

# Anhang A

## Beispiel zur Parallelprogrammierung

In diesem Anhang soll exemplarisch das Programm zu dem Beispiel aus Kapitel 3 gegeben werden. Die Aufgabe lautete, aus einem neunkomponentigen Vektor  $x$  die Summe  $\sum_{i=0}^8 x[i]$  zu berechnen, wobei der Vektor hier so initialisiert werden soll, daß  $x[i] = i^2$  ist. Damit ist das Ergebnis  $\sum_{i=0}^8 x[i] = \sum_{i=0}^8 i^2 = 204$ . Berechnet werden soll dies unter Beteiligung von 3 Prozessoren, wobei die ersten drei Komponenten des Vektors  $x$  dem Prozessor 0 zugewiesen werden sollen, die nächsten 3 dem Prozessor  $p = 1$  und die letzten 3 dem Prozessor  $p = 2$ . Die Verteilung des 9-komponentigen Vektors  $x[i]$  auf die Prozessoren  $p$ , wobei die Werte jeweils in einem lokalen Feld *vektorteil* der Länge 3 gespeichert werden, kann folgendermaßen beschrieben werden:

- Bestimme durch  $p = i \div 3$  den Prozessor, der den Wert  $x[i]$  erhalten soll,
- bestimme durch  $k = i \bmod 3$  den Index  $k$  innerhalb des Vektorsegments *vektorteil*, an dem der Prozessor  $p$  den Wert  $x[i]$  speichern soll.

Darauf folgend berechnet jeder Prozessor seine lokale Teilsumme  $\sum_{i=0}^2 \text{vektorteil}[i]$  die er aus seinem Teil des Vektors bilden kann, und gibt diese den anderen Pro-

zessoren bekannt, indem die durch den Prozessor  $p$  berechnete Teilsumme im Feld *teilsommen* an der Stelle  $p$  gespeichert wird. Durch Addition sämtlicher Teilsummen bildet abschließend jeder Prozessor die Gesamtsumme. Ein Programm, das dies leistet ist im Folgenden gegeben, dabei ist zu beachten, daß in der Programmiersprache "C" die Division ganzer Zahlen mit "/" bezeichnet wird die Modulo-Operation mit "%", es besteht also Verwechslungsgefahr zu den Bezeichnungen aus Kapitel 3, das als Divisions-Operator das Symbol "÷" vorgesehen hatte.

```
#include "bsp.h"
#include "bsp_level1.h"
#include <stdio.h>
#define nprocs 3 /* Festgelegte Anzahl von Prozessoren */

void spmd_main(){
    int vektorteil[3],teilsommen[3],teilsomme,quadrat,endsomme;
    int i,Procs,p,pid,index;
    /*Starte das Programm auf 3 Prozessoren */
    bsp_begin(nprocs);
    /* Abfrage ob das Programm jetzt wirklich */
    /* auf drei Prozessoren laeuft */
    Procs=bsp_nprocs();
    /*Abfrage der eigenen identitaet */
    pid=bsp_pid();
    /* Prozessor 0 gibt aus, auf wievielen */
    /* Prozessoren das Programm läuft */
    if (pid==0) printf("Das Programm läuft auf %d Prozessoren\n",Procs);
    /* jeder Prozessor gibt seine Identifikationsnummer aus */
    printf("Hallo hier ist Prozessor %d \n",pid);
```

```

/* Bekanntgabe der Variablen auf die alle */
/* Prozessoren zugreifen können */
bsp_pushregister(vektorteil,3*sizeof(int));
bsp_pushregister(teilsummen,3*sizeof(int));
/* Nur Prozessor 0 verteilt jetzt die Daten (Schritt A) */
if (pid == 0){
    /* Verteile von i=0 bis i=8 die */
    /* Quadratzahlen i*i auf die Prozessoren */
    for(i=0;i<9;i++){
        /* bestimme den Prozessor p der diese Zahl erhaelt */
        p=i/3;
        /* bestimme den Index innerhalb des Teilvektors, */
        /* an dem die Zahl gespeichert werden soll. */
        index=i%3;
        quadrat=i*i;
        bsp_put(p,&quadrat,vektorteil,(i%3)*sizeof(int),sizeof(int));
    }
}
/* Die Datenverteilung schließt mit einer Synchronisation */
bsp_sync();
/*Jeder Prozessor berechnet seine Teilsumme (Schritt I) */
teilsumme=0;
for(i=0;i<3;i++)
    teilsumme = teilsumme+vektorteil[i];
printf("Prozessor %d: meine Teilsumme ist %d\n",pid,teilsumme);
/* Jeder Prozessor schreibt seine lokale Teilsumme in */
/* das Feld 'teilsummen' der anderen Prozessoren, an */
/* die Stelle, die durch seine Identifikationsnummer pid */
/* gegeben ist (Schritt II) */
for(i=0;i<Procs;i++)
    bsp_put(i,&teilsumme,teilsummen,pid*sizeof(int),sizeof(int));
bsp_sync();
/* Alle Prozessoren addieren die Teilsummen zum */
/* Endergebnis auf (Schritt III) */
endsumme=0;
for(i=0;i<3;i++)
    endsumme = endsumme + teilsummen[i];
printf("Prozessor %d : Endsumme = %d\n",pid,endsumme);
}

void main(int argc,char **argv){
    bsp_init(spmd_main,nprocs,argv);
    spmd_main();
    bsp_end();
}

```

Dieses Beispielprogramm liefert als Ausgabe:

