



**Parallele Algorithmen  
zur Quantendynamik und  
optimalen Laserpulskontrolle  
chemischer Reaktionen**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Freien Universität Berlin  
Fachbereich Chemie

vorgelegt von  
Karsten Sundermann  
aus Karlsruhe

1998

Erster Gutachter : Prof. Dr. J. Manz

Zweite Gutachterin : Priv. Doz. Dr. R. de Vivie-Riedle

Tag der Disputation: 30.9.1998



# PUBLIKATIONEN

## **Quantum optimal control strategies for photoisomerization via electronically excited states**

J. Manz, K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle  
Chem. Phys. Lett., Vol. 290, 415–422 (1998)

## **Extensions to quantum optimal control algorithms and applications to special problems in state selective molecular dynamics**

K. Sundermann und R. de Vivie-Riedle  
J. Chem. Phys., accepted (1998)

## **Optimal laser control for photoisomerization**

R. de Vivie-Riedle, J. Manz und K. Sundermann  
in: Ultrafast Phenomena '98, Eds. W. Zinth und J.G. Fujimoto, Springer Verlag, in press (1998)

## **Laser control strategies for energy transfer reactions in atom molecule collisions**

R. de Vivie-Riedle, K. Sundermann und M. Motzkus  
Faraday Discussions 1999 on Stereochemistry and Control (accepted)

## **The “Hydrogen-Subway” - a tunneling approach to intramolecular hydrogen transfer reactions controlled by ultrashort laser pulses**

N. Došlić, O. Kühn, J. Manz und K. Sundermann  
J. Phys. Chem., accepted (1998)



# Zusammenfassung

Diese Arbeit befaßt sich mit der Kontrolle chemischer Reaktionen mit Hilfe von Laserpulsen im Femto- bis Picosekundenbereich. Dazu werden Verfahren entwickelt, die es erlauben, Laserfelder zu berechnen, mit denen Quantensysteme selektiv von einem definierten Anfangszustand in einen vorgegebenen Zielzustand überführt werden können. Eine Anwendung finden diese Verfahren am  $\text{Li}_2\text{Na}$  als Modellsystem einer Isomerisierung und beim Wasserstofftransfer im Thiomalonaldehyd. Die Arbeit gliedert sich in einen technischen, einen methodischen und einen anwendungsbezogenen Teil.

Da sich theoretische Untersuchungen quantendynamischer Systeme meist auf die sehr aufwendige numerische Lösung der Schrödinger-Gleichung stützen, behandelt der technische Teil die Parallelisierung der Algorithmen zur Wellenpaketdynamik. Die hier entwickelte Parallelisierung der Algorithmen weist dabei ein sehr gutes Leistungsverhalten auf, da die Rechenleistung annähernd linear mit der verwendeten Prozessorenzahl ansteigt.

Der methodische Teil der Arbeit befaßt sich insbesondere mit Algorithmen zur Bestimmung von Laserpulsen, die Quantensysteme gezielt von einem Anfangszustand in einen Endzustand treiben. Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist die Berücksichtigung experimenteller Randbedingungen in den Verfahren zur Laserpulsoptimierung. Hierdurch gelangen die algorithmisch bestimmten Laserpulse erstmals in den Bereich heutiger experimenteller Möglichkeiten. Zur Realisierung der Laserfelder wird ein Verfahren angegeben, das diese über eine gefensterte Fourier-Transformation in Subpulse zerlegt, deren Superposition in einem Mehrfarbenexperiment das optimale Feld gut approximiert.

Als eine Anwendung wird die Photoisomerisierung von  $\text{Li}_2\text{Na}$  vorgestellt, das zwei Isomere in Form eines spitz- und eines stumpfwinkligen Dreiecks besitzt. Zur Beschreibung des Systems werden *ab-initio*-Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes und weiterer elektronisch angeregter Zustände berechnet. Der Isomerisierungsprozess wird durch optimierte Laserfelder gesteuert, die das System von der spitzwinkligen Form auf der elektronischen Grundzustandsfläche über den dritten elektronisch angeregten Zustand in das stumpfwinklige Isomer treiben. Die Simu-

lationen dieser Isomerisierung zeigen deutlich die Überlegenheit der algorithmisch optimierten Laserfelder gegenüber “handoptimierten”, da diese sowohl höhere Quantenausbeuten erzielen als auch eine stärker zustandsselektive Steuerung ermöglichen.

