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

- $\Rightarrow$ Quantenklassische Modellierung
  berücksichtigt Quanteneffekte in einem kleinen Subsystem

Modellierung

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

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + \underbrace{\frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{U}(\hat{r}, \hat{R})}_{V_0} + \underbrace{\hat{\mu}(\hat{r}, \hat{R}) \cdot F(\Omega t) \sin(\omega t)}_{V_{\text{int}}}$$

- Separation der Massenskalen
  - (Wenige) leichte Teilchen: $m, \hat{r}, \hat{p}$
  - (Viele) schwere Teilchen: $M, \hat{R}, \hat{P}$
  - $\epsilon = \sqrt{m/M} \ll 1$ als Adiabatizitäts–Parameter

- Separation der Zeitskalen
  - Schnelle Trägerfrequenz: ω (auch Multimode)
  - Langsame Modulation: Ω (Pulsform und “chirp”)
  - $\gamma = \Omega/\omega \ll 1$ als Adiabatizitäts–Parameter

Floquet–Basis für molekulare Dynamik

- Diabatische Basis (bzgl. r, t) "dressed states"

$$\begin{aligned}
\text{Molecule :} \quad & \hat{V}_0(R)|\phi_n^{\mathrm{mol}}(R)\rangle = E_n(R)|\phi_n^{\mathrm{mol}}(R)\rangle \\
\text{Field :} \quad & -i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|e_m\rangle = m|e_m\rangle \\
\text{Mol.undField :} \quad & |\varphi_{nm}^{\mathrm{dia}}(R,\omega)\rangle\rangle = |\phi_n^{\mathrm{mol}}(R)\rangle \otimes |e_m\rangle \\
\mathcal{V}_{nmn'm'} \quad = \quad & \langle\langle\varphi_{nm}^{\mathrm{dia}}(R,\omega)|V_0(R) + V_{\mathrm{int}}(R,F,\omega)|\varphi_{n'm'}^{\mathrm{dia}}(R,\omega)\rangle\rangle \\
= \quad & (E_n(R) + m\hbar\omega)\delta_{nn'}\delta_{mm'} + \frac{1}{2}\mu_{nn'}(R)\cdot F(t)(\delta_{mm'-1} + \delta_{mm'+1})
\end{aligned}$$

- Adiabatische Basis (bzgl. r, t) "Instantane Floquet–Zustände"

$$\begin{aligned}
|\varphi_\alpha^{\mathrm{adi}}(R,F,\omega)\rangle\rangle &= \sum_{nm} S_{\alpha nm}(R,F,\omega)|\varphi_{nm}^{\mathrm{dia}}(R)\rangle\rangle \\
(V_0(R) + V_{\mathrm{int}}(F,\omega))\,|\varphi_\alpha^{\mathrm{adi}}(R,F,\omega)\rangle\rangle &= \mathcal{E}_\alpha(R,F,\omega)|\varphi_\alpha^{\mathrm{adi}}(R,F,\omega)\rangle\rangle
\end{aligned}$$

- Vorteil: Elimination der schnellen Oszillationen ω

Quanten–klassische Liouville Gleichung

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

$$\partial_t \rho_W = -\frac{i}{\epsilon}[H,\rho]_W = -\frac{i}{\epsilon}[H_W,\rho_W] - \frac{1}{2}(\{H_W,\rho_W\} - \{H_W,\rho_W\}) + \mathcal{O}(\epsilon)$$

- Diabatische bzw. adiabatische Floquet–Darstellung

$$\begin{aligned}
\partial_t \rho_W^{\mathrm{dia}} &= -\frac{i}{\epsilon}\left[\mathcal{V} - i\epsilon P\cdot\mathcal{C}, \rho_W^{\mathrm{dia}}\right]_- - P\cdot\nabla_R \rho_W^{\mathrm{dia}} + \frac{1}{2}\left[\nabla_R\mathcal{V}, \nabla_P\rho_W^{\mathrm{dia}}\right]_+ \\
\partial_t \rho_W^{\mathrm{adi}} &= -\frac{i}{\epsilon}\left[\mathcal{E} - i\epsilon P\cdot\mathcal{D} - i\gamma\omega\dot{F}\mathcal{G}, \rho_W^{\mathrm{adi}}\right]_- - P\cdot\nabla_R \rho_W^{\mathrm{adi}} + \frac{1}{2}\left[\nabla_R\mathcal{E}, \nabla_P\rho_W^{\mathrm{adi}}\right]_+
\end{aligned}$$

