

Kapitel 4

Optimale Quantenkontrolle durch Laserfelder

Ein Ziel der Femtosekundenchemie ist es, chemische Reaktionen gezielt durch Laserfelder zu beeinflussen. Dabei versucht man, zu einem gegebenen System Laserfelder zu konstruieren, die dieses von einem definierten Anfangszustand in einen definierten Endzustand treiben. Erste Konzepte zur Kontrolle Quantensystemen durch eine Sequenz von ultrakurzen Laserpulsen wurden auf theoretischer Seite zuerst von Paramonov [9], gefolgt von Tannor, Rice und Kosloff [60][19], entwickelt und erstmals in den Gruppen um Zewail und Gerber [61][62] realisiert.

Auf theoretischer Seite wurden verschiedene “Optimal Control” Schemata und Algorithmen entwickelt und verbessert [63]. In letzter Zeit dominierte dabei das Prinzip des Feedback-Control [30], bei dem Laserfelder durch Algorithmen iterativ an Systeme angepaßt werden. Eine neue Familie von Iterationsverfahren wurde erst kürzlich von Zhu et al. [35, 36] vorgestellt. Unterdessen existieren auch erste Ansätze zur optimalen Laserkontrolle dissipativer Systeme [64].

Zur experimentellen Umsetzung theoretisch bestimmter Felder wird auf schnelle Pulse-Shaping-Techniken [27, 28, 65] zurückgegriffen. Pulse, die mit Hilfe dieser Pulse-Shaping-Techniken erzeugt werden, unterliegen jedoch gewissen Randbedin-

gungen. Einerseits ist das Frequenzspektrum eines Pulses gemäß $\Delta\omega = 2\pi/\Delta t$ beschränkt durch die minimal erreichbare Pulsdauer, andererseits gibt es von experimenteller Seite weitere Einschränkungen, wie beispielsweise die auf den ersten Blick triviale Forderung, daß ein Laserfeld (im Verhältnis zur Pulsdauer) “langsam” beginnen und enden sollte, also keine abrupten Schwellen aufweisen sollte. Gerade diese Forderung wurde bisher jedoch nicht in den Algorithmen berücksichtigt. In der vorliegenden Arbeit stellt daher die Berücksichtigung solcher experimentellen Randbedingungen einen Schwerpunkt dar.

4.1 Funktionale Beschreibung von Optimal Control

Für die algorithmische Bestimmung optimaler Laserpulse geht man davon aus, daß sich das betrachtete System durch einen Hamilton-Operator der Form

$$\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V} - \epsilon(t)\hat{\mu} = \hat{H}_0 - \epsilon(t)\hat{\mu} \quad (4.1)$$

beschreiben läßt. Dabei wird hier noch offen gelassen, ob $\hat{\mu}$ der Dipoloperator (bei der Dynamik auf einer elektronischen Fläche) oder der Übergangsdipoloperator (bei der Dynamik auf gekoppelten elektronischen Flächen) ist. Das Ziel ist nun, das System mit Hilfe eines Laserfeldes von einem Anfangszustand $\Psi_i(0) = \Phi_i$ zur Zeit $t = 0$ in einen gewünschten Zielzustand $\Psi_i(T) = \Phi_f$ zur Zeit $t = T$ zu treiben, wobei die für diesen Prozeß zur Verfügung stehende Zeit T fest vorgegeben ist. Zusätzlich ist man bemüht, die Energie

$$E(\epsilon(t)) = c\epsilon_0 \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt \quad (4.2)$$

pro Puls und Fläche möglichst klein zu halten, um eine Ionisation des Moleküls zu verhindern. Die Aufgabe besteht also darin, ein Laserfeld zu finden, das einen maximalen Überlapp der propagierenden Wellenfunktion mit dem Zielzustand bewerkstelligt unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Laserenergie. Zu diesem Zweck versucht man das Funktional

$$J(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt \quad (4.3)$$

zu maximieren, das als wichtigsten Bestandteil den Überlapp $|\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2$ der Wellenfunktion Ψ_i zur Zeit T mit dem Zielzustand Φ_f beinhaltet. Über den weiteren Term

$$\alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt \quad (4.4)$$

der durch den Faktor $c\epsilon_0/\alpha$ proportional zu Gleichung 4.2 ist, kann die Laserenergie kontrolliert werden, wobei α als *Penalty-Faktor* bezeichnet wird und ein Maß für die Gewichtung des Energieanteils darstellt. Die Wahl eines großen Penalty-Faktors impliziert damit kleine Laserenergien. Damit in Übereinstimmung zu dem dimensionslosen Überlapp $|\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2$ auch Term (4.4) dimensionslos bleibt, muß α die Einheit $[1/V^2s]$ besitzen. Da sämtliche Simulationsrechnungen dieser Arbeit in atomaren Einheiten durchgeführt wurde, wird auch α in atomaren Einheiten angegeben und zwar als Vielfaches von $ea_0^2/\hbar E_h$. Diese Beziehung erhält man, wenn man beachtet, daß das elektrische Feld in atomaren Einheiten durch E_h/ea_0 und die Zeit durch \hbar/E_h angegeben wird.

Hier sei schon erwähnt, daß man für α keine allgemein gültigen Regeln bezüglich seiner Größe und der Korrelation zur Feldstärke angeben kann, denn beide sind in hohem Maße systemabhängig. Da $\Psi_i(t)$ die Schrödingergleichung erfüllen muß, ergänzt man das Funktional 4.3 um die Randbedingung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = \hat{H}(t) \Psi_i(t), \quad (4.5)$$

die in integraler Schreibweise zusammen mit einem Lagrange-Multiplikator $\Psi_f(t)$ als

$$\int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt = 0 \quad (4.6)$$

eingeführt wird, wodurch das Funktional 4.3 die folgende Form annimmt:

$$\begin{aligned} J(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) &= |\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt \\ &\quad - \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \end{aligned} \quad (4.7)$$

