

Theoretische Untersuchungen zur
dissipativen Quantendynamik bei der
laserinduzierten Desorption kleiner
Moleküle von Oberflächen

Von der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften
der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
zur Erlangung des Grades und Titels eines
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
angenommene Dissertation

von

Sören Dittrich

geboren 20. November 1976 in Berlin

Oldenburg 2006

Erstgutachter: Prof. Dr. T. Klüner
Zweitgutachter: Prof. Dr. M. Holthaus

Tag der Disputation: 15. Mai 2006

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2002 bis Oktober 2004 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin und von November 2004 bis März 2006 am Institut für Reine und Angewandte Chemie der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. T. Klüner angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	7
2	Die Beschreibung der dissipativen Quantendynamik	11
2.1	Offene Quantensysteme	11
2.1.1	Reine und gemischte Zustände	11
2.1.2	Die Beschreibung der reduzierten Dynamik offener Systeme	13
2.1.3	Nicht-Markov'sche Methoden	21
2.2	Die Surrogate Hamiltonian Methode	24
2.2.1	Die Einführung eines <i>Surrogate Hamiltonian</i>	24
2.2.2	Die numerische Realisierung	29
2.2.3	Die Beschreibung der Wechselwirkung	34
2.3	Grundlagen der Wellenpaketdynamik	36
2.3.1	Die Propagation der Wellenfunktion	37
2.3.2	Die numerische Behandlung der Wellenfunktion	41
3	Laserinduzierte Desorption: NO/NiO(100)	47
3.1	Experimentelle Resultate	47
3.2	Theoretische Beschreibung	52
3.2.1	Modelle	52
3.2.2	Potentialflächen	59
3.3	Modellierung mit der Surrogate Hamiltonian Methode	63
3.3.1	Das Primärsystem	63
3.3.2	Der Anregungsprozess	64
3.3.3	Die mikroskopische Badbeschreibung	66
3.3.4	Wechselwirkung zwischen System und Bad	70
4	Parallelisierung	73
4.1	Parallele Hardware-Architekturen	73
4.2	Datenzerlegung	76
4.3	Kommunikationsalgorithmus	79
4.3.1	Prozessierung der Wechselwirkung	79
4.3.2	Die Badmatrix-Vektor-Multiplikation	81

4.4	Skalierungsverhalten	83
5	Quantendynamische Simulationen	89
5.1	Methodik	89
5.2	Dynamik auf dem angeregten Zustand	92
5.3	Asymptotische Observablen	97
5.3.1	Die Norm auf dem asymptotischen Gitter	97
5.3.2	Vergleich mit der STA-Methode	101
5.4	Thermische Effekte	107
5.4.1	Boltzmannmittelung	107
5.4.2	Temperatureinfluss	110
6	Zusammenfassung	115
A	Propagation in Imaginärzeit	121
B	Gitterwechsel	123
C	Indexierung der Badmoden	125
D	Parameter der Simulationen	129
	Literaturverzeichnis	133
	Abbildungsverzeichnis	141

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung chemischer Vorgänge auf Festkörperoberflächen ist für einen breiten Anwendungsbereich, wie etwa in der Halbleitertechnologie oder bei der Oberflächenvergütung, von essentieller Bedeutung [1]. Das mikroskopische Verständnis dieser Oberflächenreaktionen setzt eine ausreichende Kenntnis der involvierten Elementarprozesse voraus. Einen solchen grundlegenden Oberflächenprozess stellt neben der Adsorption und Diffusion auch die Desorption von Molekülen dar. Dabei wird das Aufbrechen der Bindung zwischen dem Molekül und der Oberfläche entweder durch Wärmezufuhr (Thermodesorption) oder durch Bestrahlung der Oberfläche mit Licht einer bestimmten Wellenlänge verursacht [2]. Während sich die Anregungsenergie im Falle der Thermodesorption auf alle Freiheitsgrade des Systems verteilen kann, erfolgt bei der photoinduzierten Desorption eine gezielte elektronische Anregung des Systems im Sinne eines DIET- (*Desorption Induced by Electronic Transitions*)-Prozesses [3].

Eine Simulation der Dynamik des Adsorbat-Substrat-Komplexes bildet die Grundlage für eine detaillierte theoretische Analyse des Photodesorptionsprozesses [4–7]. Ausgehend von der Born-Oppenheimer-Näherung wird dabei die Bewegung der Kerne auf Potentialflächen verfolgt, welche jeweils den elektronischen Grund- bzw. elektronisch angeregte Zustände des Adsorbat-Substrat-Systems repräsentieren. Die Potentiale werden dabei aus der Lösung der elektronischen Schrödingergleichung als Funktion der Kernkoordinaten erhalten. Die Kernbewegung kann sowohl quantenmechanisch als auch klassisch behandelt werden. Bei klassischen Trajektorienrechnungen

werden die Kerne als Massenpunkte betrachtet, deren Zeitentwicklung durch die Newtonschen Bewegungsgleichungen gegeben ist. Sollen dagegen bei der komplexen Wechselwirkung der Kerne mit äußeren Feldern bzw. mit dem Substrat explizit Quanteneffekte erfasst werden, ist eine quantenmechanische Beschreibung erforderlich. Die Atomkerne des adsorbierten Moleküls werden dann durch ein multidimensionales Wellenpaket repräsentiert, dessen Dynamik durch die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschrieben wird.

Die quantendynamische Beschreibung des Problems ist daher auch die Voraussetzung für eine detaillierte Analyse der Phänomene, die zu den Übergängen zwischen den elektronischen Zuständen bei dem Photodesorptionsprozess führen. Der Zerfall des durch die Wirkung des Laserpulses populierten angeregten Zustandes wird durch Dissipationsprozesse verursacht. Diese dissipativen Effekte werden durch die Wechselwirkung zwischen dem System des adsorbierten Moleküls und der aus der Substratoberfläche bestehenden Umgebung hervorgerufen. Für das System ist mit dieser Wechselwirkung neben einem Energieverlust auch das rein quantenmechanische Phänomen des Phasenverlustes verbunden, welches als Dekohärenz bezeichnet wird. Die Beschreibung der komplizierten Korrelationen zwischen System und Umgebung im Rahmen der Theorie offener Quantensysteme ist Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen [8–10]. Ausgangspunkt ist dabei i.a. die Liouville-von-Neumann Gleichung für offene Systeme, für die eine allgemeingültige analytische Lösung nicht existiert. Sowohl bei indirekten Wellenpaketmethoden als auch bei direkten Verfahren zur numerischen Lösung sind neben Einschränkungen bezüglich der Kopplungsstärke auch empirische Annahmen zum Einfluss der Umgebung auf das System erforderlich [11, 12].

Einen alternativen Ansatz zur Beschreibung offener Systeme liefert die Methode eines *Surrogate Hamiltonian* [13]. Dabei wird die Umgebung implizit in die Behandlung einbezogen, wodurch prinzipiell die Korrelationen zwischen dem System und der Umgebung uneingeschränkt berücksichtigt werden können. Die Methode konnte kürzlich zur vollständigen mikroskopischen Beschreibung des Photodesorptionsprozesses am System NO/NiO(100) angewandt werden [14]. In diesen Simulationen konnte jedoch nur ein Freiheitsgrad in der Molekülbewegung berücksichtigt werden.

In der vorliegenden Arbeit soll nun also eine systematische zweidimensionale Beschreibung der laserinduzierten Desorption von Stickstoffmonoxid (NO) von einer Nickeloxid(100)-Oberfläche erfolgen, in der sowohl der Anregungsmechanismus als auch die dissipativen Effekte explizit berücksichtigt werden. Die Verwendung der Surrogate Hamiltonian Methode erlaubt dabei eine Behandlung der Problematik ohne empirische Annahmen - alle notwendigen Parameter können aus *ab initio* Rechnungen erhalten werden. Es wurde ein Parallelisierungskonzept entwickelt und umgesetzt, welches die effiziente Durchführung der Simulationen auf massivparallelen Computersystemen erlaubt. Die experimentellen Untersuchungen am System NO/NiO(100) lieferten bereits ein detailliertes Datenmaterial, wie etwa zustandsaufgelöste Geschwindigkeitsverteilungen. Durch einen systematischen Vergleich der Simulationen mit semiempirischen stochastischen Wellenpaketrechnungen kann der Einfluss der expliziten Behandlung von An- und Abregungsmechanismen auf die experimentellen Observablen untersucht werden.

Das folgende Kapitel liefert zunächst einen kurzen Überblick zur Problematik der Quantendissipation, wobei besonders auf die theoretische Behandlung offener Quantensysteme eingegangen werden soll. Als eine mögliche Methode zur Beschreibung dissipativer Systeme wird die Surrogate Hamiltonian Methode ausführlich vorgestellt. Anschließend wird die Theorie der Wellenpaketdynamik zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung erläutert. In Kapitel 3 erfolgt eine spezifische Darstellung des Prozesses der laserinduzierten Desorption am System NO/NiO(100). Es wird sowohl auf die experimentellen Befunde als auch auf die theoretische Beschreibung eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf der in dieser Arbeit angewandten vollständigen Modellierung des Photodesorptionsprozesses liegt.

Die Parallelisierung der vorgestellten Simulation der dissipativen Quantendynamik wird in Kapitel 4 dargelegt. Nach einem kurzen Einblick in die Architektur gegenwärtig vorhandener Parallelrechner wird die Struktur der Datenverteilung auf die verschiedenen Prozessoren aufgezeigt. Desweiteren wird ein Kommunikationsalgorithmus für den effektiven Datenaustausch zwischen den Prozessoren vorgestellt, dessen Leistungsfähigkeit anschließend in Laufzeitanalysen auf unterschiedlichen Rechnersystemen ausgewertet wird.

Die Ergebnisse der mit dem entwickelten Parallelprogramm ausgeführten

Simulationen sind ausführlich in Kapitel 5 dargelegt. Diese werden sowohl mit experimentellen Befunden als auch mit den Ergebnissen aus stochastischen Wellenpaketrechnungen verglichen. Desweiteren erfolgt eine systematische Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der berechneten Observablen. Kapitel 6 fasst die Arbeit abschließend zusammen und enthält einen Ausblick auf mögliche Weiterentwicklungen.

In allen Formeln dieser Dissertation werden atomare Einheiten verwendet. Die in der Arbeit vorgestellten Rechnungen wurden auf der SGI ORIGIN 3400 der Arbeitsgruppe Theoretische Physikalische Chemie der Carl-von-Ossietzky Universität Oldenburg und auf dem *pSeries-Regatta*-System des Rechenzentrums der Max-Planck-Gesellschaft Garching durchgeführt.

Kapitel 2

Die Beschreibung der dissipativen Quantendynamik

2.1 Offene Quantensysteme

2.1.1 Reine und gemischte Zustände

Ein quantenmechanisches System ist vollständig beschrieben, wenn es durch einen Zustandsvektor $|\psi(t)\rangle$ charakterisiert werden kann. Dieser Zustandsvektor entspricht dem quantenmechanischen Analogon eines klassischen Zustandes, der durch eine vollständige Kenntnis der Orte und Impulse aller Teilchen des Systems gegeben ist. Er wird daher auch als Zustand der “maximalen Kenntnis“ (Fano, 1957) oder als reiner Zustand bezeichnet. Wenn Wechselwirkungen mit anderen physikalischen Systemen vernachlässigt werden, folgt die zeitliche Entwicklung des Zustandsvektors der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i\frac{\partial}{\partial t}|\psi(t)\rangle = \hat{H}|\psi(t)\rangle, \quad (2.1)$$

wobei der Hamiltonoperator \hat{H} ausschließlich von den Freiheitsgraden des Systems selbst abhängt.

Für wechselwirkende Systeme gilt das in der Quantenmechanik fundamentale Prinzip der Untrennbarkeit (d’Espagnat, 1976): Wenn zwei Systeme in der Vergangenheit miteinander in Wechselwirkung standen, ist es unmöglich, eines der beiden Systeme durch einen einzelnen Zustandsvektor zu beschrei-

ben. Das aus beiden Teilsystemen bestehende Gesamtsystem befindet sich dann in einem verschränkten Zustand, d.h. das Gesamtsystem, jedoch nicht die Einzelsysteme befinden sich in einem reinen Zustand.

Eine wichtige Konsequenz ist die Tatsache, dass sich ein mit seiner Umgebung wechselwirkendes System nicht in einem reinen sondern in einem gemischten Zustand befindet. D.h. das System kann nur durch eine Verteilung von Zuständen beschrieben werden. Die Wechselwirkung mit der Umgebung führt zu einem Informationsverlust - es lässt sich nur noch mit einer Wahrscheinlichkeit p_i voraussagen, ob sich das System in einem reinen Zustand $|\psi_i\rangle$ befindet. Dieser Übergang von einem vollständig kohärenten zu einem gemischten Zustand wird als Dekohärenz bezeichnet. Der makroskopische Effekt ist dann bestimmt durch die inkohärente Summe der Erwartungswerte in den möglichen Zuständen multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit ihres Auftretens:

$$\langle \hat{A} \rangle (t) = \sum_{i=0}^{\infty} p_i \langle \psi_i(t) | \hat{A} | \psi_i(t) \rangle. \quad (2.2)$$

Ein Beispiel für einen gemischten Zustand stellt die Beschreibung eines thermodynamischen Systems dar, welches sich in Kontakt mit einem Reservoir der Temperatur T befindet. Die Wahrscheinlichkeiten p_i sind dabei gegeben durch die Boltzmannfaktoren

$$p_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{\sum_{j=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)}, \quad (2.3)$$

mit der Energie E_i des Zustands i und der Boltzmannkonstanten k_B . Gemischte Quantenzustände können äquivalent zu einem Ensemble in der statischen klassischen Mechanik mit einer Dichteverteilungsfunktion beschrieben werden. Eine einfache Summe der beteiligten Zustände führt wegen des Superpositionsprinzips der Quantenmechanik zu Interferenzen, welche jedoch in einem statistischen Ensemble von Zuständen nicht existieren sollen. Eine kompakte Beschreibung von gemischten Zuständen gelingt über den Dichteoperator

$$\hat{\rho} = \sum_{i=0}^{\infty} p_i |\psi_i\rangle \langle \psi_i|, \quad (2.4)$$

wobei die unabhängigen Zustände $|\psi_i\rangle$ ($i = 1, 2, \dots$) mit den statistischen Gewichten p_i nicht notwendigerweise orthonormal zueinander sein müssen. Die Wahl einer vollständigen Orthonormalbasis $|\phi_1\rangle, |\phi_2\rangle, \dots$ ist allerdings für die Matrixdarstellung des Dichteoperators

$$\hat{\rho} = \sum_{i,j=0}^{\infty} \rho_{ij} |\phi_i\rangle \langle \phi_j|. \quad (2.5)$$

notwendig, bei der die Dichtematrix ρ_{ij} eingeführt wurde. Der Erwartungswert eines quantenmechanischen Operators \hat{A} berechnet sich aus der Spuroperation auf das Produkt des Operators mit dem Dichteoperator

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}(\hat{A}\hat{\rho}). \quad (2.6)$$

Dabei ist zu beachten, dass der Erwartungswert unabhängig von der gewählten vollständigen Orthonormalbasis des Dichteoperators ist. Wird der Dichteoperator in einer bestimmten Basisdarstellung diagonalisiert, haben die Diagonalelemente $\rho_{ij} = \delta_{ij}\rho_i$ die Bedeutung von Wahrscheinlichkeiten, d.h. sie sind reell und positiv, weshalb der Dichteoperator hermitesch und positiv definit sein muss. Aus der Schrödingergleichung (2.1) und der Zerlegung des Dichteoperators in reine Zustände (2.4) lässt sich direkt die Liouville-von-Neumann-Gleichung ableiten

$$\dot{\hat{\rho}}(t) = \mathcal{L}_H \hat{\rho}(t) \equiv -i [\hat{H}, \hat{\rho}(t)], \quad (2.7)$$

welche die zeitliche Entwicklung des Dichteoperators für isolierte Systeme darstellt. Hierbei ist \mathcal{L}_H der Hamilton-Liouville-Superoperator, der die Hamilton Dynamik im Liouville-Raum der Dichteoperatoren beschreibt. Im folgenden Abschnitt soll etwas näher auf die Behandlung von offenen quantenmechanischen Systemen, die mit ihrer Umgebung wechselwirken, eingegangen werden.

2.1.2 Die Beschreibung der reduzierten Dynamik offener Systeme

Als Quantendissipation wird die Wechselwirkung eines (offenen) Systems mit seiner Umgebung bezeichnet, die zu einem Energie- und Phasenverlust des

Systems führt. Während der Energieverlust auch in klassischen Systemen beobachtet wird, ist der Phasenverlust, der als Dephasierung bezeichnet wird, ein rein quantenmechanisches Phänomen. Wie im vorigen Abschnitt erläutert, bedingt die Wechselwirkung mit der Umgebung eine Zerstörung der Quantenkohärenzen des Systems - das System befindet sich nicht mehr in einem reinen Zustand. Die Quantität des Kohärenzverlustes spielt beispielsweise eine entscheidende Rolle in der elementaren Theorie der "Quantum Beats" [15], die vielfache Anwendung in der Atomspektroskopie findet [16]. Die Zerstörung der Quantenkohärenzen (Dekohärenz) bedingt allerdings auch die Problematik in der Beschreibung der Quantendissipation, für die bisher noch keine Standardmethode existiert.

Ausgangspunkt in der Diskussion über die Zeitentwicklung offener Systeme ist die Annahme, dass das als abgeschlossen betrachtete Gesamtsystem in ein zu beobachtendes (offenes) Primärsystem und eine weitgehend unbeobachtete Umgebung separiert werden kann. Die Anzahl der Freiheitsgrade des Primärsystems, welches durch den System-Hamiltonoperator \hat{H}_S beschrieben wird, soll dabei relativ gering sein, während die durch den Bad-Hamiltonoperator \hat{H}_B charakterisierte Umgebung aus sehr vielen Freiheitsgraden bestehen soll. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems \hat{H}_{tot} kann dann durch

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} \quad (2.8)$$

ausgedrückt werden, wobei \hat{H}_{SB} die Wechselwirkung zwischen Primärsystem und Umgebung bzw. Bad beschreibt. Die Trennung in Primärsystem und Umgebung ist dabei motiviert durch die Tatsache, dass lediglich die zeitliche Entwicklung des offenen Primärsystems von Bedeutung ist. Die Umgebung ist nur bezüglich ihres Einflusses auf das Primärsystem von Interesse, weshalb sie meist implizit durch abstrakte Badmoden beschrieben wird [17, 18].

Für die Ableitung einer Bewegungsgleichung für offene Systeme sind prinzipiell zwei unterschiedliche Vorgehensweisen möglich. Einerseits kann die Beschreibung des Gesamtsystems als Ausgangspunkt gewählt werden, wobei anschließend die Freiheitsgrade des Bades mithilfe störungstheoretischer Betrachtungen derart eliminiert werden, dass sie lediglich als Operatoren des Hilbertraumes einer impliziten Badbeschreibung noch eine Rolle spielen.

Andererseits kann ausgehend von der reduzierten Darstellung des Pri-

märssysteme die Liouville-von-Neumann-Gleichung durch phänomenologisch entworfene Dissipationsoperatoren erweitert werden, wofür allerdings gewisse empirische Kenntnisse des Einflusses der Umgebung auf das Primärsystem notwendig sind. Auf beide Methoden soll nun im Folgenden etwas genauer eingegangen werden. Bei einer störungstheoretische Betrachtung wird Gleichung (2.8) sowie eine schwache Kopplung zwischen System und Bad vorausgesetzt. Die Zeitentwicklung des Gesamtsystems im Wechselwirkungsbild ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}^I(t) = -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}_{SB}^I(t), \hat{\rho}^I(t) \right], \quad (2.9)$$

mit der formalen Lösung

$$\hat{\rho}^I(t) = \hat{\rho}^I(0) - \frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\hat{H}_{SB}^I(\tau), \hat{\rho}^I(\tau) \right] d\tau. \quad (2.10)$$

Der reduzierte Dichteoperator $\hat{\rho}_S$, der das Primärsystem S beschreibt, wird von $\hat{\rho}$ nach Spurbildung über alle Freiheitsgrade des unbeobachteten Bades gewonnen. Im Wechselwirkungsbild ergibt sich daher

$$\hat{\rho}_S^I(t) = \text{tr}_B \hat{\rho}^I(t) \quad (2.11)$$

und nach Einsetzen von (2.10) in (2.9)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S^I(t) &= -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B \left[\hat{H}_{SB}^I(t), \hat{\rho}^I(0) \right] \\ &\quad - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{tr}_B \left[\hat{H}_{SB}^I(t), \left[\hat{H}_{SB}^I(\tau), \hat{\rho}^I(\tau) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

als erste Bewegungsgleichung des Systems. Dabei wurde von der grundlegenden Annahme ausgegangen, dass die Wechselwirkung zwischen System und Bad bei $t = 0$ eingeschaltet wird. Für $t < 0$ bestehen keinerlei Korrelationen zwischen System und Bad, so dass der Dichteoperator des Gesamtsystems als direktes Produkt

$$\hat{\rho}(0) = \hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_B(0) = \hat{\rho}^I(0) \quad (2.13)$$

gegeben ist. Um einen irreversiblen Prozess zu modellieren, müssen weitere Bedingungen an das unbeobachtete Bad gestellt werden. Die große Anzahl der Badfreiheitsgrade motiviert zu der Annahme, dass die Wechselwirkung

mit dem System keinen wahrnehmbaren Effekt auf das Bad hat. Der Energie- und Phasentransfer vom System auf das Bad wird daher auch zu keiner Zeit auf das System zurückübertragen - das Bad verbleibt im thermischen Gleichgewicht. Wenn also der Einfluss des Systems auf das Bad und die Korrelationen zwischen beiden infolge der Wechselwirkung vernachlässigt werden, lässt sich der Dichteoperator des Gesamtsystems im Wechselwirkungsbild als

$$\hat{\rho}^I(t) = \hat{\rho}_S^I(t) \otimes \hat{\rho}_B(0) \quad (2.14)$$

schreiben. Diese Gleichung repräsentiert die grundlegende Annahme von Irreversibilität in einem dissipativen Prozess.