Bei der Untersuchung des Wasserstofftransfers an Thiomalonaldehyd zeigt sich, daß die Algorithmen nicht nur dazu eingesetzt werden können, Laserpulse zu optimieren, sondern auch als Werkzeug, um neue Reaktionspfade und Steuermechanismen zu entdecken. Hierbei ergibt sich eine neue Strategie, den Wasserstofftransfer innerhalb des Thiomalonaldehyds durch Laser zu initiieren, wobei das Laserfeld das Proton nicht mehr in konventioneller Weise über die Potentialbarriere vom Sauerstoff zum Schwefel treibt, sondern durch die Barriere hindurch. Dieser Tunnelmechanismus erlaubt eine Lasersteuerung des Wasserstofftransfers, die sowohl robuster gegenüber dissipativen Umgebungseinflüssen ist als auch mit deutlich reduzierten Laserenergien auskommt, wodurch die Gefahr der Ionisierung des Moleküls verringert wird.

In den Anhängen ist zusätzlich ein erweitertes Verfahren zur Laserkontrolle von Erwartungswerten gegeben, das sich aus technischen Gründen auf positiv-semidefinite Operatoren, wie beispielweise die Summe von Projektionsoperatoren, beschränkt. Weiter findet sich in den Anhängen ein Verfahren zur Filterdiagonalisierung großer Hamilton-Matrizen und als eine weitere Anwendung der Laserpulsoptimierung die Schwingungsumverteilung im  $K_2$ -Dimer über “Stimulated Emission Pumping”.

## Abstract

This thesis is concerned with the control of chemical reactions by laser pulses in the femtosecond to picosecond domain. It develops methods to compute laser fields, which selectively drive quantum systems from an initial state to a desired target state. The methods are applied to a model isomerisation of  $\text{Li}_2\text{Na}$  as well as to the hydrogen transfer in thiomalonaldehyde. The thesis is divided into a technical, a methodological and an application part.

Since theoretical investigations of the dynamics of quantum systems require the expensive numerical solution of the Schrödinger equation, the technical part describes the parallelisation of algorithms for molecular wave packet dynamics. The developed algorithms provide a very good performance, since they scale approximately linear with the number of processors involved.

The methodological part treats algorithms for computing laser pulses, which drive quantum systems from an initial state to a target state. The main result here is the incorporation of experimental requirements into the computation of the laser pulses. Taking into account these requirements leads for the first time to algorithmically optimized laser pulses close to today's experimental feasibility. As a guide to experimental realization of the computed laser fields, a scheme is presented, which decomposes the optimal laser field into sub-fields, which give a good approximation of the initial optimal field when superposed in a multi-colour experiment.

As an application for the algorithms the photoisomerization of  $\text{Li}_2\text{Na}$  is treated. In the electronic ground state  $\text{Li}_2\text{Na}$  has two isomers in shape of an acute and an obtuse triangle. For treating this system, *ab-initio* potential energy surfaces of the electronic ground state and electronically excited states are calculated. The isomerisation is then driven by optimal laser pulses from the acute form on the electronic ground state via the third electronically excited state to the obtuse isomer. The simulations of this isomerisation clearly show the superiority of algorithmically optimized laser fields to 'hand optimized' ones, in the sense that they give both a higher quantum yield and a higher state selectivity.

When applying the algorithms to the laser-induced hydrogen transfer in thio-

lonealdehyde, it can be seen that they can also be used as a tool for finding new reaction paths. A new strategy for controlling the hydrogen transfer in the thiomalonaldehyde by laser pulses is obtained. In contrast to the conventional approach, which drives the hydrogen over the potential barrier from the oxygen atom to the sulfur atom, the new reaction path is a laser driven tunnelling of the hydrogen through the barrier. The tunnelling approach allows the control of the hydrogen transfer in a more robust way with regard to the dissipative environment; in addition, a lower laser field intensity is needed, thus avoiding ionisation of the molecule.

