

# Kapitel 6

## Photoisomerisierung von $\text{Li}_2\text{Na}$

Um zu demonstrieren, daß die algorithmische Laserpulsoptimierung auch an komplexeren Systemen erfolgreich ist, wurde ein System gesucht, daß zwei Isomere aufweist, die über einen pump-dump-Prozess getrennt werden sollen. Als zusätzliche Schwierigkeit sollte dieser Isomerisierungsprozess über eine zweite, elektronisch angeregte Potentialfläche verlaufen, die als Zwischenzustand dienen sollte in dem Sinne, daß das System durch den ersten Pump-Puls auf diese Fläche angeregt wird, auf dieser propagiert und schließlich durch einen Dump-Puls wieder auf die elektronische Grundzustandsfläche relaxiert, gerade dort, wo sich das zweite Isomer befindet. Der Prozess ist schematisch in Abb. 6.1 dargestellt. In realen Systemen ist eine so ideale Situation leider nicht zu erwarten. Während es in diesem idealisierten Schema relativ einfach ist, das Wellenpaket auf die erste Fläche anzuregen und im geeigneten Moment in das Isomer zu überführen, wird in realen Systemen, wie sich zeigen wird, der elektronisch angeregte Zustand nicht so ideal geformt sein, daß sich das dort entwickelnde Wellenpaket ohne weiteres in Richtung des angesteuerten Zielzustandes bewegt. Da die hier durchgeführten Simulationen darauf abzielen, wirklich optimierte Laserfelder zu finden, die auch in einem Experiment nachvollzogen werden können, wurde ein System gesucht, das einerseits experimentell handhabbar ist und andererseits die erforderlichen Eigenschaften besitzt, also hier zwei getrennte Isomere. Hierfür scheint das  $\text{Li}_2\text{Na}$  geeignet, da für dieses durch *ab-initio* Rechnun-

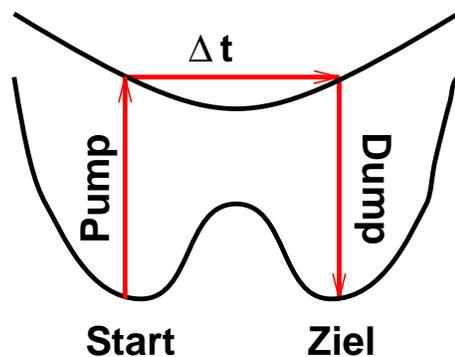


Abbildung 6.1: Schematisch dargestellte Isomerisierung, wobei das System vom anfänglichen Startzustand auf eine elektronisch angeregte Fläche transferiert wird, dort propagiert und zu einem geeigneten Zeitpunkt in den Zielzustand überführt wird.

gen von J. Gaus [73] zwei Isomere in Form eines spitz- und eines stumpfwinkligen<sup>1</sup> Dreiecks vorhergesagt wurden, siehe Abb. 6.2. Des weitern sind solche gemisch-

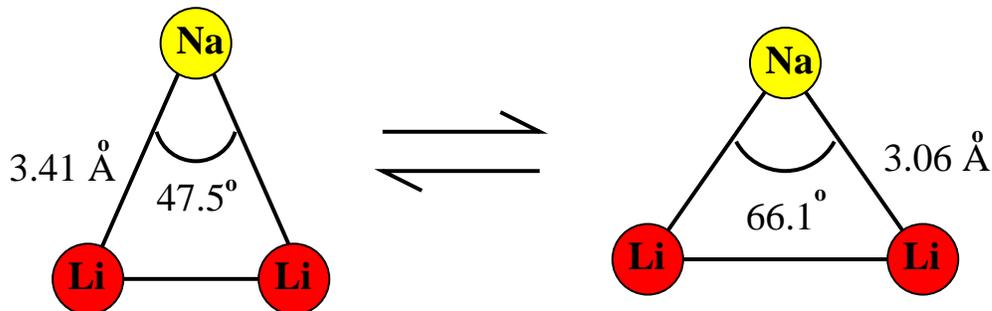


Abbildung 6.2: Die beiden Isomere des  $\text{Li}_2\text{Na}$ . Nach CI-Rechnungen von J. Gaus [73] beträgt der Bindungswinkel für das energetisch tiefer liegende Isomer  $47^\circ$  für das höher liegende  $66.1^\circ$ .

ten Alkali-Cluster auch Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen in Kooperation der Arbeitsgruppen von V. Bonačić-Koutecký, L. Wöste und J. Manz [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80], so daß hier auf die theoretische Erfahrungen zur Beschreibung solcher Systeme zurückgegriffen werden konnte, und vor allem in der

<sup>1</sup>Die Bezeichnungen spitz- bzw. stumpfwinklig sollen hier nur die verschiedenen Öffnungswinkel von  $47.5^\circ$  und  $66.1^\circ$  des Dreiecks charakterisieren, auch wenn man korrekter Weise erst Winkel, die größer als  $90^\circ$  sind stumpfwinklig nennen dürfte.

Gruppe um L. Wöste das experimentelle Know-How besteht, solche Cluster in der Gasphase zu erzeugen und mit ultrakurzen Laserpulsen zu spektroskopieren.

Im Hinblick auf die Pulsoptimierung wird zuerst das verwendete Modell vorgestellt und daran anschließend wird die Berechnung der Potentialflächen besprochen.

## 6.1 Modell

Nach den quantenchemischen Geometrieoptimierungen von J. Gaus [73] bilden beide Isomere gleichschenklige Dreiecke, d.h. sie liegen in  $C_{2v}$  Symmetrie vor. Um dieser Symmetrie in einem zweidimensionalen Modell Rechnung zu tragen, wird das Molekül durch die Koordinaten  $r$  und  $R$  beschrieben, wie sie in Abb. 6.3 dargestellt sind. Mit diesen Koordinaten und den reduzierten Massen  $\mu_1 = \frac{m_{Li_2} \cdot m_{Na}}{m_{Li_2} + m_{Na}}$ , der re-

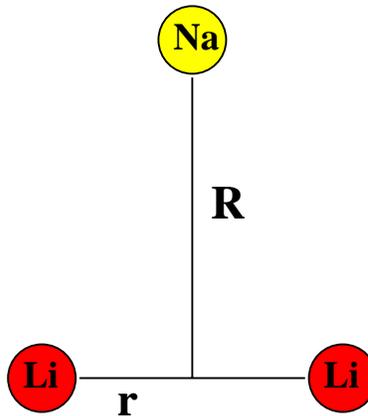


Abbildung 6.3: *Beschreibung des Systems in Jakobi-Koordinaten, wobei  $r$  den Abstand der beiden Lithium-Atome bezeichnet und  $R$  den Abstand des Natriumatoms vom Schwerpunkt der beiden Li-Atome.*

duzierten Masse von Natrium mit der Gesamtmasse des  $Li_2$ , sowie  $\mu_2 = \frac{1}{2}m_{Li}$ , der reduzierten Masse der beiden Li-Atome, ergibt sich der Operator der kinetischen Energie als

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{\partial^2}{\partial r^2}. \quad (6.1)$$

Die Dynamik des Systems auf zwei gekoppelten Potentialflächen, der elektronischen Grundzustandsfläche  $V_g = V_g(r, R)$  und einer elektronisch angeregten Fläche  $V_e = V_e(r, R)$ , läßt wird dann in semiklassischer Dipolnäherung durch den Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \begin{pmatrix} \hat{T} + \hat{V}_g & 0 \\ 0 & \hat{T} + \hat{V}_e \end{pmatrix} - \epsilon(t) \begin{pmatrix} 0 & \hat{\mu}_{ge} \\ \hat{\mu}_{eg} & 0 \end{pmatrix} = \hat{H}_0 - \epsilon(t) \cdot \hat{\mu} \quad (6.2)$$

beschreiben. Dabei werden Rotationen des Moleküls vernachlässigt, da diese innerhalb der Pulsbreite des Laserfeldes kaum eine Positionsänderung des Moleküls hervorrufen. Weiterhin wird angenommen, daß das elektrische Feld bestmöglich an das Übergangsdipolmoment  $\hat{\mu}$  koppelt, das heißt, daß das elektrische Feld parallel zu Vektoren des Übergangsdipolmoments verläuft.

Es fehlen jetzt nur noch die Potentialflächen  $V_g$  und  $V_e$ , auf deren Berechnung im nächsten Abschnitt kurz eingegangen werden wird, als auch die Anfangs- und Zielzustände, also die Vibrationseigenfunktionen der Isomere.

## 6.2 Quantenchemische Berechnung der Potentialflächen

Auch wenn das System in C<sub>2v</sub>-Symmetrie behandelt wird, erfolgt die Berechnung der Potentialflächen in C<sub>s</sub>-Symmetrie, um der dritten, in der obigen Modellierung vernachlässigten, die C<sub>2v</sub>-Symmetrie brechenden Koordinate Rechnung zu tragen. Zur Auswahl der Potentialflächen konnte man Analogieschlüsse zu den quantenchemischen Rechnungen am reinen Alkalicluster Na<sub>3</sub> ziehen. Dabei transformiert der Grundzustand (wie Grundzustände immer bei C<sub>s</sub>-Symmetrie) nach A', wobei er in der zweidimensionalen C<sub>2v</sub>-Projektion der A'-Fläche einen Wechsel von einem Zustand der <sup>2</sup>A<sub>1</sub> Symmetrie in einen <sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Zustand darstellt, siehe Ref. [73]. Dabei gehört das spitzwinklige Isomer zur <sup>2</sup>A<sub>1</sub>-Symmetrie, während die elektronische Struktur des stumpfwinkligen Isomers nach der irreduziblen Darstellung <sup>2</sup>B<sub>2</sub> transformiert. Um eine Auswahl des für die Isomerisierung benötigten Zwischenzustands

$V_e$  treffen zu können, werden nun die dipolerlaubten Übergänge zwischen Potentialflächen in  $A'$  bzw  $A''$ -Symmetrie betrachtet, die sich, wie gerade erwähnt, in ihrer  $C_{2v}$ -Projektion als ein Wechsel von Kurven in  ${}^2A_1$  bzw  ${}^2B_2$  für die  $A'$ -Symmetrie bzw.  ${}^2A_2$  bzw  ${}^2B_1$  für die  $A''$ -Symmetrie darstellen können. Gesucht wird eine Potentialfläche, entweder in  $A'$ - oder in  $A''$ -Symmetrie, wobei die Übergänge von beiden Isomeren auf diese Potentialfläche erlaubt sein müssen. Durch Symmetriebeobachtungen für erlaubte Dipolübergänge in Analogie zum  $\text{Na}_3$  [73] sind die unteren  $A''$ -Zustände reine oder gemischte  ${}^2B_1$ -Zustände, in diese ist zwar der Übergang vom spitzwinkligen Isomer, also aus  ${}^2A_1$ -Symmetrie, gestattet (über z-polarisierte Felder), nicht jedoch aus dem stumpfwinkligen Isomer, also aus  ${}^2B_2$ -Symmetrie. Diese Betrachtungen ergeben, daß angeregte Potentialflächen in  $A''$ -Symmetrie als intermediäre Zustände  $V_e$  ungeeignet sind. Daher beschränkt sich die Suche nach einem geeigneten, elektronisch angeregten Zustand auf Potentialflächen in  $A'$ -Symmetrie. Zur Berechnung der Potentialflächen wurde ausgegangen von einer restricted Hartree-Fock-Rechnung, da bei drei Alkaliatomen ein offenschaliges System entsteht. Zur Beschreibung der Korrelationseffekte wurde eine Multi-Configuration-Self-Consistent-Field (MCSCF) Rechnung durchgeführt mit einer anschließenden Configuration-Interaction Rechnung (CI) über den Valenzelektronen. Für die Berechnung der Potentialflächen wurde das Programmsystem MOLPRO [81] mit einem valence double zeta Basissatz verwendet.

