

# Kapitel 7

## Wasserstofftransfer

Proton- oder Wasserstofftransfer ist wohl eine der wichtigsten Elementarreaktionen in der Chemie [86, 87, 88, 89, 90]. Als Modellsysteme zur Untersuchung der Protonendynamik werden oft Malonaldehyd [91] oder dessen Derivate wie das Thiomalonaldehyd [92] betrachtet (siehe Abb. 7.1). Am Thiomalonaldehyd soll hier un-

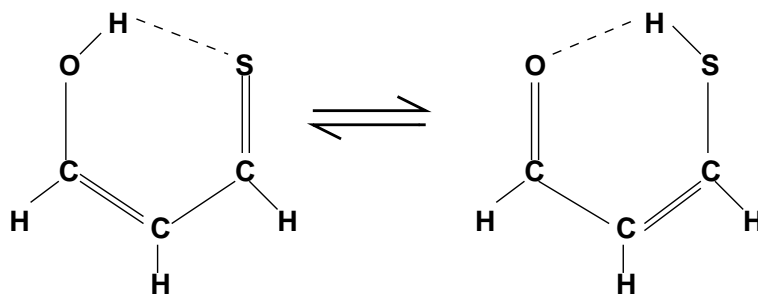


Abbildung 7.1: *Isomerisierung von Thiomalonaldehyd. Dabei ist im elektronischen und Vibrationsgrundzustand das H-Atom am Sauerstoff lokalisiert.*

tersucht werden, wie man mit Hilfe von ultrakurzen Laserpulsen gezielt das Proton zwischen den beiden Positionen, der Bindung zum Schwefel und der zum Sauerstoff, wechseln lassen kann.

## 7.1 Das 2D-Modell des Wasserstofftransfers innerhalb des Thiomalonaldehyds

Das Thiomalonaldehyd wird in einem zweidimensionalen kartesischen Modell behandelt, in dem durch eine Koordinate  $r$  die Bewegung des Wasserstoffatoms repräsentiert wird, während eine zweite Koordinate  $R$  die Bewegung des restlichen Molekülgerüsts beschreiben soll. Dabei wird die Koordinate  $R$  über eine Normalkoordinatenanalyse aus ab-initio Rechnungen gewonnen, wobei sie maßgeblich die Schwingung des Schwefels gegen den Sauerstoff beschreiben soll. Da noch weitere H-Atome an der Normalschwingung beteiligt sind, ist die dazugehörige reduzierte Masse, die ebenfalls aus den ab-initio Rechnungen gewonnen wird, nicht gleich der reduzierten Masse des S-O-Oszillators, sondern kleiner. Eine genauere Vorgehensweise zu einer solchen Beschreibung des Systems findet sich in W. H. Miller et al [91, 93].

Aus quantenchemischen Rechnungen von O. Kühn [94] ergibt sich die Beschreibung des Systems durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar}{2m_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{\hbar}{2m_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(r, R), \quad (7.1)$$

wobei die Kopplung der Koordinaten  $r$  und  $R$  im Potential  $V(r, R)$  enthalten ist. Die Masse  $m_r$  entspricht der des Wasserstoffs und  $m_R = 4.5$  Protonenmassen. Das Potential  $V(r, R)$ , das in Abb. 7.2 dargestellt ist, wurde von O. Kühn [94] ebenso wie das in Abb. 7.3 dargestellte Dipolmoment an ab-initio Punkte angefüttet.

Mit Hilfe des Dipolmoments  $\hat{\mu}$  wird das System an ein elektromagnetisches Feld gekoppelt und durch den zeitabhängigen Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0 - \epsilon(t)\hat{\mu}(r, R) \quad (7.2)$$

beschrieben.

Um das Proton nun vom Sauerstoff zum Schwefel zu überführen, wurde von N. Došlić et al. analog dem Protontransfer im Malonaldehyd [95] und vergleichbaren Simulationsrechnungen zur Laserkontrolle von Isomerisierungen [96] zunächst ein Pump-Dump-Schema vorgeschlagen. Dieses geht aus vom Schwingungsgrundzustand  $\Psi_0$ , der die Bindung des Protons an den Sauerstoff beschreibt, und überführt