Bei der Extremwertbestimmung dieses Funktionals stellt sich jedoch heraus, daß die hierzu entstehenden Differentialgleichungen nur schwer zu separieren sind, so daß

von Zhu et al. [35] ein zusätzlicher Vorfaktor $2\text{Re}\langle\Psi_i(T)|\Phi_f\rangle$ zu der Nebenbedingung (4.6) eingeführt wurde, wodurch die entstehenden Differentialgleichungen eine einfachere Form annehmen. Mit diesem Vorfaktor nimmt das Funktional nach Zhu et al. die Gestalt

$$J(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle\Psi_i(T)|\Phi_f\rangle|^2 - \alpha \cdot \int_0^T |\epsilon(t)|^2 dt - 2\text{Re}\left\{ \langle\Psi_i(T)|\Phi_f\rangle \int_0^T \langle\Psi_f(t)| \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} |\Psi_i(t)\rangle dt \right\}. \quad (4.8)$$

an. Ein Nachteil dieses Funktionals besteht darin, daß die Energie des Laserfeldes nur integral über den gesamten Bereich $[0, T]$ betrachtet wird und man somit nicht vorgeben kann, zu welchen Zeiten hohe Feldstärken erlaubt sind und wann die Feldstärken auf null zurückgehen müssen. So wünscht man sich beispielsweise, daß sich die Feldstärken im wesentlichen verhalten wie eine vorgegebene Funktion $s(t)$, die sozusagen die Form des Laserpulses repräsentiert. Wählt man exemplarisch $s(t)$ als $s(t) = \sin^2(t \cdot \pi/T)$, siehe Abb. 4.1, so soll die Intensität des Pulses am Anfang

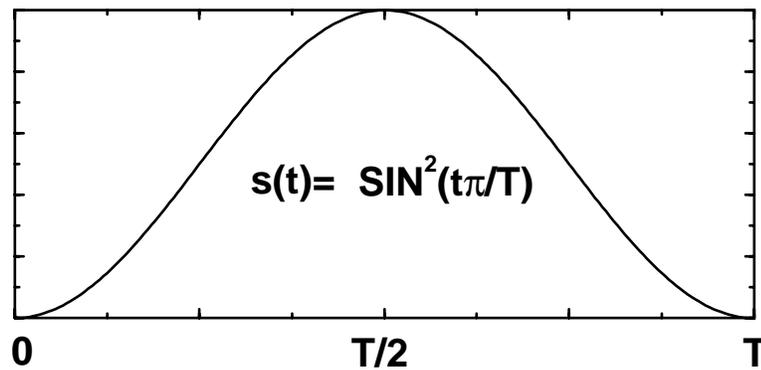


Abbildung 4.1: Vorgebene Form der Feldintensitäten des zu optimierenden Laserpulses

und am Ende gegen null gehen, während die maximale Intensität in der Mitte zugelassen ist. Wie kann dies nun in das Funktional 4.8 integriert werden? Da bekannt ist, daß einem großen Penalty-Faktor α in Gleichung (4.8) kleine Laserintensitäten entsprechen und umgekehrt, setzt man diesen Penalty-Faktor zeitabhängig an:

$$\alpha = \alpha(t) = \frac{\alpha_0}{s(t)}. \quad (4.9)$$

Hierdurch wird erreicht, daß z.B. mit der Funktion $s(t)$ aus Abb. 4.1 am Anfang und am Ende des Zeitintervalls $[0, T]$ alpha gegen Unendlich strebt und die zugelassenen Intensitäten somit gegen null gehen, während die maximale Intensität zur Zeit $t = T/2$ erlaubt ist.

Das neue Funktional mit zeitabhängigem $\alpha(t)$

$$K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt - 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \right\}, \quad (4.10)$$

ist formal abhängig von dem zu optimierenden Feld $\epsilon(t)$, der Wellenfunktion $\Psi_i(t)$ des Systems, sowie dem Lagrange-Parameter $\Psi_f(t)$. Im nun folgenden wird die Optimierung des Funktionals K besprochen, wobei sich die Vorgehensweise in zwei Schritte gliedert.

1. Zuerst wird durch Variationsrechnung aus dem Funktional K ein gekoppeltes System von Differentialgleichungen abgeleitet, wodurch ein optimales Feld $\epsilon(t)$ beschrieben wird.
2. Zu diesen Differentialgleichungen wird ein iteratives Schema angegeben, mit dessen Hilfe sie sich lösen lassen.

Hier sei angemerkt, daß schon durch die Variation des Funktionals Information verloren geht. Man sucht nur nach einem Maximum, ob dieses wirklich das globale ist, fällt nach der Variation aus der Fragestellung heraus. Sowohl die Herleitung der Differentialgleichungen als auch die des Iterationsschemas sind mathematisch (wie so oft in der Physik) nicht unbedingt exakt, es wird aber im Nachhinein bewiesen, daß das angegebene Schema Maxima des Funktionals K auffindet und auch konvergiert.

4.2 Variation des Funktionals

In diesem Abschnitt sollen Differentialgleichungen abgeleitet werden, die einen Extremalpunkt des Funktionals K beschreiben. Hierzu bedient man sich der Variati-

onsrechnung¹, die über den Funktionen $\epsilon(t)$, $\Psi_i(t)$ und $\Psi_f(t)$ ausgeführt wird. Man wird sich fragen, warum auch $\Psi_i(t)$ variiert werden muß, da man doch weiß, daß dies die Wellenfunktion des Systems ist, die ohnehin der Schrödinger-Gleichung (4.5) genügen muß. Die Variation ist aber dennoch durchzuführen, denn das elektrische Feld $\epsilon(t)$ wird mit $\Psi_i(t)$ koppeln, und desweiteren ist die Variationsrechnung unter Nebenbedingungen ohnehin so aufgebaut, daß die Nebenbedingung (also hier die Erfüllung der Schrödinger-Gleichung) erst nach der Variation von alleine wieder herauskommt. Im weiteren wird also die Variation der Funktionen $\Psi_f(t)$, $\Psi_i(t)$ and $\epsilon(t)$ angewandt, um einen Extrempunkt des Funktionals mit $\delta K = 0$ zu finden. Bei der Variation $x(t) + \delta x(t)$ einer Funktion $x(t)$ werden in der weiteren Rechnung Terme, die quadratisch von der Variation $\delta x(t)$ abhängen, vernachlässigt, was stets durch ein “ \approx ” gekennzeichnet sein wird. Beginnend mit der Variation δK über $\Psi_f(t)$ erhält man:

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_f} K &= K(\Psi_i(t), \Psi_f(t) + \delta\Psi_f(t), \epsilon(t)) - K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &= -2\text{Re}\left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \delta\Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \right\} \\ &= 0 \end{aligned} \tag{4.11}$$

Da $\delta\Psi_f(t)$ willkürlich gewählt wurde, kann die Forderung $\delta_{\Psi_f} K = 0$ nur erfüllt werden, wenn in Gleichung (4.11) der Integrand für alle $\delta\Psi_f(t)$ verschwindet, was gleichbedeutend ist mit der Forderung

$$\left\{ \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} \right\} \Psi_i(t) = 0, \quad \Psi_i(0) = \Phi_i \tag{4.12}$$

$$\Leftrightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] \Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i. \tag{4.13}$$

¹Die Variationsrechnung feierte 1996 gerade ihren 300. Geburtstag (siehe Ref. [66][67, S.568]). 1696 stellte Johann Bernoulli das Problem der Brachistochrone, also denjenigen Weg $s(t)$ zwischen zwei Punkten (x_0, y_0) und (x_1, y_1) zu finden, auf dem ein abgleitender Schlitten in kürzester Zeit von dem einen zum anderen Punkt gelangt (daher der Name Brachistochrone: brachisto als der griechische Superlativ “die kürzeste” und chronos für Zeit). Gelöst wurde dieses Problem sowohl durch seinen Bruder Jacob Bernoulli, dessen Lösung einer Variationsrechnung entsprach, als auch durch Isaac Newton, dessen Lösung sich komplizierterer Differentialgleichungen bediente. Angeblich soll Newton das Problem aber dennoch am selben Tag, an dem er von ihm hörte, gelöst haben, und zwar mal so eben nach dem Abendessen!

