

Hochdimensionale Quantendynamik kleiner Moleküle auf Festkörperoberflächen

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin eingereichte
Dissertation

zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von
Stefan Borowski

Berlin 2005

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Freund
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Manz

Disputation am 04. Juli 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Das quantendynamische Problem	11
2.1	Born-Oppenheimer-Näherung	11
2.2	Dynamik der Kerne auf Potentialflächen	13
2.3	Hamilton-Operator diatomarer Moleküle	16
2.4	Pseudospektrale Algorithmen	17
2.4.1	Kartesische Koordinaten des Schwerpunktes	18
2.4.2	Kugelkoordinaten der reduzierten Masse	21
2.4.3	Darstellung der Hamilton-Operation	28
2.5	Der Zeitentwicklungsoperator	29
2.5.1	Chebyshevpropagator	30
2.5.2	Splitpropagator	32
2.5.3	Propagation in imaginärer Zeit	33
3	Parallelisierung	37
3.1	Supercomputer-Architekturen	37
3.2	Datenzerlegung	40
3.2.1	Kartesische Koordinaten	40
3.2.2	Kugelkoordinaten	41
3.3	Kommunikationsalgorithmus	46
3.4	Speedup und Skalierung	50
4	Laserinduzierte Desorption: CO/Cr₂O₃(0001)	59
4.1	Experimentelle Untersuchungen	59
4.1.1	Adsorption auf der Oberfläche	59
4.1.2	Photodesorption und Detektion des Desorbates	60
4.2	Symmetrie des CO-Adsorbates	68
4.3	Modell der Photodesorption	70
4.4	Potentialflächen	72
4.5	Quantendynamische Simulation	76

4.6	Dynamik des angeregten CO-Moleküls	77
4.7	Desorptionsdynamik	82
4.8	Rotationsdynamik	85
4.8.1	Multipolentwicklung der Drehimpulsverteilung	86
4.8.2	Quadrupolmoment — Rotationsausrichtung	88
4.8.3	Orientierungs- und Ausrichtungparameter höherer Ordnung	96
4.8.4	Polarisationspeaks der Multipolmomente	99
4.9	Lateraldynamik	103
5	Zusammenfassung	111
A	Asymptotisches Wellenpaket	115
B	Richtungskosinusse	117
C	Symmetrie der Orientierungs- und Ausrichtungparameter	119
C.1	Drehsymmetrie	119
C.2	Spiegelsymmetrie	121
D	Parameter der Simulation	125
D.1	Konstanten des CO-Moleküls	125
D.2	Darstellung der Wellenfunktion	125
D.3	Propagation der Wellenfunktion	126
D.4	Lebensdauermitelung	127

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die hochdimensionale Quantendynamik kleiner Moleküle auf Festkörperoberflächen mit paralleler Rechentechnik simuliert. Anhand der Analyse effizienter Darstellungen von Molekülen auf Oberflächen werden pseudospektrale Algorithmen eingeführt, die zwei konjugierte Darstellungen durch schnelle Transformationen miteinander verbinden. Für solche Algorithmen wird systematisch ein allgemeines Parallelisierungskonzept entwickelt, das auf der Kommunikation durch message passing beruht. Zuerst wird eine flexible Datenzerlegung in allen Dimensionen präsentiert, die einen perfekten Lastenausgleich in beiden Darstellungen sicherstellt. Danach wird ein dreidimensionales Kommunikationsschema entworfen, das die schnellen Transformationen auf der zerlegten Datenstruktur optimal vermittelt. Die Rechenleistung der parallelisierten Implementation wird in einer nachfolgenden Speedup-Analyse demonstriert.

Als eine groß skalierende Anwendung wird zum erstenmal eine vierdimensionale quantendynamische Simulation der laserinduzierten Desorption am Beispiel des Adsorbat-Substrat-Systems $\text{CO}/\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ durchgeführt. Sowohl Rotations- als auch Lateraldynamik der photodesorbierenden CO-Moleküle werden im Rahmen einer stochastischen Wellenpaketmethode auf ab initio Potentialflächen untersucht. Die Drehimpulsverteilung wird mit Orientierungs- und Ausrichtungsparemtern vollständig beschrieben und interpretiert. Die laterale Geschwindigkeitsverteilung wird bezüglich des Auftretens und der Bevorzugung lateraler Geschwindigkeiten analysiert. Ein detaillierter Vergleich der theoretischen Resultate mit experimentellen Ergebnissen quantenzustandsaufgelöster $(1 + 1')$ REMPI-Messungen wird vorgenommen.