Sowohl die Grundzustandsfläche als auch die angeregte Fläche, über die die Isomerisierung ablaufen soll, sind in Abb. 6.4 dargestellt. In der unteren Potentialfläche sind die beiden Minima der Isomere gut zu erkennen. Das spitzwinklige Isomer liegt bei einem Li-Li Abstand von  $r = 2.75 \text{ \AA}$  und einem Na-Li<sub>2</sub> Abstand von  $R = 3.1 \text{ \AA}$ , während das stumpfwinklige Konformer einen Li-Li Abstand von  $r = 3.35 \text{ \AA}$  und einen Na-Li<sub>2</sub> Abstand von  $R = 2.6 \text{ \AA}$  aufweist. Dabei liegt das spitzwinklige Isomer energetisch um 0.07 eV unter dem stumpfwinkligen, und die Barrierenhöhe (aus Sicht des stumpfwinkligen Isomers) beträgt 0.03 eV. Für die Isomerisierung bleibt noch zu klären, ob wirklich zwei getrennte Isomere vorliegen können, d.h., ob es Eigenfunktionen zu dem Hamilton-Operator gibt, die lokalisiert in einem der beiden Minima vorliegen. Um dies entscheiden zu können, wird die stationäre Schrödinger-Gleichung gelöst, und die zugehörigen Schwingungsquantenzahlen bekommen im Folgenden einen unteren Index  $a$  (von acute) für das spitzwinklige Isomer bzw.  $o$

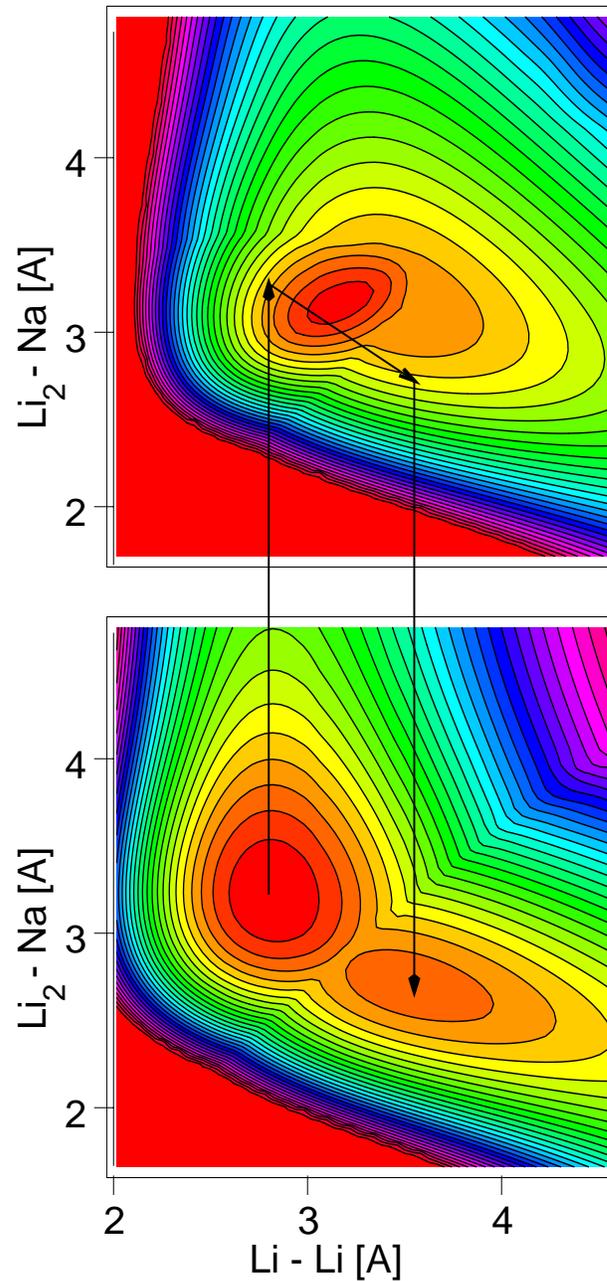


Abbildung 6.4: Die Grundzustandsfläche  $X^2A'$  und die elektronisch angeregte Fläche  $4^2A'$ . Die Pfeile markieren einen intuitiven Pump-Dump-Zyklus. Die Konturlinien besitzen einen Abstand von  $0.03\text{eV}$ , wobei der vertikale Übergang vom Minimum des spitzwinkligen Isomers auf die angeregte Fläche einer Energiedifferenz von etwa  $1.33\text{ eV}$  entspricht.

(von obtuse) für das stumpfwinklige Isomer.

## 6.3 Eigenfunktionen

Zur Berechnung der Eigenfunktionen wurde hier das Verfahren der Filterdiagonalisierung [82, 83] mit Propagation in imaginärer Zeit [84] als Filteroperation, wie in Anhang B beschrieben, verwendet. Die resultierenden Eigenfunktionen sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Dabei zeigen Abb. 6.5 bis 6.8 die Eigenfunktionen des spitzwinkligen Isomers.

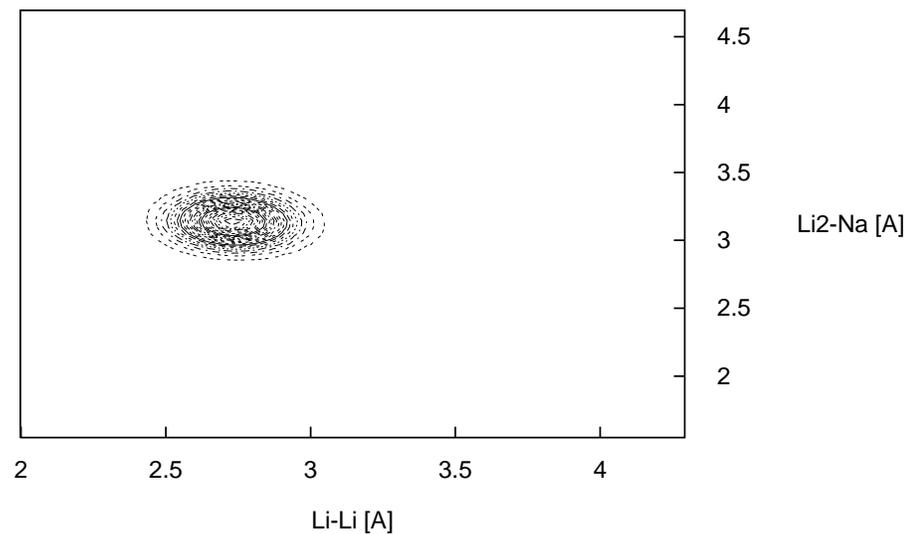


Abbildung 6.5: *Schwingungsgrundzustand  $\nu_a(0,0)$  des spitzwinkligen Isomers*

Diese Eigenfunktionen zeigen deutlich, daß Zustände existieren, in denen das System im Potentialminimum des spitzwinkligen Dreiecks lokalisiert ist. Die Frage ist nun,

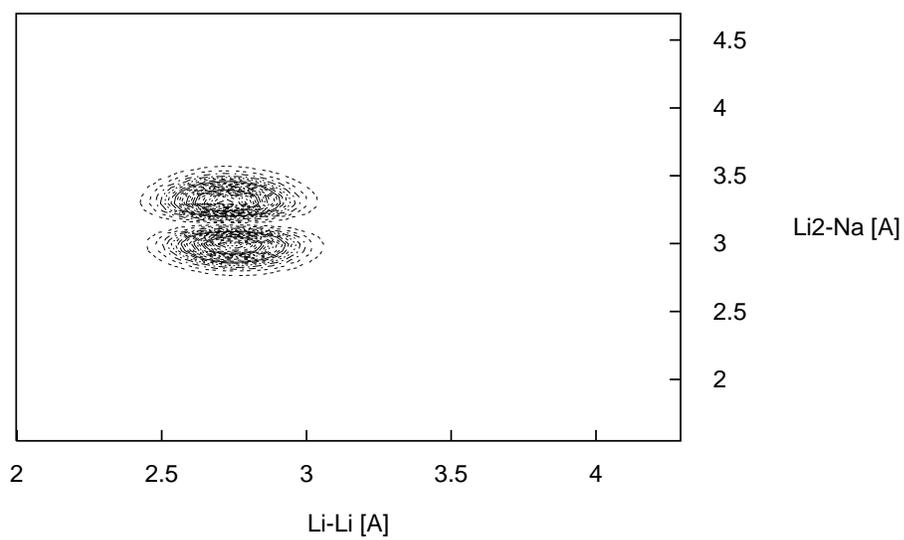


Abbildung 6.6: Die Na-Li<sub>2</sub>-Schwingung  $\nu_a(0,1)$  des spitzwinkligen Isomers .