Wie immer bei Optimierungen unter Nebenbedingungen führt die Ableitung, hier die Variation über dem Langrange-Parameter $\Psi_f(t)$, wieder auf die Nebenbedingung, die hier in der Forderung besteht, daß $\Psi_i(t)$ die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung mit Randbedingung $\Psi_i(0) = \Phi_i$ erfüllen muß.

Die Variation von K bzgl. $\Psi_i(t)$ ergibt:

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)} K &= K(\Psi_i(t) + \delta\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) - K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &\approx 2\text{Re}\left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \langle \Phi_f | \delta\Psi_i(T) \rangle \right. \\ &\quad \left. - 2\text{Re}\left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \delta\Psi_i(t) \rangle dt \right\} \right. \\ &\quad \left. - 2\text{Re}\left\{ \langle \delta\Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \right\} \right\}. \quad (4.14) \end{aligned}$$

Da nach Gleichung (4.12) $\Psi_i(t)$ die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erfüllt, verschwindet der letzte Term in Gleichung (4.14) und es gilt

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)} K &= 2\text{Re}\left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ \langle \Phi_f | \delta\Psi_i(T) \rangle - \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \delta\Psi_i(t) \rangle dt \right\} \right\}. \quad (4.15) \end{aligned}$$

An dieser Stelle kommt der Vorfaktor von Zhu et al. [35] zum Tragen, da es wichtig ist, ihn hier ausklammern zu können. Um fortzufahren trifft man für $\delta\Psi_i(t)$ eine eingeschränkte Wahl, indem man dessen zeitliche Invarianz $\delta\Psi_i(t) = \delta\Psi_i$ fordert, wodurch die entstehende Bedingung nur noch eine notwendige sein wird (also nicht mehr hinreichend). Mit dem zeitunabhängigen $\delta\Psi_i$ verschwindet die zeitliche Ableitung in (4.15) und man erhält ²

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)} K &= 2\text{Re}\left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \right. \\ &\quad \left. \times \left\{ \langle \Phi_f | \delta\Psi_i \rangle - \int_0^T \left\langle -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] \Psi_f(t) | \delta\Psi_i \right\rangle dt \right\} \right\} = 0. \quad (4.16) \end{aligned}$$

Gleichung (4.16) kann erfüllt werden, wenn man auch von $\Psi_f(t)$ die Einhaltung der Schrödinger-Gleichung fordert, wobei hier aber die Randbedingung am Ende $t = T$

²Hier wurde der Operator $-\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]$ mit Absicht nach links gezogen, um anzudeuten, daß er auf $\Psi_f(t)$ wirken soll.

durch $\Psi_f(T) = \Phi_f$ gegeben ist. Der Langrange-Multiplikator zeigt also das gleiche Verhalten wie eine Wellenfunktion, die durch

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f(t) = \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t) \right] \Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \Phi_f \quad (4.17)$$

beschrieben wird.

Um nun noch die Gleichung des optimierten Feldes abzuleiten, wird die Variation über $\epsilon(t)$ durchgeführt.

$$\begin{aligned} \delta_{\epsilon(t)} K &= K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t) + \delta\epsilon(t)) - K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &= \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t) + \delta\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \\ &\quad - 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | -\frac{i}{\hbar} \hat{\mu} \delta\epsilon(t) | \Psi_i(t) \rangle dt \right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

$$\begin{aligned} &= -\alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{2 \cdot \epsilon(t) \cdot \delta\epsilon(t) + \delta\epsilon^2(t)}{s(t)} \\ &\quad - \frac{2}{\hbar} \cdot \text{Im} \int_0^T \left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \delta\epsilon(t) dt \right\} \end{aligned} \quad (4.19)$$

$$\begin{aligned} &\approx - \int_0^T \left\{ 2\alpha_0 \frac{\epsilon(t)}{s(t)} + \frac{2}{\hbar} \cdot \text{Im} \{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \} \right\} \delta\epsilon(t) dt \\ &= 0 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Da auch hier keine anfänglichen Bedingungen an $\delta\epsilon(t)$ gestellt wurden, kann Gleichung (4.20) nur durch einen verschwindenden Integranden erfüllt werden, also durch

$$\alpha_0 \frac{\epsilon(t)}{s(t)} + \frac{1}{\hbar} \cdot \text{Im} \{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \} = 0, \quad (4.21)$$

oder ausgedrückt als eine Gleichung für das elektrische Feld:

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \}. \quad (4.22)$$

Unter Berücksichtigung der Schrödinger-Gleichungen (4.12) und (4.17), oder genauer der Unitarität des Zeitentwicklungsoperators \hat{U} gilt

$$\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle = \langle \Psi_i(t) | \Psi_f(t) \rangle, \quad (4.23)$$

so daß die Gleichungen, die aus der Variation des Funktionals K entstanden sind und das optimale Feld gekoppelt an die Entwicklung der Wellenfunktionen $\Psi_f(t)$ und $\Psi_i(t)$ darstellen, geschrieben werden können als:

$$\begin{aligned}\epsilon(t) &= -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(T)|\Phi_f\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\} \\ &= -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\}\end{aligned}\quad (4.24)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_i(t) = \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)\right]\Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i \quad (4.25)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_f(t) = \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)\right]\Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \Phi_f \quad (4.26)$$

Zur Lösung dieses Systems gekoppelter Differentialgleichungen wird ein iteratives Verfahren eingesetzt, dessen Herleitung Inhalt des folgenden Abschnitts ist.