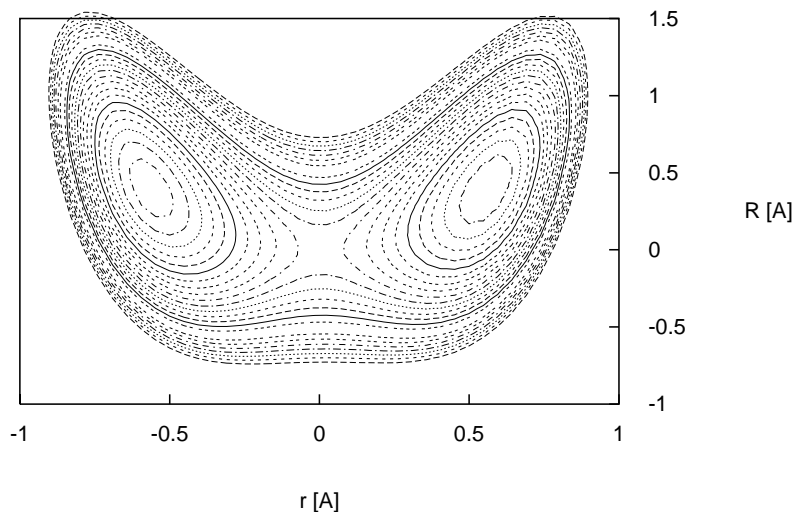


Abbildung 7.2: Die von O. Kühn [94] an ab-initio Daten gefittete Potentialfläche des Thiomalonaldehyds. Man erkennt deutlich die beiden Minima, zwischen denen der Wasserstofftransfer stattfindet. Die Äquipotentiallinien besitzen eine Energiedifferenz von  $\Delta E = 0.02$  eV. Dabei liegt das Minimum auf der Seite zu negativen  $r$  um ca.  $0.02$  eV unter dem auf der Seite der positiven  $r$ .

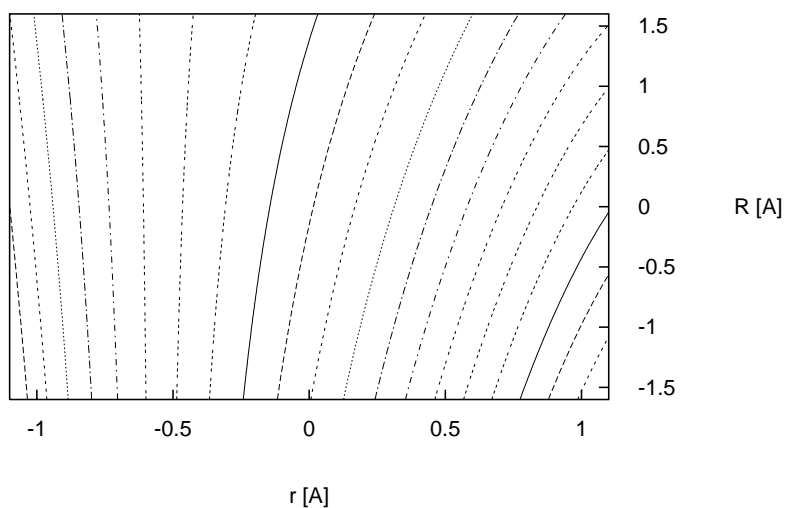


Abbildung 7.3: Das Dipolmoment des Thiomalonaldehyds aus Ref. [94]

diesen durch einen ersten Pump-Puls in den achten Schwingungszustand, der als erster oberhalb der Potentialbarriere liegt. Darauf folgend wird das Proton durch einen Dump-Puls in den gewünschten ersten Schwingungszustand, der der Bindung des Protons an den Schwefel entspricht, relaxiert. Die Schwingungszustände sind in den Abbildungen 7.4, 7.5 und 7.6 gezeigt.

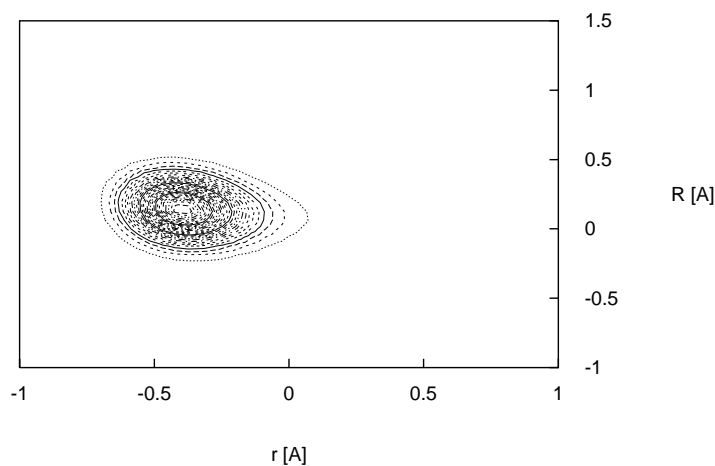


Abbildung 7.4: *Schwingungsgrundzustand ( $v = 0$ ) des Thiomalonaldehyds, der einer Lokalisierung des Protons am Sauerstoff entspricht.*