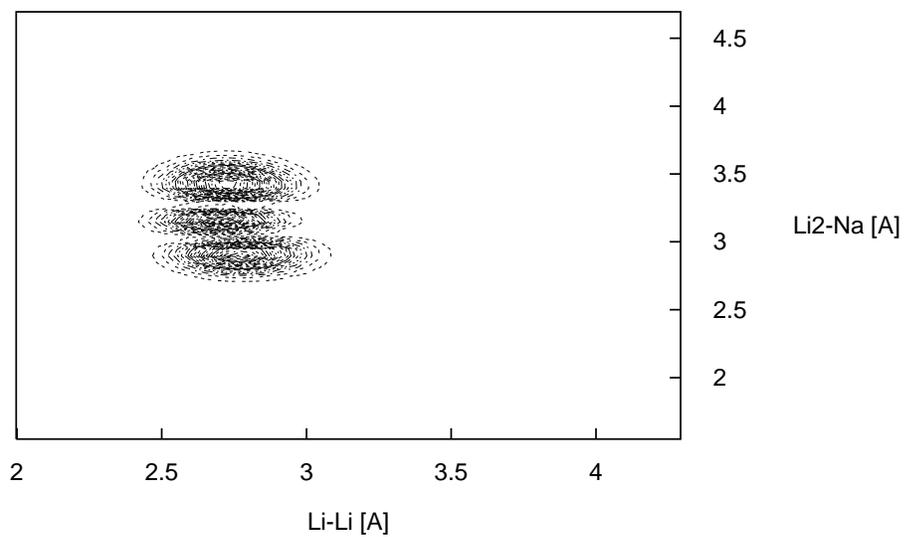


Abbildung 6.7: Erster Oberton der Na-Li<sub>2</sub>-Schwingung  $\nu_a(0,2)$ .

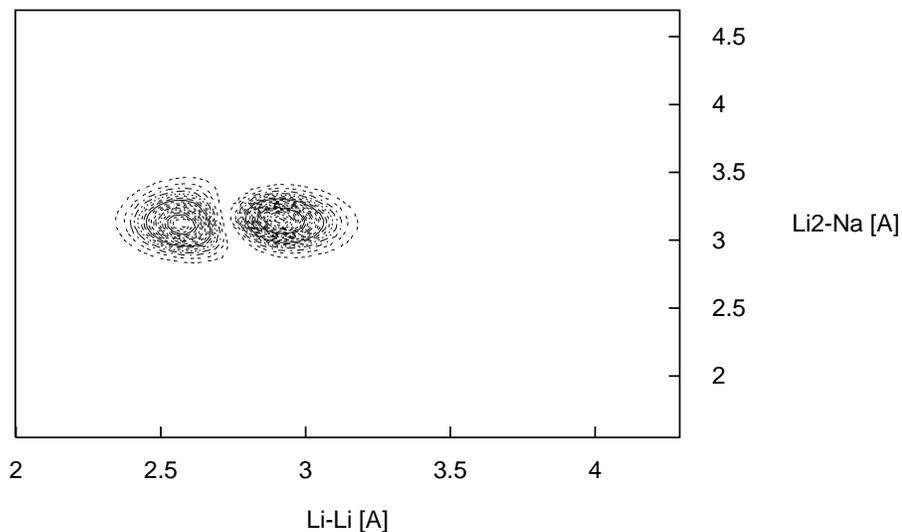


Abbildung 6.8: *Li-Li-Schwingung*  $\nu_a = (1,0)$  *des spitzwinkligen Isomers.*

ob auch die Schwingungseigenfunktionen im Minimum des stumpfwinkligen Dreiecks lokalisiert sind. Wie die Abbildungen 6.9 bis 6.11 zeigen, ist dies der Fall, so daß man wirklich von zwei getrennten Isomeren sprechen kann.

Die Schwingungseigenfunktionen des stumpfwinkligen Isomers zeigen aber schon eine Tendenz zum Tunneln in Richtung des spitzwinkligen Isomers, was an der Population in der Region links von einem Li-Li Abstand von  $3.0 \text{ \AA}$  zu erkennen ist. Ist dies bei der Grundschriftungsfunktion nur schwach ausgeprägt, so erhöht sich die Tunnelwahrscheinlichkeit jedoch für die angeregten Zustände, da deren Energien der Potentialbarriere immer näher kommen. Dennoch kann man auch die Anregungen der  $Q_x$ - bzw.  $Q_s$ -Schwingung noch guten Gewissens dem stumpfwinkligen Isomer zusprechen, da diese zu mehr als 90% in dem Minimum des stumpfwinkligen Isomers lokalisiert sind. Weiterhin ist ein Vergleich der Schwingungsstruktur beider Isomere interessant, denn diese ist für die beiden Isomere verschieden. Während sie im spitzwinkligen Isomer mehr den Schwingungen entlang der Koordinaten  $r$  bzw.  $R$  entspricht, also einer Schwingung der beiden Lithium-Atome gegeneinander bzw. des Natriums gegen das Lithiumdimer, entspricht die Schwingung im stumpfwinkligen Isomer einer Atmungsschwingung  $Q_s$ - bzw einer symmetrischen Streckerschwingung  $Q_x$ . Dabei ist im spitzwinkligen Isomer die Schwingung entlang

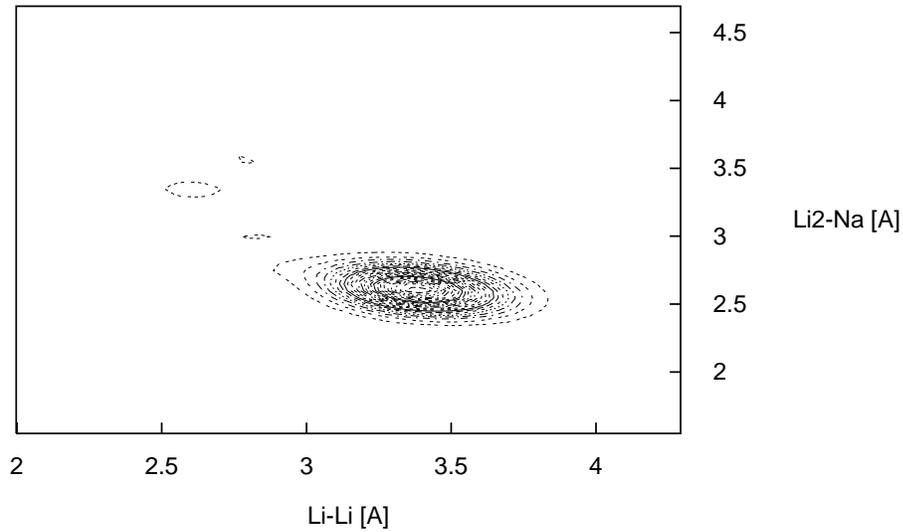


Abbildung 6.9: *Schwingungsgrundzustand  $\nu_o(0,0)$  des stumpfwinkligen Isomers*

der  $R$ -Koordinate gegenüber der entlang der  $r$  Koordinate bevorzugt, was wohl auf darauf zurückzuführen ist, daß die reduzierte Masse in  $R$  größer ist als die in  $r$ , wodurch in der  $R$ -Koordinate engere Energieniveaus auftreten. Im stumpfwinkligen Isomer liegt die  $Q_x$ -Schwingung energetisch unter der  $Q_s$ -Schwingung. Die Energien der Schwingungen sind in Tabelle 6.1 gegeben und können eventuell zum Nachweis einer erfolgreichen Isomerisierung herangezogen werden. Nachdem anhand der Ei-

isomer	(0,1)	(1,0)
$\nu_a$	151 cm <sup>-1</sup> (Li <sub>2</sub> -Na)	335 cm <sup>-1</sup> (Li-Li)
$\nu_o$	143 cm <sup>-1</sup> ( $Q_x$ )	234 cm <sup>-1</sup> ( $Q_s$ )

Tabelle 6.1: *Vibrationsenergien der beiden Isomere*

genfunktionen geklärt ist, daß die beiden Isomere getrennt vorliegen können, soll nun die laserinduzierte Photoisomerisierung besprochen werden, wobei als Startzustand der Schwingungsgrundzustand des spitzwinkligen Isomers gewählt wird und der Zielzustand einer der drei oben dargestellten Zustände des stumpfwinkligen Isomers sein soll. Dabei wird zuerst von dem Schema von Tannor, Rice und Kosloff [19]

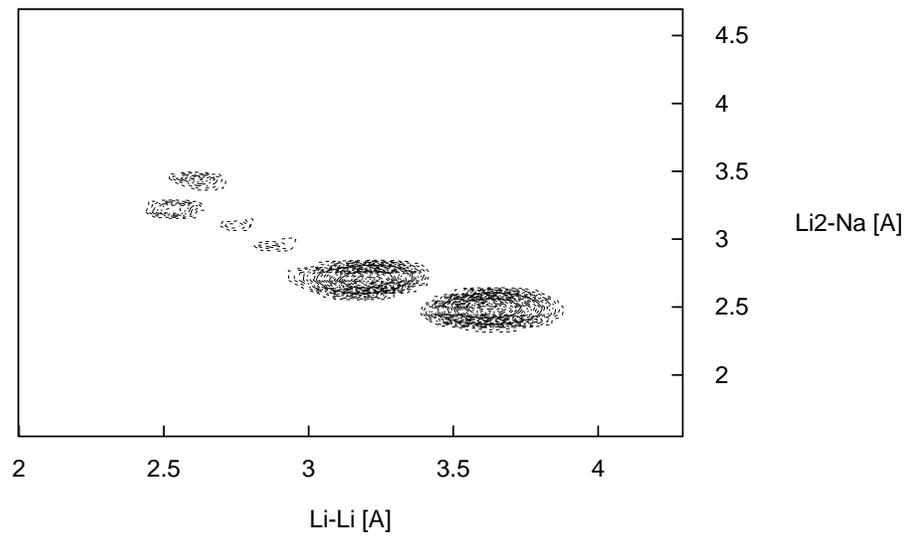


Abbildung 6.10:  $Q_x$ -Schwingung  $\nu_o(0,1)$  des stumpfwinkligen Isomers.