4.3 Iterative Lösung des Differentialgleichungssystems zur optimalen Laserpulskontrolle der molekularen Wellenpaketdynamik

Zur Lösung von Differentialgleichungssystemen (DGS), wie des durch Gleichungen (4.24), (4.25) und (4.26) beschriebenen, bedient man sich in der Physik meist Methoden, die einem *Self-Consistent-Field* Verfahren gleich kommen. Allgemein formuliert bedeutet dies, daß man zur Lösung des DGS einen Umweg beschreitet, indem man sich eine leicht zu berechnende Abbildung $F(\epsilon(t))$ sucht, so daß alle Fixpunkte $\hat{\epsilon}(t)$ zu F mit

$$F(\hat{\epsilon}(t)) = \hat{\epsilon}(t) \quad (4.27)$$

Lösungen des DGS sind. Hat man eine solche Abbildung gefunden, so hofft man (was meist zum Erfolg führt), daß die Bedingungen zu einem der Fixpunktsätze aus

der Funktionalanalysis erfüllt sind³, so daß die Folge

$$F^n(\epsilon(t)) \rightarrow \hat{\epsilon}(t), \quad \text{für } n \rightarrow \infty \quad (4.28)$$

für einen beliebigen Startwert $\epsilon(t)$ gegen einen Fixpunkt $\hat{\epsilon}(t)$ konvergiert, der somit eine Lösung des DGS darstellt. Die Funktion F wird also so lange auf ein willkürlich gewähltes Feld angewandt, bis sich das Resultat nicht mehr ändert. Wie kommt man nun für das Optimal-Control Problem zu einer solchen Abbildung? Geht man im DGS (4.24) bis(4.26) davon aus, eine Lösung gefunden zu haben, so kann man beispielsweise Gleichung (4.24) in Gleichung (4.26) einsetzen und erhält

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\} \quad (4.29)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_f(t) = \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)\right]\Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \Phi_f \quad (4.30)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_i(t) = \left[\hat{H}_0 + \hat{\mu}\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\}\right]\Psi_i(t),$$

$$\Psi_i(0) = \Phi_i. \quad (4.31)$$

Damit ist man zwar einen Schritt weiter, hat aber noch keine Abbildung F , die das gewünschte leistet. Diese kann nun jedoch eingeführt werden, indem man Gleichung (4.29) als Definitionsgleichung für ein neues Feld $\tilde{\epsilon}(t)$ auffaßt, das entsteht, indem man zunächst Gleichungen (4.30) und dann (4.31) für ein vorgegebenes Feld $\epsilon(t)$ löst und anschließend ein neues Feld $\tilde{\epsilon}(t)$ durch

$$\tilde{\epsilon}(t) = F(\epsilon(t)) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\} \quad (4.32)$$

berechnet. Es stellt sich die Frage, ob diese Funktion F die Forderung erfüllt, daß ihre Fixpunkte das DGS lösen und sie darüberhinaus wirklich leicht zu berechnen ist. Die Fixpunkteigenschaft ist durch einfaches Einsetzen leicht zu bejahen, schreibt

³Siehe z.B. Fixpunktsatz von Banach [68, S.67][69, S.151]. Auch das Hartree-Fock-Verfahren versuchte man lange nach dem Fixpunktsatz von Banach zu beweisen, letztendlich wurde die Konvergenz aber mit Techniken über topologischen Vektorräumen nachgewiesen [70].

man nämlich Gleichungen (4.29), (4.30) und (4.31) mit Hilfe der Funktion F als

$$\epsilon(t) = -\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\} = F(\epsilon(t)) \quad (4.33)$$

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_f(t) = \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)\right]\Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \Phi_f \quad (4.34)$$

$$\begin{aligned} i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi_i(t) &= \left[\hat{H}_0 + \hat{\mu}\frac{s(t)}{\hbar\alpha_0} \cdot \text{Im}\{\langle\Psi_i(t)|\Psi_f(t)\rangle \langle\Psi_f(t)|\hat{\mu}|\Psi_i(t)\rangle\}\right]\Psi_i(t) \\ &= \left[\hat{H}_0 - \hat{\mu}F(\epsilon(t))\right]\Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i, \end{aligned} \quad (4.35)$$

so sieht man, daß ein elektrisches Feld $\epsilon(t)$ mit $\epsilon(t) = F(\epsilon(t))$ zusammen mit den Wellenfunktionen $\Psi_i(t)$ und $\Psi_f(t)$ aus der Berechnung von F diese Differentialgleichungen erfüllt. Ist F nun auch leicht zu berechnen? Für die Berechnung der Funktion F müssen beide Wellenfunktionen $\Psi_i(t)$ und $\Psi_f(t)$ jeweils zum gleichen Zeitpunkt betrachtet werden. Problematisch ist hierbei, daß die Randbedingung für $\Psi_i(t)$ am Anfang $t = 0$ gegeben ist, während sie für $\Psi_f(t)$ am Ende $t = T$ gegeben ist. Aus diesem Grund wird zunächst ein ‘‘Synchronisationsschritt’’ eingeführt, der $\Psi_f(t)$ von $t = T$ in der Zeit rückwärts nach $t = 0$ propagiert. Von da aus werden dann beide Funktionen $\Psi_i(t)$ und $\Psi_f(t)$, simultan vorwärtspropagiert, um die Funktion F zu berechnen. Schematisch läuft die Berechnung also wie folgt:

1. Rückwärtspropagation von $\Psi_f(t)$ von $t = T$ nach $t = 0$ unter Verwendung des Feldes $\epsilon(t)$ (Gleichung (4.34))
2. Gleichzeitige Vorwärtspropagation von $\Psi_f(t)$ und $\Psi_i(t)$ von $t = 0$ nach $t = T$ wobei
 - $\Psi_f(t)$ mit dem alten Feld $\epsilon(t)$ (Gleichung (4.34))
 - $\Psi_i(t)$ mit dem neuen Feld $F(\epsilon(t))$ (Gleichung (4.35)) propagiert wird, das in jedem Zeitschritt über Gleichung (4.33) bestimmt wird.

Damit ist die Berechnung der Abbildung F geklärt. Es bleibt nun noch die Frage, ob durch die iterative Berechnung von F ein Verfahren gegeben ist, das für die Maximierung des Funktionals K eingesetzt werden kann. Dieser Konvergenzbeweis wird im nächsten Abschnitt vorgestellt.

