

# Kapitel 1

## Einleitung

Diese Arbeit befaßt sich mit der gezielten Kontrolle chemischer Reaktionen durch Laserpulse. Dabei geht der Traum, Kontrolle über molekulare Abläufe zu erlangen, zurück bis in die 60er Jahre, als die Idee aufkam, molekulare Dynamik gezielt mit Lasern zu beeinflussen, unter anderem um selektiv chemische Bindungen brechen zu können. Damals wurde “der Wettlauf gegen die Zeit” (Zitat: Porter [1]) zum Hauptproblem, da insbesondere die Energie, mit der man eine selektive, reaktive Mode des Moleküls anregen will, sich zu schnell auf die anderen Moden verteilt (Intramolekular-Vibrational-Redistribution [2] IVR). Mit den damaligen “langsamen” Laserpulsen konnte man daher die gewünschte Mode nicht selektiv genug anregen, als daß diese z.B. eine selektive Dissoziation des Moleküls hätte initiieren können. Daher begann auf experimenteller Seite die Suche nach Lasersystemen, die auf einer Zeitskala, welche schneller als IVR ist, Pulse erzeugen, mit denen selektiv Moden und Übergangszustände angeregt werden können. Die Zeitskalen, die hierzu benötigt werden, liegen im Bereich der Schwingungsperiode einer Mode. Mit dem Fortschritt der Lasertechnik [3] gelang es A. Zewail Mitte der achtziger Jahre erstmals, mit Hilfe solch kurzer Pulse, die Dynamik molekularer Systeme mittels der “Pump-Probe”-Spektroskopie in Echtzeit zu beobachten und damit eine Zeitauflösung im Femtosekundenbereich zu erzielen [4, 5, 6, 7, 8]. Beflügelt durch die nun bewiesene experimentelle Möglichkeit, molekulare Bewegungen direkt zu beobachten, erfuhren auch Konzepte zur Kontrolle der Molekulardynamik

eine Renaissance, wie der Einsatz von ps-Laserpulssequenzen für selektive Vibrationsübergänge [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17] oder auch die Methoden von Tannor, Kosloff und Rice [18, 19] zur selektiven Kontrolle chemischer Reaktionen. Einen ausgezeichneten Überblick über dieses Gebiet, die Femtochemie, deren Evolution, deren Techniken, die theoretischen Modelle und experimentellen Erfolge kann man sich in [1, 20] verschaffen.

Die bis hierhin vorgeschlagenen Laserfelder waren meist eine Sequenz von einzelnen, einer Gauss-Glocke ähnlichen Pulsen. Dabei stellte sich jedoch heraus, daß solche Pulse nicht immer geeignet waren, ein System hinreichend genau zu beeinflussen, als daß man von flexibler und selektiver Quantenkontrolle hätte sprechen können. Kontrolle über ein quantenmechanisches System zu erlangen, bedeutet nämlich i.A. mehr als selektive Übergänge zwischen einigen wenigen Zuständen zu steuern. Zur Kontrolle ist es i.A. vielmehr notwendig hochpräzise in das Spiel der Interferenzen einer Vielfalt von Zuständen einzugreifen, wozu wesentlich kompliziertere Felder als gaussförmige notwendig sein können. Mit Hilfe neuerer Pulsshaping-techniken [21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28] ist es mittlerweile im Prinzip auch möglich, solch kompliziertere Laserfelder zu erzeugen. Dazu werden die Laserpulse spektral aufgespalten und durch Flüssigkristallmasken geschickt, welche die Frequenzanteile selektiv filtern. Diese gefilterten Spektralanteile werden anschließend rekombiniert. Mit Hilfe dieser Techniken lassen sich Laserpulse fast beliebig formen, und man ist somit in der Lage, sich weitab von gaussähnlichen Pulssequenzen zu bewegen. Damit ist jedoch erst ein Teil der Herausforderung gelöst. Es bleibt die Frage, wie Felder für selektive Kontrollaufgaben beschaffen sein müssen. Die Bestimmung solcher Felder ist dabei Aufgabe der Theorie, wobei immer mehr "Optimal Control" Algorithmen zum Einsatz kommen, wie sie u.a. von H. Rabitz [29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36] entwickelt wurden.

