所示,目标态在 $Q_1$ 和 $Q_{10a}$ 坐标下为其振动基态波函数,在 $Q_{6a}$ 坐标中的目标态波函数中心在0点处.在 $Q_1$ 坐标下,密度概率在平衡位置附近作振荡,其最大值一直保持在其平衡位置附近,而在 $Q_{6a}$ 坐标下,密度概率也在平衡位置附近作振荡,其大小在振动区间中保持相对的平均值,概率密度在 $Q_{10a}$ 坐标下的演变情况与图3中相应的图类似.由于振动模在 $Q_1$ 坐标下的振动周期为49.8 fs,在 $Q_{6a}$ 坐标下振动周期为84.9 fs,为了使波函数有足够的时间振荡达到其目标态,我们给定 $t_f = 200$  fs.由图7可以看出系统收敛后得到的优化激光场由大约为3个分离的子脉冲组成,这几个子脉冲使基态和激发态的电子概率分布呈台阶状,使激发态能级上电子的占有率逐渐减小,基态上的电子占有率逐渐增加,其目标态的产生率为85%.

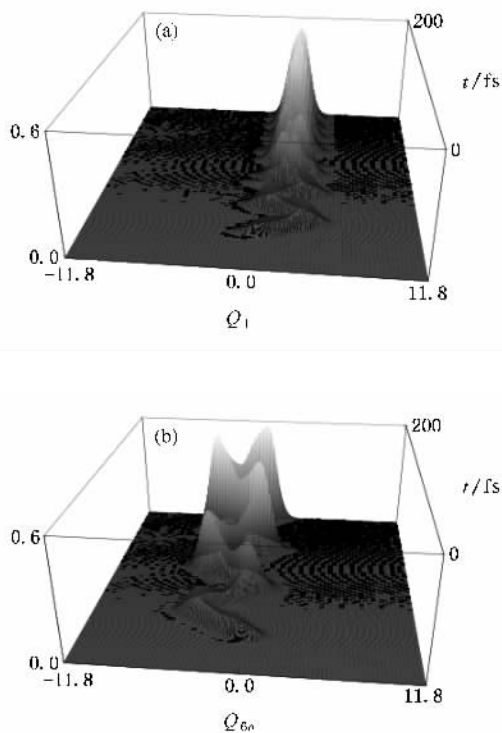


图6 优化电场的激发下,电子激发态 $S_2$ 的约化密度概率在各个振动坐标下随时间的演变过程.以 $Q_1$ 与 $Q_{10a}$ 的振动基态(a)与 $Q_{6a}$ 上移动的振动态(b)为目标态

若将目标态选在电子基态 $S_0$ ,但目标态的波函数不在其振动基态,而是偏离其平衡位置一定的距

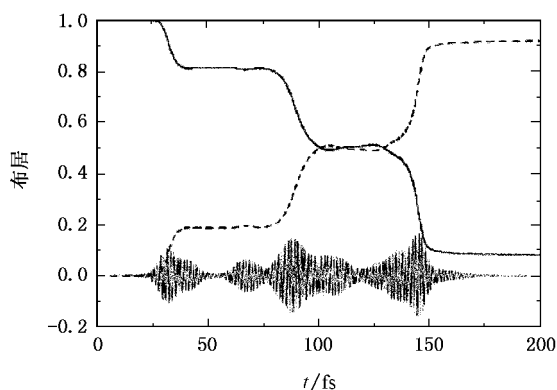


图 7 电子在基态(实线)、激发态(虚线)上的能级占据在 100 fs 内随时间的演变过程,以及相应的优化激发场的形状(细实线)(其目标态与图 6 相同)

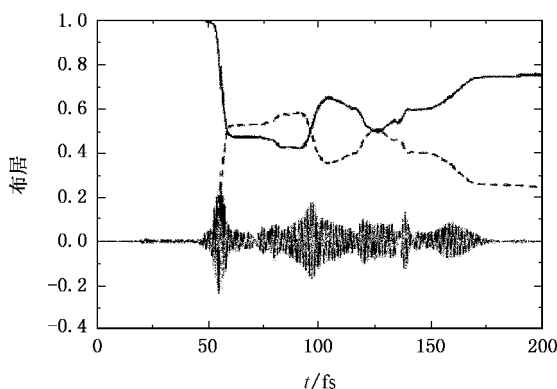


图 8 电子在基态(实线)、激发态(虚线)上的能级占据在 200 fs 内随时间的演变过程,以及相应的优化激发场的形状(细实线)(其目标态为电子基态  $S_0$ ,目标态的中心在  $S_2$  的平衡位形上)

离.要实现这样的目标态,激光场激发的电子要经过一个激发—回落的过程.图 8 所示的在 200 fs 内的电子能级演变情况显示,电子的基态波函数在优化激光场的作用下激发到激发态  $S_2$ ,经过一段短时间的演变,在激光场的作用下又回到电子基态的振动激发态以达到目标态,图 8 所示的例子中系统收敛后其目标态的产生率大约为 56%,但相对目标态的产生率(目标态的电子占据与所在电子能级的电子占据的比率)可以达到 75%,说明在电子基态中有电子态有 75%是所给定的目标态波函数.