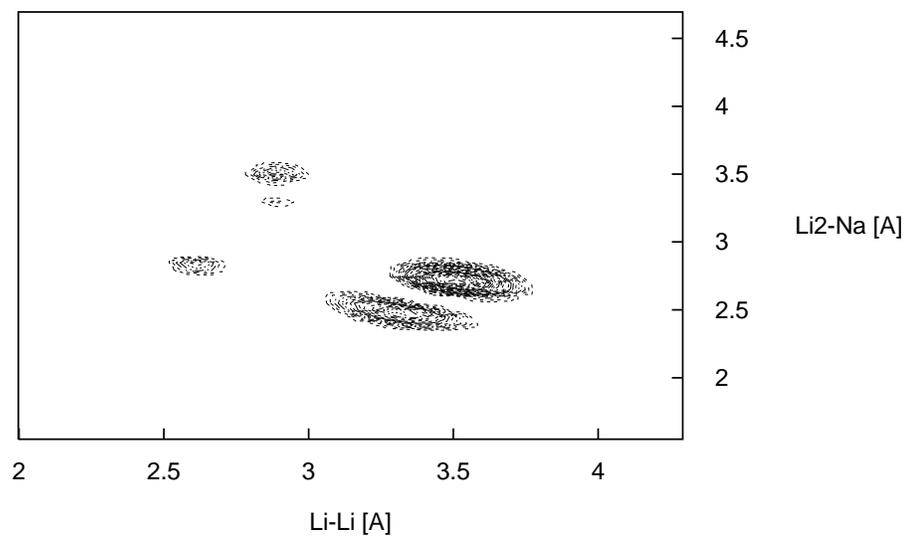


Abbildung 6.11:  $Q_s$ -Schwingung  $\nu_o(1,0)$  des stumpfwinkligen Isomers.

ausgegangen und eine Sequenz von zwei analytisch gegebenen Pulsen (Pump- und Dump-Puls) gesucht, die das System vom Anfangs- in den Endzustand überführt. Daran anschließend werden mit Hilfe des neuen Verfahrens (siehe Kapitel 4) zur optimalen Quantenkontrolle algorithmisch Laserpulse für dieselbe Aufgabe berechnet und mit Hilfe des Algorithmus zur Pulsanalyse (siehe Kapitel 5) in Pulssequenzen zerlegt, die dem Pump-Dump-Schema nahe kommen.

## 6.4 Pulsoptimierung “von Hand”

Will man Laserpulse für selektive Übergänge “von Hand” optimieren in dem Sinne, daß man auf Optimal-Control-Algorithmen verzichtet, ist man gezwungen, einschränkende Annahmen an die Laserpulse zu stellen. Die hier durchgeführte intuitive Laserpulsoptimierung nach Tannor, Rice und Kosloff [19] beruht darauf, zwei Laserpulse, deren Form durch eine Funktion  $\exp(t^2/2t_p^2)$  vorgegeben ist, in ihren Frequenzen  $\omega_0$  und  $\omega_1$ , ihren Intensitäten  $I_0$  und  $I_1$ , ihren Pulsbreiten  $t_{p,0}$  und  $t_{p,1}$  sowie ihrem zeitlichen Versatz  $t_d$  so zu optimieren, daß das hieraus als

$$E(t) = I_0 \cos(\omega_0 t) \exp(t^2/2t_{p,0}^2) + I_1 \cos(\omega_1 t) \exp((t - t_d)^2/2t_{p,1}^2) \quad (6.3)$$

resultierende elektrische Feld die Übergangswahrscheinlichkeit vom Start- in den Zielzustand maximiert. Gesucht werden also die besten Werte für  $\omega_0$ ,  $\omega_1$ ,  $I_0$ ,  $I_1$ ,  $t_{p,0}$ ,  $t_{p,1}$  und  $t_d$ . Zur Abschätzung der Übergangsfrequenzen  $\omega_0$  und  $\omega_1$  bedient man sich am besten eines Schnittes durch die Potentialflächen und optimiert  $\omega_0$  und  $\omega_1$  um die Frequenzen, die durch die Energieabstände der Potentialflächen in den Bereichen des Start- und Zielzustandes gegeben sind, siehe Abb. 6.12. Mißt man die Energieabstände aus, so ergibt sich eine Energiedifferenz von  $\Delta E_0 \approx 1.33$  eV im Bereich des spitzwinkligen Isomers und  $\Delta E_1 \approx 1.29$  eV im Bereich der stumpfwinkligen Konformation. Zusätzlich ist anhand dieser Abbildung deutlich zu erkennen, wie klein die Barrierenhöhe wirklich ist, so daß der Zielzustand schon sehr nahe an die Barriere heranreicht. Dies zeigt, daß es bestimmt keine triviale Aufgabe sein wird, diesen Zielzustand selektiv zu bevölkern. Insbesondere wird die Zeitspanne zwischen dem Pump- und dem Dump-Puls sehr entscheidend für die erfolgreiche Isomerisierung sein, da über diese das auf der oberen Fläche propagierende Wel-

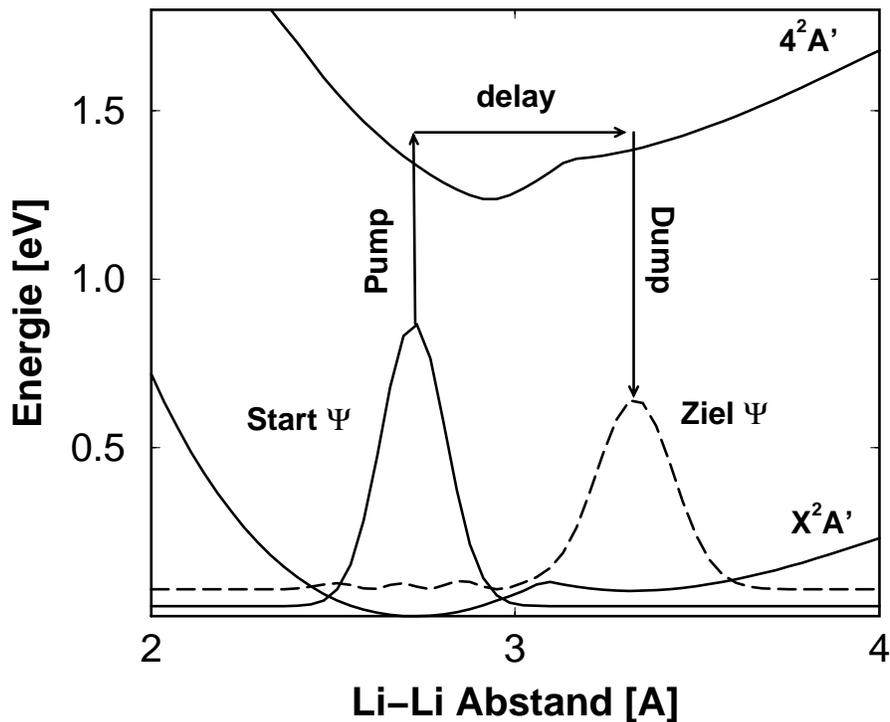


Abbildung 6.12: Schnitt entlang der Minima durch die Potentialflächen, wobei der Abstand auf den Li-Li Abstand projiziert wurde. Zusätzlich eingezeichnet sind die Schnitte durch die Vibrationsgrundzustände des spitz- und stumpfwinkligen Isomers.

lenpaket genau im richtigen Augenblick in den Zielzustand überführt werden muß. Man kommt an dieser Stelle somit sicherlich nicht darum herum, sich zeitaufgelöster Methoden, sprich Techniken der Femtosekundenchemie[1, 20], zu bedienen. Einen guten Überblick, ob die obere Potentialfläche eine Propagation des Wellenpakets in Richtung des gewünschten Isomers zuläßt, verschafft man sich, indem man das anfängliche Wellenpaket, also den Vibrationsgrundzustand  $v_a(0, 0)$  des spitzwinkligen Isomers, instantan auf die obere Fläche anregt und dort propagieren läßt. Diese Propagation ist in Abb. 6.13 wiedergegeben, wobei zwischen den Schnappschüssen der Wellenpaketdynamik ein Abstand von 25 fs liegt. Dabei zeigt die obere Reihe die Konturlinien des auf der angeregten Fläche propagierenden Wellenpakets, die den Konturlinien des Potentials überlagert sind. Die untere Reihe zeigt die fortgesetzte

