

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Laserkontrolle chemischer Reaktionen im Rahmen der Femtosekundenchemie, wobei hier auf der Basis theoretischer Untersuchungen Laserpulse bestimmt werden sollten, die chemische Reaktionen gezielt von einem Eduktzustand in einen selektiven Produktzustand treiben. Im Unterschied zu komplementären Ansätzen [12, 17, 19] wurden hierbei nicht mehr nur analytisch gegebene Laserfelder betrachtet, sondern es rücken sogenannte “Optimal-Control”-Verfahren [35, 36, 101] ins Zentrum des Interesses, die es gestatten, solche Laserfelder algorithmisch zu bestimmen. Als wesentliche Erweiterung in dieser Arbeit werden experimentelle Anforderungen an die Realisierbarkeit der zu bestimmenden Laserpulse in die algorithmische Beschreibung aufgenommen. Die entwickelten Methoden und Programme werden neben der Optimierung von Laserpulsen für selektive Vibrationsanregung insbesondere auf Isomerisierungsprozesse angewandt. Bei der Photoisomerisierung des Li_2Na von der spitz- in die stumpfwinklige Konformation zeigt sich dabei deutlich die Überlegenheit der algorithmisch optimierten Pulse gegenüber den nach dem Verfahren von Paramonov et al. [17] “handoptimierten”. Bei den Untersuchungen zum Wasserstofftransfer innerhalb des Thiomalonaldehyds wurden mit Hilfe der Optimal-Control-Algorithmen neue Möglichkeiten entdeckt, den Wasserstofftransfer durch Laserfelder zu treiben. Gegenüber einem Pump-Dump-Ansatz (vgl.[19, 95]) ergeben sich Laserfelder, die das System durch die Potentialbarriere tunneln lassen. Dabei kann sowohl die Zeit als auch die Laserenergie reduziert wer-

den. Weiterführende Rechnungen von N. Došlić zeigen, daß dissipative Effekte beim Wasserstofftransfer durch Tunneln weitaus weniger ins Gewicht fallen.

Die Arbeit ist in einen methodischen Teil (Kapitel 2 - 5) und dessen Anwendungen (Kapitel 6 und 7) gegliedert, wobei die Inhalte der Kapitel im Folgenden genauer zusammengefaßt werden.

8.1 Zusammenfassung

Da sich die theoretischen Untersuchungen zur optimalen Quantenkontrolle chemischer Reaktionen wesentlich auf die Lösung der Schrödinger-Gleichung stützen, befaßt sich diese Dissertation nach einer Einführung im zweiten Kapitel mit der numerischen Behandlung der Schrödinger-Gleichung auf einem Gitter, wozu Verfahren der schnellen Fourier-Transformation eingesetzt werden. Da das Hauptproblem in der Berechnung der Wirkung von Differentialoperatoren, die unter anderem Bestandteil des Operators der kinetischen Energie in der Quantenmechanik sind, besteht, werden aus Konsistenzgründen grundlegende Verfahren zu deren Berechnung vorgestellt [47]. Diese Verfahren lösen die Schrödinger-Gleichung durch die Diskretisierung der Wellenfunktionen auf einem Gitter, wobei die Wirkung der Differentialoperatoren durch eine Fourier-Transformation beschrieben wird. Aufbauend darauf wird dargestellt, wie sich die Wirkung des Hamilton-Operators \hat{H} und des zugehörigen Zeitentwicklungsoperators \hat{U} auf eine Wellenfunktion berechnen läßt. Zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung wird ein Kurzzeit-Propagator (der Split-Operator SPO) ausgewählt, der es erlaubt, die Schrödinger-Gleichung innerhalb kurzer Zeitintervalle nahezu exakt zu lösen. Diese im wesentlichen bekannten Vorarbeiten [47] bilden die Grundlage zu dem darauf folgenden Kapitel, das sich mit der Parallelisierung der Algorithmen befaßt.

