

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Simulation der Dynamik atomarer Vielteilchensysteme bildet zusammen mit der Femtosekundenchemie die Grundlage für das mikroskopische Verständnis chemischer Reaktionen [1]. Wichtige Eigenschaften der betrachteten Reaktion, wie Auftreten und Ausbeute verschiedener Reaktionskanäle sowie Energie und Kinetik der Reaktionsprodukte gehen aus solchen Simulationen hervor. Im Rahmen der BORN-OPPENHEIMER-Näherung wird dabei die Bewegung der Kerne in einem Potential verfolgt, das aus der Lösung der elektronischen SCHRÖDINGER-Gleichung hervorgeht.

In der Beschreibung der Kernbewegung werden grundsätzlich das molekulardynamische und das quantendynamische Modell unterschieden. Die Bahnen vergleichsweise schwerer Kerne sind im Phasenraum gut lokalisiert, zudem wird mit steigender Anzahl der Kerne über die Phaseninformation gemittelt. Unter diesen Voraussetzungen ist der molekulardynamische Ansatz gerechtfertigt, in dem die Kernbewegung klassisch durch NEWTONsche Gleichungen bestimmt wird [2]. Sollen darüber hinaus in komplexen Wechselwirkungen weniger Kerne auch Quanteneffekte erfaßt werden, ist der quantendynamische Ansatz erforderlich, in dem die Kernbewegung quantenmechanisch durch die SCHRÖDINGER-Gleichung beschrieben wird [3, 4]. Dabei werden die Kerne durch ein multidimensionales Wellenpaket dargestellt. Die multidimensionale Behandlung der Kernbewegung ist notwendig, um die Kopplungen der einzelnen Freiheitsgrade vollständig zu berücksichtigen. Deshalb ist die Betrachtung aller relevanten Freiheitsgrade für das quantitative Verständnis von experimentellen Ergebnissen unumgänglich [5, 6].

Die Größe des quantendynamischen Problems skaliert jedoch exponentiell mit der Anzahl der betrachteten Freiheitsgrade. Daher ist numerisch exakte Quantendynamik auf nur wenige Freiheitsgrade beschränkt. Sowohl in zeitabhängiger Wellenpaketdynamik [7–10] als auch in zeitunabhängiger Streutheorie [11–14] wird das quantendynamische Problem iterativ gelöst.

Die numerisch relevante Schlüsseloperation der Iteration ist die Anwendung des HAMILTON-Operators auf die Wellenfunktion. Für die effiziente Realisierung der HAMILTON-Operation werden meist pseudospektrale Algorithmen eingesetzt [15–18]. Mit Hilfe von schnellen Transformationen skaliert dabei der numerische Aufwand der HAMILTON-Operation semilinear mit der Größe des quantendynamischen Problems.

Trotz dieser nahezu linearen Skalierung des numerischen Aufwandes der quantendynamischen Simulation verbleibt die exponentielle Skalierungsrelation zwischen Problemgröße und Anzahl der Freiheitsgrade als entscheidend begrenzender Faktor für hochdimensionale Studien. Speziell für komplexe dynamische Phänomene läßt sich die enorme Problemgröße nur schwer reduzieren, da im voraus nichts über den Bewegungsverlauf ausgesagt werden kann [19–21]. Näherungen wie reduzierte Darstellungen sind nicht verlässlich, da in der Dynamik ein nahezu vollständiges *sampling* des Phasenraums erfolgt [22–25]. Vorhersagen über Reaktionspfade und entsprechend abgestimmte Beschreibungen sind nicht möglich bzw. reduzieren nicht den numerischen Aufwand [26, 27]. Einzig problemadaptierte Darstellungen, die den gesamten Phasenraum optimal erfassen, führen ohne Verlust der Allgemeinheit auf eine verkleinerte Problemgröße [28, 29]. Die quantendynamische Simulation stellt somit eine sehr gut skalierende Anwendung dar, die im Rahmen hochdimensionaler Studien auf extrem große Datenmengen zugreift. Eine solche numerische Herausforderung kann nur durch Nutzung massiv paralleler Supercomputer bewältigt werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Parallelisierungsstrategie für quantendynamische Simulationen entwickelt, um nachfolgend mit der erstellten Umsetzung hochdimensionale Studien durchzuführen. Das vorgestellte Konzept richtet sich allgemein an die Parallelisierung einer Quantendynamik, deren Grundlage pseudospektrale Algorithmen auf multidimensionalen Gittern bilden. Als konkretes Umsetzungsbeispiel dient die Dynamik von diatomaren Molekülen auf Oberflächen. Der Einsatz der erarbeiteten Implementation auf einer massiv parallelen CRAY T3E ermöglicht erstmals die vierdimensionale quantendynamische Simulation einer laserinduzierten Desorption. Dieser DIET-Prozess (*desorption induced by electronic transitions*) ist die grundlegende photochemische Modellreaktion in der Forschung zur heterogenen Katalyse, die einen detaillierten Einblick in die Reaktionsdynamik von Molekülen auf Festkörperoberflächen erlaubt [30].

Kapitel 2 beinhaltet die Methodik zur Lösung des quantendynamischen Problems. Ausgehend von der BORN-OPPENHEIMER-Näherung wird die zeitabhängige SCHRÖDINGER-Gleichung der Kernbewegung kurz diskutiert. Der nachfolgende Hauptteil des Kapitels behandelt ausführlich pseudospektrale Algorithmen anhand des HAMILTON-Operators eines diatomaren Moleküls

auf einer Oberfläche. Die verwendete Darstellung der HAMILTON-Operation wird hinsichtlich der Problemgröße und der numerischen Komplexität analysiert. Schließlich werden zwei Propagatoren für die Zeitentwicklung der SCHRÖDINGER-Gleichung eingeführt.

Kapitel 3 beschreibt die Parallelisierung der vorgestellten Quantendynamik. Nach einem kurzen Einblick in parallele Rechnerarchitekturen wird zunächst eine ausgeglichene Verteilung der Daten auf den Rechenknoten entwickelt. Danach folgt die Darlegung eines Kommunikationsalgorithmus, der die Kopplungen zwischen Daten auf unterschiedlichen Rechenknoten vermittelt. Dabei sind sowohl Datenzerlegung als auch Kommunikationsalgorithmus auf den perfekten Lastenausgleich zwischen den Rechenknoten ausgerichtet. Abschließend wird die Leistungsfähigkeit der parallelisierten Implementation in einer detaillierten Laufzeitanalyse ausgewertet.

Kapitel 4 präsentiert die hochdimensionale Simulation der Desorption laserangeregter CO-Moleküle von einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche. Zuerst werden die experimentellen Untersuchungen erläutert, die die Motivation für die quantendynamischen Studien bilden. Danach werden die verwendeten Potentialflächen der beteiligten elektronischen Zustände vorgestellt. Im anschließenden zentralen Teil des Kapitels erfolgt die Diskussion der Simulationsergebnisse. Die Desorption der CO-Moleküle wird eingehend in ihrer Desorptions-, Rotations- und Lateraldynamik analysiert. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei den Kopplungen zwischen einzelnen Freiheitsgraden der Molekülbewegung.

Kapitel 5 faßt die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf weitere Entwicklungen.

In allen Formeln der Dissertation werden atomare Einheiten ( $m_e = \hbar = e = 1$ ) verwendet.