Eine Optimierung der Pulssequenz nach der Methode von Paramonov et al. [12] führt auf den in Abb. 7.7 gezeigten Puls, der den Übergang des Protons vom Sauerstoff zum Schwefel mit einer Wahrscheinlichkeit von 96% bewerkstelligt. Die zu diesem Puls gehörige Populationsdynamik ist in Abb. 7.8 gezeigt. Dieser Puls hat jedoch zwei Nachteile, die bei einer experimentellen Realisierung zu Schwierigkeiten führen können: Zum einen ist er zu lang, so daß dissipative Einflüsse der Umgebung den Erfolg des Protontransfers erschweren können, insbesondere, da der Transfer über hoch angeregte Schwingungszustände erfolgt, die besonders schnell relaxieren, zum zweiten läuft man durch die hohen Laserintensitäten ( $I_{max} = 560$  GW) Gefahr, das Molekül zu ionisieren, also das Keldysh-Limit [97] zu überschreiten. Mit Hilfe

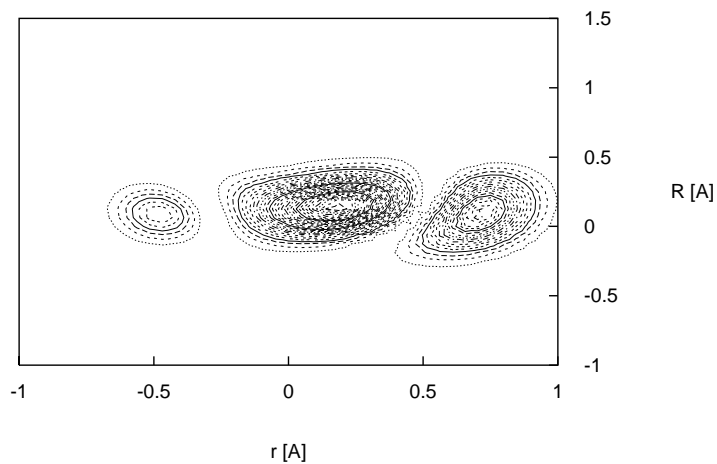


Abbildung 7.5: *Delokalisierten Schwingungszustand ( $v = 8$ ) des Thiomalonaldehyds, der als Zwischenzustand beim Wasserstofftransfer dient.*

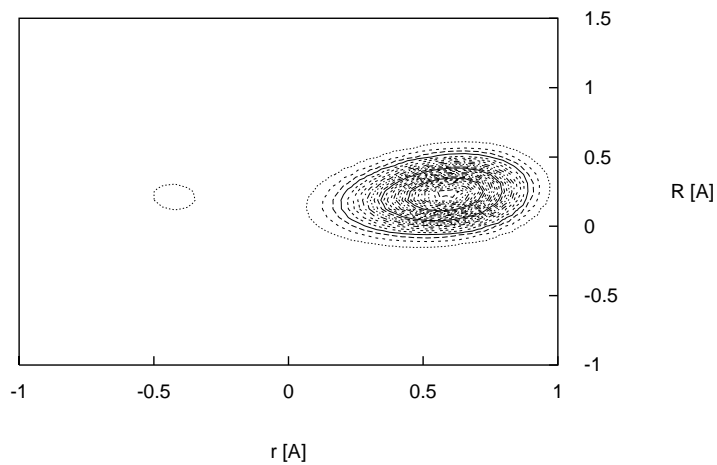


Abbildung 7.6: *Schwingungszustand ( $v = 1$ ) des Thiomalonaldehyds, der einer Lokalisierung des Protons am Schwefel entspricht.*