Die dadurch vernachlässigten Korrelationseffekte können nun mithilfe sukzessiver Näherungen behandelt werden. Wenn der Wechselwirkungsterm \hat{H}_{SB} gleich Null ist, gibt es keine Korrelationen zwischen System und Bad und der Dichteoperator des Gesamtsystems ist durch (2.14) gegeben. Bei sehr kleinen Wechselwirkungstermen kann schließlich $\hat{\rho}^I(t) = \hat{\rho}_S^I(t) \otimes \hat{\rho}_B(0) + \Delta\hat{\rho}$ mit dem Korrekturterm $\Delta\hat{\rho}$ in das Integral von Gleichung (2.12) eingesetzt werden [15]. Wenn bei der anschließenden Entwicklung des Integrals nur Terme der Ordnung \hat{H}_{SB}^2 berücksichtigt werden, führt dies auf

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S^I(t) = & -\frac{i}{\hbar} \text{tr}_B \left[\hat{H}_{SB}^I(t), \hat{\rho}_S(0) \otimes \hat{\rho}_B(0) \right] \\ & - \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau \text{tr}_B \left[\hat{H}_{SB}^I(t), \left[\hat{H}_{SB}^I(\tau), \hat{\rho}_S^I(\tau) \otimes \hat{\rho}_B(0) \right] \right]. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Dies ist eine Bewegungsgleichung eines offenen Systems bis zu zweiter Ordnung in der Wechselwirkung mit dessen Umgebung. In Gleichung (2.15) hängt der Zustand des Systems von dessen Vorgeschichte ab, was durch den Term $\hat{\rho}_S^I(\tau)$ im Integral zum Ausdruck kommt. Mit der Markov-Annahme

$$\hat{\rho}_S^I(\tau) \rightarrow \hat{\rho}_S^I(t) \quad (2.16)$$

werden diese Gedächtniseffekte vernachlässigt - die Zeitentwicklung des Systems $\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_S^I(t)$ hängt dann nur noch vom gegenwärtigen Zustand des Systems $\hat{\rho}_S^I(t)$ ab. Die "Erinnerungsfähigkeit" des Systems ist allgemein nur innerhalb von Zeitintervallen in der Größenordnung der Korrelationszeit gegeben [15]. Als Korrelationszeit wiederum wird das Zeitintervall bezeichnet, in dem sich das Bad an die Wechselwirkung mit dem System "erinnern" kann. Diese

hängt von der Natur des Bades ab. Wird das Bad beispielsweise durch ein Gas beschrieben, hat die Korrelationszeit typischerweise die Größenordnung der mittleren Zeit zwischen zwei Stößen eines Gasteilchens. Die bei der Beschreibung der Dynamik eines offenen Systems interessierende Zeitskala, die beispielsweise durch die Zerfallsrate vorgegeben ist, unterscheidet sich üblicherweise von der Korrelationszeit des Bades. Die Markov-Näherung besitzt immer dann Gültigkeit, wenn die charakteristische Zeitskala des Systems sehr viel größer ist als die Korrelationszeit des Bades. Mit anderen Worten: Wenn die Zeit in der eine signifikante Änderung des Systemzustandes erfolgt sehr viel größer ist als die Zeit, die das Bad für ein Rückkehr in den Gleichgewichtszustand benötigt, so ist die Markov-Annahme gerechtfertigt.

Die Herleitung einer allgemeineren Form als Gleichung (2.15) für der Zeitentwicklung eines offenen Systems ermöglicht der Einsatz geeigneter Projektionsoperatoren für die Reduktion auf das Primärsystem [19, 20]. So lassen sich auch Gleichungen in höherer Ordnung Störungstheorie erhalten. Solche Bewegungsgleichungen für den reduzierten Dichteoperator werden in der Literatur als verallgemeinerte Mastergleichungen bezeichnet [15]. Eine allgemeingültige Lösung dieser Integrodifferentialgleichung existiert bisher nicht. Für die meisten Problemstellungen erfordert bereits die numerische Lösung der verallgemeinerten Mastergleichung in Markov-Näherung, für die üblicherweise der Terminus Mastergleichung verwendet wird [20], einen erheblichen Rechenaufwand [21].

Die Redfield-Theorie [22, 23] ist eine der bekanntesten Verfahren zur Lösung der Mastergleichung. Sie verbindet die Technik der Projektionsoperatoren [24] mit der Störungstheorie, um zu einer mikroskopischen Beschreibung der System-Bad-Kopplung zu gelangen. Die Redfield-Bewegungsgleichung für die Matrixelemente des reduzierten Dichteoperators in der Basis der Eigenfunktionen des Systems lautet:

$$\dot{\rho}_{ij}(t) = -i\omega_{ij}\rho_{ij}(t) + \sum_{kl} \mathcal{R}_{ij,kl}\rho_{kl}(t) \quad (2.17)$$

wobei $\omega_{ij} = E_i - E_j$ die Übergangsfrequenz zwischen den Zuständen i und j darstellt. Der Redfield-Tensor $\mathcal{R}_{ij,kl}$ ist eine Matrix, die quadratisch vom Rang der Dichtematrix ρ_{ij} ist. Die Auswertung der einzelnen Matrixelemente erlaubt eine Klassifikation dissipativer Prozesse [19, 25]. Die Redfield-

Gleichung kann auch zu nicht positiv-definiten Dichtematrizen führen, wie beispielsweise beim Caldeira-Legget-Modell [26]. Da die Eigenwerte des Dichteoperators prinzipiell als Wahrscheinlichkeiten interpretierbar sein sollen, bietet die Redfield-Gleichung daher keine Garantie für die physikalische Relevanz der Resultate. Eine vollständige Positivität kann i.a. erst durch eine weitere Näherung, der sog. Säkularapproximation sichergestellt werden. Dabei wird die Summation in Gleichung (2.17) auf die Terme beschränkt, für welche die entsprechenden Eigenenergien der Bedingung $E_i - E_j - E_k + E_l = 0$ genügen [15].

Im Formalismus der dynamischen Halbgruppen wird die reduzierte Systemdarstellung als Ausgangspunkt gewählt. Die Bewegungsgleichung des reduzierten Dichteoperators ist dann durch die dissipative Liouville-von-Neumann-Gleichung

$$\dot{\hat{\rho}}_S(t) = \mathcal{L}\hat{\rho}_S(t) = -i \left[\hat{H}_S, \hat{\rho}_S \right] + \mathcal{L}_D(\hat{\rho}_S(t)) \quad (2.18)$$

gegeben. Dabei wird der Liouville-Superoperator \mathcal{L} in die Superoperatoren \mathcal{L}_H aus (2.7) und \mathcal{L}_D zur Beschreibung der dissipativen Dynamik separiert. Da bei dieser Methode sowohl die Erhaltung der Positivität von $\hat{\rho}_S$ als auch die Markov-Näherung vorausgesetzt wird [27, 28], müssen für die Menge der Abbildungen Λ_t , die die Zeitentwicklung

$$\hat{\rho}_S(t) = \Lambda_t \hat{\rho}_S(0) \quad (2.19)$$

beschreiben, gewisse Bedingungen erfüllt sein. Die Operatoren Λ_t sind im allgemeinen nicht invertierbar, um eine irreversible Zeitentwicklung sicherzustellen. Außerdem muss aufgrund der Markov-Annahme die Bedingung $\Lambda_t \Lambda_s = \Lambda_{t+s}$ für alle Zeiten $t, s > 0$ erfüllt sein. Abbildungen mit diesen Eigenschaften werden in der Mathematik als Halbgruppen bezeichnet, wonach diese Methode auch benannt wurde. Eine geeignete mathematische Form für \mathcal{L}_D in Gleichung (2.18), für welche die o.g. Bedingungen für die Zeitentwicklung des reduzierten Dichteoperators erfüllt sind, ist die sog. Lindblad-Form [27]:

$$\mathcal{L}_D \hat{\rho}_S = \sum_j \left(\hat{C}_j \hat{\rho}_S \hat{C}_j^\dagger - \frac{1}{2} \left[\hat{C}_j^\dagger \hat{C}_j, \hat{\rho}_S \right]_+ \right). \quad (2.20)$$

Die Summation wird dabei über alle möglichen Dissipationskanäle durchgeführt. Die Modellierung der Dissipation erfolgt in Gleichung (2.20) mithilfe

der Lindblad-Operatoren \hat{C}_j , die zur Algebra der beschränkten linearen Operatoren gehören und im Hilbertraum des Primärsystems wirken. Diese Operatoren müssen phänomenologisch bestimmt werden. Die Verwendung der Lindblad-Methode bietet sich daher für Probleme an, bei denen empirische Kenntnisse der Wechselwirkung zwischen System und Umgebung vorliegen und die Behandlung mit einem geeigneten mikroskopischen Modell für die System-Bad-Kopplung nicht zweckmäßig erscheint.

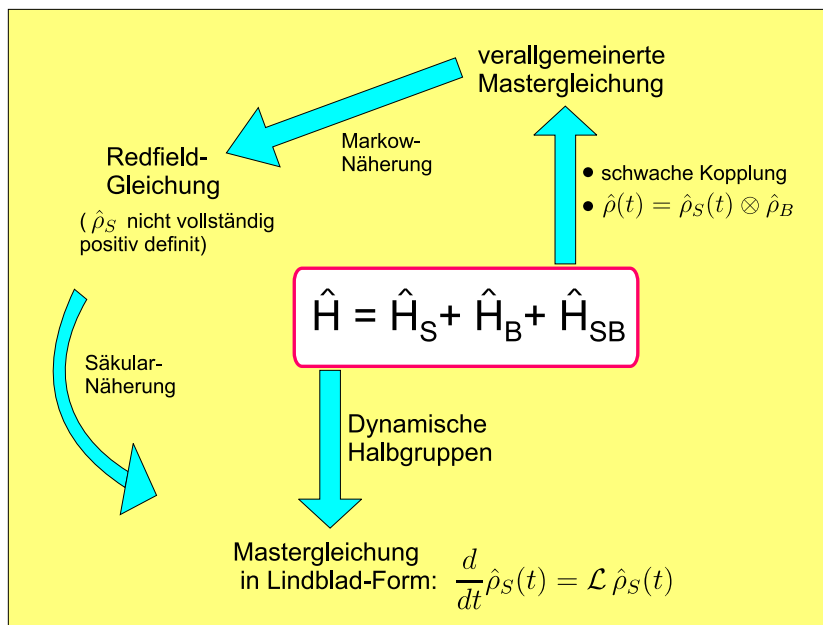


Abbildung 2.1: Methoden zur Beschreibung offener Quantensysteme

Die unterschiedlichen Konzepte zur Behandlung der reduzierten Dynamik eines offenen Systems sind in Abb. 2.1 nochmals illustriert. Dabei ist zu beachten, dass eine Reduktion der Redfield-Gleichung auf eine Bewegungsgleichung in Lindblad-Form nur unter Annahme der erwähnten Säkularapproximation möglich ist [15, 19].

Wie in Kapitel 2.1.1 dargelegt, kann die Dynamik offener Systeme nicht durch reine Zustände beschrieben werden. Die vorgestellten Methoden führen daher auch auf Bewegungsgleichungen, welche durch eine aufwendige Propagation des Dichteoperators bzw. der Dichtematrix gelöst werden müssen. Dabei skaliert der numerische Aufwand mit N^2 , wenn mit N die Dimension des System-Hilbertraumes bezeichnet wird. Motiviert durch die Zerlegung des

Dichteoperators in reine Zustände (2.4) sind auch indirekte Methoden zur Lösung der Bewegungsgleichung möglich, bei denen Wellenpakete propagiert werden. Diese weisen ein vorteilhafteres Skalierungsverhalten als die direkten Methoden auf, solange die Anzahl der zu propagierenden Wellenpakete klein gegen N ist. Es existieren eine Vielzahl solcher indirekten Wellenpaket-Methoden zur Beschreibung offener Quantensystem [12, 29–31]. Ein weit verbreitetes Verfahren ist die Monte-Carlo Wellenfunktionsmethode (MCWF), bei welcher der Einfluss der Umgebung auf das System durch eine stochastische Störung der verschiedenen Wellenfunktionen behandelt wird [32–35]. Es konnte gezeigt werden, dass diese Methode äquivalent zum beschriebenen Formalismus der dynamischen Halbgruppen und deshalb eine Lösung der dissipativen Liouville-von-Neumann-Gleichung in Lindblad-Form ist [32–34]. Dies trifft auch auf die von Gadzuk entwickelte *jumping wavepacket* Methode zu, welche auch in dieser Arbeit Verwendung finden soll [30]. Beide Methoden werden in Kapitel 3.2.1 genauer beschrieben.

Bisher beschränkte sich die Behandlung auf offene Systeme, welche durch die Reduktion des Gesamtsystems auf das Primärsystem gemäß Gleichung (2.11) beschrieben werden. Diese Betrachtung des von der Umgebung getrennten, reduzierten Systems steht in einem gewissen Widerspruch zu dem in Kapitel 2.1.1 erwähnten fundamentalen Prinzip der Untrennbarkeit zwischen zwei wechselwirkenden Systemen. Die Vernachlässigung der Umgebungsfreiheitsgrade durch Projektion auf das Primärsystem ist die Quelle des Nicht-Markov'schen "Gedächtnisterms" in der verallgemeinerten Mastergleichung. Denn die "Antwort" der Umgebung in der Gegenwart ist abhängig vom Verhalten des Systems in der Vergangenheit. Die Eliminierung der Umgebungsfreiheitsgrade schafft eine Verbindung zur Vergangenheit, die bei einer vollständigen Behandlung des Gesamtsystems nicht existieren würde.

Um nun eine von der Vergangenheit unabhängige Darstellung der Dynamik des Systems zu erhalten, wird die erwähnte Markov-Näherung eingeführt. Diese ist gültig, wenn die Zeitskala des Zerfalls der Badkorrelationen viel kleiner ist als die charakteristische Zeitskala für die Systembeschreibung. Diese Annahme ist jedoch in vielen Fällen nicht gerechtfertigt. Dies betrifft beispielsweise Fälle, in denen die Korrelationszeit des Bades sehr groß ist, wie etwa bei langsamen Molekülen in Lösungsmitteln oder bei niederfrequenten

Phononen. Auch wenn die Kopplung zwischen System und Bad sehr stark ist oder wenn die Dynamik des Systems auf einer sehr kurzen Zeitskala stattfindet, weil beispielsweise eine Anregung mit ultrakurzen Laserpulsen erfolgte, kann die Markov-Annahme ihre Gültigkeit verlieren.

2.1.3 Nicht-Markov'sche Methoden

Ein möglicher Ausgangspunkt zur Herleitung von Nicht-Markov'schen Methoden ist die verallgemeinerte Mastergleichung in zweiter Ordnung Störungstheorie. Es existieren verschiedene Verfahren zur Behandlung des "Gedächtnisterms".

Die spektrale Verteilung der System-Bad-Kopplung wird dabei i.a. durch die Spektraldichte $J(\omega)$ charakterisiert. Die Einführung fiktiver Badmoden zur Simulation der Spektraldichte des Bades wurde von Imamoglu vorgeschlagen [29]. Dies ist motiviert durch den Umstand, dass ein gegebener Nicht-Markov'scher Prozess durch einen Markov-Prozess eines Systems mit einem größeren Satz von Freiheitsgraden charakterisiert werden kann. Aus einer numerischen Zerlegung der Spektraldichte konnte schließlich eine exponentielle Form des Gedächtnisterms erhalten werden [36]. Diese eröffnet die Möglichkeit zu einem Übergang von einer Nicht-Markov'schen Bewegungsgleichung zu einem Satz von gekoppelten Markov'schen Gleichungen für die reduzierte Dichtematrix sowie für neu eingeführte Hilfsmatrizen, welche die Gedächtniseffekte berücksichtigen [10]. Die numerische Zerlegung der Spektraldichte enthält dann frei wählbare Parameter, wodurch eine gewisse Empirie in die Badbeschreibung involviert ist. Diese von Meier und Tannor entwickelte Methode erlaubt die Berücksichtigung der Wechselwirkung mit starken äußeren Feldern, die durch zeitabhängige Hamiltonoperatoren beschrieben werden. Allerdings ist mit der Anwendung der Methode ein enormer numerischer Aufwand verbunden, da sowohl für die Dichtematrix als auch für die eingeführten Hilfsmatrizen Bewegungsgleichungen gelöst werden müssen. Zudem steigt die Anzahl der erforderlichen Hilfsmatrizen mit sinkender Temperatur, weshalb die Methode besonders für die Modellierung von Relaxationsprozessen bei hohen Temperaturen geeignet ist. Ein Vergleich Nicht-Markov'scher Methoden mit verschiedenen Spektraldichtedarstellungen findet sich in Ref. [37].

Mančal et al. schlugen eine Entwicklung des reduzierten Dichteoperators

in eine Basis aus Laguerre-Polynomen vor [38]. Diese Entwicklung erlaubt eine Konvertierung der ursprünglichen Integrodifferentialgleichung für die Zeitentwicklung des reduzierten Dichteoperators in eine algebraische Gleichung für die Entwicklungskoeffizienten, welche mit geringerem numerischen Aufwand gelöst werden kann. Im Gegensatz zur Methode von Meier und Tanor [10] muss hier keine spezielle Form für die Spektraldichte angenommen werden. Andererseits können nur schwache äußere Felder zur Beschreibung der elektronischen Anregung berücksichtigt werden [38]. Die Methode wurde in [36] auf die Schwingungsrelaxation eines Moleküls nach erfolgter optischer Anregung angewandt. Durch numerische Simulationen konnte dabei demonstriert werden, dass die Bedeutung der “Gedächtniseffekte“ mit abnehmender Pulsdauer des Anregungslasers wächst [36].

Die bisher vorgestellten Methoden basieren strenggenommen auf Störungstheorie zweiter Ordnung in der System-Bad-Kopplung. Sie beruhen deshalb auf derselben Beschränkung hinsichtlich der System-Bad-Wechselwirkung und es lässt sich *a priori* nicht vorhersagen, welches Verfahren genauere Ergebnisse liefert. Für die Entwicklung exakterer Nicht-Markov’scher Theorien muss deswegen Störungstheorie höherer Ordnung als Ausgangspunkt gewählt werden. Die Beschreibung der Zeitentwicklung offener Systeme mit der verallgemeinerten Mastergleichung konnte bisher dahingehend erweitert werden, dass Terme bis zu vierter Ordnung in der System-Bad-Kopplung berücksichtigt werden [39–42]. Aufgrund des gewaltigen analytischen bzw. numerischen Aufwandes sind solche Methoden nur bedingt von praktischem Nutzen und konnten bisher lediglich auf einfache Modellsysteme angewandt werden [42]. Dies gilt auch für Verfahren, die auf einer approximativen Summation aller Terme der störungstheoretischen Entwicklung der System-Bad-Wechselwirkung bis zu unendlicher Ordnung basieren [43–45].

Eine Alternative zur störungstheoretischen Behandlung der System-Bad-Kopplung wird in [46] aufgezeigt. Die Grundlage hierfür bildet die Nakajima-Zwanzig Formulierung der verallgemeinerten Mastergleichung [19], bei der sich die Behandlung des dissipativen Terms auf eine Berechnung eines Superoperators für den Gedächtnis-term reduziert. Dieser wird durch einen neuen Typ von systemabhängigen Bad-Korrelationsfunktionen charakterisiert. Mit dieser Methode konnte ein Zwei-Zustand-System, welches linear an ein aus

harmonischen Oszillatoren bestehendes Bad gekoppelt ist, vollständig beschrieben werden [46].

Die Pfadintegral-Formulierung der Quantenmechanik offeriert eine komplett andere Beschreibung dissipativer Effekte im Vergleich zur üblichen Herangehensweise, die auf der verallgemeinerten Mastergleichung aufbaut [17, 47]. Die aus dem Dichteoperator in Ortsraum-Darstellung gebildete Dichtematrix ist dabei gegeben durch ein doppeltes Pfadintegral, welches alle möglichen Pfade zwischen der Anfangszeit t_0 und der aktuellen Zeit t beinhaltet. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Methoden wird der Einfluss des Bades auf das zu betrachtende System nicht durch einen Gedächtnisterm, sondern durch ein neu eingeführtes Influenzfunktional (IF) beschrieben. Dieses enthält die Zeitkorrelationen zwischen verschiedenen Pfaden [48]. Im Prinzip kann damit die Kopplung zwischen System und Umgebung exakt beschrieben werden, d.h. Nicht-Markov'sche Effekte werden berücksichtigt. Ein bemerkenswerter Erfolg dieser Methode war die Tatsache, dass ein exaktes Influenzfunktional in geschlossener Form für den Fall einer linearen Kopplung an ein Bad aus harmonischen Oszillatoren berechnet werden kann [17, 49]. Daraus wurde auch das bekannte Caldeira-Leggett Modell zur Beschreibung quantendissipativer Effekte abgeleitet [49]. Trotz neuerlicher Anstrengungen mithilfe semiklassischer Näherungen ein Influenzfunktional auch für den Fall einer nichtlinearen Kopplung an ein anharmonisches Bad zu entwickeln [50–52], liegen die Stärken des Pfadintegral-Formalismus in der Beschreibung von Systemen, die an ein Bad aus harmonischen Oszillatoren gekoppelt sind. Bisher konnte diese Methode jedoch lediglich auf einfache Modellsysteme angewandt werden, was besonders dem immensen numerischen Aufwand bei der multidimensionalen Integration geschuldet ist. Weiter beeinträchtigt wird die Anwendung der Methode durch die Tatsache, dass die Behandlung zeitabhängiger Hamiltonoperatoren beispielsweise für die Beschreibung der optischen Anregung nicht möglich ist. Weil Pfadintegrale prinzipiell numerisch exakte Resultate liefern und Näherungen erst durch die Festlegung der Hamiltonoperatoren getroffen werden, bietet sich diese Methode als Vergleichstest für neuentwickelte Verfahren an [10, 45].

Die erwähnten Methoden sind lediglich einige ausgewählte Beispiele für mögliche Behandlungen offener Quantensysteme ohne die Markov-Approxi-

mation. Aufgrund der angewandten Näherungen und Bedingungen existiert jedoch meist zu jeder Methode ein bevorzugter, stark eingeschränkter Anwendungsbereich. Eine mögliche Anwendung setzt deshalb möglichst genaue Kenntnisse des zu modellierenden physikalischen Prozesses voraus.

Bei den bisher beschriebenen Methoden wird stets von einer reduzierten Systemdarstellung ausgegangen, welche i.d.R. durch Spurbildung über die Freiheitsgrade der Umgebung nach Gleichung (2.11) erhalten wird. Im Gegensatz dazu wählt die in der vorliegenden Arbeit verwendete Surrogate Hamiltonian Methode das Gesamtsystem bestehend aus Primärsystem und Bad als Ausgangspunkt. Die Zeitentwicklung des Gesamtsystems kann schließlich mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung beschrieben werden, da das Gesamtsystem als abgeschlossen betrachtet und demnach durch einen einzelnen Zustandsvektor dargestellt werden kann. Eine derartige Vorgehensweise ist auch deshalb von Bedeutung, weil durch Lindblad bewiesen werden konnte, dass eine reduzierte Dynamik offener Quantensysteme im allgemeinen nur bei einer Vernachlässigung der System-Bad-Korrelationen existiert [53].

Innerhalb der Surrogate Hamiltonian Methode erfolgt durch kontrollierte Approximationen eine numerisch handhabbare Darstellung des Gesamtsystems, deren Gültigkeitsdauer jedoch begrenzt ist. Die Zeitentwicklung des Gesamtsystems wird durch die Schrödingergleichung beschrieben, wodurch eine standardmäßige Behandlung zeitabhängiger Hamiltonoperatoren ermöglicht wird. Eine Einschränkung bezüglich der Stärke der System-Bad-Wechselwirkung ist nicht erforderlich. Wegen der begrenzten Gültigkeitsdauer ist die Methode besonders zur Simulation von Relaxationsprozessen mit sehr großen Zerfallsraten geeignet. Im folgenden Abschnitt soll diese Methode ausführlich erklärt und ihre Vor- und Nachteile diskutiert werden.

2.2 Die Surrogate Hamiltonian Methode

2.2.1 Die Einführung eines *Surrogate Hamiltonian*

Die Basis der Surrogate Hamiltonian Methode bildet erneut die Separation des Gesamtsystems in ein niedrigdimensionales Primärsystem und ein hochdimensionales Bad nach Gleichung (2.8). Wie bereits erwähnt, kann das Bad durch abstrakte Badmoden beschrieben werden, wenn es lediglich be-

züglich seines Einflusses auf das Primärsystem von Interesse ist. Die wesentliche Approximation der Methode ist daher auch eine implizite Beschreibung des Bades mit abstrakten, repräsentativen Badmoden. Prinzipiell haben sich zwei elementare Varianten der Baddarstellung bewährt. Die Badmoden können durch harmonische Oszillatoren [17] oder durch Zwei-Zustand-Systeme (ZZS) [18] modelliert werden. Die Vorstellung eines harmonischen Bades stammt von einer Normalmodenanalyse mit schwacher System-Bad-Kopplung, welche die Gültigkeit der harmonischen Näherung garantiert [17]. Die Möglichkeit, durch Diagonalisierung des Hamiltonoperators die Energiezustände und damit das Energiespektrum des Bades zu ermitteln, begründet die Idee eines ZZS- bzw. Spin-Bades. Das Energiespektrum wird folglich repräsentiert durch einen Satz von Zwei-Zustand-Systemen.

