

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wurde eine Parallelisierung der hochdimensionalen Quantendynamik diatomarer Moleküle auf Festkörperoberflächen entwickelt und umgesetzt. Mit der parallelisierten Implementation konnte erstmals die laserinduzierte Desorption der Moleküle von der Oberfläche quantendynamisch exakt in vier Dimensionen simuliert werden. Dabei wurde das Adsorbat-Substrat-System CO/Cr₂O₃(0001) untersucht, um experimentelle Ergebnisse für die Rotationsausrichtung und Lateralgeschwindigkeitsverteilung der desorbierenden CO-Moleküle nachzuvollziehen und zu verstehen.

Parallelisierung

Ausgangspunkt für die Parallelisierung war ein quantendynamischer Simulationscode auf der Basis pseudospektraler Algorithmen mit zwei konjugierten Darstellungen. In der Erarbeitung des Parallelisierungskonzepts wurden eine flexible Datenverteilung und ein effizienter Kommunikationsalgorithmus entworfen. Die Datenverteilung in allen Dimensionen garantiert in beiden Darstellungen einen perfekten Lastenausgleich in der Datenverarbeitung. Mit dem dreidimensionalen Kommunikationsalgorithmus werden die schnellen Transformationen zwischen den Darstellungen optimal realisiert. Sowohl Datenverteilung als auch Kommunikationsalgorithmus bilden die Grundlage für die herausragende Leistungsfähigkeit und Skalierbarkeit der parallelisierten Implementation, die in einer Laufzeitanalyse eindrucksvoll unter Beweis gestellt wurden. Das ausgezeichnete Skalierungsverhalten eröffnet die naheliegende Perspektive, die Parallelisierung auf verbleibende Dimensionen zu erweitern. Entsprechende Ansätze für eine Fortsetzung der vorgelegten Arbeit wurden aufgezeigt. Darüber hinaus kann die präsentierte Parallelisierungsstrategie allgemein auf quantendynamische Simulationscodes angewendet werden, die auf pseudospektralen Algorithmen basieren. Da die benutz-

ten Darstellungen unabhängig vom konkret betrachteten System sehr ähnlich sind, bietet sich die Adaption des Parallelisierungskonzepts an.

Laserinduzierte Desorption: CO/Cr₂O₃(0001)

Mit der parallelisierten Implementation wurde die Desorption laserangeregter CO-Moleküle von einer Cr₂O₃(0001)-Oberfläche simuliert. Die durchgeführten Untersuchungen bauen auf dreidimensionale (3D) Studien auf, in denen die Desorptions- und Rotationsbewegung der CO-Moleküls betrachtet wird. Durch die effiziente Parallelisierung wurde eine 4D Simulation mit einem Umfang von 100000 Stunden Rechenzeit ermöglicht, in der mit dem vierten Freiheitsgrad die laterale Bewegung der CO-Moleküls beschrieben wird.

Die Dynamik des CO-Moleküls im angeregten Zustand ist durch eine gerichtete laterale Driftbewegung entlang der Cr-Cr-Achse gekennzeichnet. Über dynamische Kopplungen bewirkt diese laterale Dynamik einen MGR-artigen Bewegungsablauf in der Desorptionskoordinate. Die Aufrichtbewegung des angeregten CO-Moleküls und dessen Auslenkung aus der Cr-Cr-Achse werden via dynamische Kopplung an die laterale Bewegung geschwächt. Auch mit Berücksichtigung der lateralen Koordinate macht die kinetische Energie, die das angeregte CO-Molekül in der Desorptionskoordinate sammelt, nur einen Bruchteil der kinetischen Energien aus, die in den anderen Koordinaten aufgenommen werden. Dies bestätigt die Schlußfolgerung aus den 3D Studien, daß der Desorptionsmechanismus maßgeblich durch dynamische Kopplung der Desorptionsbewegung an die restlichen Freiheitsgrade bestimmt wird.

Mit Betrachtung der lateralen Bewegung der CO-Moleküle bleibt die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Residenzlebensdauer nahezu unverändert. Es öffnet sich somit kein neuer Desorptionskanal. Dementsprechend ändert sich die über die Desorptionswahrscheinlichkeit abgeschätzte Resonanzlebensdauer im angeregten Zustand nur geringfügig von 10 auf 9 fs. Die infolge der lateralen Dynamik MGR-artige Bewegung der angeregten CO-Moleküle in der Desorptionskoordinate hat fast keine Wirkung auf deren nachfolgende Desorptionsbewegung. Die Desorptiongeschwindigkeitsverteilung zeigt unabhängig von der Betrachtung der lateralen Koordinate eine multimodale Peakstruktur mit Geschwindigkeiten zwischen 0 und 2000 m/s. Damit wird qualitative Übereinstimmung mit den gemessenen Desorptiongeschwindigkeitsverteilungen erzielt.