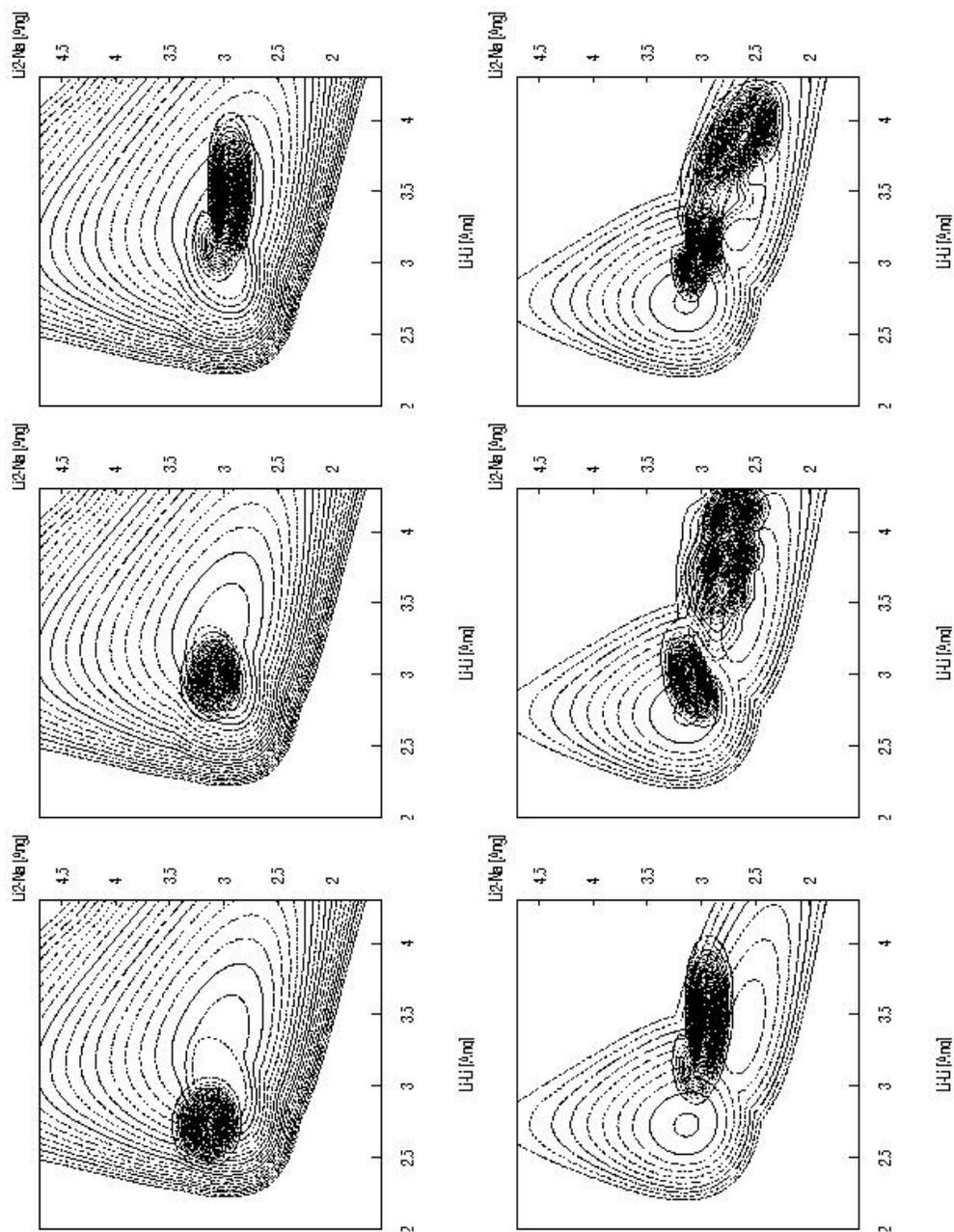


Abbildung 6.13: Wellenpaketdynamik des  $\text{Li}_2\text{Na}$  nach instantaner Anregung des Vibrationsgrundzustandes  $v_a(0,0)$  auf die  $4^2A'$ -Fläche. Die Konturlinien des Wellenpakets sind links den Konturlinien der angeregten  $4^2A'$ -Fläche, rechts der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands überlagert. Die Zeitdifferenz zwischen den Schnappschüssen beträgt 25 fs.

Dynamik des Wellenpakets (immer noch auf der angeregten Fläche), jedoch nun mit den Konturlinien der Grundzustandsfläche unterlegt. Dabei ist zu erkennen, daß das Wellenpaket nach einer instantanen Anregung zwar eine Dynamik in Richtung des gewünschten Isomers entwickelt, sich jedoch leider nie genau über dessen Minimum befindet und sich somit nicht einfach mittels eines Dump-Pulses zu 100% dorthin überführen läßt. Interessant an der Propagation der Wellenfunktion ist hier zusätzlich, daß sich das Wellenpaket nach einiger Zeit teilt. Dies ist so zu interpretieren, daß durch eine instantane Anregung des Wellenpakets sich ein Teil von ihm im Potentialminimum befindet, da das Wellenpaket direkt nach der Anregung in Ruhe ist (Frank-Condon-Übergang), auch dort verbleibt, während der Teil, der in der Anregung oberhalb der Barriere landet, durch die Potentialsenke hindurch propagiert und sich von dem niederenergetischen Teil trennt. Genauer untersucht werden könnte dies [85], indem man die am Ende der Propagationszeit getrennten Teile des Wellenpakets unabhängig voneinander zeitlich zurückpropagiert, um so festzustellen, von welcher Stelle sie kamen (hier macht man sich sowohl die Unitarität als auch Linearität des Zeitentwicklungsoperators zu nutze). Bei der Simulation mit einem realen Laserpuls tritt dieses Phänomen jedoch nicht auf, da hier der Ort, an dem die Population auf die obere Fläche transferiert wird, aufgrund der engeren spektralen Breite des Lasers wesentlich lokalisierter ist.

Um die optimale Verzögerungszeit  $t_d$  zwischen den Pump- und Dump-Pulsen einzugrenzen, berechnet man am einfachsten während der Propagation des instantan angeregten Wellenpakets auf der oberen Fläche zu allen Zeiten dessen Überlapp zu den gewünschten Zielzuständen auf der unteren Fläche. Dieser Überlapp zu dem Vibrationsgrundzustand und dem Zustand der ersten Anregung der  $Q_x$ -Schwingung ist in Abb. 6.14 dargestellt. Aus dieser Abbildung liest man ab, daß der maximale Überlapp mit dem Vibrationsgrundzustand des stumpfwinkligen Isomers nach etwa 90 fs eintritt, also auch die optimale Delay-Zeit  $t_d$  in dieser Region zu erwarten ist. Zusätzlich wird hier nochmals deutlich, wie klein der Überlapp wirklich ist, er ist nämlich stets kleiner als 10% (in der Abbildung ist der Absolutbetrag angegeben, der, um die Übergangswahrscheinlichkeit zu erhalten, quadriert werden muß), so daß man durch einen instantanen Dump-Puls auch nur höchstens 10% Ausbeute erzielen würde.

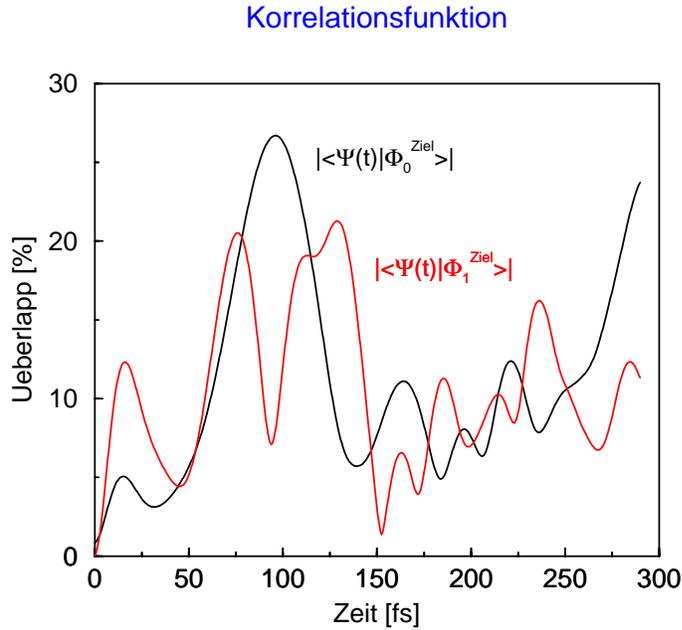


Abbildung 6.14: Überlapp des auf der oberen Fläche propagierenden Wellenpakets zu  $\Phi_0^{\text{Ziel}}$ , dem Vibrationsgrundzustand  $v_o(0, 0)$  des stumpfwinkligen Isomers und dem ersten angeregten Zustand  $\Phi_1^{\text{Ziel}}$  der  $Q_x$ -Schwingung ( $v_o(0, 1)$ ).

Mit dieser Delayzeit und den aus den Energiedifferenzen bestimmten Frequenzen als Startwert einer Hand-Optimierung stellten sich für den Übergang in den Grundzustand des stumpfwinkligen Isomers folgende Parameter als optimal heraus:

$$\begin{aligned}
 \omega_0 &= 10643 \text{cm}^{-1} \hat{=} 1.32 \text{ eV}, & \omega_1 &= 10029 \text{cm}^{-1} \hat{=} 1.24 \text{ eV} & (6.4) \\
 t_{p,0} &= 51 \text{ fs}, & t_{p,1} &= 34 \text{ fs} \\
 I_0 &= 4 \cdot 10^{-3} E_h / ea_0, & I_1 &= 4 \cdot 10^{-3} E_h / ea_0 \\
 t_d &= 92 \text{ fs}
 \end{aligned}$$

Mit diesen Parametern ergab sich die in Tabelle 6.2 gezeigte Übergangswahrscheinlichkeit in die Schwingungseigenzustände des stumpfwinkligen Isomers.

Die Ausbeuten zeigen, daß man mit diesen nach dem Schema von Tannor, Rice und Kosloff [19] von Hand optimierten Pulsen weder hohe Ausbeuten erzielt, noch ist man in der Lage, die Schwingungszustände selektiv anzusprechen. Dies zu verbessern ist daher eine große Herausforderung an Optimal-Control-Algorithmen.

Zustand	$v_o(0, 0)$	$v_o(1, 0)$	$v_o(0, 1)$	$X^2A'$
Population	0.26	0.005	0.11	0.62

Tabelle 6.2: Populationen in den Schwingungsniveaus des Isomers. Zusätzlich ist die gesamte Population auf der Grundzustandsfläche  $X^2A'$  angegeben.

## 6.5 Pulsoptimierung mit Optimal-Control

Bei der Optimierung der Laserfelder durch den in Kapitel 4 vorgestellten Algorithmus sollen verschiedene Schwingungszustände des stumpfwinkligen Isomers gezielt angesteuert werden. Dabei wird sich zeigen, daß manche mit relativ einfachen Laserpulsen erreicht werden können, während man für andere kompliziertere Pulsformen benötigt. Die Pulse werden anschließend in Analogie zu der Optimierung von Hand in Pulssequenzen unterschiedlicher Farbe zerlegt und es wird untersucht werden, in wieweit eine Phasenverschiebung innerhalb dieser Pulssequenz die Ausbeute beeinflußt.