Im folgenden sollen nun kurz die Ausführungen aus Ref. [13] dargelegt werden, in welcher die Methode erstmalig angewendet wurde. Dabei wurde die dissipative Dynamik eines Adsorbates an einer Metalloberfläche untersucht. Dieser Prozess kann durch die Dynamik eines Primärsystems, welches linear an ein Bad aus unabhängigen harmonischen Oszillatoren gekoppelt ist, modelliert werden. Das Primärsystem wird durch den eindimensionalen System-Hamiltonoperator

$$\hat{H}_S = \hat{T} + V_S(\hat{R}) \quad (2.21)$$

beschrieben, wobei $\hat{T} = \hat{P}^2/2m$ und V_S die Operatoren für die kinetische bzw. potentielle Energie darstellen. Der Bad-Hamiltonoperator ist in der Darstellung der zweiten Quantisierung zerlegt in eine unendliche Summe

$$\hat{H}_B = \sum_j \epsilon_j \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_j \quad (2.22)$$

mit dem Besetzungszahloperator $\hat{n}_j = \hat{b}_j^\dagger \hat{b}_j$ und der Energie der j ten Badmode ϵ_j . Die Operatoren \hat{b}_j^\dagger und \hat{b}_j sind Erzeugungs- bzw. Vernichtungsoperatoren der abstrakten Badmode j , welche die Vertauschungsrelationen für Bosonen erfüllen. Die Kopplung zwischen System und Bad wird vereinfacht durch einen in den Badkoordinaten linearen Wechselwirkungsterm beschrieben, was zu einem Hamiltonoperator der Form

$$\hat{H}_{SB} = f(\hat{R}) \sum_j V_j (\hat{b}_j^\dagger + \hat{b}_j) \quad (2.23)$$

führt. Die Wechselwirkung ist charakterisiert durch die dimensionslose geometrische Kopplungsfunktion $f(\hat{R})$ und die Kopplungskonstante V_j . Das Ziel besteht nun in der Konstruktion eines aus einer endlichen Anzahl von Badmoden bestehenden Hamiltonoperators, welcher möglichst genau die Dynamik eines Systems unter dem Einfluss eines unendlich-dimensionalen Bades für eine endliche Zeit beschreibt. Um dies zu erreichen, wird das physikalisch korrekt beschriebene Bosonen-Bad in ein vereinfachtes, "endliches" Bad transformiert. Ausgangspunkt für die Beschreibung der Dynamik sind die Heisenberg-Bewegungsgleichungen für das Primärsystem, welche durch

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\hat{R} &= \frac{\hat{P}}{m}, \\ \frac{d}{dt}\hat{P} &= -\frac{d}{d\hat{R}}V_S(\hat{R}) - \frac{d}{d\hat{R}}f(\hat{R}) \sum_j V_j (\hat{b}_j^\dagger + \hat{b}_j). \end{aligned} \quad (2.24)$$

gegeben sind. Zunächst wird nun von einem Bad mit einer unendlichen Anzahl von Badmoden ausgegangen. Für diesen Fall kann die Summe in (2.24) durch ein Integral, $\sum_j \longrightarrow \int d\epsilon \rho(\epsilon)$, ersetzt werden und es folgt

$$\sum_j V_j (\hat{b}_j^\dagger + \hat{b}_j) = \int d\epsilon \rho(\epsilon) \sqrt{J(\epsilon)} (\hat{a}^\dagger(\epsilon) + \hat{a}(\epsilon)). \quad (2.25)$$

wobei die Zustandsdichte $\rho(\epsilon)$ und die Spektraldichte $J(\epsilon)$ des Bades eingeführt wurden. Der Erzeugungsoperator $\hat{a}^\dagger(\epsilon)$ eines *Wechselwirkungs-Bosons* ist definiert durch

$$\hat{a}^\dagger(\epsilon) = \frac{1}{\sqrt{J(\epsilon)}} \sum_j V_j \hat{b}_j^\dagger \delta(\epsilon - \epsilon_j). \quad (2.26)$$

Ein analoger Zusammenhang besteht für den entsprechenden Vernichtungsoperator $\hat{a}(\epsilon)$. Die Spektraldichte $J(\epsilon)$ dient in den Gleichungen (2.25) und (2.26) als Normierungsfaktor. Bei einem Vergleich verschiedener Methoden muss jedoch besonders auf die Darstellung dieser Spektraldichte geachtet werden, da keine einheitliche Definition für diese Größe existiert. Wenn sie die Zustandsdichte beinhalten soll [54], wird sie durch

$$J(\epsilon) = \sum_j |V_j|^2 \rho(\epsilon) \delta(\epsilon - \epsilon_j). \quad (2.27)$$

charakterisiert [55]. Die Spektraldichte bestimmt damit die effektive System-Bad-Wechselwirkung, weil sie nach (2.27) die mit der Zustandsdichte gewichtete Kopplungskonstante darstellt. Als Konsequenz ist somit der Einfluss des Bades auf das System vollständig durch die Spektraldichte $J(\epsilon)$ festgelegt.

Das aus System und Bad bestehende Gesamtsystem kann nun mit dem neu konstruierten *Surrogate Hamiltonian*

$$\begin{aligned} \hat{H}_{surr} = & \hat{T} + V_S(\hat{R}) + \int d\epsilon \rho(\epsilon) \epsilon \hat{a}^\dagger(\epsilon) \hat{a}(\epsilon) \\ & + f(\hat{R}) \int d\epsilon \rho(\epsilon) \sqrt{J(\epsilon)} (\hat{a}^\dagger(\epsilon) + \hat{a}(\epsilon)) . \end{aligned} \quad (2.28)$$

beschrieben werden. Formal wird die Dynamik des Primärsystems mit diesem Hamiltonoperator korrekt wiedergegeben.

Für die Konstruktion eines endlichen Bades bestehend aus N Oszillatoren muss vorausgesetzt werden, dass die gegebene Spektraldichte des kompletten Bades von endlicher Ausdehnung ist. D.h. es existiert ein Energieintervall $[\epsilon_0, \epsilon_c]$ außerhalb dessen die Spektraldichte Null ist. Sie wird dann durch N Energiepunkte ϵ_i , $i = 0, \dots, N-1$ innerhalb des Intervalls $[\epsilon_0, \epsilon_c]$ dargestellt. Für diese Energien sind bosonische Erzeuger $\hat{a}_i^\dagger = \hat{a}^\dagger(\epsilon_i)$ und Vernichter $\hat{a}_i = \hat{a}(\epsilon_i)$ definiert und die Zustandsdichte $\rho(\epsilon_i) \approx (\epsilon_{i+1} - \epsilon_i)^{-1}$ des diskreten Bades bestimmt mit der Beziehung

$$v_i \hat{a}_i^\dagger \rho(\epsilon_i) = \sqrt{J(\epsilon_i)} \hat{a}^\dagger(\epsilon_i), \quad (2.29)$$

die effektive System-Bad-Wechselwirkung. Die Kopplungskonstante v_i , welche die Stärke der Wechselwirkung zwischen der Badmode i und dem Primärsystem beschreibt, ist dann durch

$$v_i = \sqrt{J(\epsilon_i)/\rho(\epsilon_i)} \quad (2.30)$$

festgelegt. Nach erfolgter Diskretisierung folgt schließlich für den *Surrogate Hamiltonian*:

$$\hat{H}_{surr} = \hat{T} + V_S(\hat{R}) + \sum_{i=0}^{N-1} \epsilon_i \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i + f(\hat{R}) \sum_{i=0}^{N-1} v_i (\hat{a}_i^\dagger + \hat{a}_i) . \quad (2.31)$$

Dieser Hamiltonoperator beschreibt die korrelierte System-Bad Dynamik. In dieser Form ist seine Anwendung für numerische Studien jedoch sehr aufwändig, weshalb eine weitere Approximation erforderlich ist. Diese basiert auf

der Annahme einer sehr niedrigen Badtemperatur, so dass nur der Grundzustand sowie der erste angeregte Zustand der harmonischen Oszillatoren signifikant besetzt sind. Das aus N Oszillatoren bestehende harmonische Bad kann dementsprechend durch ein Spin-Bad bestehend aus N Zwei-Zustand-Systemen ersetzt werden. Dieser Übergang infolge der Tieftemperatur-Annahme ist in Abb. 2.2 anschaulich dargestellt. Die Bosonen-Operatoren können dann durch Spin-Operatoren ersetzt werden:

$$\begin{aligned}\hat{a}_i^\dagger &\rightarrow \hat{\sigma}_i^\dagger, \\ \hat{a}_i &\rightarrow \hat{\sigma}_i.\end{aligned}\tag{2.32}$$

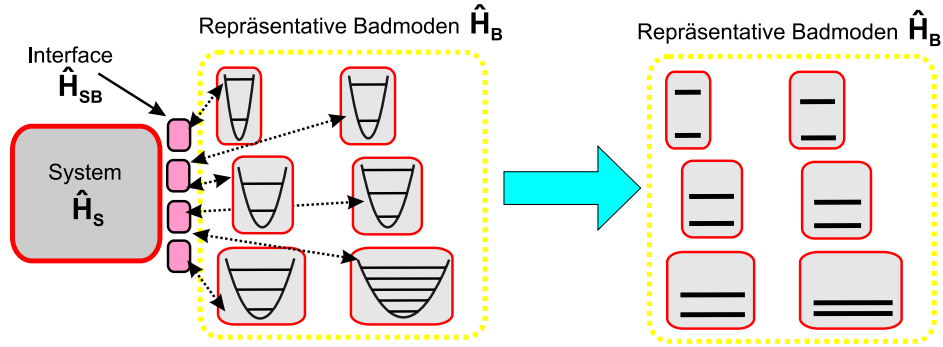


Abbildung 2.2: Modell eines ZZS-Bades als Tieftemperatur-Näherung eines harmonischen Bades

Der Definitionsbereich des nach Substitution von (2.32) in (2.31) erhaltenen Hamiltonoperator \hat{H}_{Surr} ist der Produktraum $\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B$, wobei mit \mathcal{H}_S und \mathcal{H}_B die Hilberträume des Primärsystems bzw. des Bades bezeichnet werden. Die Basis des Bad-Hilbertraumes \mathcal{H}_B bilden *Spin-Up*- und *Spin-Down*-Zustände, die jeweils ein angeregtes bzw. nicht-angeregtes ZZS symbolisieren. Ein einzelnes ZZS spannt demnach einen zweidimensionalen Hilbertraum auf. Aufgrund der möglichen Kombination der zwei Basiszustände aller N Badmoden beträgt die Dimension des Bad-Hilbertraumes 2^N . Die Dimension des Produktraumes ist dann durch

$$\dim(\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_B) = 2^N \dim(\mathcal{H}_S)\tag{2.33}$$

gegeben. Wird das Primärsystem durch eine Wellenfunktion repräsentiert, so kann der Zustand des Gesamtsystems demzufolge mit einem Spinor aus 2^N Wellenfunktionen beschrieben werden.

2.2.2 Die numerische Realisierung

Um eine effektive numerische Implementation der gesamten System-Bad Dynamik zu garantieren, müssen die 2^N Spinorkomponenten bitweise sortiert vorliegen. Konkret bedeutet dies, dass die j -te Komponente eine Spinanordnung repräsentiert, die durch die Binärdarstellung von j gegeben ist. So wird beispielsweise durch die 5. Spinorkomponente (Bitdarstellung: $5 = 2^0 + 2^2 \rightarrow 101$) eine Spinanordnung des Bades dargestellt, bei der sich nur das *erste* und das *dritte* ZZS in einem angeregten Zustand befinden. Dabei werden die Bits von rechts nach links gezählt und die Zwei-Zustand-Systeme müssen in geeigneter Weise durchnummeriert sein. Die Spin-Operatoren eines aus einem einzelnen ZZS bestehenden Bades ($N = 1, \dim(\mathcal{H}_B) = 2$)

$$\hat{\sigma}^\dagger = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \hat{\sigma} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

bilden die Basis zur Konstruktion höherdimensionaler Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Die im *Surrogate Hamiltonian* enthaltenen Badoperatoren können dann sukzessiv aus den Spinoperatoren (2.34) aufgebaut werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Konstruktion der Badoperatoren findet sich in [55].

Mit der Beschreibung des System-Bad Zustandes durch 2^N Wellenfunktionen werden alle möglichen System-Bad-Korrelationen berücksichtigt. Für eine möglichst korrekte Badbeschreibung ist es jedoch nicht in jedem Fall zwingend erforderlich, alle möglichen Kombinationen der Basiszustände der N Badmoden zu beachten. Dann ist es zweckmäßig, die Anzahl der erlaubten simultanen Anregungen von Badmoden zu beschränken. Im Extremfall können nur Einfachanregungen im Bad zugelassen werden, wodurch die Dimension von \mathcal{H}_B von 2^N auf $N + 1$ reduziert wird. Dieser Übergang von einer exponentiellen zu einer linearen Skalierung bezüglich der Anzahl der Badmoden verringert den numerischen Aufwand möglicher Anwendungsrechnungen erheblich. Durch einen Konvergenztest bei sukzessiver Erhöhung der erlaubten Simultananregungen von Badmoden kann die Approximation für die jeweilige Simulation getestet werden.

Auf ähnliche Weise kann die Qualität der Näherung durch einen *Surrogate Hamiltonian* kontrolliert werden. Wie bereits dargelegt, ist im Grenzwert einer unendlichen Anzahl von Badmoden, $N \rightarrow \infty$, der *Surrogate Hamiltonian*

identisch mit dem ursprünglichen, “wahren“ Hamiltonoperator des Gesamtsystems. Durch eine Erhöhung von N kann somit prinzipiell die Konvergenz der Methode getestet werden.

Die Anzahl der erforderlichen Badmoden in einer Simulation ist dabei abhängig von den Zeitskalen des Systems, des Bades und eines möglichen äußeren Feldes. Diese Eigenschaft der Surrogate Hamiltonian Methode kann mit der Energie-Zeit Unschärferelation begründet werden (siehe Abb. 2.3). In einem endlichen Betrachtungszeitraum kann das Energiespektrum des Bades nicht beliebig genau aufgelöst werden. Innerhalb dieses Zeitintervalls ist daher eine diskrete Badbeschreibung mit einer endlichen Anzahl von Badmoden vollkommen korrekt. Die Zustandsdichte des diskreten Bades ist dabei umgekehrt proportional zum gewählten Zeitintervall.

$$\left. \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right\} \Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} \left\{ \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \right.$$

Abbildung 2.3: In einem bestimmten Zeitintervall kann die Zustandsdichte der Badenergien nicht beliebig genau aufgelöst werden.

Aus dieser Argumentation können folgende wichtige Schlussfolgerungen gezogen werden. Die Methode eignet sich besonders zur Modellierung ultrakurzer Phänomene wie beispielsweise der laserinduzierten Desorption kleiner Moleküle von Oberflächen [14] oder der Ladungstransferprozesse in kondensierter Materie [56]. Im Gegensatz zu den störungstheoretischen Betrachtungen muss hier nicht eine schwache System-Bad-Kopplung angenommen werden, wenngleich die erforderliche Anzahl von Badmoden mit der Kopplungsstärke steigt.

In der hier erläuterten Verwendung eines *Surrogate Hamiltonians* aus [13] wurde das ZZS-Bad als Tieftemperaturnäherung eines harmonischen Bades eingeführt. Die System-Bad-Kopplung ergab sich dann nach Gleichung (2.30) aus der Spektraldichte $J(\epsilon_i)$ und der Zustandsdichte $\rho(\epsilon_i)$ der Badmoden. Wie bereits am Anfang des Kapitels erwähnt, kann ein ZZS-Bad auch als eine Darstellung des durch Diagonalisierung ermittelten Energiespektrums

des Bades aufgefasst werden. Um dann zu einem Ausdruck für den *Surrogate Hamiltonian* \hat{H}_{Surr} zu gelangen, muss die Wechselwirkung zwischen dem System und den Badmoden mithilfe eines mikroskopischen Modells charakterisiert werden. Diese Art der Badbeschreibung wird auch in der vorliegenden Arbeit angewandt. Auf das mikroskopische Modell zur Charakterisierung des Bades wird in Kapitel 3.3.3 ausführlich eingegangen.

Der so erhaltene *Surrogate Hamiltonian* \hat{H}_{Surr} bildet den Ausgangspunkt für mögliche quantendynamische Simulationen. Die zeitabhängige Schrödingergleichung mit \hat{H}_{Surr} wird für die "surrogate" Wellenfunktion $|\Psi_{Surr}\rangle$ gelöst. $|\Psi_{Surr}\rangle$ charakterisiert also den Zustand des Gesamtsystems und kann wie erwähnt durch einen Spinor bestehend aus 2^N Komponenten dargestellt werden, wenn N die Anzahl der Badmoden ist. Die Komponenten sind dabei Wellenfunktionen, die das Primärsystem für eine bestimmte Spinanordnung des Bades beschreiben. Auf die Darstellung und Propagation von solchen Wellenfunktionen in quantendynamischen Simulationen wird in Kapitel 2.3 ausführlich eingegangen. Observablen bezüglich des Primärsystems können nach Gleichung (2.6) aus dem reduzierten Dichteoperator

$$\hat{\rho}_S = \text{tr}_B\{|\Psi_{Surr}\rangle\langle\Psi_{Surr}|\} \quad (2.35)$$

bestimmt werden, wobei mit $\text{tr}_B\{ \}$ die partielle Spurbildung über die Badfreiheitsgrade bezeichnet wird. Wenn die k -te Komponente des Gesamtspinors durch die Wellenfunktion $|\Psi_k\rangle$ mit $0 \leq \langle\Psi_k|\Psi_k\rangle \leq 1$ beschrieben wird, dann ist die Spurbildung in Gleichung 2.35 durch

$$\hat{\rho}_S = \sum_{k=1}^{2^N} |\Psi_k\rangle\langle\Psi_k| \quad (2.36)$$

gegeben. Diese Gleichung entspricht dabei formal der in Kapitel 2.1.1 diskutierten Zerlegung eines Dichteoperators in reine Zustände (siehe Gleichung (2.4)). Mit anderen Worten: Der gemischte Zustand des Primärsystems ist durch ein Ensemble aus Zuständen gegeben, welche mit den Spinorkomponenten $|\Psi_k\rangle$ beschrieben werden. Der Erwartungswert eines auf das Primärsystems wirkenden Operator \hat{A} kann entsprechend Gleichung (2.2) durch eine inkohärente Summe über alle Spinorkomponenten gewichtet mit deren Besetzungswahrscheinlichkeit ermittelt werden. Hier zeigt sich ein wesentlicher Unterschied zu den im vorangegangenen Kapitel dargelegten Methoden. Es

wird eine System-Bad Gesamtwellenfunktion propagiert. Eine Reduktion auf das Primärsystem ist lediglich für die Berechnung von Erwartungswerten von Operatoren des Primärsystems notwendig.

Im Gegensatz dazu wird in den meisten anderen Methoden zur Beschreibung der dissipativen Quantendynamik [15, 19, 57] die Reduktion auf das Primärsystem vor der Zeit-Propagation vorgenommen. Dabei werden die Korrelationen zwischen System und Bad zunächst vernachlässigt und anschließend mit großem Aufwand wieder einbezogen [10]. Die Surrogate Hamiltonian Methode setzt dagegen konsequent auf eine Propagation des Gesamtsystems, welches ersatzweise durch ein Primärsystem gekoppelt an eine endliche Anzahl von Badmoden dargestellt wird. In dieser Beschreibung werden alle möglichen Korrelationen zwischen System und Bad berücksichtigt. Außerdem bereitet die Behandlung eines zeitabhängigen äußeren Feldes kein zusätzliches Problem, da bei Anwendung der Methode lediglich die Schrödingergleichung für eine Wellenfunktion gelöst werden muss.

Die Möglichkeiten der Methode für die Beschreibung dissipativer Phänomene können beispielhaft mit deren Anwendung auf bekannte Standardmodelle aufgezeigt werden. Ein wichtiger Aspekt dabei ist die Konvergenz der Methode bezüglich der Anzahl der Badmoden. Ein typisches Standardmodell für die dissipative Dynamik ist ein harmonischer Oszillator, welcher linear an ein Bad gekoppelt ist. Zur Beschreibung der Schwingungsrelaxation dieses Systems konnte die Surrogate Hamiltonian Methode erfolgreich getestet werden [13, 55]. Für eine schwache Kopplung existiert außerdem eine analytische Lösung [54]. Der *Surrogate Hamiltonian* eines solchen Systems hat dann folgende Gestalt:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2\hat{R}^2 + \sum_i \epsilon_i \hat{\sigma}_i^\dagger \hat{\sigma}_i + \hat{R} \sum_i v_i (\hat{\sigma}_i^\dagger + \hat{\sigma}_i). \quad (2.37)$$

Das Bad wird charakterisiert durch eine lineare Spektraldichte mit exponentiellen *Cutoff*

$$J(\epsilon) = \eta \epsilon \exp(-\epsilon/\epsilon_c), \quad (2.38)$$

wobei mit ϵ_c die *Cutoff*-Frequenz bezeichnet wird. Der dimensionslose Parameter η legt die Stärke der System-Bad-Kopplung fest. Die Koeffizienten v_i

werden dabei nach (2.30) aus dieser Spektraldichte bestimmt. Dabei wurden aus einem festgelegten Energieintervall die Energiepunkte des Bades ϵ_i äquidistant ausgewählt. Nach erfolgter Auslenkung des Grundzustandes wird das mit dem *Surrogate Hamiltonian* beschriebene Gesamtsystem anschließend zeitlich entwickelt. Der korrelierte Grundzustand des an das Bad gekoppelten Systems wird dabei durch Propagation in Imaginärzeit ermittelt (siehe Anhang A).

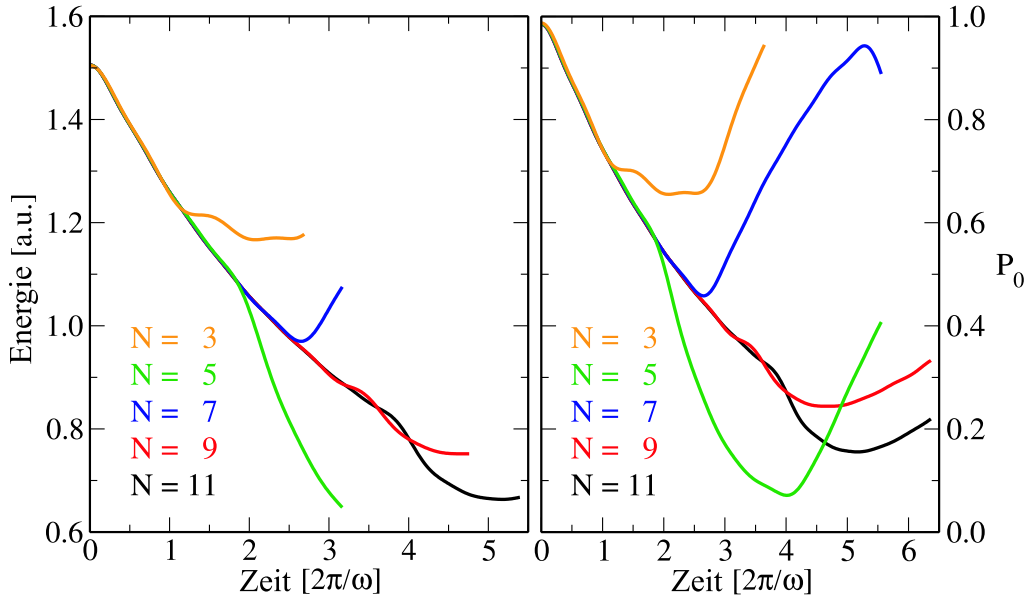


Abbildung 2.4: Relaxation eines harmonischen Oszillators: Dargestellt sind für eine variierte Anzahl der Badmoden die Systemenergie (links) sowie die Besetzung P_0 der nullten Spinorkomponente (rechts) in Abhängigkeit von der Propagationszeit, welche in der Einheit der Oszillatorperiode gegeben ist (aus [55]).