Das Programm läuft auf 3 Prozessoren

Hallo hier ist Prozessor 0

Hallo hier ist Prozessor 2

Hallo hier ist Prozessor 1

Prozessor 0: meine Teilsumme ist 5

Prozessor 1: meine Teilsumme ist 50

Prozessor 2: meine Teilsumme ist 149

Prozessor 2 : Endsumme = 204

Prozessor 1 : Endsumme = 204

Prozessor 0 : Endsumme = 204

# Anhang B

## Lösung der stationären Schrödinger-Gleichung durch Filterdiagonalisierung

Das Problem bei der Lösung der stationären Schrödinger Gleichung besteht darin, zu einem gegebenen Hamilton-Operator  $\hat{H}$  die Eigenvektoren und Eigenwerte zu finden, also die Gleichung

$$\hat{H}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad (\text{B.1})$$

in  $\Psi_i$  und  $\epsilon_i$  zu lösen. Allgemein löst man dieses Problem, indem man eine abzählbare, endliche Orthonormalbasis

$$B = \{\Phi_i | 0 \leq i \leq N\} \quad (\text{B.2})$$

wählt und den Hamilton-Operator  $\hat{H}$  in dieser Basis diskretisiert als Matrix  $(H_{i,j})$  darstellt, mit

$$H_{i,j} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle. \quad (\text{B.3})$$

Die Diagonalisierung dieser Matrix  $(H_{i,j})$  führt auf zwei Matrizen  $S, S^{-1}$ , mit deren Hilfe sich  $(H_{i,j})$  in eine Diagonalmatrix überführen lassen kann:

$$\text{diag}(\tilde{\epsilon}_0, \dots, \tilde{\epsilon}_N) = S^{-1}(H_{i,j})S, \quad (\text{B.4})$$

wobei  $\tilde{\epsilon}_i$  die Eigenwerte zu der Matrix  $(H_{i,j})$  sind und in Abhängigkeit der Basis  $B$  mehr oder weniger gute Approximationen der Eigenwerte  $\epsilon_i$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  darstellen. Mit Hilfe der Matrix  $S = (S_{i,j})$  können durch

$$\Psi_i \approx \tilde{\Psi}_i = \sum_k S_{k,i} \Phi_k \quad (\text{B.5})$$

Approximationen  $\tilde{\Psi}_i$  zu den exakten Eigenvektoren  $\Psi_i$  des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  bestimmt werden.

Das Problem bei dieser Vorgehensweise besteht in einer geeigneten Wahl der Basis  $B$ . Dabei wählt man oft Basen, in denen sich der Hamilton-Operator einfach darstellen läßt, wie z.B. die Fourier-Basis, wie dies auch von Balint-Kurti [106] vorgeschlagen wurde. Die Verwendung der Fourier-Basis ist zwar für niederdimensionale Probleme bis einschließlich zweidimensionale Probleme noch praktikabel, doch danach wächst die Größe des diskretisierten Hamiltonoperators  $(H_{i,j})$  so stark an, daß er sich nicht mehr numerisch behandeln läßt. Sollen beispielsweise für ein dreidimensionales System, das auf einem äquidistanten Gitter der Größe  $64 \cdot 64 \cdot 32 = 2^{17}$  beschrieben wird, die Eigenfunktionen mit Hilfe der Fourierbasis berechnet werden, so bekäme der Hamiltonoperator die Größe von  $(64 \cdot 64 \cdot 32)^2 = 2^{34}$  komplexwertigen Zahlen, von denen auf einem Computer jede wiederum  $16 = 2^4$  Bytes benötigt, so daß für den Hamilton-Operator  $2^{38}$  Bytes, also 256 GByte benötigt würden. Daran ist zu erkennen, daß die Grenzen der Fourierbasis schnell erreicht sind. Man benötigt zur Matrixdarstellung des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  also bessere, problemadaptierte Basen  $B$ , bei denen weniger Basisfunktionen zur Beschreibung des Hamilton-Operators  $\hat{H}$  ausreichen.

Hierzu kann man einerseits auf Discrete-Variable-Representation (DVR) Verfahren [107, 108] zurückgreifen, in denen der Operator  $\hat{V}$  der potentiellen Energie diagonal ist und der Operator der kinetischen Energie  $\hat{T}$  "fast" diagonal. Der Nachteil der DVR-Verfahren liegt zum einen darin, daß diese zumeist wieder aufwendig an das System angepaßt werden müssen und zum anderen ist es mit diesen schwierig, Hamilton-Operatoren zu diagonalisieren, deren Potential mehrere Minima aufweist.

Da man meist nicht an allen Eigenvektoren des Hamilton-Operators interessiert ist, sondern nur an solchen, die in einem vorgegebenen Energieintervall liegen (also

in einem bestimmten Unterraum des gesamten Hilbertraumes), behilft man sich bei der Diagonalisierung durch die Wahl einer Basis, deren Basisvektoren bereits in diesem Energieintervall liegen. Diese Basis erhält man, indem man eine noch zu besprechende Filteroperation auf den gesamten Hilbertraum wirken läßt, die einem eine Menge von Basisvektoren innerhalb des gewünschten Energiebereichs liefert. Mit Hilfe dieser Basis wird dann der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  gemäß Gleichungen (B.2) bis (B.5) diagonalisiert. Eingeführt wurde dieses Verfahren durch D. Neuhauser [109, 82].

Im Folgenden soll für den Fall, in dem man sich für die niedrigsten Eigenvektoren interessiert, eine geeignete Filteroperation definiert werden<sup>1</sup>.