4.4 Konvergenzverhalten

Das Konvergenzverhalten soll hier bewiesen werden, indem gezeigt wird, daß jeweils nach einer Anwendung $\epsilon_1(t) = F(\epsilon_0(t))$ der Funktion F auf ein Feld $\epsilon_0(t)$ das resultierende Feld $\epsilon_1(t)$ den Wert des Funktional vergrößert. Da das Funktional durch den Überlapp $|\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2$ mit 1 nach oben beschränkt ist, ist damit gezeigt, daß das Verfahren gegen ein Maximum (nicht notwendigerweise gegen das globale) konvergiert. Die Beweisidee lehnt sich dabei an die von Zhu et al. [35] an. Für den Beweis wird ein zusätzlicher Index eingeführt, der für das Funktional K kennzeichnet, auf welches der beiden Felder $\epsilon_0(t)$ oder $\epsilon_1(t)$ es sich bezieht und bei den Wellenfunktionen gibt er an, welches Feld an der Evolution der Wellenfunktion beteiligt war. Der Beweis soll somit zeigen, daß $K^1 - K^0$ unabhängig von der Wahl des Feldes $\epsilon_0(t)$ stets größer null ist. Es ist also zu berechnen:

$$K^1 - K^0 = |\langle \Psi_i^1(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon_1(t)|^2}{s(t)} dt \quad (4.36)$$

$$- |\langle \Psi_i^0(T) | \Phi_f \rangle|^2 + \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon_0(t)|^2}{s(t)} dt \quad (4.37)$$

Die beiden Randbedingungen $\Psi_i(0) = \Phi_i$ (Gleichung (4.12)) und $\Psi_f(T) = \Phi_f$ (Gleichung (4.17)) gelten unabhängig von dem beteiligten Feld $\epsilon(t)$, daher läßt sich die obige Differenz schreiben als

$$K^1 - K^0 = |\langle \Psi_i^1(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - |\langle \Psi_i^0(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon_1(t)|^2 - |\epsilon_0(t)|^2}{s(t)} dt \quad (4.38)$$

und weiterhin unter Berücksichtigung der unitären Zeitentwicklung

$$K^1 - K^0 = |\langle \Psi_i^1(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - |\langle \Psi_i^0(0) | \Psi_f^0(0) \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon_1(t)|^2 - |\epsilon_0(t)|^2}{s(t)} dt. \quad (4.39)$$

An dieser Stelle kommt wieder die Randbedingung (4.12) zum tragen, die $\Psi_i(0) = \Phi_i$ unabhängig von dem beteiligten Feld $\epsilon(t)$ fordert, so daß gilt:

$$K^1 - K^0 = |\langle \Psi_i^1(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - |\langle \Psi_i^1(0) | \Psi_f^0(0) \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon_1(t)|^2 - |\epsilon_0(t)|^2}{s(t)} dt. \quad (4.40)$$

Noch scheint nicht viel gewonnen zu sein, daher betrachtet man den Term

$$|\langle \Psi_i^1(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - |\langle \Psi_i^1(0) | \Psi_f^0(0) \rangle|^2 \quad (4.41)$$

zunächst getrennt und versucht ihn über

$$|\langle \Psi_i^1(T) | \Psi_f^0(T) \rangle|^2 - |\langle \Psi_i^1(0) | \Psi_f^0(0) \rangle|^2 = \int_0^T \frac{\partial |\langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle|^2}{\partial t} dt \quad (4.42)$$

zu berechnen. Dabei ist zu beachten, daß

$$\frac{\partial |\langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle|^2}{\partial t} dt \neq 0, \quad (4.43)$$

da sich $\Psi_i^1(t)$ und $\Psi_f^0(t)$ unter dem Einfluß unterschiedlicher Felder $\epsilon_i(t)$ entwickeln. Wird die Ableitung in Gleichung (4.43) unter Berücksichtigung von

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^1(t) = [\hat{H}_0 - \epsilon_1(t)\hat{\mu}] \Psi_i^1(t) \text{ und } i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f^0(t) = [\hat{H}_0 - \epsilon_0(t)\hat{\mu}] \Psi_f^0(t) \quad (4.44)$$

berechnet, so erhält man:

$$\frac{\partial |\langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle|^2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} (\langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \langle \Psi_f^0(t) | \Psi_i^1(t) \rangle) \quad (4.45)$$

$$= \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \right\rangle + \langle \Psi_i^1(t) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f^0(t) \right) \langle \Psi_f^0(t) | \Psi_i^1(t) \rangle \\ + \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f^0(t) | \Psi_i^1(t) \right\rangle + \langle \Psi_f^0(t) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^1(t) \right) \quad (4.46)$$

$$= 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \left(\left\langle \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f^0(t) | \Psi_i^1(t) \right\rangle + \langle \Psi_f^0(t) | \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i^1(t) \right) \right\} \quad (4.47)$$

$$= 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \left(\left\langle -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon_0(t)] \Psi_f^0(t) | \Psi_i^1(t) \right\rangle \right. \right. \\ \left. \left. + \langle \Psi_f^0(t) | -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon_1(t)] \Psi_i^1(t) \right\rangle \right) \right\} \quad (4.48)$$

$$= 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \frac{i}{\hbar} \left(\langle \Psi_f^0(t) | \hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon_0(t) | \Psi_i^1(t) \rangle \right. \right. \\ \left. \left. - \langle \Psi_f^0(t) | \hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon_1(t) | \Psi_i^1(t) \rangle \right) \right\} \quad (4.49)$$

$$= 2\text{Re} \left\{ \frac{i}{\hbar} \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \left((\epsilon_1(t) - \epsilon_0(t)) \langle \Psi_f^0(t) | \hat{\mu} | \Psi_i^1(t) \rangle \right) \right\} \quad (4.50)$$

$$= -(\epsilon_1(t) - \epsilon_0(t)) \frac{2}{\hbar} \text{Im} \left\{ \langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle \langle \Psi_f^0(t) | \hat{\mu} | \Psi_i^1(t) \rangle \right\} \quad (4.51)$$

und mit Gleichung (4.32) für das optimierte Feld $\epsilon_1(t) = F(\epsilon_0(t))$

$$\frac{\partial |\langle \Psi_i^1(t) | \Psi_f^0(t) \rangle|^2}{\partial t} = 2 \frac{\alpha_0}{s(t)} (\epsilon_1(t) - \epsilon_0(t)) \epsilon_1(t). \quad (4.52)$$

Wird dieses Ergebnis eingesetzt in Gleichungen (4.40) und (4.42), so ergibt sich für positive Shapefunktionen $s(t) > 0$

$$K^1 - K^0 = \int_0^T 2 \frac{\alpha_0}{s(t)} (\epsilon_1(t) - \epsilon_0(t)) \epsilon_1(t) dt \quad (4.53)$$

$$- \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)_1|^2 - |\epsilon_0(t)|^2}{s(t)} dt \quad (4.54)$$

$$= \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{(\epsilon_0(t) - \epsilon_1(t))^2}{s(t)} dt \geq 0. \quad (4.55)$$

Damit ist letztendlich bewiesen, daß der Wert K_1 nach einer Iteration größer ist als der Wert zuvor, es sei denn, $\epsilon_0(t) = \epsilon_1(t)$ (dann wäre $K_1 - K_0 = 0$). In diesem Fall hätte man bereits einen Fixpunkt gefunden, der somit das Funktional maximiert. Zusammen mit der anfangs festgestellten Beschränktheit des Funktionals durch $|\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2$ ist damit die Konvergenz gezeigt.