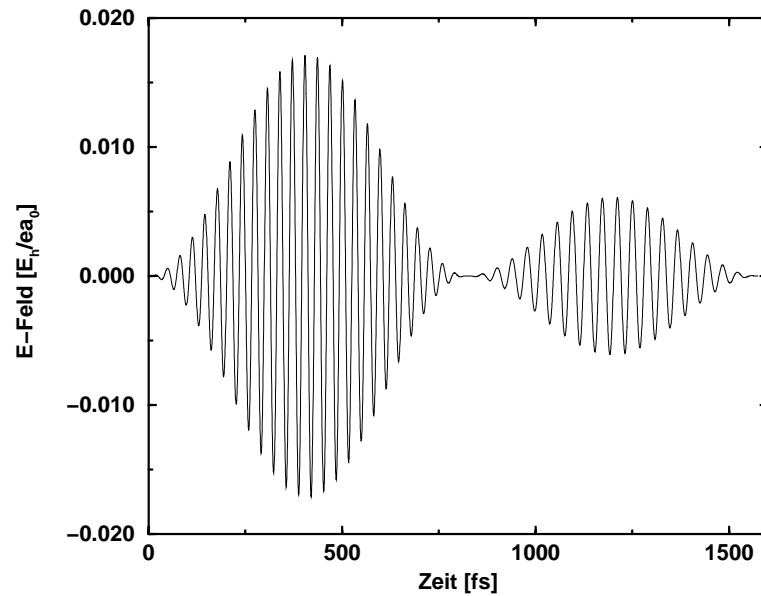


Abbildung 7.7: Ein Pump-Dump-Puls, der das Proton mit einer 96-prozentigen Wahrscheinlichkeit vom Sauerstoff zum Schwefelatom überführt

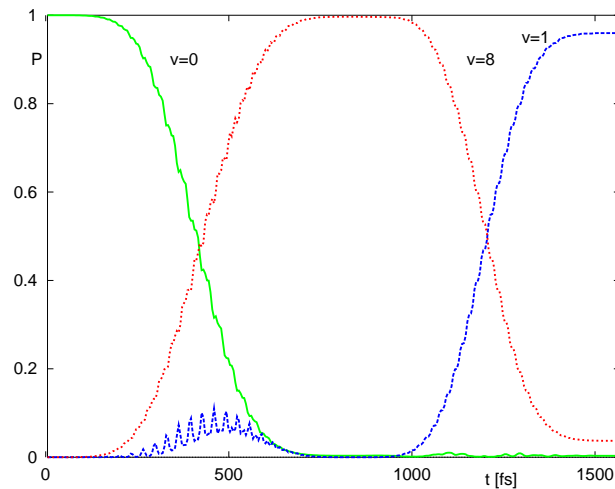


Abbildung 7.8: Die zu dem Pump-Dump-Puls (siehe Abb. 7.7) gehörige Populationsdynamik.

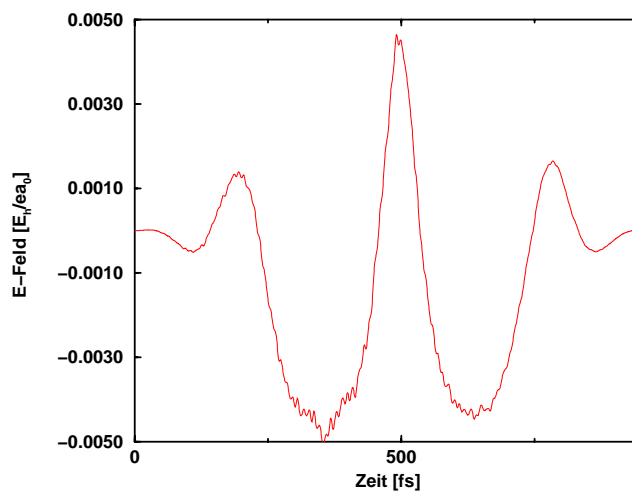


Abbildung 7.9: Ein mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten Optimal-Control Verfahrens optimierter Laserpuls für den Protontransfer innerhalb des Thiomalonaldehyds.

