

Motivation

- Quanteneffekte in der molekularen Dynamik, z. B.
 - Quantisierung, Tunneln, etc.
 - Nicht-adiabatische Effekte
 - Photoinduzierte Prozesse, (nicht-)lineare Spektroskopie
 - Analyse und Kontrolle der molekularen Quantendynamik
- Gegenwärtiger 'Stand der Kunst'
 - Exakte Quantendynamik: kleine Moleküle
 - approx. Quantendynamik: mittlere Moleküle
 - Trajektorien-basierte Methoden: große Moleküle
- Quantenklassische Modellierung berücksichtigt Quanteneffekte in einem kleinen Subsystem

Modellierung

- Molekulare Dynamik (Dipol μ) und gepulstes Feld $F(t)$ (z. B. fs-Laser)

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2M} + \frac{p^2}{2m} + U(r; R) + \hat{\mu}(r; R) \cdot F(\Omega) \sin(\omega t)$$
- Separation der Massenskalen
 - (Wenige) leichte Teilchen: m, \hat{p}, \hat{p}
 - (Viele) schwere Teilchen: M, \hat{R}, \hat{P}
 - $\epsilon = \sqrt{m/M} \ll 1$ als Adiabazitäts-Parameter
- Separation der Zeitskalen
 - Schnelle Trägerfrequenz: ω (auch Multimode)
 - Langsame Modulationen: Ω (Pulsform und 'chirp')
 - $\gamma = \Omega/\omega \ll 1$ als Adiabazitäts-Parameter

Floquet-Basis für molekulare Dynamik

- Diabatische Basis (bzgl. r, ϵ) 'dressed states'
 - Moleküle: $V_0(R)|\phi_n^{(0)}(R)\rangle = E_n(R)|\phi_n^{(0)}(R)\rangle$
 - Feld: $-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\phi_n\rangle = m|\phi_n\rangle$
 - Mol.mol.Feld: $|\phi_n^{(0)}(R, \omega)\rangle = |\phi_n^{(0)}(R)\rangle \otimes |n, \omega\rangle$
 - $V_{\text{mol.}\omega} = (|\phi_n^{(0)}(R, \omega)\rangle \langle \phi_m^{(0)}(R, \omega)| + \text{H.c.}) |\phi_n^{(0)}(R, \omega)\rangle$
 - $= (E_n(R) + m\omega)\delta_{nm} + \frac{1}{2}V_{nm}(R) \cdot F(t)(\delta_{n,m-1} + \delta_{n,m+1})$
- Adiabatische Basis (bzgl. r, ϵ) 'Instantane Floquet-Zustände'
 - $|\phi_n^{(A)}(R, F, \omega)\rangle = \sum_m S_{nm}(R, F, \omega) |\phi_m^{(0)}(R)\rangle$
 - $(V_0(R) + V_{\text{mol}}(F, \omega)) |\phi_n^{(A)}(R, F, \omega)\rangle = \mathcal{E}_n(R, F, \omega) |\phi_n^{(A)}(R, F, \omega)\rangle$
- Vorteil: Elimination der schnellen Oszillationen ω

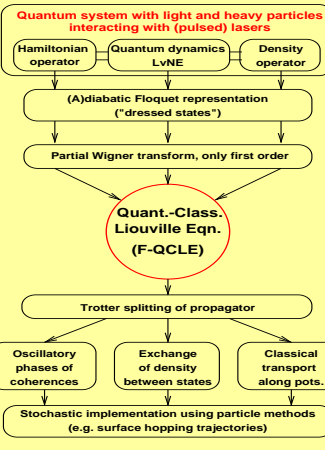
Quanten-klassische Liouville Gleichung

- Partielle Wigner-Transformation der Quanten-Liouville Gl. (bzgl. R)

$$\partial_t \rho_W = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_W] - \frac{i}{\hbar} [H_W, \rho_W] - \frac{1}{2} \{H_W, \rho_W\} - \{H_W, \rho_W\} + \mathcal{O}(\epsilon)$$
- Diabatische bzw. adiabatische Floquet-Darstellung

$$\partial_t \rho_W^{(A)} = -\frac{i}{\hbar} [V - i\epsilon P \cdot C, \rho_W^{(A)}] - P \cdot \nabla_R \rho_W^{(A)} + \frac{1}{2} [\nabla_R^2, \nabla_P \rho_W^{(A)}] +$$

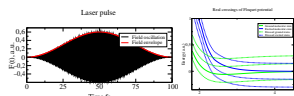
$$\partial_t \rho_W^{(A)} = -\frac{i}{\hbar} [C - i\epsilon P \cdot D - i\gamma \omega F \hat{p}, \rho_W^{(A)}] - P \cdot \nabla_R \rho_W^{(A)} + \frac{1}{2} [\nabla_R^2, \nabla_P \rho_W^{(A)}]$$
- Nicht-adiabatische Effekte
 - Kinetisch: $C = (|\phi_n^{(0)}\rangle \langle \phi_m^{(0)}|)$; $D = (|\phi_n^{(0)}\rangle \langle \phi_m^{(0)}|)$
 - Feldmodulationen: $\hat{p} = (|\phi_n^{(0)}\rangle \langle \phi_m^{(0)}|)$
- hochszichtlicher Feldanteil verschwindet mit Floquet-Transformation



Numerische Implementierung

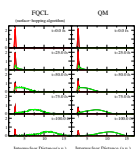
- Realisierung mit trajektorien-basierten Verfahren
 - Aufspaltung des Liouville-Superoperators
 - z. B. 'surface hopping'-artige Algorithmen
 - z. B. 'multiphoton dressing' Algorithmen
 - Große Zeitschritt durch Floquet-Basis möglich
- Diskussion
 - Beschreibung der Dynamik vieler ($\approx 10^3$) Teilchen unter Berücksichtigung von Quanteneffekten
 - Beschreibung auch von Multiphotonübergängen im Floquet-Bild (keine Störungstheorie)
 - Flexibilität bzgl. Pulsform: Multimode-Floquet, 'chirping'

Beispiel: F₂ Photodissoziation



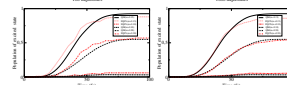
- Elektronische Anregung in repulsiven Zustand; $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^1\Pi_u$
- Effektive Dynamik: Zwei Floquet-Zustände (für $0.1 < \omega < 0.2$)
- Nicht-adiabatische Effekte im Bereich der (vermeidenden) Kreuzung der Floquet-Zustände

Quanten-mechanische vs. quanten-klassische Dichten



- Lösung der FQCLE mit 'surface hopping' (Tully)
- Quantitative Übereinstimmung mit voller Quantendynamik
- Einfache Übertragung auf
 - mehr klassische Freiheitsgrade
 - mehr Floquet-Zustände

Populations-Dynamik



- Langer Zeitschritt ($\geq \frac{2\pi}{\omega}$) nur abhängig von
 - Zeitaabhängigkeit der Einhüllenden des Feldes $F(\Omega)$
 - molekularer Dynamik in angeregten Zustand
- Populationsinversion für sehr intensive, kurze Laserpulse nicht mit Störungstheorie beschreibbar