4.5 Testrechnungen für optimale laserpulsinduzierte Vibrationsübergänge im OH-Radikal

Im folgenden sollen Testrechnungen an einem Modell des OH-Radikals durchgeführt werden, wobei ein optimaler Puls gesucht wird, der den Schwingungsgrundzustand $v = 0$ selektiv in den ersten angeregten Schwingungszustand $v = 1$ überführt. Dabei wird sich zeigen, daß das ursprüngliche Schema von Zhu et al [35], das einer Shapefunktion $s(t) = 1$ entspricht, auf unphysikalische Laserpulse führt. Mit der Wahl einer geeigneten Shape-Funktion innerhalb des neuen Verfahrens können jedoch Laserpulse erreicht werden, die experimentell realisierbar sind. Das Modellpotential ist Ref. [35] entnommen und ist in Abb. 4.2 zusammen mit den betrachteten Schwingungszuständen dargestellt. Das Potential ist in Abhängigkeit vom Kernabstand r durch

$$V(r) = D_0 \cdot ((\exp(-\beta * (r - r_0)) - 1)^2 \quad (4.56)$$

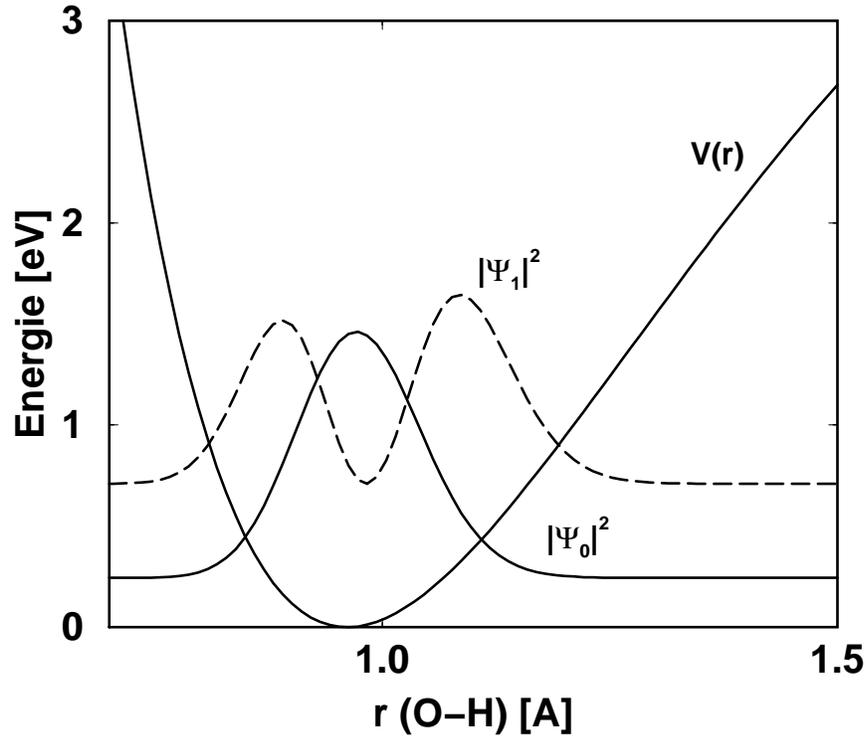


Abbildung 4.2: Modellpotential für das OH-Radikal, zusammen mit dem Vibrationsgrundzustand ($v=0$) und dem ersten angeregtem Zustand ($v=1$).

gegeben mit den Parametern D_0, r_0, β in atomaren Einheiten:

$$D_0 = 0.1994E_h, \quad r_0 = 1.821a_0 \quad \text{und} \quad \beta = 1.189\frac{1}{a_0}. \quad (4.57)$$

Zusammen mit der Dipolfunktion

$$\hat{\mu}(r) = \hat{\mu}_0 \cdot r \cdot \exp(-r/r^*) \quad (4.58)$$

und den zugehörigen Konstanten

$$\hat{\mu}_0 = 3.088ea_0, \quad r^* = 0.6, \quad (4.59)$$

die ebenfalls aus Ref. [35] stammen, ergibt sich der Hamilton-Operator des Systems zu

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) - \epsilon(t)\hat{\mu}(r). \quad (4.60)$$

Für die Pulsoptimierung wurde als Startzustand $\Psi_i(0) = \Phi_i$ der Vibrationsgrundzustand $v = 0$, als Zielzustand Φ_f der erste angeregte Zustand $v = 1$ ausgewählt. Die Zeit T , die für den Übergang zur Verfügung stehen sollte, wurde auf $T = 30000\hbar/E_h$ begrenzt, was in etwa 730 fs entspricht. Für die Pulsoptimierung wurden dann drei verschiedene Shape-Funktionen gewählt:

$$1. \quad s(t) = 1 \quad (4.61)$$

$$2. \quad s(t) = \sin^2(t \cdot \pi/T) \quad (4.62)$$

$$3. \quad s(t) = \begin{cases} \sin^2(t \cdot \pi/(2T)) & , \text{ falls } 0 \leq t \leq T/4 \\ 1 & , \text{ falls } T/4 \leq t \leq 3T/4 \\ \sin^2((t - T/2) \cdot \pi/(2T)) & , \text{ falls } 3T/4 \leq t \leq T \end{cases} \quad (4.63)$$

Dabei erhält man durch die Wahl der ersten Funktion das ursprüngliche Funktional von Zhu et al. [35], während durch die Wahl der zweiten Funktion eine zeitliche Intensitätsverteilung gemäß einer \sin^2 Funktion erzwungen werden soll. Die dritte, plateauartige Shape-Funktion stellt dem Laser ein Viertel der Zeit zur Verfügung, um jeweils an und abzuschalten, während in der dazwischenliegenden Zeit die Intensitäten durch eine konstante Funktion beschränkt werden. Für alle drei Funktionen wurde in der Optimierung ein Penalty-Faktor $\alpha = 1$ gewählt und ein Optimierungszyklus von 12 Iterationen durchlaufen. Die Ergebnisse für die optimierten Pulse zusammen mit deren Spektren und Populationsdynamiken sind in den Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5 gezeigt.