The appendices contain an extended method for the quantum control of expectation values, a method for computing the eigenstates of large hamiltonian matrices and as an additional application the selective vibrational excitation of the  $K_2$  dimer by means of 'stimulated emission pumping'.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die numerische Behandlung der Schrödinger-Gleichung</b>	<b>5</b>
2.1	Die Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	5
2.2	Lösung der Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung . . . . .	7
2.3	Notationen . . . . .	8
2.4	Berechnung des Operators der kinetischen Energie . . . . .	9
2.5	Der diskrete Operator der potentiellen Energie . . . . .	14
2.6	Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Parallelisierung</b>	<b>19</b>
3.1	Parallele Rechnerarchitektur und Programmiermodell . . . . .	19
3.2	Das BSP-Modell und Rechenzeitabschätzung . . . . .	23
3.3	Die BSP-Funktionen . . . . .	25

3.3.1	Initialisierungsfunktionen . . . . .	25
3.3.2	Abfragefunktionen . . . . .	26
3.3.3	Funktionen zum Datenaustausch . . . . .	26
3.4	Parallelisierung der Propagationsprogramme . . . . .	27
3.5	Formale Fassung der Datenverteilung . . . . .	30
3.5.1	Vorbemerkung zur verwendeten Ganzzahlarithmetik . . . . .	31
3.5.2	Die D-Verteilung . . . . .	32
3.5.3	Die K-Verteilung . . . . .	34
3.5.4	Wechsel zwischen den Darstellungen . . . . .	37
3.5.5	Verteilung der Wellenfunktion auf die Prozessoren . . . . .	39
3.5.6	Berechnung der 3D-FFT . . . . .	40
3.5.7	Propagation von Wellenpaketen . . . . .	41
3.6	Rechenzeitbedarf . . . . .	42
<b>4</b>	<b>Optimale Quantenkontrolle durch Laserfelder</b>	<b>47</b>
4.1	Funktionale Beschreibung von Optimal Control . . . . .	48
4.2	Variation des Funktional . . . . .	51
4.3	Iterative Lösung des Differentialgleichungssystems . . . . .	55
4.4	Konvergenzverhalten . . . . .	58

---

4.5	Testrechnungen . . . . .	60
<b>5</b>	<b>Pulsanalyse</b>	<b>67</b>
<b>6</b>	<b>Photoisomerisierung von Li<sub>2</sub>Na</b>	<b>77</b>
6.1	Modell . . . . .	79
6.2	Quantenchemische Berechnung der Potentialflächen . . . . .	80
6.3	Eigenfunktionen . . . . .	83
6.4	Pulsoptimierung “von Hand” . . . . .	88
6.5	Pulsoptimierung mit Optimal-Control . . . . .	93
6.5.1	Optimierung des Übergangs $v_a(0, 0) \rightarrow v_o(0, 0)$ in den Schwingungsgrundzustand . . . . .	93
6.5.2	Optimierung des Übergangs $v_a(0, 0) \rightarrow v_o(1, 0)$ in die Q <sub>s</sub> -Schwingung des stumpfwinkligen Isomers . . . . .	101
<b>7</b>	<b>Wasserstofftransfer</b>	<b>105</b>
7.1	Das 2D-Modell des Wasserstofftransfers innerhalb des Thiomalonaldehyds . . . . .	106
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>115</b>
8.1	Zusammenfassung . . . . .	116
8.2	Ausblick . . . . .	121

<b>A Beispiel zur Parallelprogrammierung</b>	<b>123</b>
<b>B Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung durch Filterdiagonalisierung</b>	<b>127</b>
B.1 Fehler von approximierten Eigenfunktionen . . . . .	130
<b>C Optimale Quantenkontrolle der Erwartungswerte positiv definiter Operatoren</b>	<b>135</b>
<b>D Vibrationsanregung des <math>K_2</math> über “Stimulated Emission Pumping” (SEP)</b>	<b>141</b>



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von August 1995 bis August 1998 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin. Mein besonderer Dank gilt zuerst meinen Eltern für deren ständige Unterstützung und deren Ermutigung, neben dem Informatikstudium auch in andere Gebiete “hineinzuriechen”, wodurch diese Arbeit erst möglich wurde.