Ausgegangen wird dabei von der Propagation in imaginärer Zeit [84], wobei man im normalen Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t) \quad (\text{B.6})$$

den Zeitschritt  $\Delta t$  ersetzt durch  $-i\Delta t$ , so daß der Zeitentwicklungsoperator übergeht in

$$\hat{U}(-i\Delta t) = \exp(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}(-i\Delta t)) = \exp(-\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t). \quad (\text{B.7})$$

Läßt man diesen Zeitentwicklungsoperator auf eine Superposition

$$\Psi = \sum a_i \Psi_i \quad (\text{B.8})$$

von Eigenzuständen wirken, so nehmen hochenergetische Eigenzustände innerhalb der Superposition (B.8) exponentiell schneller ab als niederenergetische. Damit konvergiert die Operation

$$\frac{\exp(-\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t)\Psi}{\|\exp(-\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t)\Psi\|^2} \rightarrow \Psi_0, \quad \text{für } \Delta t \rightarrow \infty \quad (\text{B.9})$$

gegen den niedrigsten Eigenzustand. Weitere Approximationen der Eigenzustände können erhalten werden, indem man das Verfahren aus Gleichung (B.9) wiederholt und zuvor berechnete Eigenzustände ausprojiziert. Schematisch geschieht dies folgendermaßen:

---

<sup>1</sup>Filteroperationen für den Fall, in dem man sich für höher angeregte Eigenfunktionen interessiert, wurden von R. Chen und H. Guo [110] beschrieben.

- wähle einen willkürlichen Anfangszustand  $\phi$
- berechne durch Propagation in imaginärer Zeit iterativ  $N$  niederenergetische Zustände  $\Phi_i$  durch

$$\phi_0 = \exp(-i \cdot \frac{H}{\hbar}(-i \cdot \Delta t))\phi \quad (\text{B.10})$$

$$\phi_i = (\hat{1} - \sum_{k=0}^{i-1} \hat{P}_k) \exp(-i \cdot H(-i \cdot \Delta t)) (\hat{1} - \sum_{k=0}^{i-1} \hat{P}_k) \phi \quad (\text{B.11})$$

$$\Phi_k = \frac{\phi_k}{\|\phi_k\|} \quad (\text{Normierung der Wellenfunktion}) \quad (\text{B.12})$$

wobei  $\hat{P}_k$  den Projektor auf den Zustand  $\Phi_k$  bezeichnet.

Idealerweise wären durch die  $\Phi_i$  die genauen Eigenzustände  $\Psi_i$  gefunden. Das Verfahren ist aber relativ ungenau, da sich zum einen der Zeitentwicklungsoperator  $\exp(-\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t)$  nicht absolut genau berechnen läßt und zum zweiten beim Ausprojizieren der bereits berechneten Zustände  $\Phi_i$  Fehler auftreten und fortpflanzen. Daher stellen die  $\Phi_i$  im Allgemeinen nur relativ schlechte Approximationen der echten Eigenvektoren  $\Psi_i$  dar. Dennoch liegen die  $\Phi_i$  in einem niedrigen Energiebereich und können somit als Basis aufgefaßt werden, den Hamiltonoperator  $\hat{H}$  zu diagonalisieren, um somit bessere Approximationen der Eigenvektoren  $\Psi_i$  zu erhalten. Das Verfahren schließt also, indem man die durch Propagation in imaginärer Zeit erhaltenen niederenergetischen Vektoren  $\Phi_i$  als Basis  $B$  auffaßt, mit der man den Hamilton-Operator nach Gleichungen (B.2) bis (B.5) diagonalisiert.

## B.1 Fehler von approximierten Eigenfunktionen und Propagation in Zustandsdarstellung

Da auch das obige Verfahren nicht die exakten Eigenvektoren liefert, sondern nur Approximationen, ist es wichtig zu wissen, wie gut diese Approximationen wirklich sind. Das Problem dabei ist, daß man die echten Eigenvektoren nicht kennt, so daß der in der approximierten Eigenfunktionen liegende Fehler auf Umwegen definiert



werden muß. Eine Möglichkeit hierzu bietet die Fehlerfunktion

$$D(\Psi) := \left\| \frac{\hat{H}\Psi}{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} - \Psi \right\|^2. \quad (\text{B.13})$$

Man erkennt leicht, daß  $D(\Psi)$  dann und nur dann gleich null ist, wenn  $\Psi$  eine Eigenfunktion zu  $\hat{H}$  ist. Es bleibt aber noch zu klären, was die Größe der Fehlerfunktion bezüglich der Güte einer approximierten Eigenfunktion  $\Psi$  aussagt. Betrachtet man  $\Psi$  wieder als Superposition der echten, leider aber unbekanntenen Eigenfunktionen  $\Psi_i$

$$\Psi = \sum a_i \Psi_i, \quad (\text{B.14})$$

so erhält man

$$D(\Psi) = \left\| \frac{\sum a_i \epsilon_i \Psi_i}{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle} - \sum a_i \Psi_i \right\|^2 \quad (\text{B.15})$$

und mit  $\bar{\epsilon} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$  gilt

$$D(\Psi) = \frac{1}{\bar{\epsilon}^2} \left\| \sum a_i \epsilon_i \Psi_i - \sum \bar{\epsilon} a_i \Psi_i \right\|^2 \quad (\text{B.16})$$

$$= \frac{1}{\bar{\epsilon}^2} \left\| \sum (\epsilon_i - \bar{\epsilon}) a_i \Psi_i \right\|^2 \quad (\text{B.17})$$

$$= \frac{1}{\bar{\epsilon}^2} \sum \|\epsilon_i - \bar{\epsilon}\|^2 |a_i|^2. \quad (\text{B.18})$$