Das dritte Kapitel ist der Umsetzung der Algorithmen zur Quantendynamik auf neue Rechnerarchitekturen, insbesondere Parallelrechner gewidmet. Dazu wird zunächst die Arbeitsweise eines Parallelrechners vorgestellt und anhand eines einfachen Beispiels die Problematik der Parallelisierung verdeutlicht. Daran anschließend

wird, aufbauend auf Kapitel 2, die Parallelisierung des Split-Operator-Propagators vorgestellt, wobei besonderes die Art und Weise, wie diskretisierte Wellenfunktionen und Operatoren zur parallelen Verarbeitung auf die Prozessoren verteilt werden, betrachtet wird. Hierzu werden zwei Verteilungen entwickelt, wobei eine der Verteilung einer Ortsraum-Wellenfunktion auf mehrere Prozessoren dient und die andere der Verteilung einer Impulsraum-Wellenfunktion. Die Vorgehensweise, parallel zwischen diesen Verteilungen zu transformieren, wird anhand der Realisierung einer parallelen dreidimensionalen schnellen Fourier-Transformation erläutert. Resultat dieses Kapitels ist ein Schema zur parallelen Propagation von Wellenfunktionen, dessen Rechengeschwindigkeit bei seiner algorithmischen Umsetzung so gut wie linear mit der verwendeten Prozessorenanzahl ansteigt und somit den maximalen Performancegewinn erreicht. Dieser Algorithmus bildete das Herzstück zu den weiteren theoretischen Untersuchungen, insbesondere zur Bestimmung optimaler Laserfelder, da es zu diesen notwendig ist, vielfach Wellenfunktionen zu propagieren, so daß man hier auf schnelle Algorithmen und Rechnerarchitekturen angewiesen ist.

Im vierten Kapitel wird ein Verfahren zur optimalen Laserkontrolle von Quantensystemen [35] weiterentwickelt. Dabei wird das gesuchte optimale Laserfeld, welches ein Quantensystem von einem gegebenen Anfangs- in einen Zielzustand treibt, durch ein Funktional beschrieben, dessen Wert man zu maximieren sucht. Ausgehend von einem Funktional von H. Rabitz [35], werden in dieses neue Randbedingungen integriert, die es erstmals erlaubten, experimentelle Erfordernisse wie etwa das Verbot spontaner Intensitätssprünge innerhalb eines Feldes, aufzunehmen, vgl. Gleichungen (4.9) und (4.10). Die gewünschten Randbedingungen fließen dabei als eine Form $s(t)$ in das neue Funktional ein, über die der Intensitätsverlauf des Laserfeldes vorgegeben werden kann, wodurch das modifizierte Funktional

$$K(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) = |\langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt - 2\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \right\}, \quad (8.1)$$

entsteht. Dabei werden die Randbedingungen so formuliert, daß sie für $s(t) = 1$ das ursprüngliche Funktional als Grenzfall beinhalten. Zur Maximierung des Funktionals wird eine Variationsrechnung angesetzt, die auf ein Differentialgleichungssystem führt, zu dessen Lösung nach der Formulierung als Fixpunktproblem ein iteratives

Verfahren angegeben wird, das in Form eines “Self-Consistent-Field” Verfahrens eine Maximierung des Funktionals leistet. An Rechnungen zur Optimierung laserinduzierter Vibrationsübergänge am OH-Radikal wird gezeigt, daß die neuen Randbedingungen auf Laserfelder führen, die im Rahmen der algorithmischen Pulsoptimierung erstmals eine experimentelle Realisierung ermöglichen sollten. Insbesondere dadurch, daß die Laserfelder jetzt durch das neue Funktional ein allmähliches An- und Abschalten aufweisen und nicht wie bisher spontan mit hohen Laserintensitäten starten und enden.