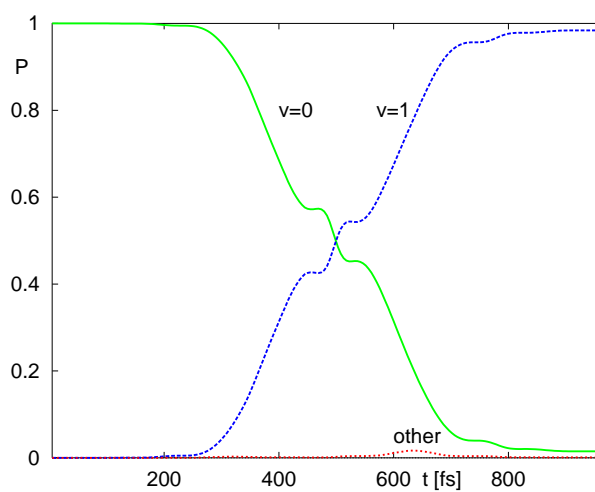


Abbildung 7.10: Populationsdynamik des Thiomalonaldehyds unter Wirkung des Laserpulses aus Abb. 7.9. Dabei findet ein Populationstransfer nur unter den Zuständen  $v = 0$  und  $v = 1$  statt, was einem Tunneln des Systems durch die Potentialbarriere entspricht.

der in dieser Arbeit entwickelten Methode zur optimalen Quantenkontrolle sollte daher versucht werden, einen Puls zu gewinnen, der den Protontransfer sowohl in einer kürzeren Zeit als auch mit geringerer Laserintensität bewerkstelligt. Für den zu optimierenden Laserpuls wurde eine Zeit  $T = 40000\hbar/E_h \approx 970$  fs vorgegeben, als Startzustand wurde der Schwingungsgrundzustand des H-Atoms am Sauerstoff (siehe Abb. 7.4), als Zielzustand der Schwingungszustand am S-Atom (Abb. 7.4) gewählt, und der Penalty-Faktor alpha wurde während der Optimierung im Wertebereich  $\alpha \in [0.5, 1.5]$  variiert, bis das in Abb. 7.9 gezeigte Laserfeld erhalten wurde.

Durch den Vergleich der beiden Pulse erkennt man, daß die Laserintensität bei dem durch Optimal-Control erhaltenen Puls um etwa einen Faktor 4 abnimmt, die Leistung also auf ein sechzehntel des ursprünglichen Wertes reduziert wird. Betrachtet man die Zeit zwischen zwei benachbarten Maxima dieses Pulses, so kann diesem Puls eine Schwingungszeit  $T \approx 280$  fs zugeordnet werden, die einer Energie von  $\omega = 120 \text{ cm}^{-1}$  entspricht und in der Nähe der Energiedifferenz von  $175 \text{ cm}^{-1}$  zwischen dem 0-ten und 1-ten Schwingungszustand liegt. Die zu diesem Puls gehörige Populationsdynamik ist in Abb. 7.10 gezeigt. Besonders bemerkenswert ist, daß es hier für den Wasserstofftransfer nicht notwendig ist, das Proton analog dem Pump-Dump-Schema mittels eines über der Potentialbarriere liegenden Zustands vom Sauerstoff zum Schwefel hin zu überführen, sondern daß es vielmehr möglich ist, das Proton mit Hilfe eines geeigneten Laserpulses zum Tunneln durch die Barriere zu zwingen. Der Protontransfer durch Tunneln ist dabei gegenüber einem durch Pump-Dump getriebenen Transfer zu bevorzugen, da zum einen die Laserenergie (wie schon oben schon bemerkt) um einen Faktor 16 geringer ist und zusätzlich auch die Transferzeit von 1550 fs auf 970 fs reduziert werden kann, wodurch dissipative Effekte weniger zum Tragen kommen. Weiterhin ist zusätzlich zu erwarten, daß beim Wasserstofftransfer durch Tunneln dissipative Effekte auch deshalb weniger stark ins Gewicht fallen, da die beiden am Transfer beteiligten Zustände energetisch sehr nahe beieinander liegen und sich thermische Effekte daher weniger bemerkbar machen als beim Wasserstofftransfer über die Barriere, bei dem man eine hoch angeregte Wellenfunktion als Zwischenzustand benötigt. Bestätigt wurde diese Vermutung durch N. Došlić [98] in zusätzlichen Dynamikrechnungen, die für beide Pulse, den Pump-Dump-Puls als auch den "Tunnel"-Puls, zusätzlich die Dissipation bei einer Temperatur  $T = 300$  K berücksichtigten. Die beiden Populationsdynamiken sind in



Abb. 7.11 für den Pump-Dump-Puls und in Abb. 7.12 für den Tunnel-Puls gezeigt.