Die Energierelaxation eines harmonischen Oszillators mit Einheitsmasse und -frequenz ($m = 1, \omega = 1$) ist im linken Teil der Abb. 2.4 dargestellt [55]. Dabei wurde eine schwache System-Bad-Kopplung ($\eta = 0.01$) gewählt, um einen Vergleich mit der analytischen Lösung des Problems zu ermöglichen. Es kann deutlich ein exponentieller Zerfall der Energie des Primärsystems beobachtet werden. Die Zerfallsrate beträgt dabei $2\pi\eta\omega$, was der analytischen Berechnung für eine schwache System-Bad-Wechselwirkung entspricht [54].

In dieser Simulation wird die grundlegende Konvergenzeigenschaft der Methode deutlich. Eine Erhöhung der Anzahl der Badmoden N vergrößert das Zeitintervall des konvergenten Teils der Approximation.

Die endliche Struktur des Bades zeigt sich in den Simulationen als eine Art von Energierücklauf (Rekurrenz). Nach einer bestimmten Zeit, der Rekurrenzzeit t_R , kommt es zu einem Energietransfer vom Bad zurück auf das System. Eine Erhöhung der Badmodenzahl N vergrößert die Rekurrenzzeit, weshalb die Zahl der benötigten Badmoden prinzipiell durch die Zeitskala der Dynamik des jeweiligen Problems festgelegt ist. Eine messbare Größe für die beschriebene Rekurrenz ist die Besetzung P_0 des Zustand mit keiner angeregten Badmode. In der erwähnten Bitdarstellung ist dieser Zustand äquivalent mit der nullten Spinorkomponente. Eine zunehmende Besetzung der nullten Spinorkomponente P_0 korrespondiert zu einem Transfer von Population und Energie vom Bad auf das System. Die Rekurrenzzeit t_R kann deshalb mit der Zeit gleichgesetzt werden, in der erstmals ein Ansteigen von P_0 beobachtet wird. Aus dem rechten Diagramm in Abb. 2.4 kann daher direkt die Rekurrenzzeit des harmonischen Oszillators für eine bestimmte Badmodenzahl abgelesen werden. Auch die Tatsache, dass mit steigendem N die Rekurrenzzeit vergrößert wird, konnte mit der beschriebenen Simulation demonstriert werden (Abb. 2.4).

2.2.3 Die Beschreibung der Wechselwirkung

Die bisherigen Betrachtungen zur Anwendung der Surrogate Hamiltonian Methode waren auf eine eindimensionale Systemdynamik sowie auf einen simplen linearen Wechselwirkungsterm in der System-Bad-Kopplung beschränkt (siehe Gleichung 2.23). Im folgenden soll kurz die Erweiterung der Methode auf höherdimensionale Probleme mit einer allgemeineren Darstellung der Wechselwirkung zwischen System und Bad erläutert werden.

In der Theorie der kondensierten Materie und deren Anwendung beispielsweise zur Beschreibung von Oberflächenphänomenen wird üblicherweise die Systemdynamik in elektronische und Kern-Freiheitsgrade separiert. Es müssen also sowohl die Dynamik der Kerne als auch mögliche elektronische Anregungs- und Relaxationsprozesse theoretisch erfasst werden. Außerdem zeigen quantenmechanische Systeme bei der Wechselwirkung mit der Umge-

bung neben der von klassischen Systemen bekannten Energierelaxation auch eine Phasenrelaxation. Damit ist die bereits in Kapitel 2.1.1 beschriebene Dekohärenz wechselwirkender Systeme gemeint, die auch als Dephasierung bezeichnet wird. Es existieren also vier verschiedene dissipative Prozesse, die in der Surrogate Hamiltonian Methode mit unterschiedlichen Hamiltonoperatoren für die System-Bad-Wechselwirkung modelliert werden können: die Kern-Relaxation (nr), die elektronische Relaxation (er), die Kern-Dephasierung (nd) und die elektronische Dephasierung (ed)

$$\hat{H}_{SB} = \hat{H}_{SB}^{nr} + \hat{H}_{SB}^{er} + \hat{H}_{SB}^{nd} + \hat{H}_{SB}^{ed} . \quad (2.39)$$

Als Energierelaxation wird der Austausch von Energie zwischen System und Bad bezeichnet, welcher schließlich zu einem thermischen Gleichgewicht führt. Dieser Vorgang wird innerhalb der Methode mit einer Energieentnahme aus dem Primärsystem bei gleichzeitiger Erzeugung einer Badmode ($\hat{\sigma}_i^\dagger$) simuliert. Der umgekehrte Prozess der Zerstörung einer angeregten Badmode ($\hat{\sigma}_i$) verbunden mit einem Energietransfer auf das System ist ebenfalls möglich. Der System-Hamiltonoperator \hat{H}_S soll nun auf zwei elektronischen Zuständen beschrieben werden, weshalb als Verallgemeinerung von Gleichung (2.23) der Operator

$$\hat{H}_{SB}^{nr} = \begin{pmatrix} f_g(\hat{Q}) & 0 \\ 0 & f_e(\hat{Q}) \end{pmatrix} \otimes \sum_i d_i^{nr} (\hat{\sigma}_i^\dagger + \hat{\sigma}_i) , \quad (2.40)$$

den Energieaustausch zwischen den Badmoden und den Freiheitsgraden der Kernbewegung des Systems modelliert. Dabei sind $f_{g/e}(\hat{Q})$ Funktionen der Systemkoordinaten \hat{Q} , die für den Grundzustand und den elektronisch angeregten Zustand verschiedene System-Bad-Kopplungen zulassen. Die Kopplungskonstante d_i^{nr} kann wie bereits erwähnt mit

$$d_i^{nr} = \sqrt{J(\epsilon_i)/\rho(\epsilon_i)} \quad (2.41)$$

aus der Spektraldichte $J(\epsilon_i)$ und der Zustandsdichte $\rho(\epsilon_i)$ des Bades bestimmt werden. Bei der elektronischen Relaxation, die auch als elektronisches *Quenching* bezeichnet wird, existiert dagegen eine Kopplung zwischen dem elektronischen Freiheitsgrad und den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren des Bades. Dieser dissipative Prozess wird durch

$$\hat{H}_{SB}^{er} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \sum_i d_i^{er} (\hat{\sigma}_i^\dagger + \hat{\sigma}_i) , \quad (2.42)$$

beschrieben. Eine elektronische Anregung des Systems wird erzeugt bzw. zerstört durch eine Vernichtung bzw. Erzeugung einer Badmode. Die Kopplungskonstante d_i^{er} kann dabei entweder analog zu (2.41) aus der entsprechenden Spektraldichte oder direkt aus einem mikroskopischen Modell für die System-Bad-Wechselwirkung (siehe Kapitel 3.3.4) abgeleitet werden.

Der Prozess der Dephasierung wird durch eine elastische Wechselwirkung zwischen System und Bad verursacht. Dabei wird zwar die Phase des Systemzustandes nicht jedoch die Badenergie verändert. In der Surrogate Hamiltonian Methode kann die Dephasierung mit einem elastischen Energieaustausch zwischen zwei Badmoden modelliert werden. Dies führt zu Termen höherer Ordnung bezüglich der Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren in den Wechselwirkungshamiltonoperatoren \hat{H}_{SB}^{nd} und \hat{H}_{SB}^{ed} . Die dissipativen Prozesse der Relaxation und der Dephasierung sind grundsätzlich verschieden. Für die Modellierung der Relaxation ist ein möglichst breites Spektrum von Badmoden für die effektive Energieabsorption vom System essenziell. Bei der Dephasierung müssen dagegen die Energiezustände des Bades quasi-entartet sein, um den Energieaustausch zwischen den Badmoden zu modellieren. Dies bedingt auch, dass für eine simultane Modellierung beider dissipativer Prozesse zwei unterschiedliche Arten der Badbeschreibungen erforderlich sind. Außerdem muss wegen der elastischen System-Bad-Wechselwirkung bei der Simulation der Dephasierung eine initiale Anregung der Badmoden vorausgesetzt werden. Eine ausführliche Behandlung der Dephasierung mit der Surrogate Hamiltonian Methode sowie Beispielrechnungen finden sich in [55].

2.3 Grundlagen der Wellenpaketdynamik

Für die molekulardynamische Beschreibung chemischer Elementarprozesse muss sowohl die Kern- als auch die Elektronenbewegung des zu betrachtenden Vielteilchensystem berücksichtigt werden. Aufgrund der im Vergleich zu den Kernen um vier bis fünf Größenordnungen kleineren Elektronenmasse bewegen sich die Elektronen sehr viel schneller als die Kerne und können sich somit fast unmittelbar der jeweiligen Kernkonfiguration anpassen. Dies begründet die Annahme, dass die Kernbewegung von der Elektronenbewegung separiert werden kann, was der bekannten Born-Oppenheimer-Näherung ent-

spricht [58]. Es wird nun zunächst die schnelle Bewegung der Elektronen im Feld festgehaltener Kerne betrachtet. Die Lösung der stationären elektronischen Schrödingergleichung für viele verschiedene Kernkonfigurationen liefert dann Eigenenergien, die parametrisch von den Kernkoordinaten abhängen. Unter Einbeziehung der Coulomb-Wechselwirkung der Kerne ergibt sich aus diesen Eigenenergien eine Potentialfläche, welche die Grundlage für die Simulation der Kernbewegung darstellt.

Die Kernbewegung kann sowohl klassisch als auch quantenmechanisch behandelt werden. In der Molekulardynamik (MD) werden die Kerne als klassische Massenpunkte betrachtet, deren Zeitverlauf sich durch die Lösung der klassischen Newtonschen Bewegungsgleichung für das betrachtete elektronische Potential ergibt. Aufgrund der Massenpunktbeschreibung ist der numerische Aufwand solcher Trajektorienrechnungen sehr gering, weshalb mit molekulardynamischen Simulationen auch Vielteilchensysteme mit einer großen Anzahl von Atomen ($N \sim 10^1 \dots 10^6$) behandelt werden können [59]. Allerdings können mit einer klassischen Behandlung der Kerndynamik mögliche Quanteneffekte nicht berücksichtigt werden. Dafür müssen die Kerne in einer quantendynamischen Simulation durch Wellenfunktionen beschrieben werden. Der numerische Aufwand ist dabei aufgrund der ausgedehnten Struktur der Wellenfunktion sehr viel größer als in der Molekulardynamik, weshalb quantendynamische Simulationen auf Vielteilchensystemen mit wenigen Atomen ($N \sim 10^0$) beschränkt sind.

Im nächsten Abschnitt soll nun zunächst die Zeitentwicklung der Wellenfunktion erläutert werden, bevor anschließend die numerische Darstellung der Wellenfunktionen und der Operatoren beschrieben wird.

2.3.1 Die Propagation der Wellenfunktion

Die zeitliche Entwicklung der Kernwellenfunktion $\Psi(\hat{R}, t)$ resultiert aus der Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$i \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\hat{R}, t) = \hat{H} \Psi(\hat{R}, t), \quad (2.43)$$

wobei der Hamiltonoperator $\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{R})$ die Summe aus dem kinetischen Energieoperator \hat{T} und der elektronischen Potentialfläche $V(\hat{R})$ als Funktion

der Kernkoordinaten \hat{R} ist. Diese Gleichung kann formal durch die Anwendung des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \quad (2.44)$$

auf die zeitabhängige Wellenfunktion

$$\Psi(\hat{R}, t_0 + dt) = \hat{U}(dt)\Psi(\hat{R}, t_0) \quad (2.45)$$

gelöst werden. Die Größe des Zeitschritts dt ist dabei beliebig wählbar, wenn der Hamiltonoperator \hat{H} zeitunabhängig ist. Bei der Behandlung eines äußeren Feldes ist dagegen der Zeitschritt hinreichend klein zu wählen, um die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators abzubilden. Der formale Zeitentwicklungsoperator kann durch verschiedene Propagatoren dargestellt werden [60–62]. In der vorliegenden Arbeit werden zwei dieser Propagatoren verwendet, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Es liegt auf der Hand, den Zeitentwicklungsoperator in Gleichung (2.44) durch eine Reihenentwicklung bezüglich seiner Anwendung auf eine Wellenfunktion darzustellen. Eine simple Taylorentwicklung erweist sich jedoch als numerisch instabil, da dann die Zeitumkehrsymmetrie der zeitabhängigen Schrödingergleichung verletzt wird [61]. Der Chebychevpropagator beruht ebenfalls auf einer Reihenentwicklung des Zeitentwicklungsoperators

$$\hat{U}(t) \approx \sum_{n=0}^N a_n \Phi_n(-i\hat{H}t), \quad (2.46)$$

wobei jedoch als Basis komplexe Chebychevpolynome Φ_n gewählt werden [61, 63]. Diese orthogonalen Polynome sind im Intervall $[-i, i]$ definiert. Da der Hamiltonoperator \hat{H} Argument der Polynome ist, muss sein Eigenwertspektrum in das Intervall $[-1, 1]$ verschoben werden. Dies wird durch die Renormierung

$$\hat{H}_{norm} = 2 \cdot \frac{\hat{H} - \mathbb{1} \cdot (\frac{1}{2}\Delta E + V_{min})}{\Delta E}. \quad (2.47)$$

umgesetzt. Dabei wird mit V_{min} die minimale potentielle Energie bezeichnet. Der Energiebereich ΔE des Hamiltonoperators wird aus der Differenz zwischen dem größten und dem kleinsten Energieerwartungswert berechnet.

Wird die Wellenfunktion nur auf einer elektronischen Potentialfläche propagiert, so resultiert der Energiebereich

$$\Delta E = T_{max} + V_{max} - V_{min} \quad (2.48)$$

aus der maximalen kinetischen Energie T_{max} und den maximalen und minimalen potentiellen Energien (V_{min}, V_{max}). In der im nachfolgenden Abschnitt vorgestellten diskreten Gitterdarstellung des Phasenraumes können diese Größen explizit angegeben werden. Der kinetische Anteil der Nullpunktsenergie T_{min} wurde in Gleichung (2.48) vernachlässigt.

Wenn der Hamiltonoperator jedoch mehrere elektronische Potentialflächen sowie außerdiagonale Matrixelemente in der elektronischen Basisdarstellung enthält, muss der Energiebereich ΔE numerisch bestimmt werden. Dabei ist nicht unbedingt eine vollständige Diagonalisierung des Hamiltonoperators erforderlich, da lediglich der kleinste und der größte Energieeigenwert benötigt werden. Ein numerisches Verfahren zur Bestimmung der beiden extremalen Energieeigenwerte wird in Ref. [55] beschrieben.

Die Substitution von Gleichung (2.47) in (2.46) liefert dann für die Zeitentwicklung der Wellenfunktion

$$\Psi(t) \approx \exp\left(-i\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min}\right)t\right) \sum_{n=0}^N a_n(\alpha) \Phi_n(-i\hat{H}_{norm})\Psi(0) \quad (2.49)$$

mit dem Parameter $\alpha = \Delta Et/2$. Aus der Orthonormalitätsrelation für die komplexen Chebyshevpolynome folgen die Entwicklungskoeffizienten

$$a_n(\alpha) = \int_{-i}^i dx \frac{\exp(i\alpha x) \Phi_n(x)}{\sqrt{1-x^2}} = 2J_n(\alpha) \quad (2.50)$$

als Besselfunktionen erster Art $J_n(\alpha)$. Die komplexen Chebyshevpolynome selbst werden mit einer Rekursionsformel berechnet:

$$\begin{aligned} \Phi_{n+1}(x) &= 2x\Phi_n(x) - \Phi_{n-1}(x), \\ \Phi_0(x) &\equiv 1, \quad \Phi_1(x) = x. \end{aligned} \quad (2.51)$$

Für die Konvergenz der Entwicklung wird die Eigenschaft der Besselfunktion ausgenutzt, dass deren Funktionswert für Ordnungen n größer als der Parameter α exponentiell mit steigendem n abnimmt. Die Anzahl der erforderlichen Terme in der Chebyscheventwicklung ist deshalb durch den Parameter

α und damit durch die Zeitschrittgröße t und den Spektralbereich ΔE des Hamiltonoperators festgelegt.

Die Simulation der Zeitentwicklung mit dem Chebychevpropagator ist also gekennzeichnet von einer iterativen Anwendung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion. Dabei handelt es sich um eine allgemeingültige, numerisch exakte Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators, die keine speziellen Anforderungen an die Struktur der Hamiltonoperation stellt. Die Anzahl der notwendigen Iterationsschritte ist dabei proportional zum Energie-Zeit-Phasenraumvolumen $\Delta E \Delta t$. Das bedeutet auch, dass bei einer Vergrößerung des Zeitschritts Δt zwar die Anzahl der erforderlichen Terme in der Chebycheventwicklung steigt, jedoch die Genauigkeit der Methode nicht eingeschränkt wird. Der Chebychevpropagator ist daher besonders für Propagationen mit sehr großen Zeitschritten geeignet.

Im Gegensatz zum Chebychevpropagator muss die Struktur des Hamiltonoperators bei der Technik des Splitpropagators bestimmte Bedingungen erfüllen. Der Splitpropagator basiert auf einem symmetrischen Teilen des Hamiltonoperators in die Operatoren der kinetischen und potentiellen Energie. Die Exponentialfunktion des Zeitentwicklungsoperators in Gleichung (2.44) wird dann durch

$$\exp(-i\hat{H}\Delta t) \approx \exp\left(-\frac{i}{2}\hat{T}\Delta t\right) \exp(-i\hat{V}\Delta t) \exp\left(-\frac{i}{2}\hat{T}\Delta t\right) \quad (2.52)$$

angenähert [64]. Diese Approximation ist bis zur zweiten Ordnung im Zeitschritt Δt exakt. Der Fehler beruht auf der Vernachlässigung der Nichtvertauschbarkeit der Operatoren für die kinetische und potentielle Energie.

Die Anwendung der einzelnen Exponentialterme in (2.52) auf die Wellenfunktion erfolgt nun in der Basisdarstellung, in welcher der kinetische bzw. potentielle Energieoperator Diagonalgestalt besitzt. Wird die Wellenfunktion zum Beispiel nur eindimensional mit einer kartesischen Abstandskoordinate dargestellt, ist der kinetische Energieoperator im Impulsraum und der potentielle Energieoperator im Ortsraum diagonal. Die Wirkung des kinetischen bzw. potentiellen Exponentialterms in (2.52) erfolgt dann mittels Vektor-Vektor-Multiplikation mit der Wellenfunktion in Impuls- bzw. Ortsraumdarstellung. Für die Propagation über einen Zeitschritt ist also eine Hin- und Rücktransformation der Wellenfunktion zwischen den beiden Basisdarstellungen notwendig. Eine numerisch effiziente Anwendung des Splitpropagators

auf die Wellenfunktion unter Verwendung von korrespondierenden Basisdarstellungen wird durch pseudospektrale Algorithmen wie beispielsweise der Fourier-Methode realisiert [61, 65]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten pseudospektralen Algorithmen werden zusammen mit der numerischen Darstellung der Wellenfunktion im nachfolgenden Abschnitt erläutert.

Der Splitpropagator ist äußerst effizient, da der numerische Aufwand der Propagation pro Zeitschritt identisch mit der einmaligen Anwendung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion ist. Im Vergleich dazu muss etwa beim Chebyshevpropagator für alle N Terme der Entwicklung die Anwendung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion berechnet werden. Relativiert wird dies jedoch durch die Tatsache, dass der Splitpropagator hinreichend kleine Zeitschritte Δt erfordert [60]. In dieser Dissertation findet der Splitpropagator in den auf der stochastischen Wellenpaketmethode beruhenden Simulationen Anwendung. Aufgrund der Struktur des *Surrogate Hamiltonian* erfolgt ansonsten die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktionen mit dem Chebyshevpropagator (siehe Kapitel 5).

2.3.2 Die numerische Behandlung der Wellenfunktion

Bei der Simulation des Prozesses der laserinduzierten Desorption soll die Dynamik adsorbierter Moleküle bis zur Desorption modelliert werden. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit einer solchen Simulation exemplarisch für den Fall eines NO-Moleküls, welches an eine NiO(100)-Oberfläche adsorbiert ist. Dabei soll dieses zweiatomige Molekül durch drei Freiheitsgrade beschrieben werden, welche in Abb. 2.5 veranschaulicht sind.

Für eine effiziente numerische Beschreibung der Dynamik des zweiatomigen Moleküls bietet sich eine Diskretisierung des Phasenraumes an [61]. Die komplexe Wellenfunktion wird im Ortsraum auf einem Gitter dargestellt, wodurch ein diskreter Hilbertraum konstruiert wird. Die Verteilung der diskreten Gitterpunkte wird wesentlich durch die Struktur des Hamiltonoperators beeinflusst. Mit geeigneten pseudospektralen Algorithmen wird dann eine effektive Transformation zwischen den korrespondierenden Basisdarstellungen gewährleistet, wodurch die Anwendung des Hamiltonoperators auf die Wellenfunktion realisiert wird. Der dreidimensionale Hamiltonoperator, der die Dynamik eines zweiatomigen Moleküls mit den Atomen der Massen M_A bzw.

M_B beschreibt, lautet:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_{trans} + \hat{T}_{rot} + \hat{V} \\ &= -\frac{1}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2} - \frac{1}{2\mu d^2} \left(\frac{1}{\sin\vartheta} \frac{\partial}{\partial\vartheta} \sin\vartheta \frac{\partial}{\partial\vartheta} + \frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \right) + V(Z, \vartheta).\end{aligned}\quad (2.53)$$

Dabei wird mit d der Abstand zwischen den beiden Atomen des adsorbierten Moleküls bezeichnet. Die kinetische Energie des Moleküls setzt sich aus der Translationsenergie \hat{T}_{trans} der Schwerpunktsbewegung mit der Gesamtmasse $M = M_A + M_B$ und der Rotationsenergie \hat{T}_{rot} der Relativbewegung mit der reduzierten Masse $\mu = M_A M_B / (M_A + M_B)$ zusammen. Da die Operatoren \hat{T}_{trans} und \hat{T}_{rot} keinen gemeinsamen Satz von Eigenfunktionen besitzen, müssen für die numerische Behandlung der kartesischen Abstandskoordinate Z und der Winkelkoordinaten (ϑ, φ) unterschiedliche pseudospektrale Algorithmen angewendet werden.

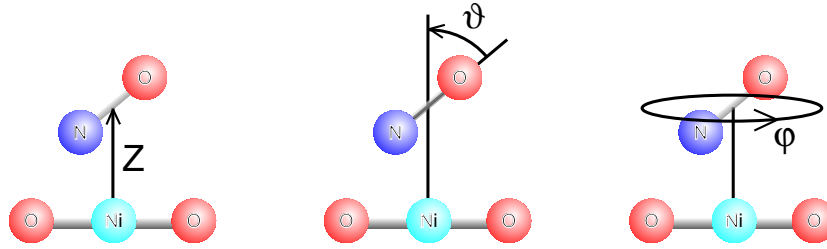


Abbildung 2.5: Darstellung der betrachteten Koordinaten zur Beschreibung des adsorbierten Moleküls: der Abstand des Schwerpunktes des zweiatomigen Moleküls zur Oberfläche Z , der Polarwinkel ϑ zwischen Molekülachse und Oberflächennormale und der Azimutwinkel φ .