- Nichtadiabatische Effekte

  Kinetisch $\mathcal{C} = \langle\langle\varphi^{\mathrm{dia}}|\nabla_R|\varphi^{\mathrm{dia}}\rangle\rangle$ $\mathcal{D} = \langle\langle\varphi^{\mathrm{adi}}|\nabla_R|\varphi^{\mathrm{adi}}\rangle\rangle$

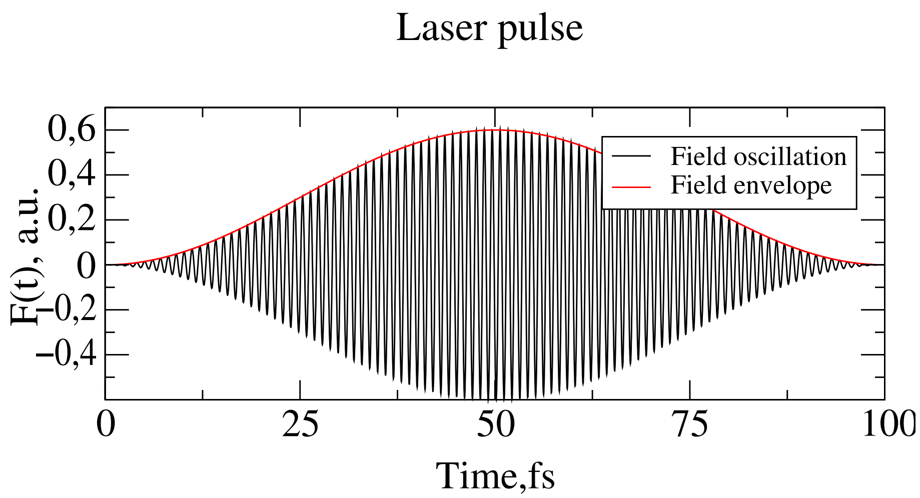
  Feldmodulation: $\mathcal{G} = \langle\langle\varphi^{\mathrm{adi}}|\nabla_F|\varphi^{\mathrm{adi}}\rangle\rangle$
- hochoszillatorischer Feldanteil verschwindet mit Floquet-Transformation

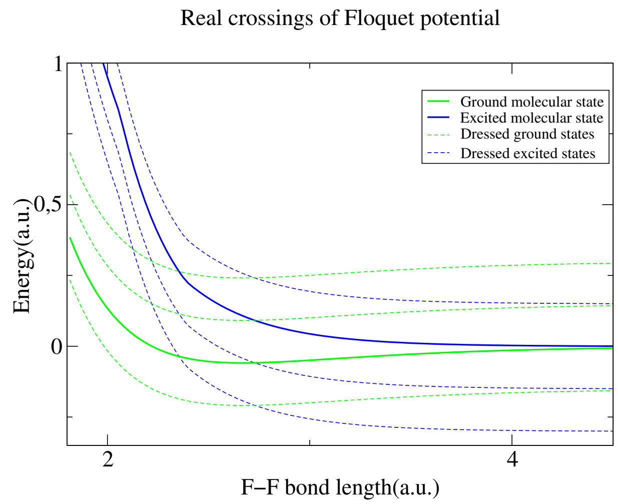
Numerische Implementierung

- Realisierung mit trajektorien–basierten Verfahren
  - Aufspaltung des Liouville–Superoperators
  - z. B. “surface hopping”–artige Algorithmen
  - z. B. “multithreading/spawning” 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”