Mit Hilfe dieser Darstellung von  $D$  läßt sich der Fehler angeben, der entsteht, wenn man die Zeitentwicklung der approximierten Eigenfunktion  $\Psi$  durch

$$\Psi(t) = \exp(-i \frac{\bar{\epsilon}}{\hbar} t) \Psi, \quad \text{mit } \bar{\epsilon} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (\text{B.19})$$

annähert, wobei deren genaue Entwicklung doch durch

$$\Psi(t) = \sum \exp(-i \frac{\epsilon_i}{\hbar} t) a_i \Psi_i, \quad (\text{B.20})$$

gegeben ist. Der Fehler dieser Zeitentwicklung in Abhängigkeit der Zeit  $t$  ist damit

$$F(t) = \left\| \exp(-i \frac{\hat{H}}{\hbar} t) \Psi - \exp(-i \frac{\bar{\epsilon}}{\hbar} t) \Psi \right\|^2. \quad (\text{B.21})$$

Das Ziel ist es nun, diesen Fehler  $F$  mit Hilfe der Funktion  $D$  auszudrücken, da man hierdurch eine Abschätzung erhält, wie genau die Propagation einer Wellenfunktion in Zustandsdarstellung mit angenäherten Eigenfunktionen ist, deren Güte durch  $D$  gegeben ist. Dazu schlüsselt man  $F$  weiter auf:

$$F(t) = \left\| \exp(-i\frac{\hat{H}}{\hbar}t)\Psi - \exp(-i\frac{\bar{\epsilon}}{\hbar}t)\Psi \right\|^2 \quad (\text{B.22})$$

$$= \left\| \sum \exp(-i\frac{\epsilon_i}{\hbar}t)a_i\Psi_i - \sum \exp(-i\frac{\bar{\epsilon}}{\hbar}t)a_i\Psi_i \right\|^2 \quad (\text{B.23})$$

$$= \sum \|a_i\|^2 \cdot \left\| \exp(-i\frac{\epsilon_i}{\hbar}t) - \exp(-i\frac{\bar{\epsilon}}{\hbar}t) \right\|^2 \quad (\text{B.24})$$

$$= \sum \|a_i\|^2 \cdot 2(1 - \cos(\frac{\epsilon_i - \bar{\epsilon}}{\hbar}t)) \quad (\text{B.25})$$

und mit  $2(1 - \cos(x)) \leq x^2$  gilt

$$F(t) \leq \sum \|a_i\|^2 \left\| \frac{\epsilon_i - \bar{\epsilon}}{\hbar} \right\|^2 t^2 \quad (\text{B.26})$$

$$= \frac{\bar{\epsilon}^2}{\hbar^2} D(\Psi) t^2. \quad (\text{B.27})$$

Damit ist also eine Beziehung zwischen dem Fehler  $F$  bei Propagation im angenäherten Zustandsraum und der Fehlerfunktion  $D$  der approximierten Zustandsvektoren hergestellt. Interessiert man sich nun dafür, über welche Zeit der Fehler bei einer Propagation im Zustandsraum der approximierten Eigenfunktionen  $\tilde{\Psi}_i$  unterhalb einer vorgegebenen Fehlerschranke  $F$  bleibt, so muß für jede dieser Funktionen  $\tilde{\Psi}_i$  mit Hilfe von Gleichung (B.27) diejenige Zeit

$$t_{i,max} = \sqrt{\frac{F\hbar^2}{\bar{\epsilon}_i^2 D(\tilde{\Psi}_i)}}, \quad \text{mit } \bar{\epsilon}_i = \langle \tilde{\Psi}_i | \hat{H} | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (\text{B.28})$$

bestimmt werden, die garantiert, daß der entstehende Fehler unterhalb der Vorgabe  $F$  liegt. Das Minimum der  $t_{i,max}$  gibt dann die maximal zulässige Propagationszeit, die sicherstellt, die vorgegebene Fehlerschranke einzuhalten.

Die Fehlerabschätzung aus Gleichung (B.28) soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Nimmt man die Größen

$$\bar{\epsilon} = 2 \cdot 10^{-2} E_h \quad \text{und} \quad D(\tilde{\Psi}) = 10^{-8} \quad (\text{B.29})$$

an, wobei die Größenordnung von  $\hat{\epsilon}$  charakteristisch für den Morse-Oszillator aus Kapitel 4 ist und  $D(\tilde{\Psi}) = 10^{-8}$  ein typischer Wert für eine “gute” Approximation einer Eigenfunktion, und fragt man nach der Zeit  $t_{max}$ , die garantiert, daß der entstehende Fehler kleiner als 4% ist, also  $F < 0.04$ , so ergibt sich

$$t_{max} = \sqrt{\frac{0.04\hbar^2}{(2 \cdot 10^{-2}E_h)^2 \cdot 10^{-8}}} = 10^5\hbar/E_h \approx 2.5 \text{ ps}. \quad (\text{B.30})$$

Damit ist für eine Approximation  $\tilde{\Psi}$  einer Eigenfunktion mit den obigen Werten von  $\hat{\epsilon}$  und  $D(\tilde{\Psi})$  sichergestellt, daß der Fehler bei ihrer Propagation nach Gleichung (B.19) im Zeitintervall  $t \in [0, 2.5 \text{ ps}]$  unter vier Prozent bleibt.

Bei der Berechnung der approximierten Eigenfunktionen zu den Systemen  $\text{Li}_2\text{Na}$  und Thomalonaldehyd war der Fehler der betrachteten Eigenfunktionen stets kleiner als  $10^{-8}$ .



# Anhang C

## Optimale Quantenkontrolle der Erwartungswerte positiv definiter Operatoren

Neben der Laserkontrolle von selektiven Übergängen zwischen definierten Anfangs- und Endzuständen, ist man oft auch daran interessiert, die Erwartungswerte von Operatoren zu maximieren. Dies tritt etwa für den Fall auf, in dem man ein Molekül dissoziieren möchte, denn hier ist man nicht daran interessiert, in welchen genauen Quantenzuständen sich die dissoziierten Fragmente des Moleküls befinden, sondern lediglich daran, den Erwartungswert des Abstandes der Molekülfragmente zu maximieren.