Abstract

In the thesis on hand, high-dimensional quantum dynamics of small molecules on solid surfaces is simulated on parallel computing power. By analyzing efficient representations of molecules on surfaces, pseudospectral algorithms are introduced that connect two conjugated representations by fast transforms. Devised for such algorithms, a general parallelization concept based on communication by message passing is systematically developed. First, a flexible data decomposition in all dimensions is presented that ensures perfect load balancing in both representations. Then, a three-dimensional communication scheme is expounded that optimally arranges the fast transforms on the decomposed data structure. The performance outcome of the parallelized implementation is demonstrated in a following speedup analysis.

As large scale application, the first four-dimensional quantum dynamical simulation of laser induced desorption is performed on the exemplary adsorbate-substrate system CO/Cr₂O₃(0001). Both rotational and lateral dynamics of the photodesorbing CO molecules are investigated within a stochastic wave packet scheme employing ab initio potential energy surfaces. The angular momentum distribution is completely described and interpreted in terms of orientation and alignment parameters. The lateral velocity distribution is analyzed with regard to occurrence and preference of lateral velocities. A detailed comparison of the theoretical results with experimental findings from quantum state resolved (1 + 1') REMPI measurements is drawn.

Publikationen

S. Borowski, S. Thiel, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Tisma, H. Lederer, *High-dimensional quantum dynamics of molecules on surfaces: a massively parallel implementation*, Comput. Phys. Commun. 143, 162 (2002).

S. Borowski, *Porting a parallel implementation of multi-dimensional quantum dynamics from SHMEM to MPI*, Beiträge zum Wissenschaftlichen Rechnen, interner Bericht, FZJ-ZAM-IB-2002-12, Seite 11, R. Esser (Hrsg.), Zentralinstitut für Angewandte Mathematik, Forschungszentrum Jülich (2002).

S. Borowski, T. Klüner, H.-J. Freund, *Complete analysis of the angular momentum distribution of molecules desorbing from a surface*, J. Chem. Phys. 119, 10367 (2003).

S. Borowski, T. Klüner, H.-J. Freund, I. Klinkmann, K. Al-Shamery, M. Pykavy, V. Staemmler, *Lateral velocity distributions in laser induced desorption of CO from Cr₂O₃(0001): experiment and theory*, Appl. Phys. A 78, 223 (2004).

S. Borowski, T. Klüner, *Massively parallel Hamiltonian action in pseudospectral algorithms applied to quantum dynamics of laser induced desorption*, Chem. Phys. 304, 51 (2004).

Erklärung

Ich erkläre hiermit , daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, 19.01.05
Stefan Borowski

Danksagung

An dieser Stelle möchte all jenen danken, die zu dieser Arbeit maßgeblich beigetragen und mich unterstützt haben.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Hans-Joachim Freund für die Möglichkeit danken, ein so herausforderndes Thema unter hervorragenden Bedingungen in seiner Abteilung zu bearbeiten. Weiterhin danke ich Prof. Dr. Jörn Manz für die Betreuung der Promotion seitens der Freien Universität Berlin. Prof. Dr. Dr. h.c. Günter Kaindl gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes im Promotionsverfahren.

Prof. Dr. Thorsten Klüner danke ich für die engagierte und kompetente Anleitung und die selbständige Arbeitsweise in seiner Gruppe.

Weiterer Dank gilt Dr. Stephan Thiel, Dr. Christiane Koch, Dr. Christoph Rakete, Dr. Thomas Risse, Wolfgang Benten, Martin Fengler, Dr. Thomas Schröder, Dr. Didier Lemoine und Reinhard Tisma.

Meiner Freundin Kati danke ich für ihre geduldige Unterstützung.