Der Theoretiker sieht sich dabei mehreren Schwierigkeiten gegenüber. Zum einen müssen für neue Fragestellungen, wie beispielsweise der nach optimalen Laserfeldern, neue Konzepte entwickelt und interdisziplinär adaptiert werden, zum anderen hat auch er, sobald er kompliziertere Systeme gegenüber steht, einen Wettlauf gegen die Zeit zu gewinnen, nämlich den gegen die Rechenzeit auf einem Computer. Dazu müssen einerseits neue algorithmische Ansätze gefunden werden, die allein durch

eine neue Methodik die Rechenzeit reduzieren, zum anderen müssen die Methoden auch auf neuen Rechnerarchitekturen implementiert werden, um die fortschreitende Entwicklung auf dem Hardwaresektor auszunutzen, wobei hier mittlerweile Parallelrechner immer mehr ins Zentrum des wissenschaftlichen Rechnens rücken.

Diese Herausforderungen sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit. Es sollen Methoden weiter entwickelt werden, die es gestatten, zu quantenmechanischen Systemen Laserfelder zu bestimmen, die ein System von einem definierten Anfangszustand  $\Phi_i$  in einen definierten Endzustand  $\Phi_f$  treiben. Dabei soll Wert darauf gelegt werden, daß die Algorithmen so beschaffen sind, daß die resultierenden Laserfelder den heutigen experimentellen Möglichkeiten möglichst nahe kommen. Da sich dieses Problem (im Gegensatz zur normalen Quantenmechanik) als ein hoch nichtlineares Problem herausstellt und somit sehr rechenintensiv ist, sollen die involvierten Algorithmen parallelisiert und ihre Anwendung an realistischen Modellsystemen, die auch experimentellen Untersuchungen zugänglich sind, demonstriert werden.

Die Arbeit gliedert sich demnach wie folgt:

Im nächsten Kapitel werden die Grundlagen der numerischen Behandlung der Schrödinger-Gleichung besprochen, wobei sich die Herleitung und die Darstellung bereits etwas algorithmisch orientiert, um die Bezeichnungen im folgenden Kapitel nutzen zu können.

Kapitel 3 befaßt sich im Sinne eines Methodentransfers von der Informatik in die numerische Quantendynamik mit der Parallelisierung der Algorithmen, wobei für derartige theoretisch-chemischen Anwendungen aus dem Bereich der Laserkontrolle molekularer Wellenpaketdynamik kurz die Arbeitsweise eines Parallelrechners vorgestellt und die Methodik zur Parallelisierung entwickelt wird.

In Kapitel 4 wird ein Verfahren vorgestellt, das der Bestimmung von Laserfeldern dient, welche quantendynamische Systeme selektiv steuern. Es baut auf der Arbeit von Rabitz et al.[35] zur optimalen Quantenkontrolle auf, wobei besonderer Wert darauf gelegt wird, experimentelle Randbedingungen in dieses Verfahren aufzunehmen.

Da algorithmisch erzeugte Laserfelder nicht analytisch gegeben sind, sondern nur durch die Stärke des elektrischen Feldes zu diskreten Zeitpunkten, wird in Kapitel 5 geklärt, wie dieses Felder analysiert werden können, um Experimentatoren Informationen zu liefern, die für die näherungsweise Realisierung dieser Felder von Bedeutung sind.

Als eine erste Anwendung wird in Kapitel 6 die laserinduzierte Isomerisierung von  $\text{Li}_2\text{Na}$  besprochen, bevor in Kapitel 7 am Beispiel des Wasserstofftransfers innerhalb des Thiomalonaldehyds gezeigt wird, daß Algorithmen zur optimalen Quantenkontrolle nicht nur optimale Laserfelder erzeugen, sondern auch helfen können, neue Reaktionswege ausfindig zu machen und somit neue Kontrollmöglichkeiten aufzeigen, die in herkömmlichen Ansätzen, wie etwa dem “Pump-Dump”-Schema nicht zu finden sind.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung und Ausblick in Kapitel 8, bevor in Anhang A ein Beispiel zur parallelen Programmierung gegeben wird. Zusätzlich wird in Anhang B eine Methode zur Eigenvektorberechnung großer Hamilton-Matrizen vorgestellt. Anhang C gibt eine Erweiterung zu dem in Kapitel 4 vorgestellten Verfahren zur Quantenkontrolle, wobei nicht mehr selektive Übergänge zwischen Zuständen optimiert werden sollen, sondern die Erwartungswerte positiv definitiver Operatoren. Als eine zusätzliche Anwendung beschreibt Anhang D die selektive Schwingungsumverteilung des  $\text{K}_2$ -Dimer. Diese findet hier im Unterschied zur konventionellen IR-Anregung nicht auf der elektronischen Grundzustandsfläche statt, sondern geschieht in einem Wechselspiel elektronischer Anregungen zwischen dem elektronischen Grundzustand und einem elektronisch angeregten Zustand.