### 6.5.1 Optimierung des Übergangs $\nu_a(0, 0) \rightarrow \nu_o(0, 0)$ in den Schwingungsgrundzustand

Für die Optimierung des Übergangs  $\nu_a(0, 0) \rightarrow \nu_o(0, 0)$  wurde die Optimierungsroutine mit dem handoptimierten Puls als Initialfeld gestartet und der Penalty-Faktor  $\alpha = 8$  angenommen. Die Pulsoptimierung wurde hier, um nochmals den Einfluß der Shape-Funktion  $s(t)$  zu demonstrieren, einmal mit konstantem  $s(t) = 1$  vorgenommen und ein anderes Mal mit der sinusförmigen Shape-Funktion aus Gleichung (4.62) vorgenommen. Die hieraus resultierenden Felder sind in Abb. 6.15 dargestellt. Diese beiden Pulse zeigen wieder den Einfluß der Shape-Funktion auf den Intensitätsverlauf, wobei der mit  $s(t) = 1$  optimierte Puls wieder das spontane Anschalten aufweist und sofort mit Intensitäten von  $8 \cdot 10^{-3} E_h/ea_0$  beginnt, während der für  $s(t) = \sin^2(t \cdot \pi/T)$  allmählich an- und abschaltende Puls die Intensitäten langsam ansteigen läßt, wobei deren Maximum in der Mitte der vorgegebe-

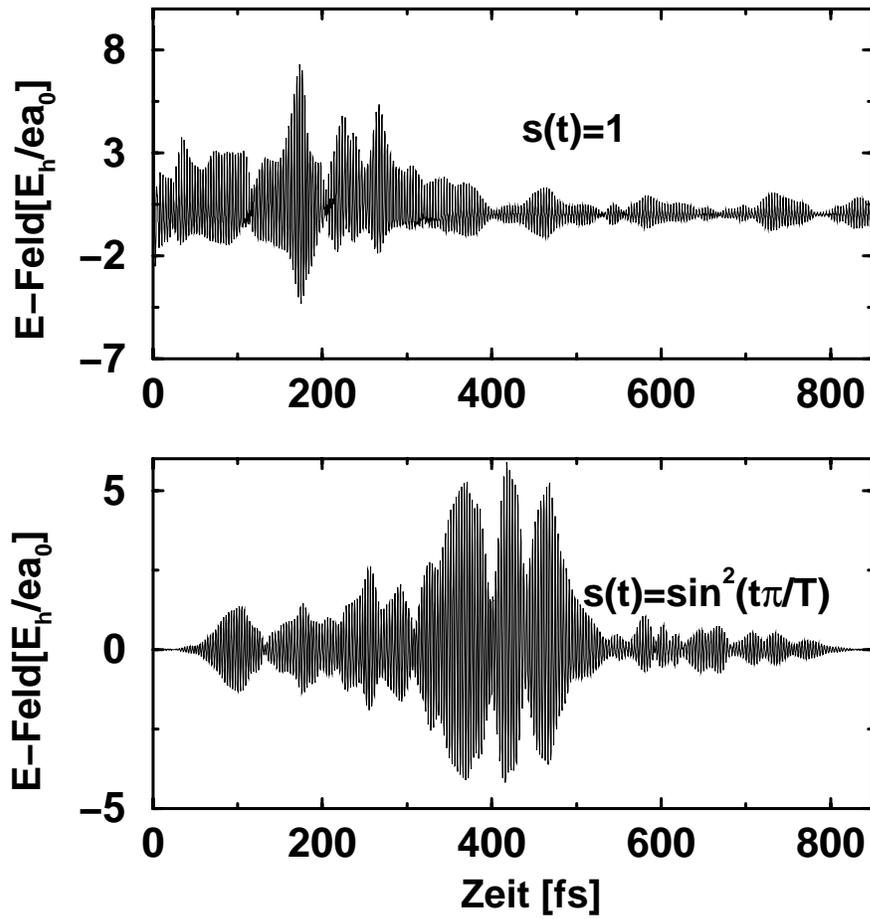


Abbildung 6.15: *Optimierte Laserfelder für den Übergang  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(0,0)$ , einmal mit konstanter und einmal mit sinusförmiger Shape-Funktion.*

nen Zeitspanne erreicht wird. Dennoch findet man bei beiden Pulsen vergleichbare Strukturen: Weist der mit der sinusförmigen Shape-Funktion optimierte Puls eine Dreierkombination der Intensitätsmaxima in der Zeit zwischen etwa 350 fs und 550 fs auf, so findet sich diese Kombination in dem anderen Puls kurz nach dem Einschalten in der Zeit zwischen 100 fs und 300 fs wieder. Diese Struktur wird ein wenig später aufgeklärt werden. Im weiteren wird für die Pulsoptimierung am  $\text{Li}_2\text{Na}$  nur noch die Shape-Funktion  $s(t) = \sin^2(t\pi/T)$  verwendet. In Abb. 6.16 ist die zugehörige Populationsdynamik gezeigt. Man liest ab, daß der Zielzustand

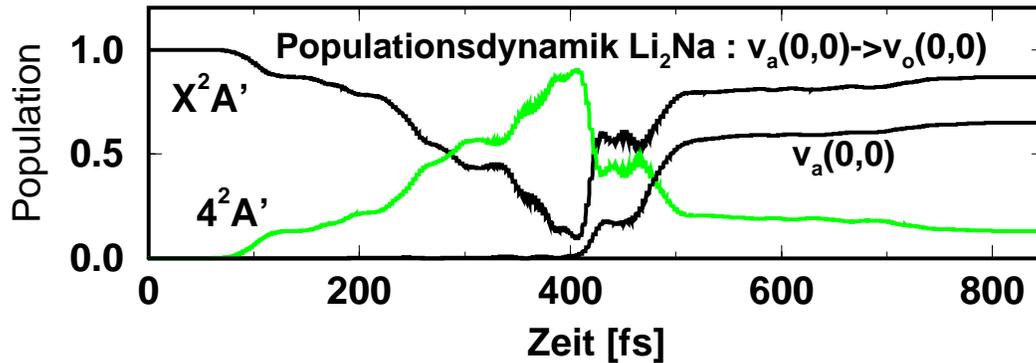


Abbildung 6.16: *Populationsdynamik der Photoisomerisierung von  $\text{Li}_2\text{Na}$ , unter Wirkung des für den Übergang  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(0,0)$  optimierten Pulses. Dargestellt sind die Populationen des Zielzustandes  $v_o(0,0)$  als auch die Populationen auf den elektronischen Flächen  $X^2A'$  und  $4^2A'$ .*

zu 63% bevölkert wird oder bezogen auf die Population der elektronischen Grundzustandsfläche, zu 77%. Es fällt weiterhin auf, daß die Population auf der angeregten Fläche bis zur einer Zeit von 400 fs stetig ansteigt und daß von da an ein Abfall der Population zugunsten der elektronischen Grundzustandsfläche auftritt, mit gleichzeitiger Population des gewünschten Zielzustandes  $v_o(0,0)$ . Es ist also zu vermuten, daß auch nach der algorithmischen Pulsoptimierung ein Art von Pump-Dump-Prozeß vorliegt. Um dieser Vermutung nachzugehen, ist es notwendig, die zeitliche Aktivitätsabfolge der Frequenzen zu bestimmen; hierzu wird die in Kapitel 5 vorgestellte Pulsanalyse angewandt. Dazu wird zunächst eine gewöhnliche Fouriertransformation des Pulses vorgenommen, die auf das in Abb. 6.17 dargestellte Spektrum führt. In dieser Abbildung erkennt man zwei Peaks, einen er-

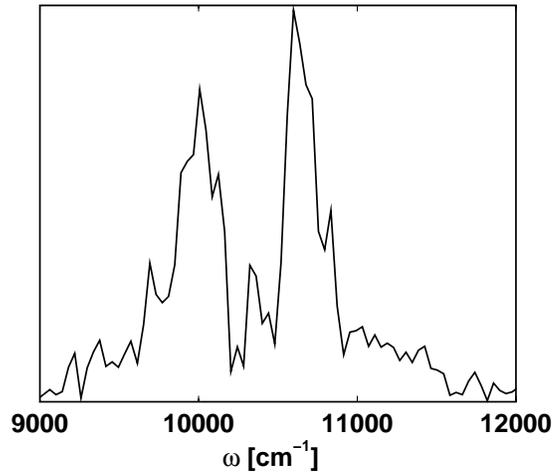


Abbildung 6.17: *Spektrum des Pulses mit zwei Peaks, die der Pump- bzw. Dump-Frequenz entsprechen.*

sten, der Pump-Frequenz entsprechenden bei  $\omega_0 = 10600 \text{ cm}^{-1}$ , und einen zweiten, dem Dump-Puls zuzuordnenden bei  $\omega_0 = 10030 \text{ cm}^{-1}$ . Für den Algorithmus zur Pulsanalyse muß jetzt zunächst die Breite  $\Delta\tau$  des Zeitfensters bestimmt werden. Wählt man  $\Delta\tau = 2200 \text{ } \hbar/E_h \approx 53 \text{ fs}$ , erhält man eine Frequenzauflösung  $\Delta\omega = 0.00286 E_h/\hbar \hat{=} 628 \text{ cm}^{-1}$ . Will man die Zeitpunkte bestimmen, zu denen die Pump- bzw Dump-Frequenzen aktiv sind, so fragt man in der gefensterter Fouriertransformation immer die Koeffizienten ab, die den gewünschten Frequenzen am nächsten kommen, in diesem Fall sind dies dann die Koeffizienten 16 und 17, da  $16\Delta\omega = 10048 \text{ cm}^{-1} \approx 10030 \text{ cm}^{-1}$  und  $17\Delta\omega = 10676 \text{ cm}^{-1} \approx 10600 \text{ cm}^{-1}$  den gesuchten Frequenzen am nächsten kommen. Die Absolutwerte dieser Frequenzen sind dann ein Maß für die Aktivität der Frequenz zu dem entsprechenden Zeitpunkt. Wird die Analyse nun durchgeführt, so erhält man die zeitlichen Aktivitäten der Frequenzen, die in Abb. 6.18 zusammen mit dem bereits gezeigten optimalen Laserfeld und der Populationsdynamik dargestellt sind, um die Beziehung des Frequenzverlaufs zu der Populationsdynamik besser erkennen zu können. Der Vergleich der beiden Frequenzverläufe mit der Populationsänderung ergibt eine starke Korrelation von der ersten Frequenz  $\Omega_0 = 10600 \text{ cm}^{-1}$  zum Anstieg der Population auf der elektronisch angeregten Fläche bis zum Zeitpunkt von etwa  $400 \text{ fs}$ , an dem die zweite Frequenz