Weiterhin möchte ich zwei Personen danken, die in gewisser Weise im Vorfeld am Entstehen dieser Arbeit beteiligt waren: Posthum danke ich Prof. Dr. G. Falk, der mich durch seine mathematisch exakten und teils unkonventionellen Vorlesungen erst für das Gebiet der theoretischen Physik begeisterte. Herrn Prof. Dr. R. von Baltz danke ich dafür, mich außerhalb des Lehrplans in theoretischer Physik geprüft und vor der Prüfung immer ein offenes Ohr für mich gehabt zu haben.

Für die direkte Unterstützung beim Entstehen dieser Arbeit geht ein ganz herzlicher Dank an Frau Priv. Doz. Dr. R. de Vivie-Riedle. Nicht nur für die Hilfe bei den quantenchemischen Berechnungen der Potentialflächen, sondern insbesondere auch für ihr ständiges Interesse und ihre Diskussionsbereitschaft. Der riesige moralische Rückhalt, den ich hierdurch erfahren habe, war ganz wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit. Hoffentlich treffe ich noch auf viele Leute, mit denen man so gut zusammen arbeiten kann!

Herrn Prof. Dr. J. Manz danke ich für die Überlassung des Themas, die Anregungen, Diskussionen und wertvollen Literaturhinweise, insbesondere aber auch dafür, mir als “Fachfremden” eine Chance in seiner Arbeitsgruppe gegeben zu haben.

Herrn Prof. Dr. R. Bisseling danke ich dafür, mir die ersten Gehversuche in der parallelen Programmierung enorm erleichtert zu haben und für die freundliche Aufnahme während meines Aufenthalts bei ihm in Utrecht.

Bei Herrn Prof. Dr. P. Saalfrank möchte ich mich ganz herzlich für die Einführung in die numerische Behandlung der Schrödinger-Gleichung bedanken, die er mir in meiner Anfangsphase am Institut gab.

Ein großer Dank für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit geht an Frau Dipl. Phys. A. Hofmann und Herrn Dr. W. Gans, von dem ich auch noch viel theoretisches und mathematisches Hintergrundwissen erfahren habe.

Herrn Prof. Dr. D. Haase danke ich für seine weiterführenden Kurse in theoretischer Chemie und die gute Zusammenarbeit bei der Betreuung der Übungen zu seinen Vorlesungen.

Für die Rechnerbetreuung am Institut danke ich Herrn Dr. M. Oppel und insbesondere Herrn Dr. H. Busse, der mir darüber hinaus den Einstieg in die Arbeitsgruppe sehr erleichtert hat.

Dem Konrad-Zuse-Rechenzentrum Berlin (ZIB) möchte ich für die tolle Rechnerausstattung, besonders für den Zugang zu den Parallelrechnern Cray T3D/E danken.

Dem Max-Planck-Institut für Quantenoptik danke ich ganz herzlich für dessen freundliche Aufnahme während meiner dortigen Forschungsaufenthalte und dem Sfb 337 für dessen finanzielle Unterstützung.

# LEBENS LAUF

## Persönliche Daten

Name: Karsten Sundermann  
geboren am: 17. April 1967 in Karlsruhe  
Familienstand: ledig

## Schul Ausbildung

1973 – 1985 Besuch der Europäischen Schule in Karlsruhe  
Apr. 1985 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife.

## Hochschulausbildung

WS 1985/86 Aufnahme des Studiums an der Universität Karlsruhe  
im Diplomstudiengang Informatik.  
Apr. 1988 Vordiplom  
WS 88/89 - SS 89 Auslandsaufenthalt (s.u.)  
WS 89/90 - SS 94 Fortsetzung des Informatikstudiums mit  
zusätzlichen Vorlesungen in theoretischer Physik  
08.1994 Abschluß des Studiums: Diplom Informatik

## Auslandsaufenthalt

WS 88/89 - SS 89 Auslandsstudium in Lyon/Frankreich an  
I.N.S.A. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon

## Berufstätigkeit

Dez. 1994 - Juli 1995 Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Mannheim  
Lehrstuhl für ABWL, Organisation und Wirtschaftsinformatik  
seit Aug. 1995 Wissenschaftlicher Angestellter an der Freien Universität Berlin  
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie



Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbständig angefertigt zu haben.

Berlin, 31. August 1998