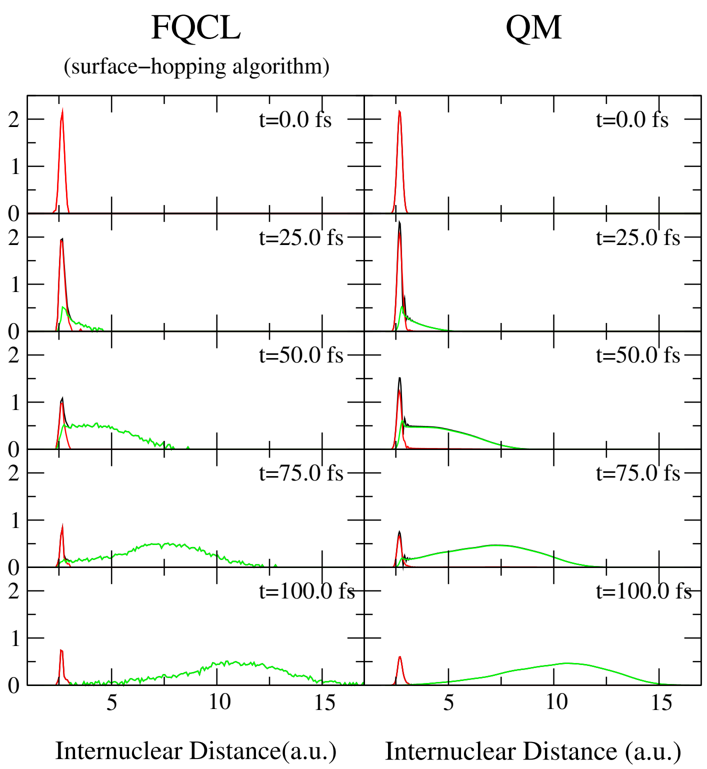
Beispiel: F_2 Photodissoziation





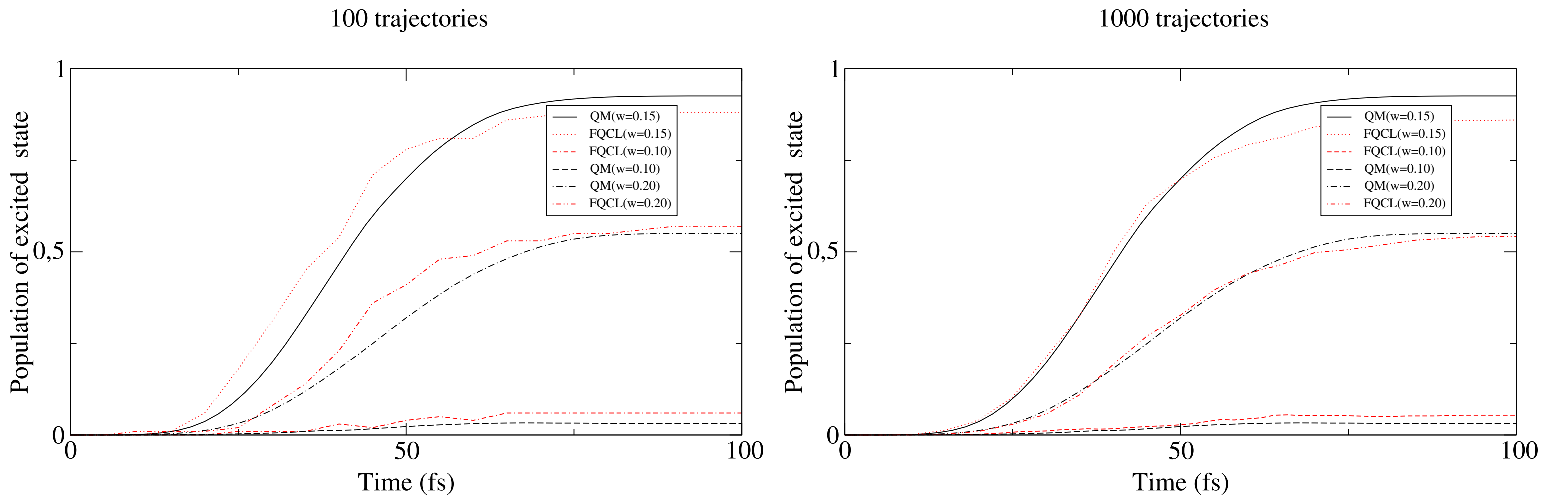
- Elektronische Anregung in repulsiven Zustand: ${}^1\Sigma_g \rightarrow^1 \Pi_u$
- Effektive Dynamik: Zwei Floquet-Zustände (für $0.1 < \omega < 0.2$)
- Nichtadiabatische Effekte im Bereich der (vermiedenen) Kreuzung der Floquet-Zustände