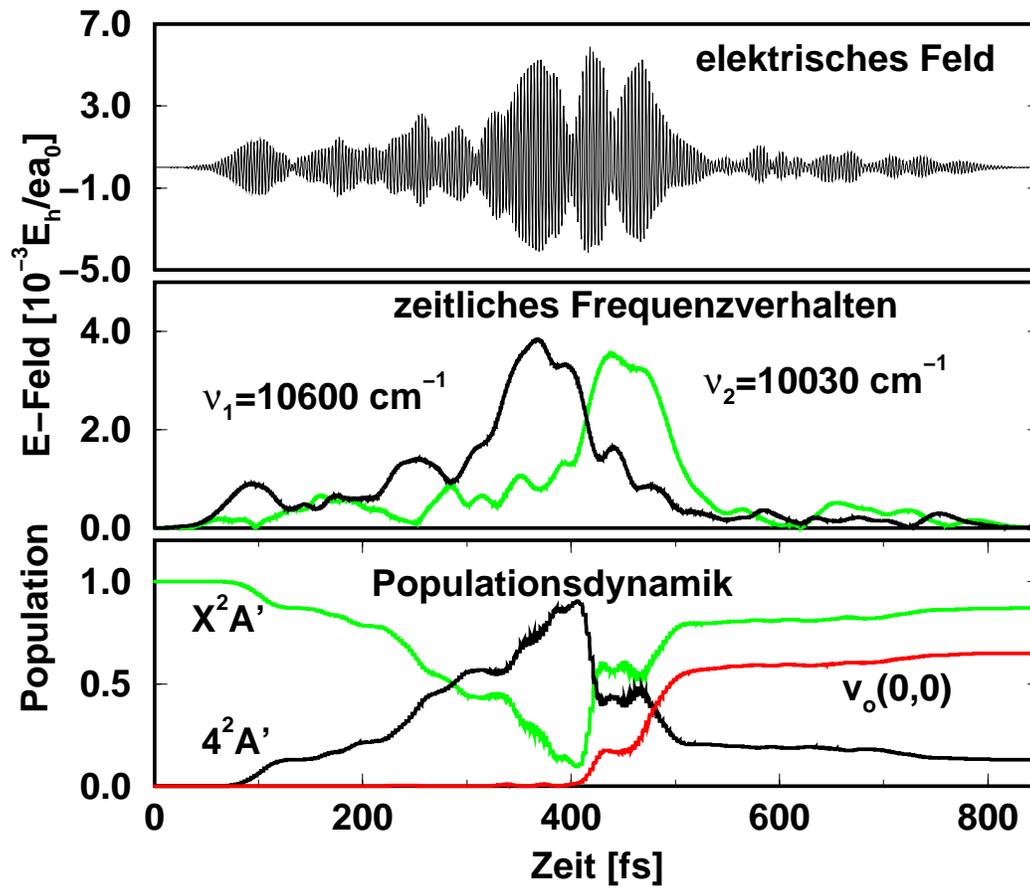


Abbildung 6.18: Der optimierte Puls, der zeitliche Verlauf der Frequenzaktivitäten und die zugehörige Populationsdynamik.

$\Omega_1 = 10030 \text{ cm}^{-1}$  dominant wird und Population von der angeregten Fläche auf die elektronische Grundzustandsfläche relaxiert, wobei überwiegend der gewünschten Zielzustand  $v_o(0,0)$  bevölkert wird. Weiterhin klärt sich dadurch auch die Dreierstruktur der Intensitätsmaxima des Pulses auf, sie kann nämlich auf eine Schwebung zurückgeführt werden, die sich aus der Frequenzdifferenz von etwa  $600 \text{ cm}^{-1}$  ergibt und demzufolge eine Periode von etwa 56 fs hat.

Hier wurde nur der Frequenzverlauf dargestellt, es ist nun jedoch interessant zu wissen, ob der ursprüngliche Puls in zwei Unterpulse zerlegt werden kann (entsprechend einem zwei Farben Experiment), so daß mit dieser Zerlegung des Pulses immer noch eine hohe Ausbeute erzielt werden kann. Folgt man wieder dem Algorithmus zur Pulszerlegung, und fragt nicht den Absolutwert der Fourier-Koeffizienten ab, sondern jeweils ihren Realteil so erhält man die in Abb. 6.19 dargestellte Zerlegung

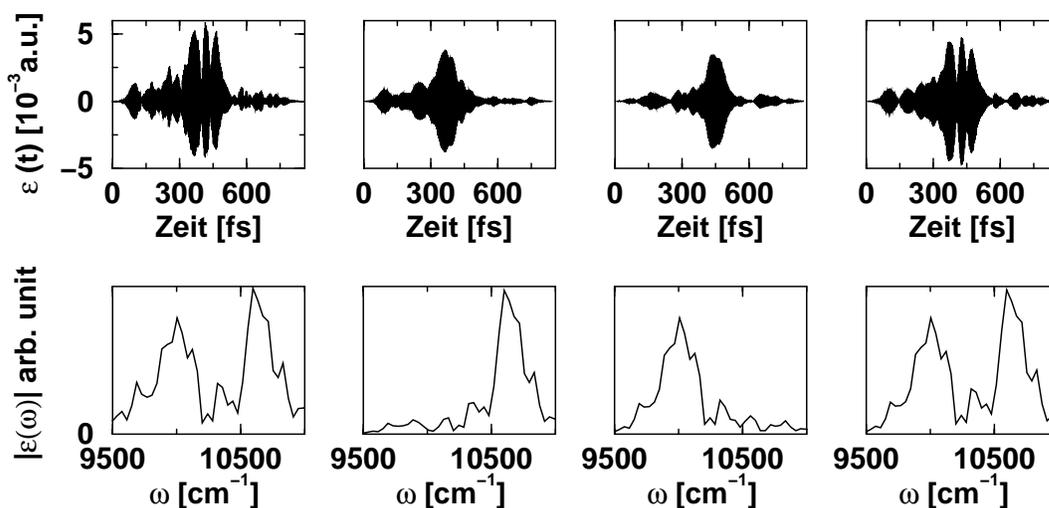


Abbildung 6.19: Zerlegung des optimalen Pulses in zwei einfarbige Pulse, mit den beiden Hauptfrequenzen  $\Omega_0 = 10600 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Omega_1 = 10030 \text{ cm}^{-1}$ , wie sie auch zuvor im ursprünglichen Puls beobachtet wurden. Dabei ist an erster Stelle der Pump-Puls (höhere Frequenz), gefolgt vom Dump-Puls (niedrigere Frequenz) und deren Superposition dargestellt

des Pulses in eine Sequenz von Pulsen, deren Spektrum jeweils um eine der beiden Peakfrequenzen lokalisiert ist. Dabei ist an erster Stelle der Originalpuls mit seinem

Spektrum gezeigt, gefolgt von den beiden extrahierten Pulsen, die ein mehr lokaliertes Spektrum aufweisen. Deren Superposition mit einem Phasenfaktor  $\Delta\phi = 0$  ist rechts im Bild gezeigt. Man erkennt, daß der ursprüngliche Puls gut rekonstruiert wird. Die Spektren der beiden einfarbigen Pulse haben ihr Frequenzmaximum an genau den Stellen, an denen auch das Spektrum des ursprüngliche Pulses die Maximalfrequenz hatte, obwohl durch die Pulsanalyse leicht andere Frequenzen abgefragt wurden, nämlich  $16 \cdot \Delta\omega = 10048 \text{ cm}^{-1}$  und  $17 \cdot \Delta\omega = 10676 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser scheinbare Widerspruch erklärt sich durch die größere Frequenzunschärfe, die in den Analysefenstern des Algorithmus zur Pulszerlegung auftritt. Die Ausbeuten des optimalen und des rekonstruierten Pulses sind in Tabelle 6.3 gegeben. Diese

Zustand	$v_o(0,0)$	$v_o(0,1)$	$Pv_o(1,0)$	$X^2A'$
Optimaler Puls	0.650	0.005	0.014	0.869
Rekonstruierter Puls	0.420	0.005	0.05	0.743

Tabelle 6.3: *Populationen der Schwingungszustände mit dem optimalen Laserpuls und dem rekonstruierten.*

Werte zeigen, daß sich bei der Rekonstruktion des Pulses nicht nur die Ausbeute verringert, sondern auch die Selektivität des Zielzustandes abnimmt, denn die Übergangswahrscheinlichkeit in den nicht angesteuerten Zustand  $v_o(1,0)$  steigt von 1% auf 5%. Die 23% Verlust an Ausbeute des Zustands  $v_o(0,0)$  verteilen sich in etwa zur Hälfte auf die Bevölkerung anderer Vibrationszustände sowie auf die auf der angeregten Fläche verbleibende Population. Dennoch zeigt der Vergleich mit dem von Hand optimierten Puls, daß hier deutlich höhere Ausbeuten erzielt werden können.

Da es experimentell nicht einfach ist, die Phasenbeziehung zwischen zwei Pulsen einzuhalten, stellt sich die Frage, inwieweit diese einen Einfluß auf die erzielten Ausbeuten hat. Hierzu wurde zur Rekonstruktion des Pulses die Phase zwischen 0 und  $2\pi$  variiert und die Ausbeute in Abhängigkeit der Phasendifferenz berechnet, siehe Abb. 6.20 Dabei gibt die untere Linie die spezifische Übergangswahrscheinlichkeit in den Vibrationsgrundzustand  $v_o(0,0)$  des Isomers an, während die darüber liegende

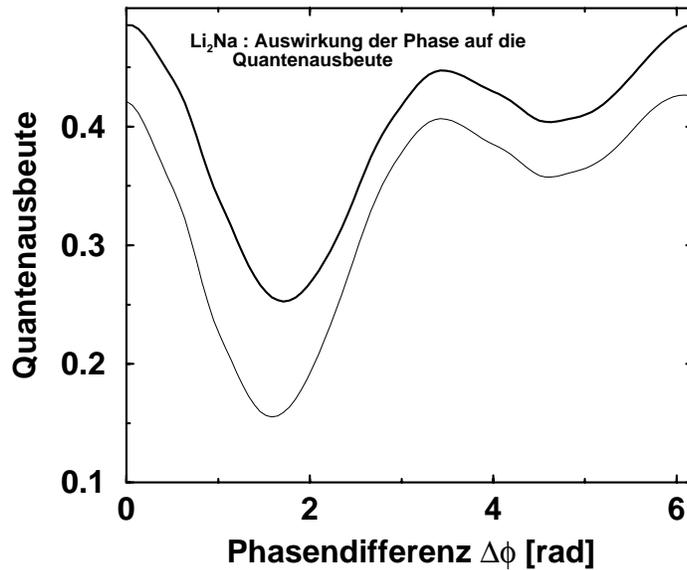


Abbildung 6.20: *Einfluß der Phase  $\Delta\phi$  bei der Superposition der beiden einfarbigen Pulse (siehe Abb. 6.19) auf die Quantenausbeute des Isomerisierungsprozesses.*

Linie die Wahrscheinlichkeit angibt, einen beliebigen zum stumpfwinkligen Isomer gehörigen Schwingungszustand zu treffen. Wie man sieht, bleibt die Ausbeute in einem relativ großen Bereich höher als 35%, jedoch ist im Bereich  $\Delta\phi \in [1, 2.5]$  ein dramatischer Einbruch zu beobachten. Dies zeigt deutlich, daß hier bei überlappenden Pulsen die Phasenbeziehung nicht zu vernachlässigen ist.