Hier soll nun in Analogie zu Kapitel 4 der Quantenkontrolle selektiver Zustandsübergänge die Kontrolle von Erwartungswerten besprochen werden. Man geht dazu wieder von einer Wellenfunktion  $\Psi_i$  aus, die zur Zeit  $t = 0$  durch ihren Anfangswert  $\Psi_i(0) = \Phi$  bestimmt ist. Im weiteren will man die Wellenfunktion  $\Psi_i(t)$  mit Hilfe eines Lasers so zu steuern, daß der Erwartungswert

$$\langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \tag{C.1}$$

eines hermiteschen Operators  $\hat{X}$  zu einer gegebenen Zeit  $t = T$  maximiert wird. Aus

Gründen, die in einer Behandlung des entstehenden Funktionals liegen, wird hier dazu übergegangen, nicht den Erwartungswert, Gleichung (C.1), zu maximieren, sondern dessen Quadrat

$$\left| \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \right|^2 \quad (\text{C.2})$$

Ist der Operator  $\hat{X}$  positiv definit, so ändert sich die Problemstellung durch die Betrachtung des quadratischen Erwartungswertes nicht. Aus diesem Grund beschränken sich die folgenden Herleitungen auf positiv definite Operatoren  $\hat{X}$ .

Das Funktional, das zur Beschreibung des Extremalproblems verwendet wird, ist dem aus Kapitel 4 sehr ähnlich. Dabei unterscheidet es sich, indem der Überlapp

$$\left| \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \right|^2 \quad (\text{C.3})$$

im Funktional  $K$ , Gleichung (4.10), ausgetauscht wird gegen das Quadrat des Erwartungswertes, Gleichung (C.2), und der Vorfaktor

$$2\text{Re} \langle \Psi_i(T) | \Phi_f \rangle \quad (\text{C.4})$$

gegen

$$4\text{Re} \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle, \quad (\text{C.5})$$

wodurch man das Funktional  $L$  als

$$\begin{aligned} L(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) = & \left| \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \right|^2 - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \\ & - 4\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.6})$$

erhält.

Zur Maximierung dieses Funktionals geht man analog Kapitel 4 vor und bestimmt zunächst über die Variationsrechnung ein Differentialgleichungssystem, das einen Extrempunkt dieses Funktionals beschreibt. Dabei soll an dieser Stelle die Variation des Funktionals nicht nocheinmal in derselben Genauigkeit von Kapitel 4 durchgeführt werden. Die Variation des Lagrange-Multiplikators  $\Psi_f(t)$  wird ganz ausgelassen, da diese ohnehin nur wieder auf die Randbedingung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] \Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i \quad (\text{C.7})$$

führt.

Beginnend mit der Variation über  $\epsilon(t)$  erhält man:

$$\begin{aligned} \delta_{\epsilon(t)}L &= L(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t) + \delta\epsilon(t)) - L(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &= \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt - \alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{|\epsilon(t) + \delta\epsilon(t)|^2}{s(t)} dt \\ &\quad - 4\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \int_0^T \langle \Psi_f(t) | -\frac{i}{\hbar} \hat{\mu} \delta\epsilon(t) | \Psi_i(t) \rangle dt \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.8})$$

$$\begin{aligned} &= -\alpha_0 \cdot \int_0^T \frac{2 \cdot \epsilon(t) \cdot \delta\epsilon(t) + \delta\epsilon^2(t)}{s(t)} \\ &\quad - \frac{4}{\hbar} \cdot \text{Im} \int_0^T \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \delta\epsilon(t) dt \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned} &\approx - \int_0^T \left\{ 2\alpha_0 \frac{\epsilon(t)}{s(t)} + \frac{4}{\hbar} \cdot \text{Im} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \right\} \right\} \delta\epsilon(t) dt \\ &= 0 \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Dies kann nur dann erfüllt werden, wenn man

$$\alpha_0 \frac{\epsilon(t)}{s(t)} + \frac{2}{\hbar} \cdot \text{Im} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \right\} = 0, \quad (\text{C.11})$$

fordert, oder wiederum ausgedrückt als Gleichung des elektrischen Feldes  $\epsilon(t)$ :

$$\epsilon(t) = -2 \frac{s(t)}{\hbar \alpha_0} \cdot \text{Im} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \right\}. \quad (\text{C.12})$$

Die folgende Variation von  $L$  bezüglich  $\Psi_i(t)$ , wobei quadratische Terme in  $\delta\Psi_i(t)$  wieder vernachlässigt werden, ergibt:

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)}L &= L(\Psi_i(t) + \delta\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) - L(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &\approx 4\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \delta\Psi_i(T) \rangle \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \right\} \\ &\quad - 4\text{Re} \left\{ \left( \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \delta\Psi_i(T) \rangle + \langle \delta\Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \right) \right. \\ &\quad \times \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t) \right] + \frac{\partial}{\partial t} | \Psi_i(t) \rangle dt \left. \right\} \\ &\quad - 4\text{Re} \left\{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_i(T) \rangle \right. \\ &\quad \times \int_0^T \langle \Psi_f(t) | \frac{i}{\hbar} \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t) \right] + \frac{\partial}{\partial t} | \delta\Psi_i(t) \rangle dt \left. \right\} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Da nach Gleichung (C.7)  $\Psi_i(t)$  die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung erfüllt, vereinfacht sich der Ausdruck zu