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



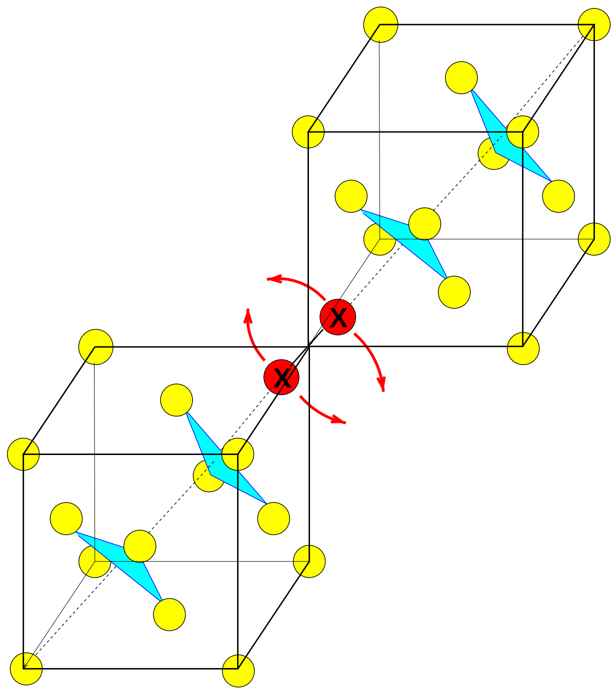
- Langer Zeitschritt ($\geq \frac{2\pi}{\omega}$) nur abhängig von
  - Zeitabhängigkeit der Einhüllenden des Feldes $F(\Omega t)$
  - molekularer Dynamik in angeregten Zustand

- Populationsinversion für sehr intensive, kurze Laserpulse
  nicht mit Störungstheorie beschreibbar

UP I: Orientierung von Molekülen in Edelgasmatrizen

Kooperation mit TP A3 (Schwentner/Dietrich, FU Physik, Berlin–Dahlem)
Kooperation mit TP C1 (Manz/Gerber, FU Chemie, Berlin–Dahlem)

- Modell: HX@Rg, X_2@Rg



Mögliche Szenarios

- schwache Kopplung:
  (Fast) freie Rotatoren

- mäßige Kopplung:
  für $J > 0$: Symmetriebrechung
  (dynamischer Jahn–Teller Eff.)

- starke Kopplung:
  Librationen statt Rotationen
  (statischer Jahn–Teller Eff.)

UP I: Orientierung von Molekülen in Edelgasmatrizen

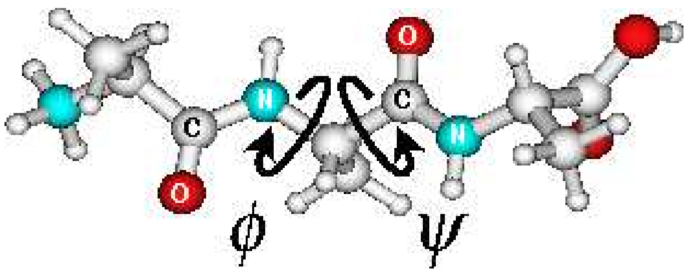
- Quanten–klassische Modellierung
  - Quanten–Subsystem: Rotation/Libration der Gastmoleküle
  - Klassisches Subsystem: Schwingungsmoden des Wirtskristalls
  - Potential: DIM (Diatomics in Molecule) mit empirischen oder *ab initio* Paarpotentialen ($\rightleftharpoons$ TP C1)
  - Vergleich mit anderen Methoden: Semiklassisches "forward–backward", quantenmechanisches MCTDH ($\rightleftharpoons$ TP C1)

- Ziele
  - Kontrolle der Ausrichtung/Orientierung durch IR–Laserpulse in Konkurrenz mit matrix–induzierten/thermischen Effekten ???
  - Kontrolle der Reaktionsdynamik durch Ausrichtung/Orientierung ??? z. B. Photodissoziation und Folgereaktionen der Fragmente

UP II: Konformationsdynamik von Polypeptiden

Kooperation mit TP B6 (P. Hamm, MBI, Berlin–Adlershof)

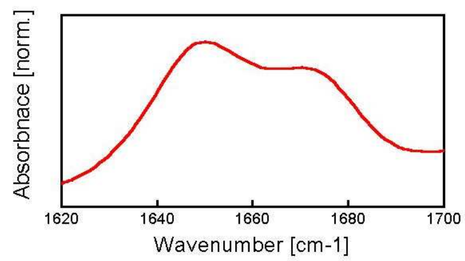
- System: TriAlanin in Wasser



- Torsion des Rückgrats
  Diederwinkel ϕ, ψ bestimmt
  Winkel zwischen C=O Gruppen