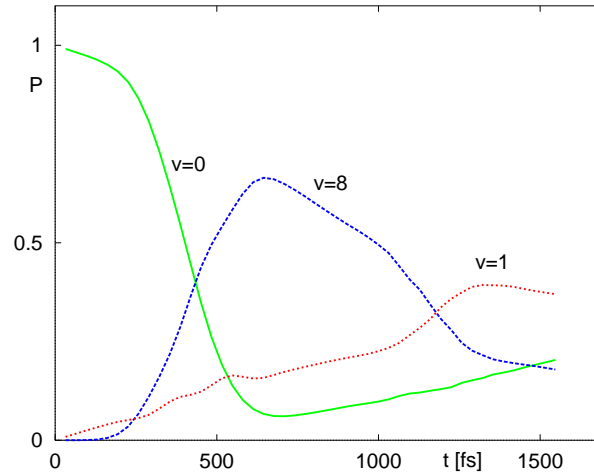


Abbildung 7.11: *Populationsdynamik des Thiomalonaldehyds unter Wirkung des Pump-Dump-Pulses aus Abb. 7.7 mit zusätzlicher Berücksichtigung der Dissipation bei  $T = 300\text{ K}$  (Vergleichsergebnisse von N. Došlić [98]).*

Dabei zeigt sich in Abb. 7.12, daß es schon bei der Populierung des 8-ten Zwischenzustandes aufgrund der Dissipation zu Problemen kommt, so daß dieser nur zu etwa 70% bevölkert wird. Diese verminderte Population des Zwischenzustandes  $v = 8$  macht sich natürlich auch in der anschließenden Population des Zielzustandes  $v = 1$  bemerkbar, die von 96% bei der Dynamik ohne Dissipation auf etwa 40% bei der Dynamik mit Dissipation zurückgeht. Im Vergleich dazu liegt die Ausbeute bei dem Tunnel-Puls deutlich höher, nämlich bei ca. 70% nach dem Ende des Laserpulses bei 970 fs. Erst hiernach fällt die Population des Zielzustandes aufgrund von Thermalisierungseffekten wieder ab, d.h., die durch den Laserpuls induzierte Population des Produktisomers relaxiert zurück in den thermischen Gleichgewichtszustand, der durch Boltzmann mit

$$P_1(T = 300\text{K})/P_0(T = 300\text{K}) = \exp(-0.02\text{eV}/k_B T) = 0.46 \quad (7.3)$$

gegeben ist.

An dem hier vorgestellten Beispiel des Wasserstofftransfers wurde gezeigt, daß die Algorithmen zur optimalen Quantenkontrolle nicht nur in der Lage sind, opti-

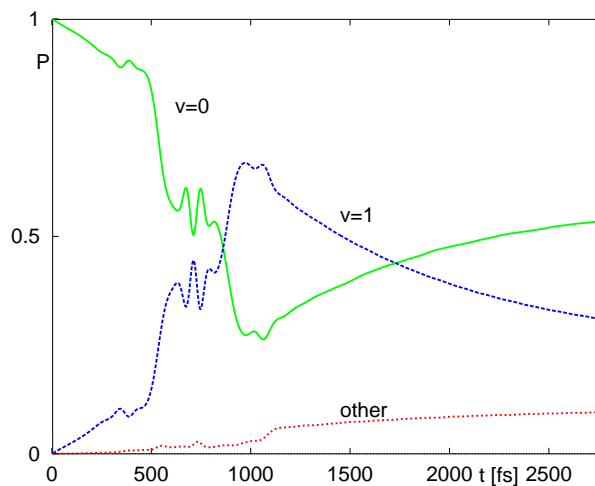


Abbildung 7.12: Populationsdynamik des Thiomalonaldehyds unter Wirkung des Tunnel-Pulses aus Abb. 7.9 mit Dissipation bei  $T = 300\text{ K}$  (Vergleichsergebnisse von N. Došlić [98]).

male Laserfelder zu bestimmen, sondern daß sie vielmehr auch als Werkzeug dienen können, neue Reaktionspfade aufzudecken. Dies wurde am Beispiel des Thiomalonaldehyds besonders deutlich, da die neu entdeckte Strategie zur Steuerung des Wasserstofftransfers gegenüber der herkömmlichen Pump-Dump Vorgehensweise zu bevorzugen ist, da hier die benötigten Laserintensitäten stark zurückgehen und vor allem dissipative Umgebungseffekte weitaus weniger zum Tragen kommen. Genauer untersucht wird die als “Hydrogen-Subway” bezeichnete Strategie des Wasserstofftransfers durch Tunneln in Ref. [99, 100], in denen die grundlegenden Mechanismen aufgeklärt werden