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)} L &= L(\Psi_i(t) + \delta\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) - L(\Psi_i(t), \Psi_f(t), \epsilon(t)) \\ &\approx 4\text{Re}\left\{\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\delta\Psi_i(t)\rangle\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\Psi_i(T)\rangle\right\} \\ &\quad - 4\text{Re}\left\{\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\Psi_i(T)\rangle\right. \\ &\quad \left.\times \int_0^T \langle\Psi_f(t)|\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)] + \frac{\partial}{\partial t}|\delta\Psi_i(t)\rangle dt\right\} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

Auch hier wird wie in Kapitel 4 eine zeitunabhängige Variation  $\delta\Psi_i(t) = \delta\Psi_i$  gewählt, wodurch Gleichung (C.14) übergeht in

$$\begin{aligned} \delta_{\Psi_i(t)} L &\approx 4\text{Re}\left\{\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\delta\Psi_i\rangle\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\Psi_i(T)\rangle\right\} \\ &\quad - 4\text{Re}\left\{\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\Psi_i(T)\rangle\right. \\ &\quad \left.\times \int_0^T \langle\Psi_f(t)|\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]\delta\Psi_i dt\right\} \end{aligned} \quad (\text{C.15})$$

$$= -4\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\Psi_i(T)\rangle\text{Re}\left\{\langle\Psi_i(T)|\hat{X}|\delta\Psi_i\rangle\right\} \quad (\text{C.16})$$

$$- \int_0^T \langle\Psi_f(t)|\frac{i}{\hbar}[\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]|\delta\Psi_i\rangle dt \quad (\text{C.17})$$

Die Forderung  $\delta_{\Psi_i(t)} L = 0$  kann auch hier erfüllt werden, indem man von  $\Psi_f(t)$  wieder die Einhaltung einer Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\Psi_f(t) = [\hat{H}_0 - \hat{\mu}\epsilon(t)]\Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \hat{X}\Psi_i(T) \quad (\text{C.18})$$

fordert. Dabei ist die Randbedingung dieser Schrödinger-Gleichung wieder am Ende des Zeitintervalls  $[0, T]$  gegeben. Weiterhin ist die Funktion  $\Psi_f(t)$  im allgemeinen nicht normiert, denn ihre Norm wird erst durch die Randbedingung  $\hat{X}\Psi_i(T)$  gegeben und ist damit sowohl vom Operator  $\hat{X}$  als auch von der Wellenfunktion  $\Psi_i(T)$  zum Zeitpunkt  $t = T$  abhängig.

Mit Hilfe der Differentialgleichungen (C.7), (C.12) und (C.18) wird dann ein Extremum des Funktionals  $L$  durch das folgende Differentialgleichungssystem be-



schrieben

$$\epsilon(t) = -2 \frac{s(t)}{\hbar \alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_f(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \} \quad (\text{C.19})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu} \epsilon(t) \right] \Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i \quad (\text{C.20})$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f(t) = \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu} \epsilon(t) \right] \Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \hat{X} \Psi_i(T). \quad (\text{C.21})$$

Gelöst wird dieses Differentialgleichungssystem wieder iterativ, indem man zuerst eine Funktion  $F$  bestimmt, deren Fixpunkte eine Lösung des Differentialgleichungssystems bilden, und die man iterativ auf ein beliebiges Anfangsfeld  $\epsilon(t)$  anwendet, so wie dies schon in Kapitel 4 beschrieben wurde. Eine Funktion, die einfach zu berechnen ist und dabei die gewünschte Fixpunkteigenschaft besitzt, ist für obiges Differentialgleichungssystem

$$F(\epsilon(t)) = -2 \frac{s(t)}{\hbar \alpha_0} \cdot \text{Im} \{ \langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_f(T) \rangle \langle \Psi_f(t) | \hat{\mu} | \Psi_i(t) \rangle \}, \quad (\text{C.22})$$

wobei die Funktionen  $\Psi_i(t)$  und  $\Psi_f(t)$  den Differentialgleichungen

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_i(t) = \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu} \epsilon(t) \right] \Psi_i(t), \quad \Psi_i(0) = \Phi_i \quad (\text{C.23})$$

und

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_f(t) = \left[ \hat{H}_0 - \hat{\mu} F(\epsilon(t)) \right] \Psi_f(t), \quad \Psi_f(T) = \hat{X} \Psi_i(T) \quad (\text{C.24})$$

genügen. Letztendlich stellt sich noch die Frage, wie die Funktion  $F$  berechnet werden kann. Auch dies geschieht in ähnlicher Weise, wie in Kapitel 4. Zuerst wird  $\Psi_i(t)$  mit dem ursprünglichen Feld  $\epsilon(t)$  in einem Synchronisationsschritt von  $t = 0$  bis  $t = T$  propagiert, bevor sich die eigentliche Berechnung von  $F(\epsilon(t))$  anschließt. Für diese wird zuerst die Randbedingung für  $\Psi_f(T)$  berechnet, die durch  $\Psi_f(T) = \hat{X} \Psi_i(T)$  gegeben ist. Daran anschließend wird  $\Psi_i(t)$  mit dem ursprünglichen Feld  $\epsilon(t)$  rückwärts propagiert und simultan geschieht dies auch mit der Funktion  $\Psi_f(t)$ , wobei deren Propagation unter dem Einfluß des neuen Feldes  $F(\epsilon(t))$  geschieht, das in jedem Zeitschritt über Gleichung C.22 berechnet wird. Eine iterative Anwendung der Funktion  $F$  auf ein beliebiges Startfeld  $\epsilon(t)$  sollte dann eine Maximierung des Funktionals  $K$  leisten. Dieser Algorithmus ist dem von H. Rabitz [36] sehr ähnlich. Er unterscheidet sich lediglich in der Funktion  $F$ , die hier einen zusätzlichen Term  $\langle \Psi_i(T) | \hat{X} | \Psi_f(T) \rangle$  beinhaltet.