Die experimentell beobachtete Helikopterbewegung der desorbierenden CO-Moleküle bei kleinen Drehimpulszuständen wird in den theoretischen Ergebnissen qualitativ gut nachvollzogen. Durch die Einbeziehung der lateralen Dynamik der CO-Moleküle wird dabei eine bessere Übereinstimmung

mit den experimentellen Resultaten erreicht. Weiterhin führt die Berücksichtigung des lateralen Freiheitsgrades auf einen zweiten Bereich der Helikopterrotation bei größeren Drehimpulszuständen. Diese Helikopterbewegung wird durch die Kopplung der lateralen Driftbewegung während der Anregung an die Drehbewegung im polaren Winkel verursacht. Der entsprechende Drehimpulsbereich wird im Experiment aufgrund zu geringer REMPI-Intensitäten nur im Ansatz erfaßt, liefert in den Messungen jedoch eine Wagenradbewegung der CO-Moleküle.

Die Annahme eines nur geringen Betrags des Hexadekapolmoments im Experiment wird durch die theoretischen Ergebnisse bestätigt. Das Verhalten der nichtaxialen Orientierungs- und Ausrichtungsparameter wird bei größeren Drehimpulszuständen, ähnlich wie beim Quadrupolmoment, durch die Berücksichtigung der lateralen Koordinate qualitativ verändert. Die Drehimpulsverteilung wird ohne Betrachtung der lateralen Dynamik durch das Quadrupolmoment dominiert und kann in Multipolen mit Rang $k \leq 4$ hinreichend beschrieben werden. Unter Einbeziehung des lateralen Freiheitsgrades zeigt die Drehimpulsverteilung eine starke Polarisierung in Multipolen, die eine Auszeichnung der x -Achse kennzeichnen. Diese mutmaßlich artifizielle Polarisierung wird durch die Betrachtung von nur einer lateralen Koordinate X in der Schwerpunktsbewegung verursacht.

Sowohl Halbwertsbreite als auch Gesamtbreite der berechneten Lateralgeschwindigkeitsverteilung des CO-Desorbates stimmen quantitativ ausgezeichnet mit den experimentellen Werten der gemessenen DOPPLER-Profile überein. Auch im zustandsaufgelösten Vergleich wird eine nahezu ebenso gute Übereinstimmung erreicht. Zudem wird die im Experiment beobachtete weitgehende Unabhängigkeit der Halbwertsbreite und Gesamtbreite vom betrachteten Zustand bestätigt. Lediglich bei kleineren Desorptionsgeschwindigkeiten werden geringere Breiten beobachtet, die jedoch durch den meßgeometrisch bedingten *cut-off* verursacht werden. Weiterhin werden Kopplungen der Lateralodynamik an die Rotations- und Desorptionbewegung vorhergesagt, die experimentell aufgrund des kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht aufgelöst wurden. Abhängig von Drehimpulszustand bzw. Desorptionsgeschwindigkeit geht die Peakform der Lateralgeschwindigkeitsverteilung von einer einfachen in eine Doppelpeakstruktur über.

Ausblick

Die vielfältigen Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden des CO-Moleküls während der Desorption unterstreichen die Wichtigkeit einer multidimensionalen Behandlung des quantendynamischen Problems. Mit der quantitativen Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Breiten der

Lateralgeschwindigkeitsverteilung wird die große Bedeutung von *ab initio* Potentialflächen für eine akkurate quantendynamische Beschreibung demonstriert. Die Hinterfragung der gefundenen Helikopterrotation bei größeren Drehimpulsen erfordert jedoch in der Weiterführung der vorgelegten Arbeit eine Erweiterung des verwendeten Modells. So wurde eine 5D Simulation vorgeschlagen, in der die Lateraldynamik des CO-Moleküls vollständig in Polarkoordinaten $\{X, Y\} \rightarrow \{R, \Phi\}$ beschrieben wird. Weitere Perspektiven sind die Betrachtung alternativer angeregter Zustände [136] und die explizite Behandlung des Laserpulses unter Einbeziehung von dissipativen Freiheitsgraden [137].