Für die Konstruktion des Ortsraumgitters in der Abstandskoordinate Z wird eine äquidistante Verteilung von N_Z Gitterpunkten Z_j auf einer Gesamtlänge L angenommen. Die Wellenfunktion kann dann am Punkt Z_j in eine Basis $\{g_k(Z)\}$ aus N_Z orthogonalen Funktionen entwickelt werden. In der Fourier-Methode [61] wird eine Basis aus ebenen Wellen

$$\Psi(Z_j) = \sum_{k=-N_Z/2+1}^{N_Z/2} a_k g_k(Z_j) = \sum_{k=-N_Z/2+1}^{N_Z/2} a_k \exp\left(i2\pi \frac{kZ_j}{L}\right) \quad (2.54)$$

als orthogonales Funktionensystem gewählt. Diese Fourierentwicklung stellt einen Spezialfall einer Entwicklung in einem Satz orthogonaler Funktionen

dar, weil der Definitionsbereich der Basisfunktionen nicht kontinuierlich und unbeschränkt, sondern diskret und beschränkt ist. Die Entwicklungskoeffizienten

$$a_k = \frac{1}{N_Z} \sum_{j=1}^{N_Z} \Psi(Z_j) \exp\left(-i2\pi \frac{kZ_j}{L}\right) \quad (2.55)$$

entsprechen der diskreten Fourier-Transformierten der Wellenfunktion und stellen damit die Amplitude der Wellenfunktion im Impulsraum dar. Das dadurch erzeugte diskrete Impulsraumgitter ist ebenfalls äquidistant mit einem Gitterabstand $\Delta p = 2\pi/L$. Andererseits hängt aufgrund der Fourier-Transformation auch der Abstand der Gitterpunkte im Ortsraum über $\Delta Z = \pi/p_{max}$ direkt mit dem maximalen Impuls der Translationsbewegung p_{max} zusammen.

In dieser diskreten Impulsraumdarstellung der Wellenfunktion besitzen Operatoren, die mit dem Impulsoperator $\hat{p} = -i\frac{\partial}{\partial Z}$ kommutieren, eine diagonale Matrixdarstellung. Dies trifft insbesondere auch auf den Operator der Translationsenergie \hat{T}_{trans} aus Gleichung (2.53) zu. Dieser kann also im Impulsraum multiplikativ auf die Wellenfunktion angewandt werden. Um einen numerisch effizienten Wechsel zwischen den beiden korrespondierenden Basisdarstellungen der Wellenfunktion zu realisieren, bietet sich die Verwendung von schnellen Fouriertransformationen (FFT) an. Diese weisen eine semilineare Skalierung $N_Z \log(N_Z)$ bezüglich der verwendeten Gitterpunktzahl N_Z auf.

Die Wirkung von \hat{T}_{trans} auf die diskrete Wellenfunktion $\Psi(Z_j)$ wird also nach

$$\hat{T}_{trans}\Psi(Z_j) = Z_{FFT} \frac{p_j^2}{2M} Z_{FFT}^\dagger \Psi(Z_j) \quad (2.56)$$

wie folgt berechnet: Durch eine Fouriertransformation in der Abstandskordinate Z_{FFT}^\dagger nach Gleichung (2.55) wird die Wellenfunktion $\Psi(Z_j)$ in den Impulsraum transferiert, wo sie anschließend an jedem Gitterpunkt p_j im Impulsraumgitter mit dem Eigenwertspektrum von \hat{T}_{trans} multipliziert wird. Nach der abschließenden inversen Fouriertransformation Z_{FFT} in den Ortsraum ist die Berechnung der Wirkung von \hat{T}_{trans} auf die Wellenfunktion im Ortsraum $\Psi(Z_j)$ abgeschlossen. Die Wirkung des Operators der potentiellen Energie besteht aufgrund der Diagonalität des Operators im Ortsraum aus

einer einfachen Multiplikation der Wellenfunktion in Ortsraumdarstellung $\Psi(Z_j)$ mit den Werten der potentiellen Energie an den jeweiligen Gitterpunkten.

Aufgrund des kinetischen Kopplungsterms $\frac{1}{\sin^2\vartheta} \frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$ in Gleichung (2.53) sind die Freiheitsgrade ϑ und φ im kinetischen Energieoperator des Rotationsanteils \hat{T}_{rot} gekoppelt. Es ist daher prinzipiell nicht möglich, die beiden Winkelkoordinaten getrennt voneinander zu behandeln, da \hat{T}_{rot} nicht in eine Summe aus Operatoren zerlegt werden kann, die jeweils nur von einer der beiden Winkelkoordinaten abhängen. Der verwendete pseudospektrale Algorithmus zur Behandlung der Winkelkoordinaten ist daher komplizierter als die beschriebene Fourier-Methode zur Behandlung der Abstandskoordinate Z . Er beruht auf die in Ref. [66] vorgeschlagenen Gauß-Legendre Methode, die im folgenden kurz erläutert werden soll.

Die Wirkung von \hat{T}_{rot} auf die diskrete Wellenfunktion $\Psi(\vartheta_i, \varphi_j)$ wird durch

$$\hat{T}_{rot}\Psi(\vartheta_i, \varphi_j) = \Phi_{FFT}\Theta \frac{l(l+1)}{2\mu d^2} \Theta^\dagger \Phi_{FFT}^\dagger \Psi(\vartheta_i, \varphi_j) \quad (2.57)$$

berechnet. Dabei stellt Φ_{FFT} eine Fouriertransformation bezüglich des Azimutwinkels φ dar. Numerisch wird diese auf dem ϑ - φ -Gitter nach

$$\Psi(\vartheta_i, \varphi_j) = \sum_{m=-l_{max}}^{l_{max}} a_m(\vartheta_i) \exp(im\varphi_j) \quad (2.58)$$

ausgeführt. Die Orientierungsquantenzahl m beschreibt die Quantisierung der Projektion des Drehimpulsvektors auf die Oberflächennormale. Ihr Definitionsbereich ist durch die maximale Rotationsquantenzahl l_{max} beschränkt, weshalb das Gitter im Azimutwinkel auch aus $N_\varphi = 2l_{max} + 1$ Gitterpunkten φ_j besteht. Diese sind äquidistant im Intervall $[0, 2\pi]$ verteilt und es gilt:

$$\varphi_j = \frac{2\pi}{N_\varphi} \left(j - \frac{1}{2} \right) \quad j = 1, 2, \dots, N_\varphi \quad (2.59)$$

Wie bereits bei der Behandlung der Abstandskoordinate Z gezeigt, können aufgrund der Orthonormalitätsrelation des Basisfunktionssystems die Fourierentwicklungskoeffizienten durch

$$a_m(\vartheta_i) = \frac{1}{N_\varphi} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \Psi(\vartheta_i, \varphi_j) \exp(-im\varphi_j) \quad (2.60)$$

ausgedrückt werden. Anschließend wird die Wellenfunktion durch die Matrix Θ^\dagger in eine spektrale Darstellung transformiert, in der \hat{T}_{rot} multiplikativ angewandt werden kann. Dies geschieht durch eine Gauß-Legendre-Transformation (GLT) der aus $\Phi_{FFT}^\dagger \Psi(\vartheta_i, \varphi_j)$ resultierenden Fourierkoeffizienten $a_m(\vartheta_i)$. Dabei werden diese nach

$$a_m(\vartheta_i) = \sum_{l=|m|}^{N_\vartheta-1} b_l^m P_l^m(\vartheta_i) \omega(\vartheta_i) \quad (2.61)$$

in eine Basis aus assoziierten Legendrepolyomen P_l^m entwickelt. Hierbei beschreibt die Rotationsquantenzahl l den quantisierten Betrag des Drehimpulsvektors der Rotationsbewegung des zweiatomigen Moleküls. Die bei der Gauß-Legendre-Quadratur auftretende Wichtungsfunktion $\omega(\vartheta_i)$ ist dabei von der Wahl der Gitterpunkte ϑ_i abhängig. Die Ausdehnung des ϑ -Gitters ist durch die maximale Rotationsquantenzahl l_{max} über $N_\vartheta = l_{max} + 1$ festgelegt. Eine effektive GLT kann realisiert werden, wenn das Gitter in ϑ aus den Stützstellen der Gauß-Legendre-Quadratur besteht. Die Gitterpunkte ϑ_i sind dann genau die Nullstellen des Legendrepolyoms $P_{l=N_\vartheta}^{m=0}$ vom Grade N_ϑ . Die Entwicklungskoeffizienten der GLT lassen sich explizit durch

$$b_l^m = \frac{1}{N_\vartheta(N_\vartheta - 1)} \sum_{i=1}^{N_\vartheta} a_m(\vartheta_i) P_l^m(\vartheta_i) \omega(\vartheta_i) \quad (2.62)$$

ausdrücken. Diese haben nur für $l \geq m$ eine physikalische Bedeutung und ergeben sich damit durch Einsetzen von (2.60) in (2.62) zu

$$b_l^m = \frac{1}{N_\varphi N_\vartheta (N_\vartheta - 1)} \sum_{i=1}^{N_\vartheta} \sum_{j=1}^{N_\varphi} \Psi(\vartheta_i, \varphi_j) \exp(-im\varphi_j) P_l^m(\vartheta_i) \omega(\vartheta_i). \quad (2.63)$$

Dieser Ausdruck verdeutlicht die Tatsache, dass die diskrete Wellenfunktion $\Psi(\vartheta_i, \varphi_j)$ in eine Basis aus Kugelflächenfunktionen $Y_l^m = P_l^m(\vartheta_i) \exp(-im\varphi_j)$ entwickelt wurde. Diese Kugelflächenfunktionen sind Eigenfunktionen des Rotationsenergieoperators \hat{T}_{rot} , weshalb dieser nach Gleichung (2.57) durch Multiplikation mit seinem Eigenwertspektrum $l(l+1)/(2\mu d^2)$ auf die transformierte Wellenfunktion b_l^m für alle $l \geq m$ angewandt werden kann. Die daraus resultierende Wellenfunktion wird durch eine Legendre-Rücktransformation Θ nach Gleichung (2.61) und eine anschließende Fourier-Rücktransformation

Φ_{FFT} nach Gleichung (2.58) auf die Ortsdarstellung zurücktransferiert. Damit ist die Berechnung der Wirkung von \hat{T}_{rot} auf die diskrete Wellenfunktion $\Psi(\vartheta_i, \varphi_j)$ abgeschlossen.

In der hier vorgestellte Gauß-Legendre Methode wird die Wellenfunktion indirekt über den Umweg einer Fouriertransformation bezüglich des Azimutwinkels φ in eine Basis aus Kugelflächenfunktionen entwickelt. Dieses Vorgehen ist bezüglich der numerischen Effizienz einer direkten Entwicklung in Kugelflächenfunktionen vorzuziehen [66].

Kapitel 3

Laserinduzierte Desorption: NO/NiO(100)

In diesem Kapitel sollen die theoretischen Modelle des Desorptionsprozesses dokumentiert werden, welche die Voraussetzung der quantendynamischen Simulationen aus Kapitel 5 bilden. Zunächst sollen jedoch die wichtigsten experimentellen Ergebnisse zur laserinduzierten Desorption von NO auf NiO(100) kurz erläutert werden. Dabei wird sowohl auf die Charakterisierung der adsorbierten NO-Moleküle als auch auf die Dynamik der NO-Moleküle, die infolge der Laseranregung von der NiO(100)-Oberfläche desorbieren, eingegangen.

3.1 Experimentelle Resultate

Die Durchführung eines Desorptionsexperiments erfordert die Präparation der Substratoberfläche unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV), die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche sowie die anschließende Detektion des Desorbates. Erfolgt die Detektion zustandsaufgelöst, können in diesen Desorptionsexperimenten neben dem Desorptionswirkungsquerschnitt und der kinetischen Energie des Desorbates auch Vibrations- und Rotationsenergien sowie die Ausrichtung der desorbierenden Moleküle gemessen werden.

In den Experimenten liefert ein auf den Nickel-(100)-Einkristall epitaktisch aufgewachsener Oxidfilm die erforderliche NiO(100)-Oberfläche. Das Nickeloxid wird dabei durch eine mit einer Erwärmung verbundenen Oxidation in Sauerstoffumgebung präpariert [67]. Die Struktur des Adsorbat-Sub-

strat-Systems kann mithilfe moderner oberflächenspektroskopischer Methoden charakterisiert werden. Mit bekannten Methoden, wie etwa LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) und XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), können Aussagen beispielsweise über die Defektdichte oder die Schichtdicke des Nickeloxidfilms getroffen werden.

Das Adsorptionsverhalten der NO-Moleküle auf der Nickeloxidoberfläche wurde mittels Thermischer Desorptionspektroskopie (TDS) analysiert. Der Peak der TD-Spektren bei 220 K weist auf eine Bindungsenergie der NO-Moleküle von ca. 0.5 eV hin, was einer schwachen Chemisorption entspricht [68, 69]. Die Adsorptionsgeometrie konnte mit verschiedenen NEXAFS- (*Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) und HREELS- (*High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy*) Studien charakterisiert werden. Demnach adsorbieren die NO-Moleküle mit dem Stickstoffatom direkt über einem regulären Nickelatom mit einem Neigungswinkel von 45° zwischen Molekülachse und Oberflächennormale [68]. Bei neueren experimentellen Untersuchungen wurde mittels PED (Photoelectron Diffraction) ein größerer Neigungswinkel von 59° sowie eine Bindungslänge zwischen Nickel- und Stickstoffatom von 3.55 a.u. gemessen [70, 71]. Diese Bindungsgeometrie ist in Abb. 3.1 illustriert.

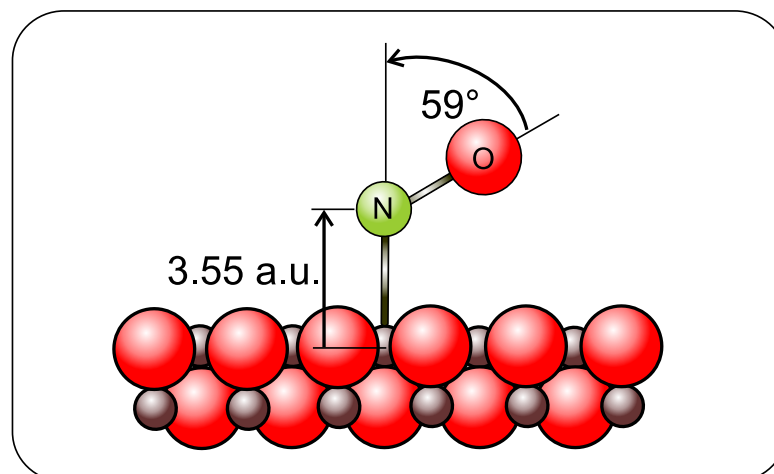


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung eines adsorbierten NO-Moleküls auf der NiO(100)-Oberfläche

Die Dynamik des Desorptionsprozesses am System NO/NiO(100) ist Ge-

genstand zahlreicher experimenteller Untersuchungen [72–77]. Dabei wurde die Desorption der NO-Moleküle zunächst durch Laserpulse mit Pulslängen im Nanosekundenbereich und Photonenenergien zwischen 3.5 eV und 6.4 eV ausgelöst [72,73]. Die desorbierenden Moleküle wurden mit einem REMPI-(*Resonance Enhanced Multiphoton Ionization*)-Nachweis detektiert. Die Mehrphotonenanregung des Desorbates bei diesem Nachweissystem gestattet eine zustandsaufgelöste Detektion, d. h. es können Geschwindigkeitsverteilungen für bestimmte Vibrations- und Rotationszustände der desorbierenden NO-Moleküle gemessen werden. In Abb. 3.2 sind beispielhaft die so erhaltenen Geschwindigkeitsverteilungen dargestellt.

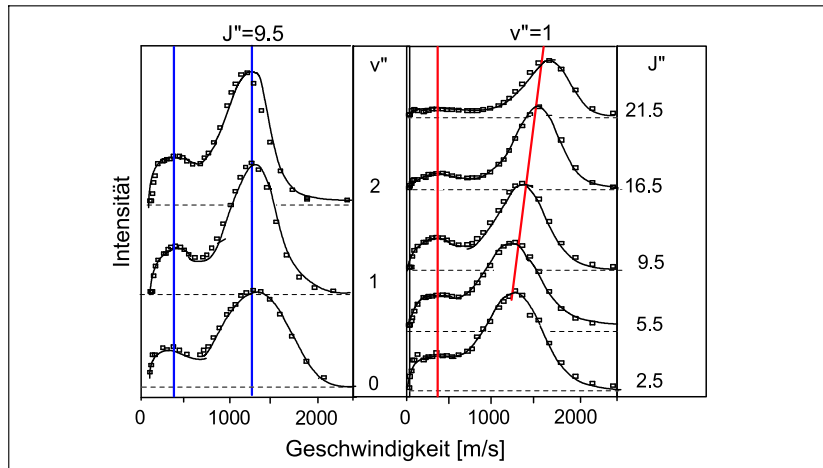


Abbildung 3.2: Experimentell am System NO/NiO(100) gemessene Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Vibrations- und Rotationszustände der desorbierenden Moleküle [72].

Es werden typischerweise Desorptionsgeschwindigkeiten bis 2000 m/s und Geschwindigkeitsverteilungen mit zwei Maxima gemessen. Diese bimodale Struktur weist auf die Existenz von zwei unterschiedlichen Desorptionskanälen hin. Ein thermischer Ursprung konnte für beide Kanäle aufgrund der hohen Rotations- und Vibrationstemperaturen des Desorbates ausgeschlossen werden [72]. Der Desorptionsprozess muss demzufolge durch einen elektronischen Übergang infolge der Laseranregung induziert werden.

Desweiteren lassen sich aus Abb. 3.2 wichtige Schlussfolgerungen bezüglich der Kopplung zwischen den verschiedenen Bewegungsformen der freige-

setzten Moleküle ziehen. Bei konstanter Rotationsquantenzahl J'' und variierender Vibrationsquantenzahl v'' sind keine signifikanten Unterschiede zwischen den verschiedenen Geschwindigkeitsverteilungen erkennbar. Im Gegensatz dazu vergrößert sich bei gegebenem v'' die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle des schnellen Desorptionskanals mit steigender Rotationsquantenzahl J'' . Mit anderen Worten: Es konnte eine eindeutige Korrelation zwischen Rotation und Translation im schnellen Desorptionskanal beobachtet werden, während die interne Vibrationsbewegung der NO-Moleküle entkoppelt von deren Translation ist. Die Korrelationen zwischen den verschiedenen Bewegungsformen des zweiatomigen Moleküls sind besonders hinsichtlich der Koordinatenauswahl für die spätere theoretische Beschreibung des Desorptionsprozesses von Bedeutung. Für ein Verständnis der Geschwindigkeitsverteilungen muss daher in der theoretischen Modellierung die Rotationsbewegung des Moleküls berücksichtigt werden, wohingegen der interne Vibrationsfreiheitsgrad vernachlässigt werden kann.

Bei den Experimenten wurde außerdem eine lineare Abhängigkeit des Desorptionswirkungsquerschnittes von der Laserenergie oberhalb der Bandlückenenergie des Nickeloxids beobachtet, während für kleinere Laserenergien der Wirkungsquerschnitt sehr klein und nahezu konstant ist [73]. Dies impliziert eine Korrelation der Desorption mit der Ladungsträgererzeugung im Nickeloxid. Die für die Desorption relevanten Substratanregungen sind dabei Ladungstransferzustände, die einen Elektronenübertrag von einem O2p-Orbital zu einem Ni3d-Orbital charakterisieren [78]. Als intermediär elektronisch angeregter Zustand wurde ein durch Ladungstransfer der im Substrat erzeugten Elektronen auf das Adsorbat induzierter NO^- -artiger Zustand postuliert. Dies wurde neben der bereits erwähnten linearen Abhängigkeit des Desorptionswirkungsquerschnittes von der Laserenergie oberhalb der Bandlückenenergie u.a. mit der hohen Vibrationsanregung des Desorbates begründet [72]. Diese kann mit der Bindungslängenänderung beim Übergang des NO-Moleküls zu einem NO^- -artigen Intermediat begründet werden. Kürzlich konnte der Ladungstransferzustand NiO^+NO^- schließlich auch experimentell als Intermediat im Desorptionsprozess am System NO/NiO(100) nachgewiesen werden [77].

Bei neueren experimentellen Untersuchungen wurden Laseranregungen

mit Pulslängen im Femtosekundenbereich realisiert [74–77, 79]. Bei einem Vergleich der Ergebnisse mit denen aus den Nanosekundenexperimenten zeigen sich keine substanziellen Unterschiede - so wurden beispielsweise sehr ähnliche zustandsaufgelöste Geschwindigkeitsverteilungen erhalten. Die Experimente wurden bei einer Temperatur von 100 K durchgeführt und es konnte zusätzlich eine lineare Abhängigkeit des Desorptionswirkungsquerschnittes vom Photonenfluss des Lasers gemessen werden [75, 77, 79]. Diese Linearität weist darauf hin, dass eine mehrfache Anregung des Adsorbats im Sinne eines DIMET- (*Desorption Induced by Multiple Transitions*)-Mechanismus' als mögliches Anregungsszenario vernachlässigt werden kann.

Außerdem wurden bei der Verwendung von s- bzw. p-polarisiertem Laserlicht unterschiedliche Desorptionswirkungsquerschnitte gemessen, während sich die Geschwindigkeitsverteilungen nicht änderten [76]. Diese interessante Tatsache hat wesentlich zum Verständnis des Anregungsprozesses beigetragen, dessen entscheidender Schritt der Ladungstransfer der im Substrat erzeugten Elektronen auf das Adsorbat ist. Dieser Ladungstransfer kann sowohl direkt durch optische Anregung als auch indirekt als ein durch das Substrat vermittelter Mechanismus erfolgen.

Bei einem substratvermittelten Anregungsprozess wird das NO^- -artige Intermediat durch eine Streuung heißer Elektronen am Adsorbat erzeugt. Diese heißen Elektronen entstehen im Substrat aufgrund von Mehrfachstreuungsprozessen (Elektron-Elektron-Streuung) der durch die Laseranregung erzeugten Elektron-Loch-Paare [3]. Eine Polarisationsabhängigkeit des Desorptionsquerschnittes ist bei diesem Anregungsmechanismus aufgrund der Vielfachstreuung der heißen Elektronen nicht zu erwarten.

Ein direkter optisch induzierter Elektronentransfer auf das NO-Molekül aus der unmittelbaren Umgebung des Adsorptionsplatzes wird dagegen auch aufgrund von berechneten Oszillatorstärken für direkte optische Übergänge des Adsorbat-Substrat-Komplexes nahegelegt [80, 81]. Diese Oszillatorstärken unterstützen die These, dass die elektronische Anregung durch optische Auswahlregeln bestimmt ist, was ja bereits die experimentell beobachtete Polarisationsabhängigkeit des Desorptionsquerschnitts impliziert. Eine direkte optische Anregung innerhalb des Adsorbat-Substrat-Systems nach erfolgter Substratanregung ($\text{O}2\text{p} \rightarrow \text{Ni}3\text{d}$) scheint daher eine vernünftige Annahme

für den Primärschritt im Prozess der laserinduzierten Desorption am System NO/NiO(100), wenngleich ein indirekter, substratvermittelter Anregungsmechanismus nicht komplett ausgeschlossen werden kann.