- Sekundärstruktur:
  α–Helix vs. β–Faltblatt

- Infrarot–Spektrum



- Amide I mode:
  Dipol–Dipol–Kopplung der
  $C = O$ Streckschwingungen
  (delokalisiert$\rightarrow$ excitonisch)

- 2D Schwingungsspektroskopie
  mit ps Zeitauflösung

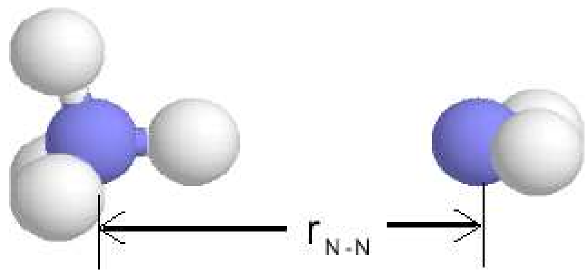
UP II: Konformationsdynamik von Polypeptiden

- Quanten–klassische Modellierung
  - Quanten–Subsystem: C=O Streckschwingungen
  - Klassisches Subsystem: Torsion des Rückgrats und weitere Moden und/oder Solvent–Dynamik
  - Potential: Standard–Kraftfeld (elektr. Grundzustand) und *ab initio* Relation zwischen Torsion und Kopplung der C=O Gruppen
- Ziele
  - Relation zwischen Struktur and Spektroskopie
  - Relation zwischen Dynamik und Spektroskopie
  - Rolle des Solvents: Dissipation und Dephasierung
  - Möglichkeit der Kontrolle der Konformation ?!?

Chemische Reaktionen in Molekülclustern

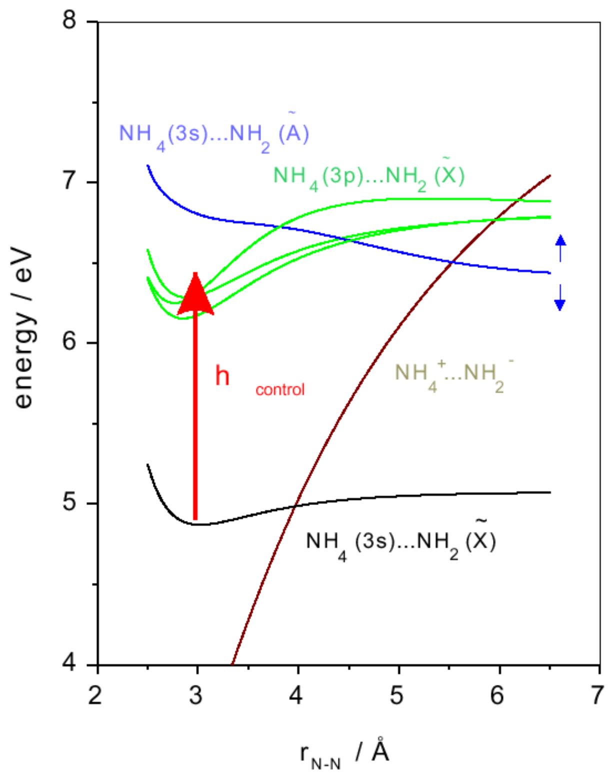
Kooperation mit TP A4 (Radloff/Schulz, MBI, Berlin–Adlershof)

- System: Ammoniak–Dimer und größere Cluster $(NH_3)_n$



- Fragmentations–Kanäle:
  - $NH_4 \cdots NH_2$
  - $NH_4^* \cdots NH_2$
  - $NH_4^+ \cdots NH_2^-$

- Kontrolle durch Infrarot–Puls



Chemische Reaktionen in Molekülclustern

- Quanten–klassische Modellierung von $(\mathrm{NH}_3)_n$
  - Quanten–Subsystem: Wasserstoff–Transfer: $\mathrm{NH}_4 \cdots \mathrm{NH}_2$
  - Klassisches Subsystem: $(\mathrm{NH}_3)_{n-2}$ als “Solvent”
  - Potential: *ab initio* Potentialenergieflächen inkl. nichtadiabatische Kopplung ($\rightleftharpoons$ TPA4)
- Ziele
  - Kontrolle der Fragmentationsdynamik
  - Übergang zu größeren Clustern
  - $\Rightarrow$ Kondensierte Materie