Bei allen drei Pulsen liegt das Frequenzmaximum bei etwa 3800 cm^{-1} , was der Energiedifferenz $\Delta E = 3798 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden Schwingungsniveaus entspricht. Der Optimierungsalgorithmus findet somit selbständig die erforderliche Übergangsfrequenz. Der mit der ersten Funktion $s(t) = 1$ (also ohne besondere Pulsform) optimierte Puls zeigt wie erwartet genau das Verhalten, das man verhindern möchte, er schaltet nämlich spontan an und ab. Dagegen paßt sich der Puls, dem eine sinusförmige Shape-Funktion vorgegeben wurde, fast perfekt an diese an, was für den Puls, der unter ein Plateau gezwungen werden sollte, nicht ganz so perfekt der Fall ist. Bezüglich des Populationstransfers sind alle Pulse äquivalent; sie überführen 99% in den gewünschten Zielzustand. Betrachtet man die benötigten Intensitäten, so fällt auf, daß der Puls, dem keine Restriktionen auferlegt wurde, die geringste

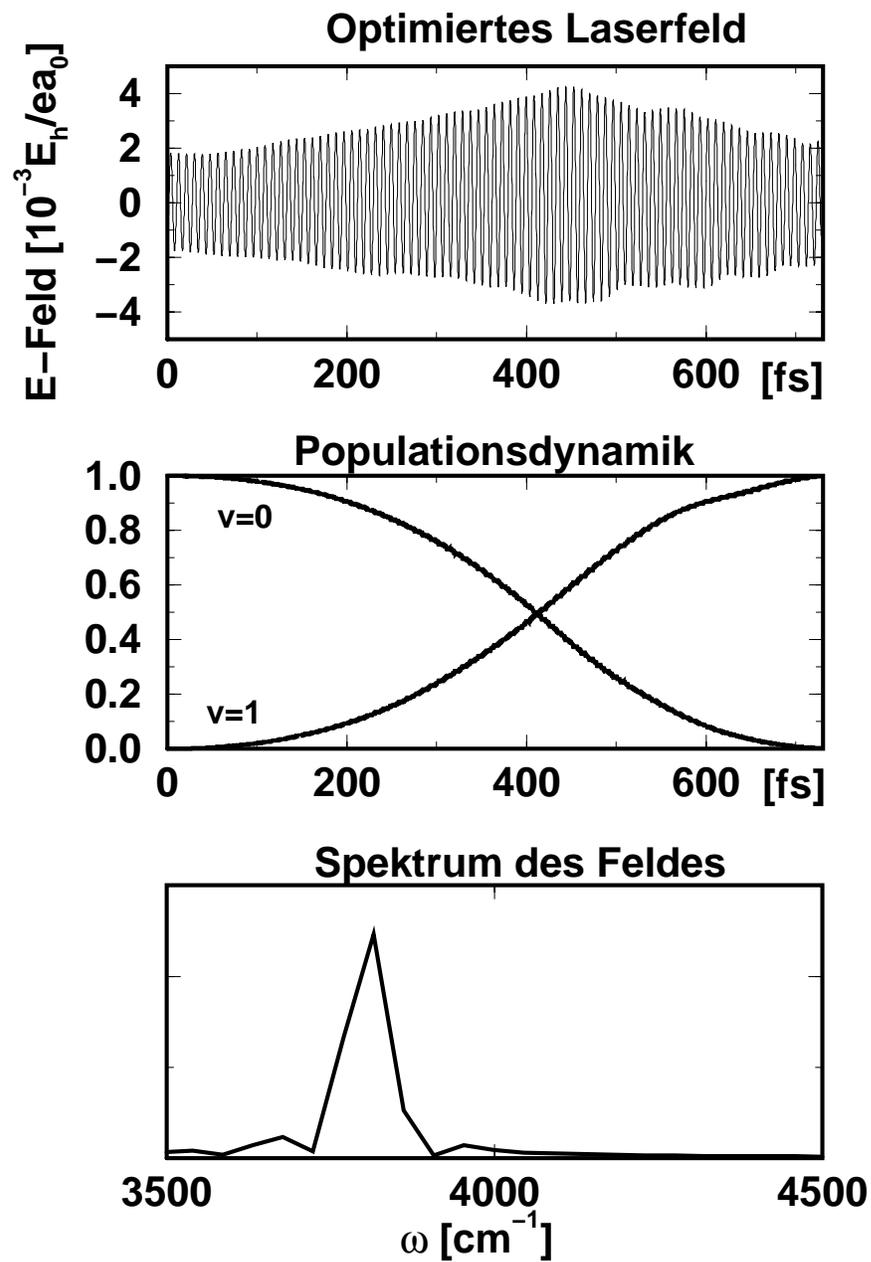


Abbildung 4.3: Puls, der nach dem Verfahren von Zhu et al. [35] optimiert wurde. Dies entspricht einem Spezialfall des neuen Verfahrens mit $s(t) = 1$. Er zeigt ein spontanes An- und Abschalten des elektrischen Feldes.