Die Population der Rotationszustände des Desorbates wies bereits bei den Untersuchungen mit Laserpulsen im Nanosekundenbereich einen nicht thermischen Charakter auf [72]. Dem Desorbat konnte dabei keine einheitliche Rotationstemperatur zugeordnet werden. Vielmehr nahm die Rotationstemperatur zu kleinen Rotationsquantenzahlen hin ab. Dieser Trend verstärkte sich bei den Desorptionsexperimenten mit Femtosekunden-Laserpulsen, bei denen im Vibrationsgrundzustand Rotationstemperaturen über 700 K gemessen wurden [75, 79]. Im Vergleich zu den Nanosekundenexperimenten zeichnet sich also bei der Desorption mit Femtosekundenpulsen eine stärkere Population der Zustände mit großer Rotationsquantenzahl ab. Die von Rakete gemessenen Rotationstemperaturen liegen wiederum etwas unterhalb der oben erwähnten [77]. Sie stimmen dafür relativ gut mit den in den theoretischen Arbeiten von Bach et al. berechneten Rotationstemperaturen überein [82, 83].

3.2 Theoretische Beschreibung

3.2.1 Modelle

Zum qualitativen Verständnis des Prozesses der laserinduzierten Desorption werden in der Literatur klassische eindimensionale Zweizustandsmodelle herangezogen, in denen sowohl die Anregung als auch die Relaxation der adsorbierten Moleküle als ein vertikaler Übergang zwischen dem Grundzustand und einem kurzlebigen elektronisch angeregten Zustand des Adsorbat-Substrat-Systems beschrieben werden [3, 11]. Unter Annahme der in Kapitel 2.3 erwähnten Born-Oppenheimer-Näherung bedeutet dies für die theoretische Beschreibung des Desorptionsprozesses, dass die Kerndynamik durch die Propagation eines Wellenpaketes auf eindimensionalen Potentialflächen bzw. Potentialkurven simuliert wird. Diese Potentialkurven beschreiben die elektronische Struktur des Adsorbat-Substrat-Komplexes bezüglich der Reaktionskoordinate, welche dabei dem Abstand zwischen Molekül und Oberfläche entspricht.

Zur Simulation der Laseranregung wird das Wellenpaket, welches den Vi-

brationsgrundzustand beschreibt, durch einen Franck-Condon-Übergang in den elektronisch angeregten Zustand transferiert. Nach einer gewissen Verweildauer bzw. Residenzlebensdauer τ_R erfolgt der Rücktransfer des Wellenpaketes in den Grundzustand erneut als Franck-Condon-Übergang, womit der elektronische Relaxationsprozess modelliert wird.

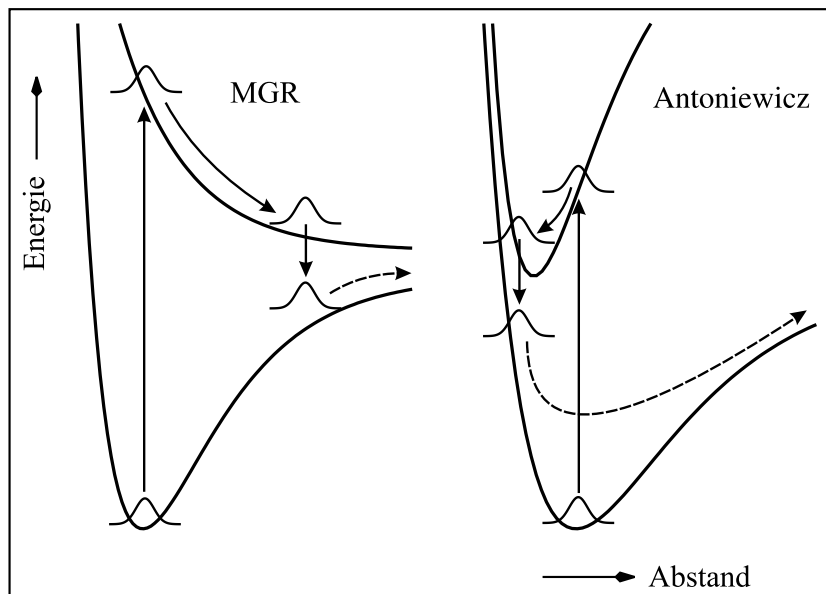


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des MGR-Modells (links) und des Antoniewicz-Modells (rechts)

In dem Desorptionsmodell von Menzel, Gomer und Redhead (MGR-Modell) wird der angeregte Zustand als rein repulsiv bezüglich der Reaktionskoordinate angenommen [84, 85]. Hat das Wellenpaket im angeregten Zustand ausreichend kinetische Energie akkumuliert, kann es nach der Relaxation den Potentialwall im Grundzustand überwinden und desorbieren. Im Gegensatz dazu wird im Antoniewicz-Modell von einer attraktiven Wechselwirkung zwischen Substrat und angeregtem Adsorbat ausgegangen, womit Desorptionsprozesse unter Beteiligung eines ionischen intermediären Zustandes beschrieben werden sollen [86]. Das Wellenpaket wird danach im angeregten Zustand zur Oberfläche hin beschleunigt und kann nach der Relaxation in den Grundzustand wiederum die Potentialbarriere überwinden. In Abb. 3.3 sind beide Desorptionsmodelle illustriert, wobei mit den gestrichelten Pfeilen ein mögliches Desorptionsereignis angedeutet ist.

Um die Relaxation des angeregten Adsorbat-Substrat-Systems realistischer zu modellieren, muss auf Methoden zur Behandlung offener Quantensysteme zurückgegriffen werden. In Kapitel 2 wurde bereits explizit auf diese Thematik eingegangen, die einen Schwerpunkt der vorliegenden Dissertation darstellt. Zur Simulation der dissipativen Quantendynamik photoinduzierter Desorptionsprozesse haben sich besonders die erwähnten indirekten, stochastischen Wellenpaketmethoden zur Lösung der Bewegungsgleichung für offene Systeme bewährt [5, 7, 12, 87–90].

Ein Beispiel dafür stellt die von Molmer et al. entwickelte MCWF-(Monte-Carlo Wavefunction)-Methode dar, die als ein Verfahren zur Lösung der Mastergleichung in Lindblad-Form angesehen werden kann [91]. Statt einer direkten Lösung dieser Mastergleichung für den Dichteoperator, wird eine Wellenfunktion mit einem modifizierten, nicht-hermiteschen Hamiltonoperator propagiert, in dem die Dissipation durch ein negatives, imaginäres Potential berücksichtigt wird. Diese nicht-hermitesche Hamiltondynamik führt nach jedem propagierten Zeitschritt zu einem Normverlust, der das Kriterium für einen Übergang (*quantum jump*) der Wellenfunktion in den Grundzustand darstellt. Nach der Propagation einer großen Anzahl N solcher Quantentrajektorien kann aus den berechneten Wellenfunktionen $|\Psi^j(t)\rangle, j = 1, \dots, M$ ein reduzierter Dichteoperator nach

$$\hat{\rho}_S(t) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M |\Psi^j(t)\rangle \langle \Psi^j(t)| \quad (3.1)$$

konstruiert werden, welcher eine statistische Lösung der dissipativen Liouville-von-Neumann-Gleichung (2.18) in Lindblad-Form (2.20) ist [35]. Der Erwartungswert eines Operators kann dann aus der inkohärenten Summe der Erwartungswerte aller M Trajektorien berechnet werden.

Die numerische Effizienz der MCWF-Methode hängt dabei wesentlich vom Konvergenzverhalten und damit von der Anzahl der zu propagierenden Wellenfunktionen ab. Ein verbessertes Konvergenzverhalten bzw. eine schneller konvergierende Lösung kann erhalten werden, wenn das Kriterium für den Übergang der Wellenfunktion einer Trajektorie in den Grundzustand nicht auf dem Normverlust basiert, sondern durch die Zeitachse bestimmt wird [92].

Zu dieser Kategorie stochastischer Wellenpaketmethoden ist auch die von

Gadzuk eingeführte STA- (*sudden transition and averaging*)- Methode zu zählen, die oft auch als *jumping wavepacket* Methode bezeichnet wird [30, 93]. Diese Methode stellt eine Erweiterung des MGR-Modells hinsichtlich der Simulation des Relaxationsprozesses dar, wobei ein koordinatenunabhängiger, exponentieller Zerfall des intermediären Zustandes angenommen wird. Eine Quantentrajektorie entspricht hier der zeitlichen Entwicklung eines Wellenpaketes $\Psi(t, \tau_j)$, welches nach einer bestimmten Residenzlebensdauer τ_j im angeregten Zustand anschließend nach vertikalem Übergang für eine Zeit $t - \tau_j$ im Grundzustand propagiert wird. Der Erwartungswert des Operators \hat{A} ergibt sich dabei nach

$$\langle \hat{A} \rangle(t, \tau) = \frac{\sum_{j=1}^M \exp(-\frac{\tau_j}{\tau}) \langle \Psi(t, \tau_j) | \hat{A} | \Psi(t, \tau_j) \rangle}{\sum_{j=1}^M \exp(-\frac{\tau_j}{\tau})} \quad (3.2)$$

aus der inkohärenten Summe der Erwartungswerte der einzelnen Trajektorien, welche nach dem exponentiellen Zerfallsgesetz gewichtet sind. Die Resonanzlebensdauer τ des angeregten Zustandes geht dabei als koordinatenunabhängiger Parameter in die Mittelung ein. Die im Vergleich zur MCWF-Methode besseren Konvergenzeigenschaften können durch die Tatsache begründet werden, dass die Trajektorien mit den größten Lebensdauern im angeregten Zustand für die Desorption die größte Bedeutung haben. Aufgrund des Normverlustkriteriums für den Übergang vom angeregten Zustand in den Grundzustand kommen gerade diese Trajektorien bei der MCWF-Methode sehr selten vor. In der STA-Methode gehen dagegen alle möglichen Residenzlebensdauern mit gleicher Wahrscheinlichkeit in die Mittelungsprozedur ein, in der sie schließlich exponentiell gewichtet werden.

Für den Fall einer koordinatenunabhängigen Zerfallsrate stellt die STA-Methode eine effiziente Alternative zur MCWF-Methode dar, da beide Methoden dann sowohl numerisch [12] als auch analytisch [89] äquivalent sind. Die STA-Methode zur Beschreibung von DIET-Prozessen ist daher ein Spezialfall einer schnell konvergierenden stochastischen Wellenpaketmethode, die äquivalent zu einer exakten numerischen Lösung der Liouville-von-Neumann-Gleichung in Lindblad-Form für offene Systeme mit nur einem Dissipationskanal (DIET-Mechanismus) ist. Sie kann dementsprechend zur theoretischen Beschreibung der Markov'schen Relaxation innerhalb eines laserinduzierten Desorptionsprozesses verwendet werden, weshalb sie auch in der vorliegenden

Arbeit Anwendung findet.

Quantenmechanisch stellt der Relaxationsprozess einen kontinuierlichen, kohärenten Populationstransfer vom angeregten Zustand in den Grundzustand dar. In den stochastischen Wellenpaketmethoden werden jedoch verschiedene Quantentrajektorien inkohärent gemittelt, d.h. Interferenzen zwischen verschiedenen Trajektorien werden ausgeschlossen. Dabei ist insbesondere zu beachten, dass die Lebensdauer angeregter Zustände bei Desorptionsprozessen auf Oxidoberflächen als sehr klein im Bereich $\tau \approx 20 \dots 30$ fs angenommen wird [3]. Für solche ultraschnellen Prozesse ist eine inkohärente Behandlung nicht leicht zu rechtfertigen, zumal andere inkohärente optische Phänomene wie etwa die Fluoreszenz auf Zeitskalen im Nanosekundenbereich ablaufen [92].

Eine kohärente Beschreibung des Populationstransfers infolge der Relaxation gelang an verschiedenen Systemen durch eine simultane Propagation von Wellenpaketen auf diabatisch gekoppelten Potentialflächen [94, 95]. Für das System NH_3/Cu konnten durch die kohärente Beschreibung der Relaxation die Resultate aus den inkohärenten Simulationen qualitativ bestätigt werden [94]. Trotzdem wird die Frage des Einflusses der inkohärenten Mittelung auf die Simulationsergebnisse bei stochastischen Wellenpaketmethoden ähnlich kontrovers diskutiert wie die unmittelbar damit zusammenhängende physikalische Interpretierbarkeit des Franck-Condon-artigen Übergangs einer Quantentrajektorie in den Grundzustand (*quantum jump*) [35, 91, 94].

Während mit der STA-Methode i.a. lediglich die Relaxation über einen festgelegten Dissipationskanal modelliert wird, ist die MCWF-Methode auch allgemeiner anwendbar. Sie kann beispielsweise zur Simulation von DIMET-Prozessen herangezogen werden, da eine Erweiterung bezüglich einer simultanen Behandlung mehrerer Dissipationskanäle sowie einer expliziten Beschreibung der Laseranregung möglich ist [12]. Bei der Erweiterung mit äußeren Feldern zur Beschreibung der elektronischen Anregung ist zu beachten, dass bei stochastischen Wellenpaketmethoden die Markov-Näherung vorausgesetzt wird. Dies bedingt, dass die Zeitskalen des äußeren Feldes und der Relaxation nicht von der gleichen Größenordnung sein dürfen [15]. Diese Bedingung ist beim Prozess der laserinduzierten Desorption i.a. nicht erfüllt, da wie bereits erwähnt die Lebensdauer des elektronisch angeregten Adsor-

bat-Substrat-Komplexes aufgrund der Wechselwirkung mit Elektronen-Loch-Paaren bzw. Phononen in der Oberfläche als sehr klein angenommen wird. Dies trifft insbesondere auf das System NO/NiO(100) zu, bei dem die Lebensdauer des Intermediats auf $\tau \approx 15 \dots 25$ fs abgeschätzt wurde [81, 96], was in der Größenordnung mit der Zeitskala des Anregungslasers vergleichbar ist (siehe Kapitel 3.1).

Wie in Kapitel 2.1 bereits erläutert, ist die Behandlung derartiger Prozesse im Rahmen der Theorie offener Quantensysteme nicht ganz unproblematisch. Aufgrund der Nichtseparierbarkeit der Zeitskalen für die Anregung und die Relaxation spielen Nicht-Markov'sche Effekte möglicherweise eine entscheidende Rolle. Die kurze Lebensdauer des Intermediats deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen System und Umgebung bzw. Bad hin. Bei störungstheoretischen Methoden wie beispielweise der Redfield-Theorie wird eine schwache System-Bad-Kopplung angenommen, weshalb sie für die Beschreibung laserinduzierter Desorptionsprozesse praktisch nicht in Frage kommen. Gegen die Behandlung mit Pfadintegral-Methoden sprechen die vergleichsweise tiefen Temperaturen, der anharmonische Charakter der Umgebung (Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche) und vor allem die explizite Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators für die Beschreibung der elektronischen Anregung.

Die explizite Behandlung des Anregungs-Relaxationszyklus' bei der quantendynamischen Beschreibung laserinduzierter Desorptionsprozesse stellt daher eine besondere Herausforderung dar. Für das System NO/Pt(111) konnte der gesamte Desorptionsmechanismus in einer Dichtematrixformulierung, d.h. einer direkten Lösung der zugehörigen Liouville-von-Neumann-Gleichung in Lindblad-Form, beschrieben werden [9, 97–99]. In diesen Arbeiten erfolgte die Beschreibung der substratvermittelten Laseranregung durch ein Zwei-Temperatur-Modell, welches allgemein für die Modellierung von Anregungsprozessen von Adsorbaten auf Metalloberflächen geeignet ist [11]. Aufgrund des indirekten Anregungsszenarios in diesem Zwei-Temperatur-Modell liegt die Zeitskala der Anregung in einem Bereich, in dem die in der Lindblad-Theorie inhärente Markov-Annahme zumindest teilweise gerechtfertigt scheint. Zudem ist die Propagation der quadratisch mit der Systemdarstellung skalierenden Dichtematrizen numerisch sehr aufwändig, weshalb sich die Darstel-

lung der desorbierenden Moleküle in den genannten Studien meist auf eine Dimension beschränkt.

Eine alternative Beschreibung der dissipativen Quantendynamik bei Photodesorptionsprozessen unter Verwendung der in Kapitel 2.2 beschriebenen Surrogate Hamiltonian Methode konnte kürzlich durch Koch et al. realisiert werden [14, 55, 100]. Die simultane und absolut gleichwertige Prozessierung der Laseranregung und der Relaxation infolge der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat gelang mithilfe einer mikroskopischen Beschreibung der Dissipation am System NO/NiO(100). Die Erweiterung dieser eindimensionalen Behandlung auf zwei Freiheitsgrade in der Kerndynamik stellt eine wesentliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit dar. Die Anwendung der Surrogate Hamiltonian Methode auf die laserinduzierte Desorption am System NO/NiO(100) wird in Kapitel 3.3 explizit vorgestellt.

Die höherdimensionale Beschreibung des Systems NO/NiO(100) ist dabei motiviert durch die experimentell beobachtete Kopplung verschiedener Freiheitsgrade der desorbierenden Moleküle (siehe Kapitel 3.1). Bei bisherigen hochdimensionalen Studien der Photodesorption auf Oxidoberflächen wurde eine simple Franck-Condon-Anregung angenommen und die Relaxation mit der beschriebenen STA-Methode modelliert [5–7, 90, 101–105]. Eine solche Behandlung beinhaltet wie oben erwähnt jedoch mit der Resonanzlebensdauer im angeregten Zustand einen empirischen, frei wählbaren Parameter. Die Surrogate Hamiltonian Methode ermöglicht dagegen prinzipiell eine parameterfreie Behandlung aller Teilschritte des Desorptionsprozesses.

Absolut fundamental für die beschriebenen quantendynamischen Simulationen ist die Bereitstellung von Potentialflächen, welche die beteiligten elektronischen Zustände repräsentieren. Mit der Verwendung nicht-empirischer Potentialflächen verbunden mit einer quantendynamischen Simulation der Kernbewegung unter Benutzung der Surrogate Hamiltonian Methode wird damit eine vollständige *ab initio* Modellierung von Photodesorptionsereignissen möglich. Im nun folgenden Abschnitt soll deshalb ausführlich auf die in dieser Dissertation verwendeten Potentialflächen des Systems NO/NiO(100) eingegangen werden.

3.2.2 Potentialflächen

Um die im Kapitel 3.1 vorgestellten experimentellen Untersuchungen zur Photodesorption am System NO/NiO(100) quantenmechanisch zu simulieren, wird im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung die Lösung des elektronischen Problems von der Kernbewegung des NO-Moleküls separiert. Die Lösung der stationären elektronischen Schrödingergleichung für verschiedene Kernkoordinaten wird dann durch eine mehrdimensionalen Potentialfläche repräsentiert, auf der die Kernbewegung schließlich durch eine quantendynamische Propagation von Wellenpaketen modelliert wird.

Die Berechnung hinreichend exakter Potentialflächen für die an photoinduzierten Reaktionsprozessen beteiligten elektronischen Zustände im Rahmen von quantenchemischen Clusterrechnungen stellt eine beständige Herausforderung dar. Die Konstruktion der am Photodesorptionsprozess am System NO/NiO(100) beteiligten Potentialflächen war Bestandteil verschiedener theoretischer Untersuchungen [68, 80, 81, 104, 105]. In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die von Klüner et al. konstruierten zweidimensionalen Potentialflächen für das System NO/NiO(100) verwendet [80, 81].

Diese Potentiale wurden dabei für zwei Freiheitsgrade des NO-Moleküls berechnet - die Desorptionskoordinate Z , welche den Abstand zwischen Molekülschwerpunkt und Substratoberfläche darstellt sowie den Polarwinkel ϑ zwischen der Molekülachse und der Oberflächennormale. Die Desorptionskoordinate Z ist für eine prinzipielle Beschreibung des Desorptionsereignisses unverzichtbar, während der Polarwinkel ϑ für eine Analyse der experimentell beobachteten Kopplung zwischen den Translations- und Rotationsfreiheitsgraden des NO-Moleküls benötigt wird. Motiviert durch entsprechende, in Kapitel 3.1 erläuterte experimentelle Untersuchungen an diesem System wurde als angeregter Zustand ein durch Ladungstransfer von der Substratoberfläche auf das NO-Molekül gebildetes NO^- -artiges Intermediat angenommen. Die Potentialfläche dieses angeregten Zustandes konnte dabei durch quantenchemische *ab initio* Rechnungen auf Basis der Methode der Valenz-Konfigurationswechselwirkung (Valenz-CI) erhalten werden. Dabei wurde die Substratoberfläche durch einen in ein ausgedehntes Punktladungsfeld (PLF) eingebetteten NiO_5^{8-} -Cluster simuliert.

Als Grundzustandspotentialfläche wurde ein durch Ergebnisse von *ab in-*

ab initio Studien modifiziertes empirisches Potential konstruiert [80]. Das globale Minimum liegt bei $Z = 5.5$ a.u. und $\vartheta = 45^\circ$. Die Bindungsenergie bezogen auf diese Gleichgewichtsgeometrie der Potentialfläche, welche auch als Adsorptionsenergie bezeichnet wird, beträgt 0.5 eV und liegt damit im Bereich des experimentellen Wertes (siehe Kapitel 3.1). In Abb. 3.4 sind beide Potentiale illustriert.

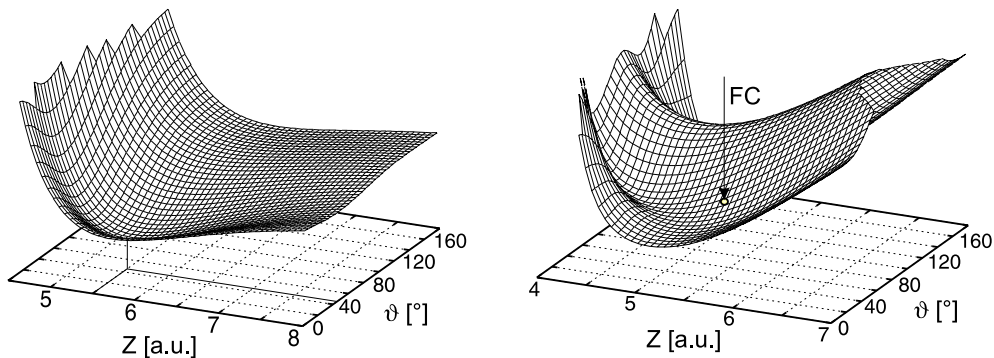


Abbildung 3.4: 2D Potentialfläche des Grundzustands (links) und des angeregten Ladungstransferzustand (rechts) von NO auf NiO(100) nach Klüner [80]. Beim Grundzustand ist das globale Minimum der Gleichgewichtskonfiguration, beim angeregten Zustand der entsprechende Franck-Condon-Punkt (FC) gekennzeichnet.

Der Gleichgewichtsabstand $Z = 5.5$ a.u. des adsorbierten NO-Moleküls im Grundzustand entspricht dabei einem Abstand zwischen Nickel- und Stickstoffatom von 4.68 a.u., welcher deutlich über dem experimentellen Wert liegt (vgl. Abb. 3.1). Diese Diskrepanz zum Experiment ist eine direkte Folge der erwähnten Modifikation des ursprünglich empirischen Potentials.

Die Potentialfläche des angeregten Zustandes ist durch eine tiefe Potentialmulde gekennzeichnet. Der durch die (Z, ϑ) -Koordinaten des Minimums im Grundzustandpotential festgelegte Ort des Moleküls nach einer möglichen Franck-Condon-Anregung (FC) des Adsorbates ist in Abb. 3.4 (rechts) hervorgehoben. Die Topologie der Potentialfläche zeigt, dass ein so angeregtes NO-Molekül dann zu kleineren Polarwinkeln ϑ und zu kleineren Abständen Z hin beschleunigt wird. Letzteres deutet auf eine Anziehungskraft

zwischen Substrat und angeregtem Adsorbat hin, welche auf die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem NO^- -Intermediat und dem positiv geladenem Cluster zurückzuführen ist. Bei Verwendung dieser Potentialflächen kann der Desorptionsprozess demnach durch den Antoniewicz-Mechanismus illustriert werden (siehe Kapitel 3.2.1).