## Anhang D

# Vibrationsanregung des $K_2$ über “Stimulated Emission Pumping” (SEP)

Neben der vibratorischen IR-Anregung von Molekülen gibt es noch weitere Möglichkeiten, hoch angeregte Zustände zu präparieren. Eine davon ist “stimulated emission pumping” (SEP), wie es von K. Bergmann und B. W. Shore [103] vorgeschlagen wurde. Dabei transferiert ähnlich dem Pump-Dump-Konzept von Tannor, Rice and Kosloff [19] ein erster UV-Laserpuls den Vibrationsgrundzustand auf eine elektronisch angeregte Fläche, wo dieser aufgrund seiner dortigen Nichtgleichgewichtslage anfängt zu propagieren. Ein zweiter Puls relaxiert das Wellenpaket wieder in den elektronischen Grundzustand, das sich dort dann aufgrund seiner vorherigen Bewegung auf der angeregten Fläche nicht mehr im Vibrationsgrundzustand befindet, sondern in einer kohärenten Überlagerung mehrerer Eigenzustände. So ist es zwar relativ einfach, eine hohe Vibrationsanregung zu erzielen, es ist aber schwer, auf diese Art selektiv Schwingungszustände zu populieren. Daher ist es interessant, ob es wenigstens theoretisch möglich ist, eine selektive Anregung zu bewerkstelligen. Untersucht wurde dies am  $K_2$ , wobei der Übergang vom Schwingungsgrundzustand in den fünften angeregten Schwingungszustand optimiert werden sollte, wie dies in Abb. D.1 gezeigt ist. Die eingetragenen Pfeile sollen eine Region markieren, in der

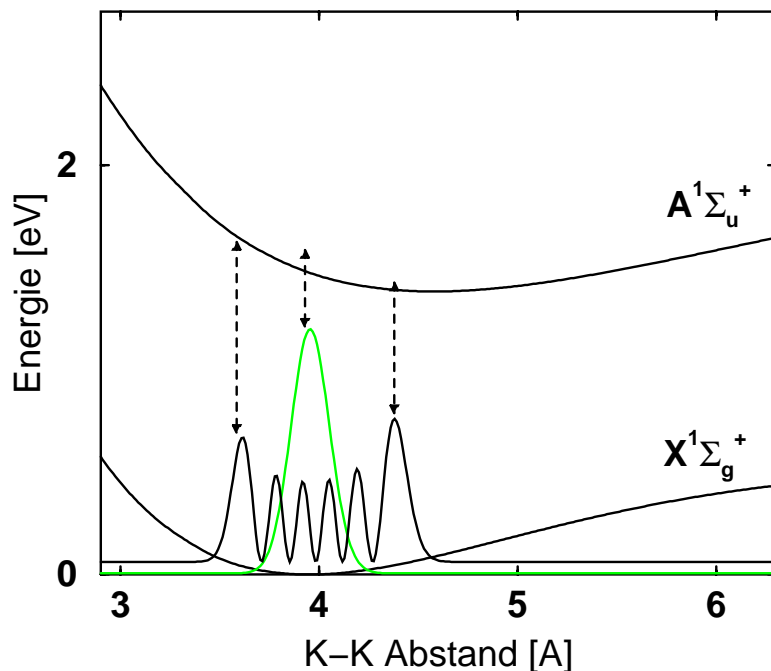


Abbildung D.1: Vibrationsanregung des  $K_2$ -Dimers von dem Vibrationsgrundzustand in den fünften angeregten Schwingungszustand, wobei die elektronisch angeregte  $A^1\Sigma_u^+$  Fläche als Zwischenzustand dient. Die Potentialflächen wurden aus Ref. [77] übernommen. Die eingetragenen Pfeile sollen den verallgemeinerten Pump-Dump-Prozess markieren, der über dem gesamten Bereich des Zielzustandes erfolgen muß

das Wellenpaket durch verschiedene Frequenzen zwischen den beiden elektronischen Flächen hin und her transferiert wird, bis durch eine komplizierte Interferenzbildung auf der unteren Fläche der Zielzustand präpariert wird.

Das System wird mit Hilfe des folgenden eindimensionalen Hamilton-Operator

$$\hat{H}(t) = \begin{pmatrix} \hat{T} + \hat{V}_g & 0 \\ 0 & \hat{T} + \hat{V}_e \end{pmatrix} - \epsilon(t) \begin{pmatrix} 0 & \hat{\mu}_{ge} \\ \hat{\mu}_{eg} & 0 \end{pmatrix} = \hat{H}_0 - \epsilon(t) \cdot \hat{\mu} \quad (\text{D.1})$$

behandelt, der zwei elektronische Flächen,  $\hat{V}_g$ , die elektronischen Grundzustandsfläche  $X^1\Sigma_g^+$ , sowie  $\hat{V}_e$ , die elektronisch angeregte Fläche  $A^1\Sigma_u^+$ , beinhaltet, die über das Übergangsdipolmoment  $\hat{\mu}$  miteinander koppeln. Der Operator  $\hat{T}$  der kinetischen Energie hat dabei die Gestalt

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2}, \quad (\text{D.2})$$

wobei  $r$  den Kernabstand der beiden Kaliumatome bezeichnet. Sowohl Potentialflächen als auch das Übergangsdipolmoment  $\hat{\mu}$  wurden dabei aus Ref. [77] übernommen. Die Pulsoptimierung wurde durchgeführt unter Verwendung der Shape-Funktion  $s(t) = \sin^2(\pi t/T)$ , wobei die Gesamtzeit  $T$  durch  $T = 36000\hbar/E_h \approx 870$  fs limitiert wurde. Der dabei erhaltene Laserpuls ist in Abb. D.2 gezeigt. Dieser Puls überführt 89% des Startzustandes in den fünften angeregten Vibrationszustand, wobei 7% der Population auf der elektronisch angeregten Fläche  $A^1\Sigma_u^+$  verbleiben, so daß sich, bezogen auf die Population des elektronischen Grundzustandes, 96% in dem gewünschten vibratorischen Zielzustand befinden.