Da Laserpulse, die mit dem Verfahren aus Kapitel 4 berechnet werden, nicht analytisch, sondern nur an diskreten Zeitpunkten gegeben sind, befaßt sich das fünfte Kapitel mit einer Analyse solcher Pulses, die über die herkömmliche Fourier-Analyse hinausgeht. Bei einer traditionellen Fourier-Transformation ist man zwar in der Lage, zu bestimmen, welche Frequenzen insgesamt in einem Laserfeld vorkommen, man kann jedoch nicht deren zeitliche Abfolge zu beobachten. Da dies aber von entscheidender Bedeutung zur Steuerung chemischen Reaktionen mit Laserfeldern ist, wird ein Verfahren zur Lösung dieser Problematik beschrieben. Besonderes Augenmerk wird dabei auf Laserfelder gerichtet, in deren Spektrum zwei dominante Frequenzen auftreten und deren experimentelle Realisierung am ehesten durch die Superposition zweier Laserpulse mit unterschiedlicher Form und Wellenlänge bewerkstelligt werden kann. Als Methode wird dabei die gefensterterte Fourier-Transformation eingesetzt. Als Resultat ergibt sich ein Verfahren, das Laserpulse in Subpulse zerlegt, deren Superposition in einem Mehrfarbenexperiment den originalen optimalen Laserpuls gut approximiert.

Nachdem in den Kapiteln 2 bis 5 die theoretischen Grundlagen besprochen, die Algorithmen parallelisiert, Methoden zur optimalen Quantenkontrolle entwickelt und ein Verfahren zur Analyse der Laserfelder angegeben wurden, folgen in Kapitel 6 und 7 Anwendungen auf Isomerisierungsprozesse. Dabei befaßte sich Kapitel 6 mit der Modell-Isomerisierung von Li_2Na in der Gasphase. Für dieses Molekül war aus quantenchemischen Geometrieoptimierungen [73] bekannt, daß die Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes von Li_2Na zwei Minima hat, die zwei Isomeren in Form eines spitz- und eines stumpfwinkligen Dreiecks entsprechen. Zur Beschreibung des Isomerisierungsprozesses vom spitz- in das stumpfwinkliger Isomer wird

zunächst unter Verwendung von Hartree-Fock, Multi-Configuration-Self-Consistent-Field und Correlation-Interaction Verfahren die Potentialflächen des elektronischen Grundzustandes und weiter vier elektronisch angeregte Zustände berechnet (die vorherigen grundlegenden quantenchemischen Rechnungen [73] waren lediglich Geometrieoptimierungen). Der Isomerisierungsprozess sollte dann durch gezielte elektronische Übergänge zwischen dem Grundzustand X^2A' und dem elektronisch angeregten Zustand $4^2A'$ stattfinden. Zur Berechnung der Vibrationseigenfunktionen des elektronischen Grundzustandes wird das Verfahren der Filterdiagonalisierung, wie es in Anhang B beschrieben ist, eingesetzt. Erst diese Eigenfunktionen zeigen, daß das System jeweils stabil lokalisiert in einem der beiden Potentialminima vorliegen kann, so daß erst hierdurch gerechtfertigt war, wirklich von zwei getrennten Konformeren zu sprechen. Für den Isomerisierungsprozess wurden zunächst Laserpulse gemäß einem Pump-Dump-Schema [17, 19, 102] von Hand optimiert. Dabei zeigt sich, daß mit einfachen Gauss-förmigen Laserpulsen innerhalb dieses Systems keine hohe Quantenausbeute zu erzielen ist. Mit Hilfe der entwickelten Optimal-Control-Algorithmen ließen sich jedoch Laserfelder bestimmen, die die Quantenausbeute deutlich erhöhten, wobei diese Laserfelder durch den in Kapitel 5 beschriebenen Algorithmus als eine Superposition von zwei einfarbigen Pulsen dargestellt werden konnten, so daß sie experimentell zugänglich werden.

In Kapitel 7 wird der Wasserstofftransfer innerhalb des Thiomalonaldehyds untersucht, wobei eine Isomerisierung so gesteuert werden sollte, daß das Wasserstoffatom von seiner energetisch günstigeren Lage beim Sauerstoffatom zum Schwefelatom transferiert wird. Nach dem bisher vorgeschlagenen Pump-Dump-Schema [19, 95, 102] wären bei einer experimentellen Realisierung Probleme zu erwarten, da zum einen die Pulsdauer relativ lang ist, wodurch dissipative Einflüsse der Umgebung stark zum Tragen kommen, zum anderen sind die Intensitäten des Laserfeldes so hoch, daß man Gefahr läuft, das Molekül zu ionisieren, also die Keldysh-Grenze [97] zu übersteigen. Bei der Behandlung des Systems im Rahmen der hier erweiterten optimal-Control Theorie zeigt sich, daß neben dem Pump-Dump-Ansatz, der das System über die Potentialbarriere führt, die zusätzliche Möglichkeit besteht, das Proton mit Hilfe eines geeigneten Feldes durch die Potentialbarriere hindurch tunneln zu lassen. Dabei wird zum einen die für den Transfer benötigte Zeit deutlich reduziert, zum zweiten spielen dissipative Effekte eine weitaus geringere Rolle, da