Somit wurde hier für den Schwingungsgrundzustand als Zielvorgabe gezeigt, daß durch Optimal-Control-Algorithmen die Ausbeute gegenüber von Hand optimierten Laserpulsen deutlich erhöht werden konnte, wenn auch die Rekonstruktion des Pulses durch eine Pulssequenz zum einen die Ausbeute absinken läßt und zum zweiten hier stark phasenabhängig ist. Glücklicherweise gibt es aber noch andere Zielzustände, die man bevölkern kann und für die diese Probleme, wie sich zeigen wird, weniger ins Gewicht fallen.

### 6.5.2 Optimierung des Übergangs $v_a(0,0) \rightarrow v_o(1,0)$ in die $Q_s$ -Schwingung des stumpfwinkligen Isomers

Für die Optimierung des Übergangs  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(1,0)$  in die  $Q_s$ -Schwingung wurde im wesentlichen das gleiche Verfahren benutzt wie zur Optimierung des Übergangs  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(0,0)$  in den Vibrationsgrundzustand des stumpfwinkligen Isomers. Dabei wurde die Optimierung hier mit dem optimalen Feld des letzten Abschnitts (siehe Abb. 6.15) gestartet. Zu bemerken ist dabei, daß dieser Startpuls den jetzt gewünschten Zielzustand nicht einmal zu 1% bevölkert (siehe Tabelle 6.3), die Optimierung aber auch mit diesem relativ schlechten Startwert gute Resultate liefern wird. Der Penalty-Faktor  $\alpha$  wurde bei der Optimierung schrittweise erhöht, wobei mit  $\alpha = 8$  begonnen wurde und im Laufe der Rechnung auf  $\alpha = 30$  erhöht wurde. Eine größeres  $\alpha$  hat nämlich, wie die Erfahrung aus mehreren Rechnungen ergab, den Effekt, daß nicht nur die Pulsintensitäten zurückgehen, sondern auch das Spektrum des Pulses schmaler wird. Der Puls, sein Spektrum, die Analyse der aktiven Frequenzen und auch die Populationsdynamik sind in Abb. 6.21 gezeigt. Will man nun auch diesen Puls in eine Pulssequenz zerlegen, so könnte man dies einfacher als bei dem vorherigen Puls tun, indem man das Spektrum lediglich in der Mitte der beiden Peaks halbiert und jede Hälfte rücktransformiert. Hier wird aber dennoch wieder der Algorithmus zu Pulszerlegung verwendet, da man in diesem die relative Phase der Pulse zueinander leichter variieren kann, um auch hier den Einfluß der Phase auf die Ausbeute zu untersuchen. Die Zerlegung des Pulses, die mit Analysefenstern der Breite  $\Delta\tau = 1800 E_h/\hbar \approx 44 fs$  durchgeführt wurde, ist in Abb. 6.22 gezeigt. Dabei ist links wieder der optimale Puls gezeigt, der eine Übergangswahrscheinlichkeit von 67% erzielt, gefolgt von dem Pump-Puls und dem Dump-Puls. Ganz rechts ist wieder die Rekonstruktion des ursprünglichen Pulses gezeigt, bei der man mit bloßem Auge keinen Unterschied zum ursprünglichen Puls erkennt. Der rekonstruierte Puls überführt etwa 63% der Population in das stumpfwinklige Isomer. Zusätzlich zeigt sich bei der Analyse des Phaseneinflusses auf die Ausbeute, daß diese kaum eine Auswirkung hat, die Ausbeute schwankt dabei lediglich um 0.3%-Punkte und kann damit als phasenunabhängig betrachtet werden. Die Ausbeuten sowohl des optimalen als auch des rekonstruierten Pulses sind in Tabelle 6.4 gegeben. Man sieht, daß sowohl die Ausbeute als auch die Selektivität des rekonstruierten Pulses auf hohem

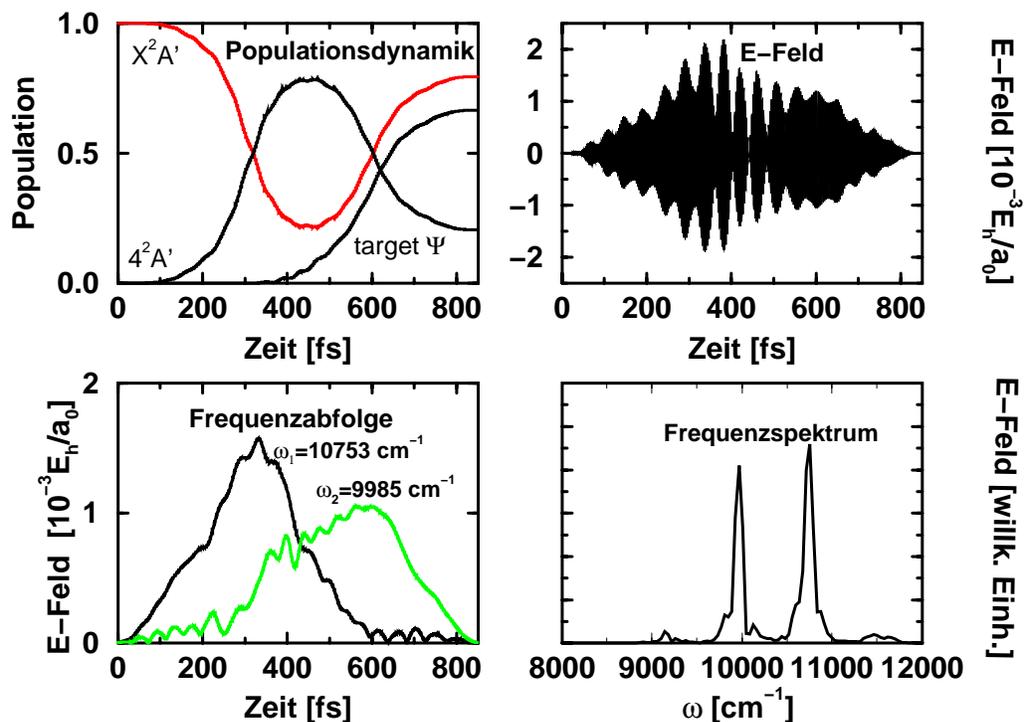


Abbildung 6.21: Optimierter Puls für den Übergang  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(1,0)$  zusammen mit seinem Spektrum, der Frequenzanalyse sowie der Populationsdynamik.

Niveau bleibt.

An den hier vorgestellten Beispielen wird deutlich, daß die hier entwickelten Optimal-Control-Algorithmen gegenüber von Hand optimierten Pulsen höhere Ausbeuten erzielen. Weiterhin wird deutlich, daß nicht jeder Übergang leicht zu erreichen ist. So sind für den Übergang in dem Vibrationsgrundzustand  $v_o(0,0)$  relativ komplizierte Laserfelder notwendig, um hohe Ausbeuten zu erzielen, welche deutlich abfällt, will man das Feld durch experimentell realisierbare Felder annähern. Zusätzlich ist dieses Feld noch stark von der Phasenbeziehung des Pump- und Dump-

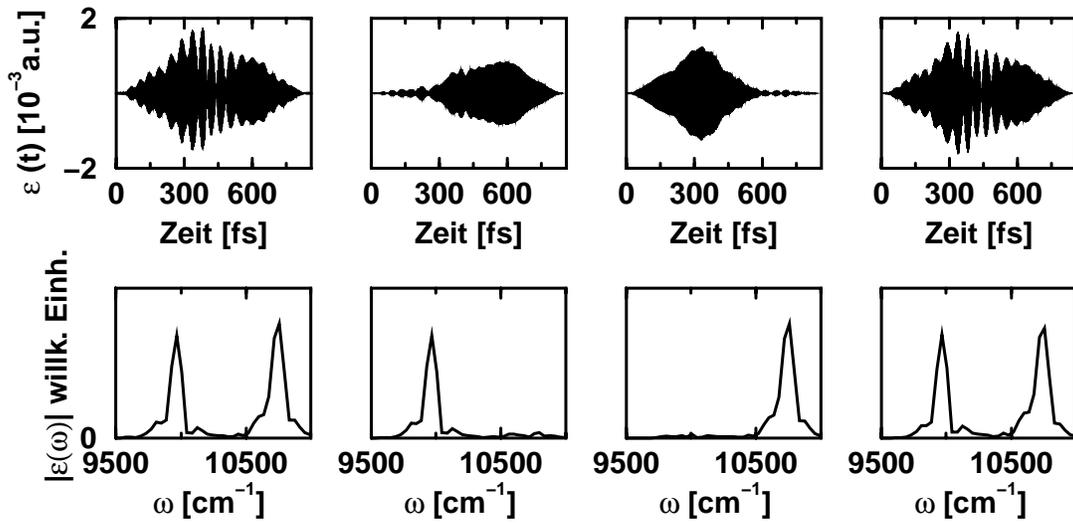


Abbildung 6.22: Zerlegung des optimalen Pulses für den Übergang  $v_a(0,0) \rightarrow v_o(1,0)$  in zwei einfarbige Pulse, sowie deren Superposition (vgl. Abb. 6.19).

Pulses abhängig. Demgegenüber reichen für den Übergang in den ersten angeregten Zustand der  $Q_s$ -Schwingung relativ einfach geformte Laserfelder, bei denen auch die Phasenbeziehung zwischen den Farben kaum eine Rolle spielt.

Die Eignung von Optimal-Control-Algorithmen, nicht nur optimale Laserfelder zu bestimmen, sondern auch neue Reaktionswege zu entdecken, soll im folgenden Kapitel für Wasserstofftransferreaktionen am Thiomalonaldehyd gezeigt werden.

Zustand	$v_o(0,0)$	$v_o(0,1)$	$Pv_o(1,0)$	$X^2A'$
Optimaler Puls	0.000	0.004	0.665	0.795
Rekonstruierter Puls	0.000	0.003	0.632	0.766

Tabelle 6.4: Populationen der Schwingungszustände mit dem für den Übergang  $v_a(0,0) \rightarrow v_a(1,0)$  optimierten Laserpuls sowie dessen Rekonstruktion.