Auf den ersten Blick erscheint dieses Feld der Intuition zuwider zu laufen, es können aber dennoch zwei interessante Aspekte festgestellt werden. Erstens besteht das Feld aus einer Folge von kurzen Pulsen, die einen zeitlichen Abstand von etwa  $\Delta T \approx 3100E_h/\hbar \approx 75$  fs aufweisen, wie es in Abb. D.2 durch die gestrichelten Linien angedeutet ist. Dieser Zeitversatz ist in guter Übereinstimmung zu der Schwingungsperiode, die durch die Energiedifferenz des Schwingungsgrundzustandes zu dem fünften angeregten Zustand gegeben ist und  $\Delta T = 2\pi/\Delta E \approx 3040E_h/\hbar = 73.5$  fs beträgt. Eine genaue Erklärung, wieso diese Struktur auftritt und wieso sie gerade der Energiedifferenz der beiden Zustände entspricht, bleibt hier leider noch offen.

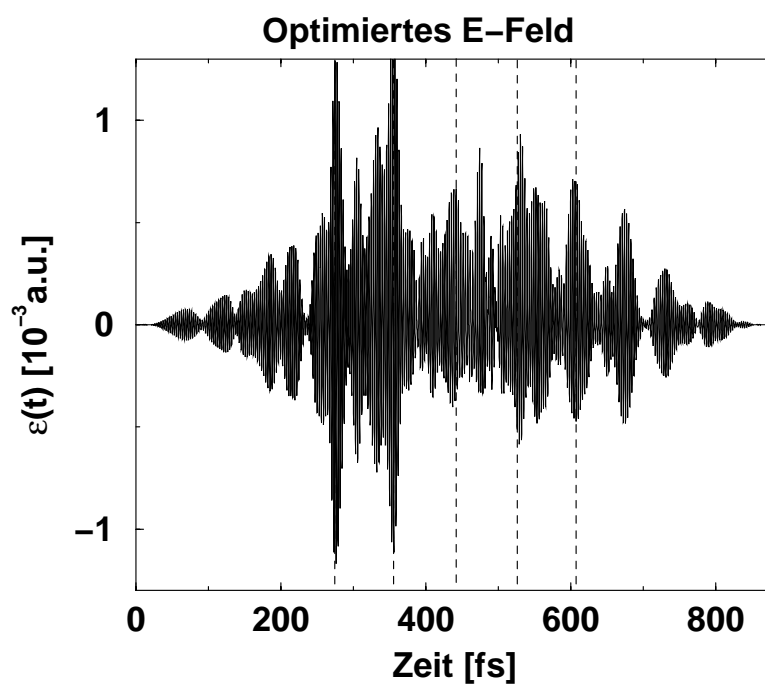


Abbildung D.2: *Optimierter SEP-Laserpuls für den Vibrationsübergang  $\nu_0 \rightarrow \nu_5$  des  $K_2$ -Dimers.*

Der zweite interessante Aspekt ist die Breite des in Abb. D.3 dargestellten Frequenzspektrum des Pulses. Dieses entspricht nämlich gerade der Energiedifferenz der beiden Potentialflächen über den durch den fünften Schwingungszustand abgedeckten Bereich von  $r = 3.44 \text{ \AA}$  bis  $r = 4.6 \text{ \AA}$ , mit den Energiedifferenzen  $\Delta E(3.44) = 6.3 \cdot 10^{-2} E_h \approx 13825 \text{ cm}^{-1}$  und  $\Delta E(4.6) = 6.3 \cdot 10^{-2} E_h \approx 10095 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Beobachtung untermauert die Vermutung, daß zur Präparation des fünften

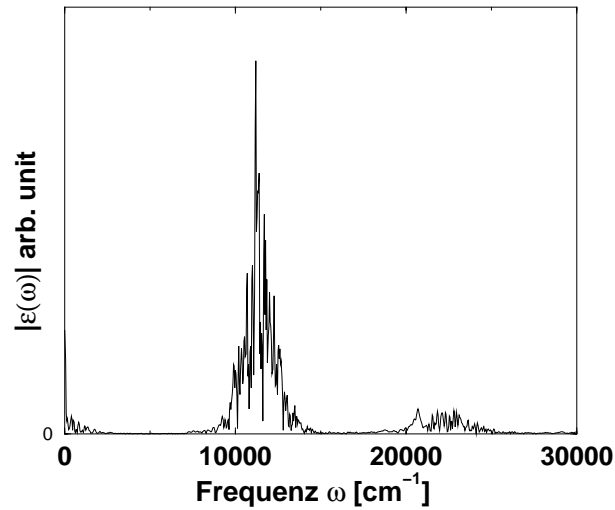


Abbildung D.3: *Spektrum des optimalen Laserpulses.*

Schwingungszustandes über SEP ein kompliziertes Wechselspiel von Interferenzen notwendig ist, das über die gesamte räumliche Ausdehnung des Zielzustandes stattfinden muß und daher alle in diesem Bereich auftretenden Energieabstände der Potentialflächen berücksichtigen muß.