man einerseits nicht den Umweg über hoch angeregte Zustände gehen muß und andererseits der Transfer in einer kürzeren Zeit stattfindet. Zum dritten zeigt sich, daß man für das Tunneln mit weitaus geringeren Laserintensitäten auskommt als bei dem Weg über die Barriere, wodurch man nicht mehr Gefahr läuft, das Molekül zu ionisieren. Dies zeigt, daß das in Kapitle 4 entwickelte Verfahren zur optimalen Laserkontrolle nicht nur in der Lage ist, optimale Laserpulse zu bestimmen, sondern daß es vielmehr auch hilft, neue Reaktionspfade zu entdecken, die wiederum neue Strategien für die Laserkontrolle chemischer Reaktionen in sich bergen. Genauere Untersuchungen zu der durch diese Arbeit aufgezeigten Kontrolle des Wasserstofftransfers durch Tunneln (“Hydrogen Subway”) sind in Ref. [95, 100] gegeben.

Abschließend wird in Anhang A noch ein Beispiel zur parallelen Programmierung gegeben.

In Anhang B wird die Skizze eines hier entwickelten Verfahrens (das ähnlich der Filterdiagonalisierung von D. Neuhauser [82] verfährt) zur Eigenvektorberechnung vorgestellt, zusammen mit einer Fehlerabschätzung zur Propagation einer Wellenfunktion in Zustandsdarstellung.

In Anhang C wird eine Erweiterung der Optimal-Control Theorie gegeben, indem gezeigt wird, wie man mit Hilfe von Laserfeldern nicht nur die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen bestimmten Zuständen, sondern vielmehr auch die Erwartungswerte von positiv-definiten Operatoren optimieren kann. Dies ist insbesondere für Dissoziationsprozesse von Bedeutung. Dabei wird nochmals die Vorgehensweise zur Maximierung der Funktionale verdeutlicht.

In Anhang D ist eine weitere Anwendung der Optimal-Control Theorie gegeben, wobei der K_2 -Kluster, in einem als Stimulated-Emission-Pumping [103] bezeichneten Vorgang, selektiv in hoch angeregte Schwingungszustände überführt werden soll. Für dieses Problem sind auf intuitivem Wege keine Laserfelder zu finden gewesen, doch ist es durch die optimal Control Theorie auch möglich, zu diesem System geeignete Laserfelder zu konstruieren, die eine selektive Anregung in hohe Schwingungsniveaus bewerkstelligen.

8.2 Ausblick

Sowohl von theoretischer als auch von experimenteller Seite wurde hinsichtlich der Laserkontrolle chemischer Reaktionen schon viel erreicht, es bleiben dennoch viele offene Probleme. Auf theoretischer Seite besteht noch Bedarf daran, Verfahren zu entwickeln, die robuste Laserfelder liefern. Robust heißt dabei, daß sich die Quantenausbeute auch unter leicht veränderten Bedingungen nur wenig ändert. Dabei kann unter dem Begriff der leicht veränderten Bedingungen vieles subsumiert werden, wie etwa Fehler, die auf theoretischer Seite bei der Berechnung der Potentialflächen, Dipolmomente und Übergangsdipolmomente entstehen, sowie auf experimenteller Seite die Abweichungen der realen Pulsform und des realen Frequenzspektrums von den vorbestimmten idealen Werten. Erste Arbeiten in dieser Richtung werden dabei schon von H. Rabitz [101] unternommen.