## 5. 结 论

本文以吡嗪分子为例,将 MCTDH 方法与优化控制理论相结合,成功实现了对具有实际维度的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.发现对 3 维系统两能级系统的优化控制要比一维两能级系统的目标态产生率低一些,但仍旧能够达到 90% 以上的目标态产生率.我们发现目标态的选择强烈地影响波函数在各个振动坐标下的演变过程,若目标态选在电子激发态的振动基态,电子波函数被优化激光场直接激发,没有振荡可以观察得到,其优化激光场的形状也相对简单.若以振动激发态为目标态,波函数在演变过程中需要经过几个周期的振荡才能达到目标态以实现较高的目标态产生率.

[ 1 ] Herek J L, Wohleben W, Cogdell R J, Zeidler D, Motzkus M 2002 *Nature* **417** 533

[ 2 ] Zeidler D, Frey S, Wohlleben W, Motzkus M, Busch F, Chen T, Kiefer W, Materny A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 5231

[ 3 ] Brixner T, Damrauer N H, Kiefer B, Gerber G 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 3692

[ 4 ] Daniel C, Full J, González L, Lupulescu C, Manz J, Merli A, Vajda S, Wöste L *et al* 2003 *Science* **299** 536

[ 5 ] Kral P, Amitay Z, Shapiro M 2000 *Phys. Rev. Lett.* **289** 063002 1

[ 6 ] Ramakrishna S, Willig F, May V 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16330

[ 7 ] Ramakrishna S, Willig F, May V, Knorr A. 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 607

[ 8 ] Ramakrishna S, Willig F, May V 2002 *Chem. Phys. Lett.* **351** 242

[ 9 ] Meyer H D, Manthe U, Cederbaum L S 1990 *Chem. Phys. Lett.* **165** 73

[ 10 ] Manthe U, Meyer H D, Cederbaum L S 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 3199

[ 11 ] Beck M H, Jäckle A, Worth G A, Meyer H D 2000 *Phys. Rep.* **324** 1

[ 12 ] Worth G A, Meyer H D, Cederbaum L S 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 3518

[ 13 ] Makri N, Miller W H 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 5781

[ 14 ] Yan Y J, Gillian R E, Whitnell R M, Wilson K R, Mukamel S 1993 *J. Phys. Chem.* **97** 2320

[ 15 ] Zhu W, Botina J, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 1953

[ 16 ] Zhu W, Rabitz H 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 385

[ 17 ] Pierce A P, Dahleh M A, Rabitz H 1988 *Phys. Rev. A* **37** 4950

[ 18 ] May V, Kühn O 2004 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* ( Wiley-VCH, Berlin )

- [ 19 ] Schneider R , Domcke W , Köppel 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 1045
- [ 20 ] Seidner L , Stock G , Sobolewski A L , Domcke W 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 5298
- [ 21 ] Kühn A , Domcke W 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 263
- [ 22 ] Meyer H D 2005 *Phys. Conference Series* **4** 66
- [ 23 ] Worth G A , Beck M , Jäckle A , Meyer H D 2003 *The MCTDH Package , Version 8.3 , University of Heidelberg , Heidelberg*
- [ 24 ] Kobra M N , Rice S A 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 1

## Femtosecond laser pulse control of multidimensional vibrational dynamics : ( I ) the three vibrational mode two electronic state system \*

Li Hong<sup>1)</sup> Zhang Yong-Qiang<sup>1 2)</sup> Cheng Jie<sup>1 2)</sup> Wang Lu-Xia<sup>1 3)</sup> Liu De-Sheng<sup>1 2 3)</sup>

1 兪 Department of Physics , Jining Teacher 's College , Qufu 273100 , China )

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

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

4 兪 University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China )

( Received 25 August 2006 ; revised manuscript received 14 September 2006 )

### Abstract

With the combination of optimal control theory and MCTDH method , given a certain target state , the quantum dynamics of pyrazine molecule system , which has been modeled as two electronic states and three vibrational modes , have been simulated. With the electronic excited state as the target state , what we get of the optimal pulse has a form of cuniform , which excites the wave-packet to the electronic excited state. In the tuning mode coordinate , the reduced probabilities oscillate strongly to obtain a high yield of target state. Given different target states , the evolution of probability density also demonstrates different behaviors. With the target state at the vibrational ground state of each coordinate in electronic excited state , the wave-packet is directly excited to their equilibrium positions. With the target state at the shifted vibrational state , the wave-packet oscillates strongly to reach its target state.

**Keywords** : optimal control , MCTDH method , vibrational dynamics

**PACC** : 8253 , 3320

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