Bei neueren Untersuchungen von Mehdaoui et al. konnte neben dem angeregten NO^- -artigen Zustand auch der Grundzustand des Systems mithilfe von *ab initio* Clusterrechnungen konstruiert werden [104, 105]. Auch diese Potentialflächen finden innerhalb der vorliegenden Arbeit bei der quantendynamischen Simulation des Desorptionsprozesses Anwendung und sollen deshalb im folgenden kurz beschrieben werden. In den Studien wurden zunächst drei Freiheitsgrade des NO-Moleküls berücksichtigt: die Desorptionskoordinate Z , welche wiederum den Abstand des Molekülschwerpunktes zur Oberfläche darstellt, die Lateralkoordinate X zur Beschreibung der Bewegung des Molekülschwerpunktes entlang der diagonalen Verbindungsachse zweier Nickelatome in der Oberfläche sowie der Polarwinkel ϑ zwischen Molekülachse und Oberflächennormale.

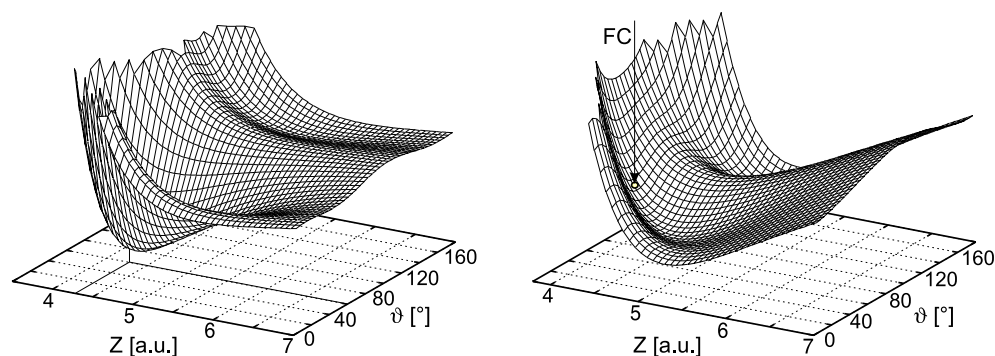


Abbildung 3.5: 2D Potentialfläche des Grundzustandes (links) und des Ladungstransferzustandes (rechts) am System $\text{NO}/\text{NiO}(100)$, wobei die Lateralkoordinate auf der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand ($X = 1.02$ a.u.) festgehalten wurde [104]. Auch hier ist das globale Minimum im Grundzustand und der Franck-Condon-Punkt im angeregten Zustand gekennzeichnet.

Der elektronische Grundzustand wurde mittels quantenchemischer Methoden in CASSCF-(*Configuration Active Self-Consistent Field*)/CASPT2-(*Second-order Perturbation Theory based on the CASSCF reference wave function*)-Näherung berechnet. Die Modellierung der NiO(100)-Oberfläche erfolgte dabei durch einen $\text{NiO}_5\text{Mg}_{13}^{18+}$ -Cluster, welcher von einem ausgedehnten PLF umgeben ist. Die so erhaltene Adsorptionsenergie von 0.39 eV ist kleiner als der experimentelle Wert von 0.57 ± 0.04 eV [69]. Die Adsorptionsgeometrie stimmt dagegen recht gut mit den experimentellen Untersuchungen überein: Wie in Abb. 3.5 (links) ersichtlich, adsorbiert das NO-Molekül danach mit einem Winkel von $\vartheta = 60^\circ$ und einem Schwerpunktsabstand zur Oberfläche von $Z = 4.3$ a.u., wobei der laterale Abstand zwischen einem Nickelatom der Oberfläche und dem Molekülschwerpunkt $X = 1.02$ a.u. beträgt. Daraus folgt wiederum, dass sich das N-Atom des Moleküls in der Gleichgewichtskonfiguration direkt über einem Nickelatom der Oberfläche befindet, wobei der Abstand zwischen beiden Atomen 3.82 a.u. beträgt.

Die dreidimensionale Potentialfläche des angeregten Ladungstransferzustandes wurde wiederum mit der Valenz-CI-Methode berechnet. Das globale Minimum ist dabei näher an der NiO(100)-Oberfläche lokalisiert als das des Grundzustandpotentials, so dass der Desorptionsprozess erneut durch einen Antoniewicz-Szenario veranschaulicht werden kann. Dies ist jedoch nicht notwendigerweise zutreffend, wenn die Dimensionalität des Problems reduziert wird. Abb. 3.5 (rechts) zeigt die 2D Potentialfläche des angeregten Zustandes für eine auf der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand ($X = 1.02$ a.u.) festgehaltene Lateralkoordinate. Bei diesen 2D-Schnitten der 3D-Potentialflächen hat nun das Potentialminimum des angeregten Zustandes einen größeren Abstand zur Oberfläche als das globale Minimum des Grundzustandpotentials (siehe Abb. 3.5). Dies ist besonders erwähnenswert, weil die in Kapitel 5 vorgestellten quantendynamischen Rechnungen u.a. auf den in Abb. 3.5 dargestellten zweidimensionalen Potentialflächen durchgeführt wurden.

Im folgenden Kapitel soll explizit erläutert werden, wie in der vorliegenden Arbeit der Desorptionsprozess bestehend aus dem Anregungsmechanismus und dem darauf folgenden Relaxationsprozess simuliert werden soll.

3.3 Modellierung mit der Surrogate Hamiltonian Methode

Der Hamiltonoperator für das aus adsorbiertem NO-Molekül und der NiO(100)-Oberfläche bestehende Gesamtsystem ist durch

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_{SF}(t) + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} + \hat{H}_{BF}(t) \quad (3.3)$$

gegeben. Der System-Hamiltonoperator \hat{H}_S beschreibt ein auf einem endlichen Teil der Nickeloxidoberfläche adsorbiertes NO-Molekül, während der verbleibende Teil der Substratoberfläche als Umgebung bzw. Bad (\hat{H}_B) modelliert werden soll. Der Hamiltonoperator \hat{H}_{SB} beschreibt den dissipativen Einfluss der Umgebung auf das Primärsystem. Sowohl das System als auch das Bad können ferner mit dem zeitabhängigen elektrischen Feld des Laserpulses wechselwirken, was durch die Hamiltonoperatoren $\hat{H}_{SF}(t)$ bzw. $\hat{H}_{BF}(t)$ charakterisiert wird.

Die Struktur der einzelnen Hamiltonoperatoren wird durch die Surrogate Hamiltonian Methode bestimmt und wurde in der Dissertation von Koch beschrieben [55]. Im folgenden sollen nun diese Hamiltonoperatoren, die zur Modellierung der Anregung und Relaxation beim Desorptionsprozess am System NO/NiO(100) notwendig sind, explizit vorgestellt werden. Der nach Gleichung (3.3) zusammengesetzte Hamiltonoperator erlaubt dann die Propagation einer Wellenfunktion zur Beschreibung der Dynamik des gesamten Adsorbat-Substrat-Systems.

3.3.1 Das Primärsystem

Die quantendynamische Beschreibung der Kernbewegung des adsorbierten Moleküls erfolgt entsprechend des in Kapitel 2.3 vorgestellten Konzeptes auf zwei elektronischen Zuständen, welche durch die Potentialflächen für den Grundzustand (V_g) und den angeregten NO⁻-artigen Zustand (V_e) repräsentiert werden.

Es werden zwei Freiheitsgrade der Molekülbewegung berücksichtigt - der Schwerpunktabstand zur Substratoberfläche Z und der Polarwinkel ϑ (siehe Abb. 2.5). Die Potentiale werden dabei als konstant bezüglich des Azimutwinkels φ angenommen. Die Beschreibung der Wellenfunktion in der Azi-

mutwinkelcoordinate kann deshalb auf ein Gitterpunkt beschränkt werden. Dieser ist entsprechend der Minimalkonfiguration lokalisiert, bei welcher die Molekülachse entlang der diagonalen Verbindungsachse zweier Nickelatome in der Oberfläche ausgerichtet ist. Bei einem festgehaltenen Azimutwinkel wird die Drehbewegung der Molekülachse folglich eindimensional durch den Polarwinkel ϑ beschrieben, weshalb die Projektion des Drehimpulses auf die Oberflächennormale als Quantisierungsachse eine Bewegungskonstante zur Quantenzahl $m=0$ ist. Es handelt sich also genau genommen um eine dreidimensionale Beschreibung der Molekülbewegung mit isotropen Potentialflächen in der Azimutwinkelcoordinate.

Der Hamiltonoperator des Systems kann folglich durch

$$\hat{H}_S = \begin{pmatrix} \hat{T} + V_g(Z, \vartheta) & 0 \\ 0 & \hat{T} + V_e(Z, \vartheta) \end{pmatrix}. \quad (3.4)$$

dargestellt werden. Dabei wird mit \hat{T} der Operator der kinetischen Energie bezeichnet, welcher sich aus der Summe $\hat{T} = \hat{T}_{trans} + \hat{T}_{rot}$ der Operatoren für die Translationsenergie (\hat{T}_{trans}) und die Rotationsenergie (\hat{T}_{rot}) ergibt. Die Anwendung der verschiedenen Energieoperatoren auf die Wellenfunktion erfolgt mit den entsprechenden pseudospektralen Algorithmen, welche in Kapitel 2.3.2 vorgestellt wurden.

3.3.2 Der Anregungsprozess

In Kapitel 3.1 wurde bereits auf die Interpretation der experimentellen Beobachtungen bezüglich des optischen Anregungsprozesses eingegangen. Infolgedessen wurde für den Primärschritt der Photodesorption am System NO/NiO(100) ein lokalisierter Ladungstransfer auf das Adsorbat infolge einer direkten optischen Anregung innerhalb des Adsorbat-Substrat-Komplexes angenommen. In der vorliegenden Arbeit soll daher auch der Anregungsprozess durch eine direkte Wechselwirkung zwischen elektrischem Laserfeld und Primärsystem simuliert werden, weshalb der Hamiltonoperator $\hat{H}_{BF}(t)$ in Gleichung (3.3) vernachlässigt werden kann.

Unter Verwendung quantenchemischer *ab initio* Rechnungen konnten durch Klüner die vertikalen Anregungsenergien verschiedener NO⁻-artiger Zustände des Systems NO/NiO(100) abgeschätzt werden [80]. Dabei zeigte sich,

dass bei der Photodesorption an diesem System relativ viele elektronisch angeregte Zustände mit sehr ähnlicher Topologie im Bereich der experimentellen Anregungsenergie des Laserpulses lokalisiert sind. Daher ist die Annahme eines durch den Laserpuls verursachten resonanten Überganges aus dem Grundzustand gerechtfertigt. Für die Modellierung des Anregungsprozesses kann folglich ein NO^- -artiger Zustand als repräsentativ ausgewählt werden, der durch eine der im vorigen Kapitel beschriebenen Potentialflächen für den angeregten Zustand dargestellt wird. Weiterhin kann die vertikale Anregungsenergie des Zustandes als äquivalent mit der Energie des Laserpulses angenommen werden.

Bei einer direkten optischen Anregung des Adsorbat-Substrat-Komplexes führt die Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld des Laserpulses

$$\hat{H}_{SF}(t) = \begin{pmatrix} 0 & E(t)\hat{\mu}_{tr}(Z) \\ E^*(t)\hat{\mu}_{tr}(Z) & 0 \end{pmatrix}. \quad (3.5)$$

zu einem elektronischen Übergang, der durch den Übergangsdipolmoment $\hat{\mu}_{tr}(Z)$ bestimmt ist. Die Abhängigkeit des Übergangsdipolmomentes von der Oszillatorstärke f wurde in *ab initio* Rechnungen durch

$$f = \frac{2}{3}E_{fi}|\mu_{fi}|^2 \quad (3.6)$$

bestimmt [80, 81]. Für die Oszillatorstärke f und die Übergangsenergie E_{fi} ergab sich dabei näherungsweise $f = \exp(-Z)$ bzw. $E_{fi} = 4 \text{ eV} = 0.15 \text{ a.u.}$. Damit kann der Übergangsdipolmoment durch

$$\mu_{tr}(Z) = \sqrt{\frac{3 \exp(-Z)}{2 \cdot 0.15}}. \quad (3.7)$$

ausgedrückt werden.

Das elektrische Laserfeld $E(t)$ wird semiklassisch beschrieben, da dessen räumliche Abhängigkeit vernachlässigt wird. Für die Ausbreitung des Laserpulses wird also die geometrisch-optische Näherung angenommen. Die zeitliche Abhängigkeit des Laserfeldes ist durch

$$E(t) = E_0 \exp\left(-\frac{(t - t_{max})^2}{2\sigma_P^2}\right) \exp(i\omega_L t). \quad (3.8)$$

bestimmt, wobei für die Einhüllende des Laserpulses eine Gaußform angenommen wurde. Aufgrund der oben beschriebenen Annahme eines resonanten Überganges aus dem Grundzustand ist die Laserfrequenz ω_L äquivalent zur Differenz zwischen V_e und V_g am Minimum des Grundzustandpotentials V_g . Die Standardabweichung σ_P kann auch durch die Halbwertsbreite τ_P über $\tau_P = 2\sigma_P\sqrt{2\ln 2}$ beschrieben werden. Der Laserpuls wird also in den Simulationen durch drei Parameter charakterisiert: der Frequenz ω_L , der Maximalamplitude E_0 und der Halbwertsbreite τ_P . Entsprechend den in den Experimenten verwendeten Laserpulsen [77, 79] wird bei den Untersuchungen in dieser Arbeit eine Laserenergie von $\omega_L = 3.7$ eV angenommen.

3.3.3 Die mikroskopische Badbeschreibung

Für die Behandlung dissipativer Effekte beim Photodesorptionsprozess mittels der Surrogate Hamiltonian Methode ist eine implizite Badbeschreibung durch Zwei-Zustand-Systeme (ZZS) notwendig. Am System NO/NiO(100) führt ein sehr kurzlebiger Ladungstransferzustand zum Desorptionsereignis, da die Lebensdauer des Intermediats zwischen 15 und 25 fs abgeschätzt wurde [81]. Sowohl optische Relaxation als auch Wechselwirkungen mit Phononen laufen auf Zeitskalen im Pico- und Nanosekundenbereich ab, weshalb derartige Prozesse als mögliche Relaxationskanäle ausgeschlossen werden können [11]. Der Relaxationskanal am System NO/NiO(100) ist daher bestimmt durch die elektronische Wechselwirkung des Intermediats mit Elektron-Loch-Paaren, welche den O2p→Ni3d Ladungstransferzuständen in der Oberfläche entsprechen.

Die implizite Badbeschreibung wird folglich durch ein mikroskopisches Modell der Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche realisiert. Diese Elektron-Loch-Paare sind dabei an den entsprechenden Ni-O-Paaren in der Substratoberfläche lokalisiert. Diese Annahme wird unterstützt durch den Umstand, dass die Ni3d-Zustände generell als lokalisiert betrachtet werden können, während die O2p-Zustände delokalisiert sind [106]. Im Badmodell wird die Delokalisation durch eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Badmoden (ZZS) eingeführt. Das ZZS-Bad wird dann durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_B = \varepsilon \sum_i \hat{\sigma}_i^\dagger \hat{\sigma}_i + \frac{\eta}{\log(N)} \sum_{ij(NN)} \left(\hat{\sigma}_i^\dagger \hat{\sigma}_j + \hat{\sigma}_j^\dagger \hat{\sigma}_i \right), \quad (3.9)$$

beschrieben. Wie in Kapitel 2.2 eingeführt, werden mit $\hat{\sigma}_i^\dagger$ und $\hat{\sigma}_i$ die Erzeuger bzw. Vernichter der i ten Badmode bezeichnet. Der erste Term in Gleichung (3.9) beschreibt die Anregung eines lokalisierten ZZS mit dem Index i , während der zweite Term einen möglichen Anregungstransport von einem Elektron-Loch-Paar zu einem nächsten Nachbarn (NN) berücksichtigt.

In Gleichung (3.9) werden die zwei Parameter ε und η in die Badbeschreibung eingeführt. Für die Elektron-Loch-Paare in der Oberfläche wird eine identische Anregungsenergie ε angenommen. Bei einer Annahme von NiO-Molekülen in der Substratoberfläche wäre ε die Übergangsenergie vom höchsten besetzten (HOMO) zum niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (LUMO). Die Wechselwirkungsstärke zwischen benachbarten Badmoden wird durch η beschrieben. Sie führt zu einer endlichen Bandbreite der Anregungsenergien des Bades. Wird der Bad-Hamiltonoperator aus Gleichung (3.9) diagonalisiert und ist N die Anzahl der Badmoden, dann entsprechen die N Eigenenergien nahe ε einer möglichen Einfachanregung der Badmoden, N Eigenenergien nahe 2ε einer Doppelanregung, usw. Das Spektrum der Badenergien ist dann charakterisiert durch die Parameter ε und η . Das Energieband ist bei ε zentriert, während die Breite durch η bestimmt ist.

Der Skalierungsfaktor $1/\log(N)$ im zweiten Term von Gleichung (3.9) wurde eingeführt, um die Konvergenz des gesamten Verfahrens zu gewährleisten. Damit wird sichergestellt, dass die Bandbreite der Eigenenergien nahe ε unabhängig von der Anzahl der Badmoden N ist. Die Topologie der Baddarstellung ist durch eine Projektion des zweidimensionalen Bades einer Oberflächenlage in eine eindimensionale Beschreibung bestimmt (siehe Anhang C). Aufgrund dieser Projektion wurde schließlich der Skalierungsfaktor in der Dissertation von Koch eingeführt, wo auch eine ausführliche Beschreibung darüber zu finden ist [55].

Mit Gleichung (3.9) wird die komplizierte elektronische Struktur der Substratoberfläche durch eine abstrakte Beschreibung der O2p→Ni3d Ladungstransferzustände modelliert. Werte für die Parameter ε und η können deshalb sowohl mit experimentellen Untersuchungen wie EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) als auch durch *ab initio* Rechnungen mit der Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI) abgeschätzt werden. So konnte die Bandlücke von NiO sowohl experimentell [107] als auch durch CI-Berechnungen [78] mit

4 eV bestimmt werden. Die Energie, die für eine Doppelanregung von Badmoden benötigt wird ist demnach sehr viel größer als die Laserenergie von 3.7 eV. Für eine effiziente und konvergente Beschreibung der System-Bad-Wechselwirkung ist es notwendig, dass möglichst viele Badmoden in dem physikalisch relevanten Energiebereich liegen, welcher durch die Laserenergie bestimmt ist. Lediglich der Prozess der Erzeugung einer einzelnen Badmode ist im relevanten Energiebereich um eine mögliche Anregung vom Primärsystem aufzunehmen. Es ist daher gerechtfertigt, lediglich Einfachanregungen von Badmoden bei der Modellierung der System-Bad-Wechselwirkung zu berücksichtigen. Dies konnte auch durch entsprechende Benchmark-Rechnungen bestätigt werden [55]. Wie bereits in Kapitel 2.2 beschrieben, verringert sich durch diese Reduzierung der möglichen Simultananregungen die Dimension des Bad-Hilbertraumes \mathcal{H}_B von 2^N auf $N + 1$. Damit wird eine signifikante Reduzierung des numerischen Aufwandes bei den Simulationen erreicht.

Um eine effektive Anwendung des Badoperators (3.9) auf die Gesamtwellenfunktion bzw. den Spinor zu garantieren, wird der Operator \hat{H}_B durch eine Badmatrix in der erwähnten Bitdarstellung ausgedrückt. Die Konstruktion dieser Badmatrix erfolgt sukzessiv, wobei die Spinoperatoren (2.34) als Basis verwendet werden (siehe Kapitel 2.2.2). Die Badmoden müssen dabei in geeigneter Weise durchnummeriert sein. Die Indexierung der ZZS in der NiO-Oberfläche ist im Anhang C beschrieben.

Beträgt die Anzahl der Badmoden $N = 7$, so nimmt die Badmatrix im Hilbertraum \mathcal{H}_B folgende Gestalt an:

$$\hat{H}_B \sim \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & \eta & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta & \varepsilon & \eta & \eta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta & \varepsilon & 0 & 2\eta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta & 0 & \varepsilon & \eta & 0 & \eta \\ 0 & 0 & 0 & 2\eta & \eta & \varepsilon & 2\eta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2\eta & \varepsilon & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta & 0 & 0 & \varepsilon \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

Anschaulich kann die Anwendung von \hat{H}_B auf den Spinor dann folgendermaßen beschrieben werden. Die erste Spinorkomponente stellt eine Spinanordnung des Bades dar, bei der sich kein ZZS im angeregten Zustand befindet.

Die erste Matrixzeile von \hat{H}_B enthält daher keine Nichtnullelemente, weil die erste Spinorkomponente keine Badenergie besitzt. Bei Anwendung von \hat{H}_B auf die zweite Spinorkomponente wird diese nach (3.10) zunächst mit der Anregungsenergie ε multipliziert. Anschließend wird noch das Produkt aus der Wechselwirkungsstärke und der benachbarten dritten Spinorkomponente dazuaddiert usw. Dabei wurde die Tatsache ausgenutzt, dass aufgrund der oben beschriebenen Beschränkung auf Einfachanregung der Badmoden die Spinorkomponenten $2 \dots N + 1$ jeweils den Zustand repräsentieren, in dem sich nur eine bestimmte, durch die Indexierung festgelegte, Badmode im angeregten Zustand befindet.

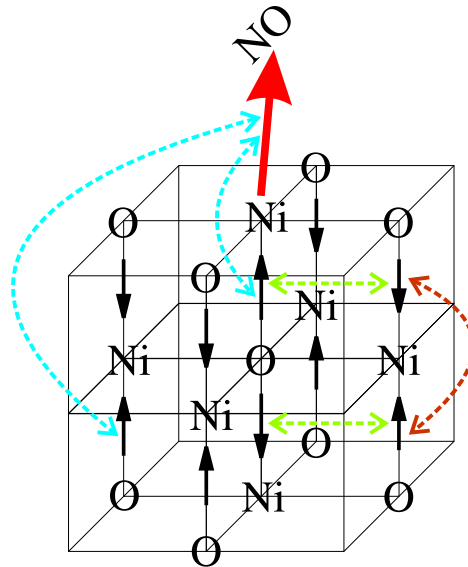


Abbildung 3.6: Illustration der System-Bad Beschreibung. Die Wechselwirkung der Dipole ist durch einige repräsentative gestrichelte Pfeile gekennzeichnet. Die System-Bad-Wechselwirkung (hellblau) wird durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem System-Übergangsdipol (rot) und den parallel zur Oberflächennormale gerichteten Baddipolen (schwarz) beschrieben. Außerdem sind die Dipole einer Lage mit ihren jeweiligen nächsten Nachbarn (NN) korreliert (grün). Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lagen wird ebenfalls berücksichtigt (braun).

In der bisherigen Beschreibung werden lediglich Elektron-Loch-Paare in der obersten Lage der Substratoberfläche berücksichtigt. Für eine konver-

gente Beschreibung der System-Bad Dynamik ist es jedoch erforderlich, auch einen vertikalen Anregungstransport in die Oberfläche zuzulassen. Dies wird durch eine Beschreibung verschiedener Lagen von Badmoden ermöglicht. Jede Lage wird dabei durch ein separates Bad nach Gleichung (3.9) beschrieben. Analog zur Wechselwirkung benachbarter Badmoden in (3.9) wird auch die Kopplung benachbarter Lagen in der Modellierung betrachtet. Die Stärke dieser Wechselwirkung ist dabei durch die Lagen-Kopplungskonstante η_L festgelegt.