In dieser Arbeit wurde unter anderem gezeigt, wie man experimentelle Anforderungen in optimal Control Algorithmen aufnehmen kann. Um die theoretische Bestimmung von Laserfeldern noch besser an die experimentellen Möglichkeiten anpassen zu können, wäre es wünschenswert die bestehenden Pulsshaping-Techniken wie Liquid Crystal Spatial Light Modulation (SLM) oder Akkusto-Optische-Modulatoren (AOL), die in Ref. [22, 23, 104, 105] beschrieben sind, genauer zu spezifizieren. Dazu müßte man charakteristische Parameter finden, die genau das Antwortverhalten von AOL und SLM auf einlaufende Laserpulse und Regelvorgaben beschreiben. Diese Charakterisierung müßte in enger Kooperation mit experimentellen Arbeitsgruppen stattfinden. Das Einarbeiten der experimentellen Größen in die Funktionale und Algorithmen wäre dann wieder Aufgabe der Theorie.

Für die theoretische Behandlung höher dimensionaler Systeme wird es notwendig sein, die Programme zur Propagation von Wellenpaketen um mindestens eine auf vier Dimensionen zu erweitern. Eine diskretisierte Wellenfunktion bekäme dann einen vierdimensionalen Indexbereich $N_w \times N_x \times N_y \times N_z$. Das Problem dabei ist, ein vierdimensionales Objekt für eine parallele Verarbeitung so auf die Prozessoren zu verteilen, daß eine vollständige Fourier-Transformation über allen Dimensionen ausgeführt werden kann. Eine mögliche Vorgehensweise ist (vgl. Kapitel 3), den Indexbereich so aufzuteilen, daß die Objekte zunächst über dem Indexbereich $N_w \times N_x$

so auf die Prozessoren verteilt werden, daß zu jedem Wert (i, j) aus $N_w \times N_x$ eine komplette y - z -Fläche $N_y \times N_z$ auf einem Prozessor liegt, so daß in einem ersten Schritt eine Fouriertransformation der y - z -Ebene durchgeführt werden könnte. In einem zweiten Schritt müssten die Daten umgeordnet werden, so daß zu einem festen Indexpaar aus $N_y \times N_z$ wiederum eine komplette w - x -Fläche lokal auf einem Prozessor liegt, über der dann die verbleibende Fourier-Transformation der letzten beiden Dimensionen ausgeführt werden kann. Hat man diese beiden Verteilungen (einmal die Verteilung der w - x -Ebenen auf die Prozessoren und einmal die der y - z -Ebenen auf die Prozessoren) gefunden, so können anhand dieser Verteilungen die restlichen Operationen in vollkommener Analogie zu Kapitel 3 vorgenommen werden. Zu überlegen wäre hierbei, ob man bei der Umsetzung des Algorithmus in ein Programm an zeitkritischen Stellen, wie der Umverteilung der Daten, nicht auf herstellerspezifische, optimierte Funktionen zurückgreifen sollte. Hierzu müssen jedoch Anforderungen der optimierten Funktionen zum Datenaustausch schon in den Entwurfsprozeß zur Datenverteilung aufgenommen werden.

Bisher ist es leider noch nie gelungen, mit Hilfe von Laserfeldern eine Isomerisierung zu steuern. Dies lag auf experimenteller Ebene daran, daß die Lasertechnik noch nicht weit genug gediehen war, aber auch auf theoretischer Seite daran, daß diese nicht in der Lage war, experimentelle Randbedingungen in ihre Beschreibungen aufzunehmen und gleichzeitig mehrdimensionale Systeme zu behandeln. Diese Arbeit gibt einen Anstoß in dieser Richtung, insbesondere da sie die Leistungsfähigkeit paralleler Rechnerarchitekturen für quantendynamische Simulationsrechnungen gezeigt hat als auch durch die Erweiterung der Optimal-Control-Theorie um die Möglichkeit der Aufnahme experimenteller Randbedingungen. Somit haben sich Experiment und Theorie weiter angenähert, wodurch die Steuerung chemischer Reaktionen durch Laserfelder wie Isomerisierung oder Photofragmentation wieder ein Stück näher rückt.