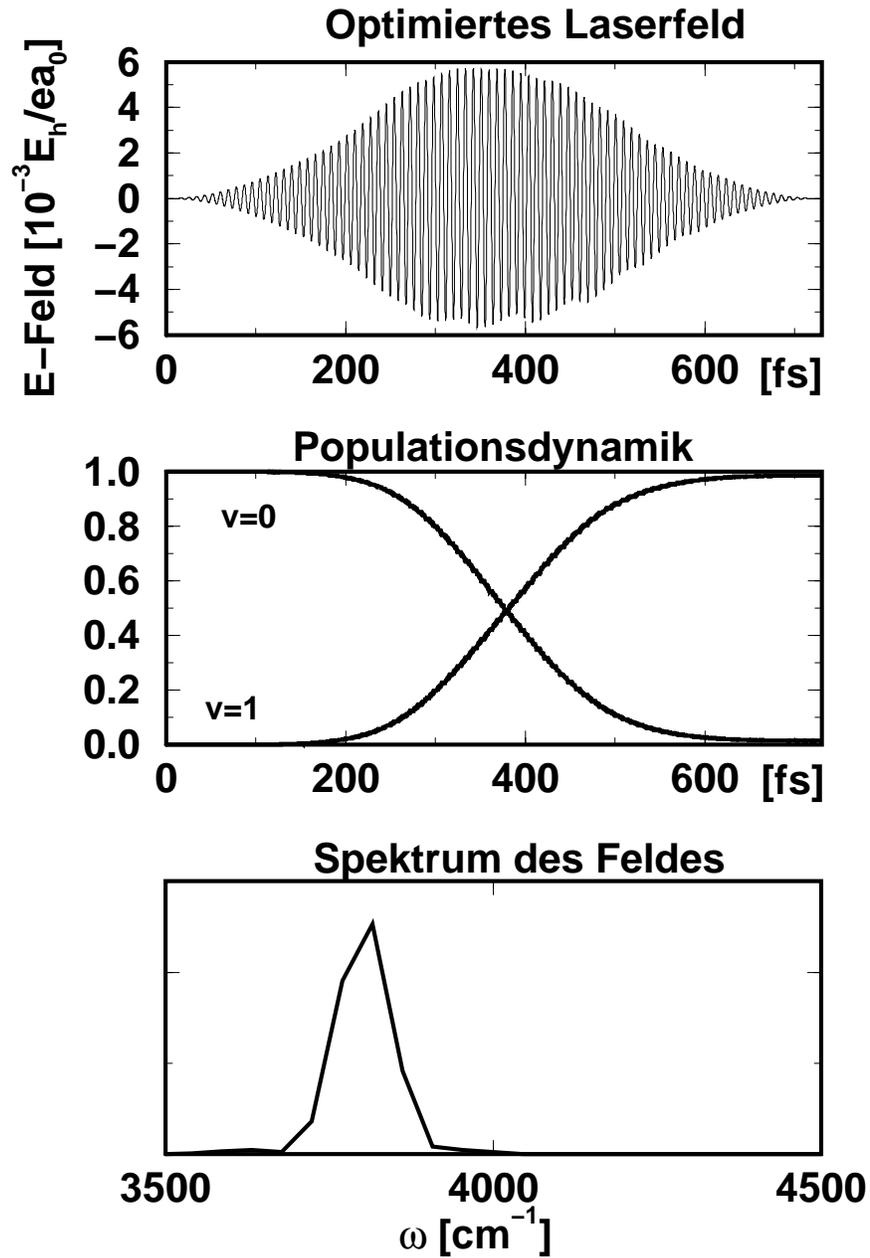


Abbildung 4.4: Der mit $s(t) = \sin^2(t \cdot \pi/T)$ optimierte Puls. Sein Intensitätsverlauf paßt sich gut an die vorgegebene Form an.

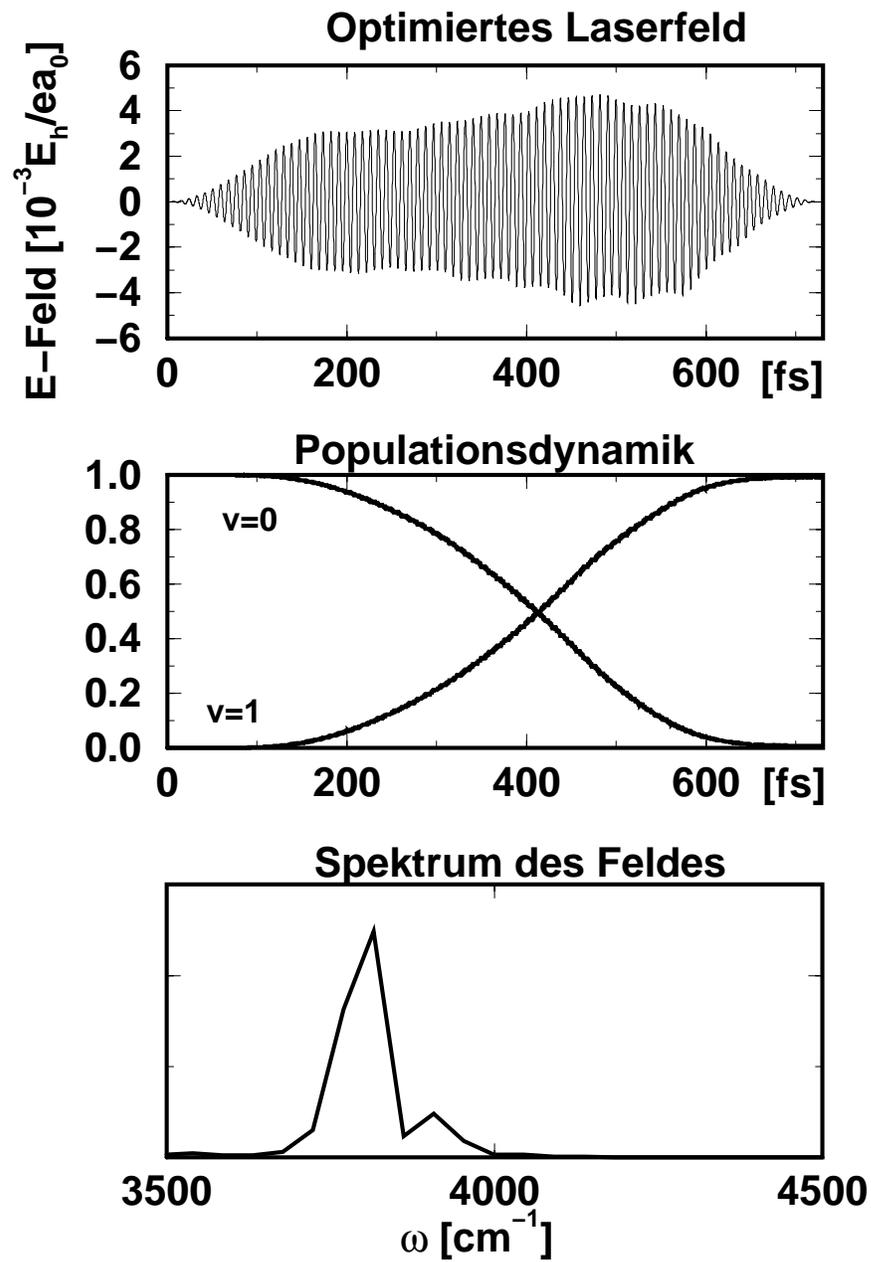


Abbildung 4.5: Ein mit der plateauförmigen Shape-Funktion, vgl. Gleichung (4.63), optimierter Puls. Jeweils ein Viertel der gesamten Zeit wird zum An- und Abschalten verwendet.

Peak-Intensität hat, während derjenige, der die sinusförmige Verteilung annehmen soll, die höchste Intensität aufweist. Diese unterschiedlichen Intensitäten können so interpretiert werden, daß die Gesamtenergie, die für den Übergang notwendig ist, über den gesamten Puls verteilt ist. Dabei ist die Leistung bei der Shape-Funktion $s(t) = 1$ mehr oder minder konstant während bei dem sinusförmigen Puls die an den Rändern fehlende Leistung in die Mitte verlagert werden muß, woraus dort höhere Intensitäten resultieren.

Nachdem die Pulsoptimierung vorgestellt wurde und ihre Effizienz für Vibrationsübergänge des OH gezeigt wurde, soll das Verfahren in den folgenden Kapiteln auf Isomerisierungen und andere Prozesse angewendet werden, bei denen eine intuitive Laserpulsoptimierung “von Hand” nur schwer möglich ist. Dabei wird sich herausstellen, daß oft Laserpulse auftreten, die einer genaueren Analyse bedürfen. Daher soll zunächst noch darauf eingegangen werden, wie Experimentatoren charakteristische Größen zu einem Laserpuls erhalten können, die über das gewöhnliche Fourier-Spektrum hinausgehen.