Die Elektron-Loch-Paare in der Substratoberfläche können als Dipole aufgefasst werden, welche mit den durch die Laseranregung im System erzeugten Übergangsdipol wechselwirken. Durch diese Dipol-Dipol-Wechselwirkung wird nun die elektronische Relaxation des Primärsystems modelliert. Die Wechselwirkung der Baddipole untereinander wird durch den erläuterten horizontalen und vertikalen Anregungstransport zwischen benachbarten Badmoden bzw. Lagen beschrieben. In Abb. 3.6 sind die verschiedenen Dipole in der System-Bad Beschreibung dargestellt. Die Wechselwirkungen der Dipole untereinander sind durch verschiedenfarbige gestrichelte Pfeile illustriert.

3.3.4 Wechselwirkung zwischen System und Bad

Die elektronische Wechselwirkung zwischen System und Bad wird nach den Ausführungen in Kapitel 2.2 durch den Hamiltonoperator

$$\hat{H}_{SB} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \otimes \sum_i \hat{V}_i (\hat{\sigma}_i^+ + \hat{\sigma}_i). \quad (3.11)$$

dargestellt. Das Wechselwirkungspotential \hat{V}_i wird nun aus dem dargestellten mikroskopischen Badmodell abgeleitet. In diesem Modell werden die Korrelationen zwischen System und Bad durch die Wechselwirkung der Elektron-Loch-Paare in der Substratoberfläche mit dem NO⁻-artigen Intermediat charakterisiert. Diese wird als Dipol-Dipol-Wechselwirkung nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik beschrieben. Der durch den Laserpuls im System angeregte Übergangsdipol ist dabei zwischen einem Nickelatom der Oberfläche und dem Schwerpunkt des NO-Moleküls lokalisiert. Die Baddipole sind jeweils zwischen einem Nickel- und einem Sauerstoffatom des Substrates in Richtung des Nickelatoms ausgerichtet (siehe Abb. 3.7). Es wird an-

genommen, dass sich der Systemdipol nicht mehr im Nahfeld der Baddipole befindet. Das Wechselwirkungspotential in Gleichung (3.11) kann demzufolge aus dem Skalarprodukt zwischen dem System-Übergangsdipolmoment $\hat{\vec{\mu}}_S$ und dem elektrischen Feld der Baddipole \vec{E}_i nach

$$\hat{V}_i = \hat{\vec{\mu}}_S \cdot \vec{E}_i = \frac{\hat{\vec{\mu}}_S \cdot \hat{\vec{\mu}}_i}{|\hat{\vec{r}}_i|^3} - 3 \frac{(\hat{\vec{\mu}}_S \cdot \hat{\vec{r}}_i)(\hat{\vec{\mu}}_i \cdot \hat{\vec{r}}_i)}{|\hat{\vec{r}}_i|^5}. \quad (3.12)$$

berechnet werden. Das Dipolmoment der i ten Badmode wird mit $\vec{\mu}_i$, dessen Abstand zum Systemdipol mit $|\hat{\vec{r}}_i|$ bezeichnet. In Abb. 3.7 sind die geometrischen Verhältnisse der Dipol-Dipol-Wechselwirkung aufgezeichnet.

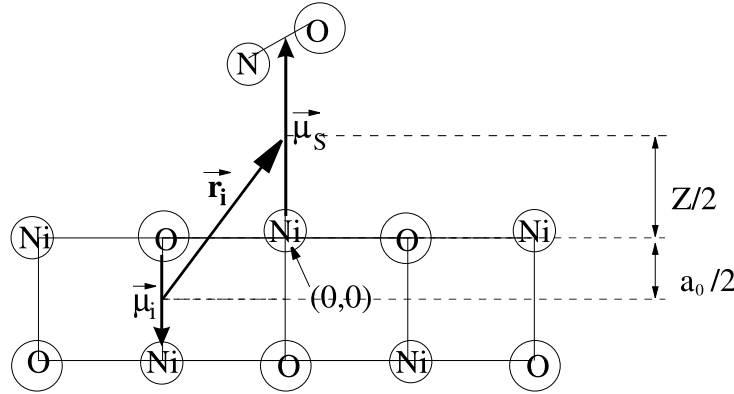


Abbildung 3.7: Darstellung der Geometrie der System-Bad-Wechselwirkung.

Eine weitere Auswertung der Skalarprodukte in Gleichung (3.12) führt unter Verwendung des mit Gleichung (3.7) beschriebenen Übergangsdipolmomentes μ_{tr} auf

$$V_i(Z) = \pm \frac{qa_0\mu_{tr}(Z)}{\left(\left(\frac{1}{2}(Z+a_0) + ma_0\right)^2 + n^2a_0^2\right)^{3/2}} \mp 3 \frac{qa_0\mu_{tr}(Z)Z^2}{\left(\left(\frac{1}{2}(Z+a_0) + ma_0\right)^2 + n^2a_0^2\right)^{5/2}}, \quad (3.13)$$

wobei mit a_0 der Abstand zwischen einem Nickel- und einem Sauerstoffatom in der Oberfläche bezeichnet wird. Die Indizes $n, m \in \mathbb{N}$ dienen der Erfassung der Baddipole. Dabei wird mit m die Lage und mit n der Ort einer Badmode innerhalb einer Lage entsprechend der in Anhang C vorgestellten Indexierung gekennzeichnet. Für das Dipolmoment der Badmoden wurde $|\vec{\mu}_i| = qa_0$

angenommen. Die Dipolladung q ist damit der einzige Parameter innerhalb des Hamiltonoperators \hat{H}_{SB} . Er beschreibt die Vollständigkeit des Ladungstransfers zwischen dem Nickel- und dem Sauerstoffatom ($0 \leq q \leq 1$) und bestimmt damit wesentlich die Stärke der System-Bad-Wechselwirkung.

Die elektronische Struktur des Substrates wird also in der vorliegenden System-Bad Modellierung durch die vier Parameter ε , η , η_L und q charakterisiert, welche die Bandlücke, die Breite des Energiebandes, die Lagenkopplungsstärke bzw. die Dipolladung der Badmoden beschreiben. In den eindimensionalen Studien von Koch wurde bereits auf den Einfluss der Parameter auf die System-Bad Dynamik eingegangen [14, 100]. Dabei konnte der Wert für die Dipolladung mit $q \approx 0.1$ abgeschätzt werden. Ein ähnlicher Wert konnte bereits durch Besetzungsanalysen der Ni3d \rightarrow O2p Ladungstransferzustände ermittelt werden [108].

In der zweidimensionalen Behandlung der Dynamik wird die Lateralebewegung des adsorbierten Moleküls nicht berücksichtigt. In den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Potentialflächen ist das Molekül bezüglich der Lateralkoordinate derart lokalisiert, dass der Systemdipol $\hat{\mu}_S$ sehr stark in Richtung der Oberflächennormale gerichtet ist. Die senkrecht zur Oberflächennormale ausgerichtete Komponente des Systemdipols ist daher sehr klein, weshalb das durch den Laserpuls angeregte Übergangsdipolmoment hauptsächlich mit den parallel zur Oberflächennormale ausgerichteten Baddipolen wechselwirkt. In der hier vorgestellten Badbeschreibung sind daher in erster Näherung nur die Badmoden erfasst, deren Dipolmoment parallel zur Oberflächennormale orientiert ist. Eine mögliche Weiterentwicklung der mikroskopischen Badbeschreibung sollte daher primär auf die Erfassung der senkrecht zur Oberflächennormale orientierten Baddipole hinauslaufen. Damit ist allerdings neben einer Verminderung der Symmetrie vor allem ein starker Anstieg des numerischen Aufwandes bei den Simulationen verbunden.

Kapitel 4

Parallelisierung

Der bestehende FORTRAN90 Simulationscode zur vollständigen quantendynamischen Beschreibung des photoinduzierten Desorptionsprozesses am System NO/NiO(100) wurde in der vorliegenden Arbeit zunächst auf eine zweidimensionale Beschreibung des Primärsystems erweitert (siehe Kapitel 3.3). Diese Modifikation ist mit einem deutlichen Anstieg sowohl der erforderlichen Rechenleistung als auch der benötigten Speicherressourcen verbunden.

Für eine effiziente Propagation des Gesamtspinors innerhalb der Surrogate Hamiltonian Methode ist deswegen die Entwicklung einer geeigneten Parallelisierungsstrategie des Simulationsalgorithmus' erforderlich. In diesem Kapitel soll zunächst kurz die Architektur der momentan vorhandenen Supercomputer vorgestellt werden, bevor anschließend explizit die in dieser Arbeit realisierte Parallelisierungsstrategie erläutert wird.

4.1 Parallele Hardware-Architekturen

Die Klassifikation paralleler Hardware-Architekturen kann grundsätzlich aufgrund ihrer Struktur und der verfügbaren Programmierschnittstellen erfolgen. In Abb. 4.1 sind Strukturen verschiedener paralleler Computersysteme dargestellt, welche im folgenden vorgestellt werden sollen.

Bei SMP (*Symmetric Multi-Processing*)-Systemen sind die Prozessoren über ein Speichernetzwerk verbunden, wodurch sie mit gleicher Geschwindigkeit auf einen globalen Speicher zugreifen können (*uniform memory access*). Um einen effizienten Zugriff auf den globalen Speicher zu gewährleisten, sind

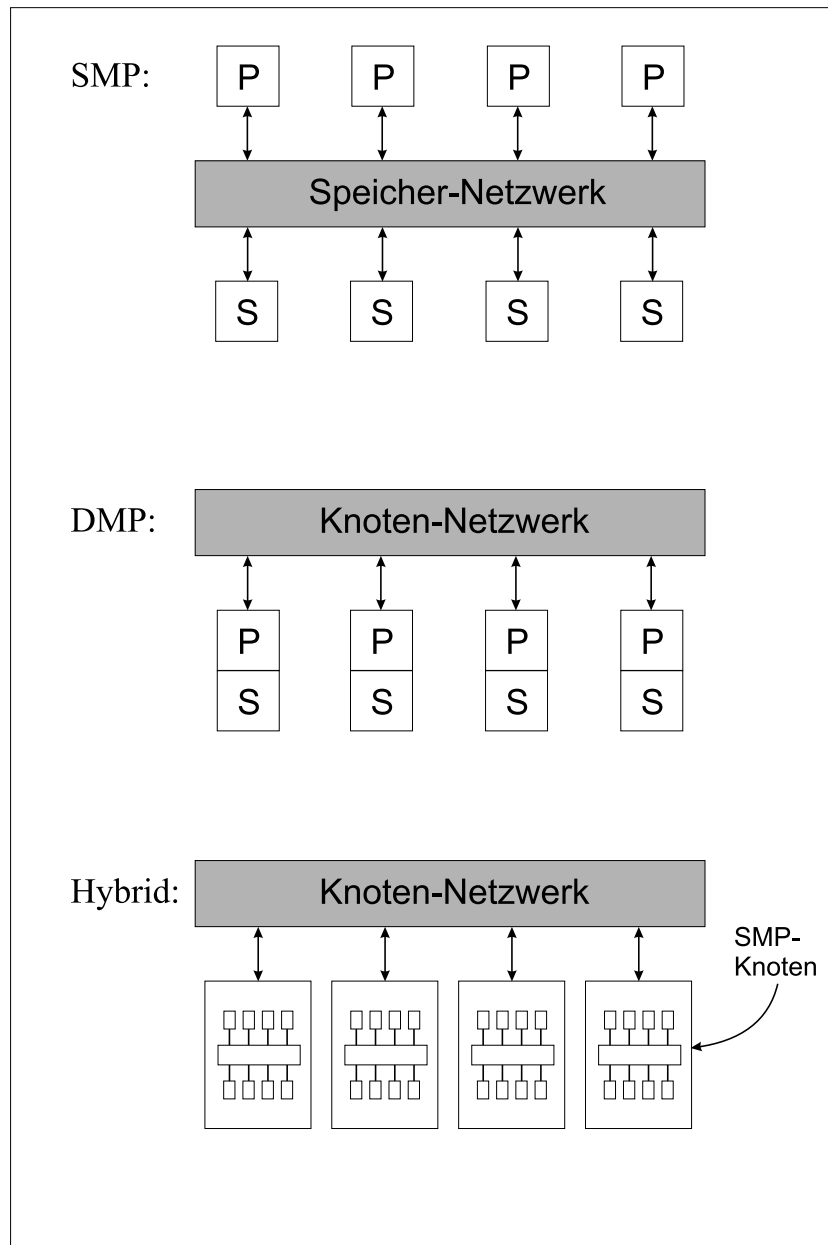


Abbildung 4.1: Strukturdiagramme paralleler Hardware-Architekturen: SMP (*Symmetric Multi-Processing*), DMP (*Distributed Memory Parallel*) und Hybride aus DMP verschalteten SMP-Knoten [109]. Mit 'P' und 'S' ist hier ein Prozessor bzw. ein Speicher gekennzeichnet.

diese Systeme technisch bezüglich der Anzahl der Prozessoren ($n_P \leq 64$) beschränkt. Bei der Programmierung solcher Systeme kann die Datenverarbeitung den einzelnen Prozessoren mit Compiler-Direktiven im Quelltext zugewiesen und synchronisiert werden, was i.d.R. über die Programmierschnittstelle OpenMP realisiert wird [110, 111]. Der Programmieraufwand ist dabei relativ gering, da auf eine Datenzerlegung aufgrund des globalen Speicherzugriffs verzichtet werden kann. Jedoch ist aufgrund der impliziten Synchronisation der Datenverarbeitung eine effiziente Nutzung der verfügbaren Rechenleistung i.a. nicht garantiert [109].

In der Architektur von DMP (*Distributed Memory Parallel*)-Systemen sind dagegen separate Knoten bzw. PEs (*processing elements*) über ein Knoten-Netzwerk miteinander verbunden. Jeder Knoten besteht aus einem Prozessor und seinem lokalen Speicher. Die Zugriffsgeschwindigkeit auf den lokalen Speicher ist dann größer als die auf den Speicher eines anderen Prozessors (*non-uniform memory access*). Bei diesen Systemen müssen sowohl die Datenverarbeitung als auch die Daten selber explizit den einzelnen Knoten zugewiesen werden. Der Datenaustausch zwischen den Knoten wird durch diverse Kommunikationsroutinen realisiert, welche durch die weit verbreitete Programmierschnittstelle MPI (*Message Passing Interface*) zur Verfügung gestellt werden [112, 113]. Der MPI-Standard ist unabhängig vom Hersteller und daher universal einsetzbar. Durch die Emulation der Kommunikation kann MPI auch zur Programmierung von SMP-Systemen verwendet werden. Die Anzahl der Prozessoren ist bei DMP-Systemen üblicherweise auf ca. 1024 beschränkt.

Durch eine Kombination der SMP- und DMP-Architektur kann die mögliche Prozessoranzahl paralleler Computersysteme weiter erhöht werden ($n_P \leq 131072$) [114]. Bei diesen sogenannten Hybridsystemen werden mehrere SMP-Knoten in einer DMP-Architektur durch ein Knoten-Netzwerk verbunden. Die Programmierung solcher Systeme kann entweder komplett mit der MPI-Schnittstelle oder entsprechend der Hardware-Architektur konsequenterweise durch eine Kombination aus OpenMP und MPI erfolgen.

Die Parallelisierung der in Kapitel 3.3 eingeführte Modellierung der dissipative Quantendynamik eines zweiatomigen Moleküls auf einer Oberfläche wurde in dieser Arbeit mithilfe des MPI-Standards realisiert. Die aufwän-

digen zweidimensionalen Simulationen konnten damit sowohl auf SMP- als auch auf Hybrid-Systemen durchgeführt werden. Im folgenden soll nun die Struktur der Parallelisierung des FORTRAN90 Simulationscodes mit MPI-Kommunikation explizit dargestellt werden.

4.2 Datenzerlegung

Bei der vorgestellten quantendynamischen Beschreibung der Molekülbewegung erfolgt die zeitliche Entwicklung des Spinors unter Verwendung des in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Chebychevpropagators. Die grundlegende Operation ist dabei die Anwendung des Hamiltonoperators (*Surrogate Hamiltonian*) auf den Spinor (*Surrogate* Wellenfunktion). Der Spinor wird im Simulationsprogramm formal durch die fünfdimensionale Feldvariable $\Psi(Z, \vartheta, \alpha, l, s)$ dargestellt. Die Kerndynamik des Primärsystems wird auf dem zweidimensionalen (Z, ϑ) -Gitter simuliert. Der Index α beschreibt die Koordinate des eindimensionalen Bad-Hilbertraumes \mathcal{H}_B und mit l ist die (vertikale) Lage gekennzeichnet. Die Existenz des elektronischen Freiheitsgrades s erlaubt eine simultane Propagation auf den zwei Potentialflächen.

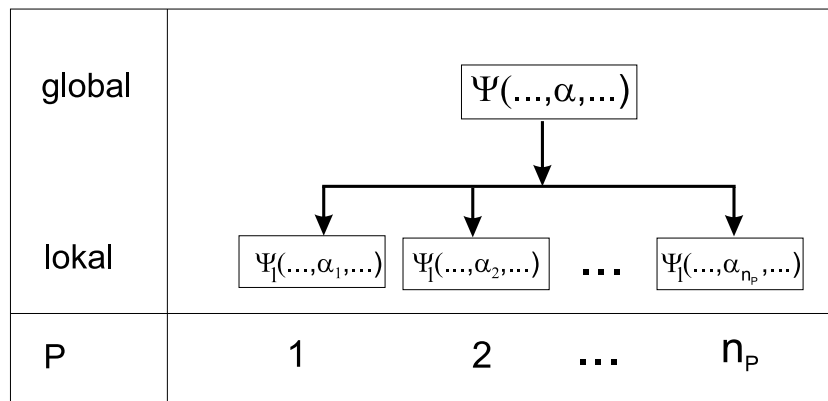


Abbildung 4.2: Darstellung der eindimensionalen Datenzerlegung in der Koordinate der Badmoden α . Mit n_p wird die Anzahl der Prozessoren P bezeichnet.

In einer wirksamen Parallelisierungsstrategie sollte die Datenzerlegung zwischen den einzelnen Prozessoren einen effizienten Lastenausgleich sicher-

stellen - jeder Prozessor sollte einen vergleichbaren Daten- und Rechenaufwand zu bewältigen haben. Aufgrund der eindimensionalen Struktur von \mathcal{H}_B ist in der vorliegenden Problematik eine Datenzerlegung von $\Psi(Z, \vartheta, \alpha, l, s)$ bezüglich der Koordinate α naheliegend. Formal entspricht dies einer Gebietszerlegung (*domain decomposition*) und Verteilung des Hilbertraumes \mathcal{H}_B auf die verschiedenen Prozessoren. Die globale Feldvariable Ψ wird dann auf jedem Prozessor in eine lokale Feldvariable Ψ_l transferiert, was in Abb. 4.2 illustriert ist. Ist n_P die Anzahl der Prozessoren und N die Anzahl der Badmoden, so hat der globale Spinor Ψ aufgrund der Beschränkung auf Einfachanregung von Badmoden eine Ausdehnung in \mathcal{H}_B von $n_{\alpha,g} = N + 1$. Die lokalen Spinoren Ψ_l besitzen dann $n_{\alpha,l} = (N + 1)/n_P$ Komponenten in der Badkoordinate.

Die Anwendung des Hamiltonoperators des Primärsystems \hat{H}_S auf den Spinor Ψ im System-Hilbertraum \mathcal{H}_S entspricht jeweils einem relativ aufwändigen Hin- und Rück-Transformationsszyklus in den Systemkoordinaten Z und ϑ , wie er in Kapitel 2.3.2 beschrieben wurde. Diese Hamiltonoperation wird von der verwendeten Parallelisierungsstrategie nicht beeinflusst, da der Hilbertraum \mathcal{H}_S von der Datenzerlegung unberührt bleibt. Auf diese Weise wird auch der Kommunikationsaufwand stark begrenzt - lediglich bei der Anwendung von \hat{H}_B und \hat{H}_{SB} auf den Spinor Ψ ist ein Informationsaustausch zwischen den verschiedenen Prozessoren notwendig.

Die Prozessierung der System-Bad-Wechselwirkung durch die Operation $\hat{H}_{SB}\Psi$ kann aufgrund der übersichtlichen Struktur des Wechselwirkungs-Hamiltonoperators \hat{H}_{SB} relativ unkompliziert umgesetzt werden. Dafür bietet sich die Verwendung der globalen MPI-Kommunikationsroutinen an, was im nachfolgenden Kapitel detaillierter erläutert werden soll. Die Anwendung von \hat{H}_B auf den Spinor entspricht formal einer Matrix-Vektor-Multiplikation, wobei der Vektor aus den $N + 1$ Komponenten des Spinors in der Badkoordinate α besteht. Die bereits in Kapitel 3.3.3 vorgestellte Badmatrix ist hermitesch und dünnbesetzt (*sparse matrix*). Desweiteren weist die Matrix aufgrund der Behandlung der Wechselwirkung benachbarter Badmoden eine ausgezeichnete Bandstruktur auf. Die Bandbreite nimmt mit wachsender Dimension der Matrix zu (siehe Abb. 4.3).

Für die Parallelisierung dieser Matrix-Vektor-Multiplikation wurde eine

eindimensionale zeilenweise Zerlegung der Badmatrix vorgenommen, wie sie in ähnlicher Weise bereits von Rabenseifner et al. vorgeschlagen wurde [109]. Für eine Ausdehnung des Hilbertraumes \mathcal{H}_B von $n_{\alpha,g} = 16$ und eine Prozessorenanzahl von $n_P = 4$ ist diese Zerlegung in Abb. 4.3 beispielhaft dargestellt.

P																										
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ε	η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	η	ε	η	η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	0	0	η	ε	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	η	0	ε	η	0	η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	2η	η	ε	2η	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	0	2η	ε	0	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	0	0	0	0	η	0	0	ε	η	0	η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	0	0	0	0	0	2η	0	η	ε	2η	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	2η	0	2η	ε	0	0	2η	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	η	0	0	ε	η	0	0	η	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2η	η	ε	0	2η	0	2η	0	2η	0	0	0	0	0	0		
3	0	0	0	0	0	0	0	0	2η	0	0	ε	0	2η	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	2η	0	2η	0	ε	2η	0	ε	2η	0	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	η	0	2η	2η	ε	η	η	ε	η	0	0	0	0	0	0		
	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2η	0	0	η	ε	η	ε	η	0	0	0	0	0	0		

Index	A_row (2,:)	Value_row (2,:)
0	5	—
1	5	2η
2	0	η
3	1	ε
4	2	2η
5	6	2η

Abbildung 4.3: Struktur der Datenzerlegung einer Badmatrix der Ordnung $n_{\alpha,g} = 16$ auf $n_P = 4$ Prozessoren. Die Matrix-Vektor-Multiplikation wird lokal prozessiert, wobei die Vektorelemente entweder auf dem lokalen Speicher vorhanden sind (gelb) oder kommuniziert werden müssen (rot). Rechts: Die Nichtnullelemente der Badmatrix werden zeilenweise durch eine lokale Indexierung in der Feldvariablen `A_row` erfasst und in dem Feld `Value_row` abgelegt.

Für die gelb gekennzeichneten Matrixelemente kann dann die Matrix-Vektor-Multiplikation lokal auf dem Prozessor durchgeführt werden, auf dessen Speicherplatz sowohl die Matrix- als auch die Vektorelemente abgelegt sind. Die mit den roten Matrixelementen zu multiplizierenden Vektorelemente müssen vor der Prozessierung zunächst durch ein geeignetes Kommunikationsschema zwischen den Prozessoren ausgetauscht werden. Sowohl die Struktur dieses Kommunikationsschemas als auch die Zerlegung der Matrix können dabei bereits vor Beginn der Propagation der Gesamtwellenfunktion

prozessiert werden. Im Kapitel 4.3.2 soll der entwickelte Kommunikationsalgorithmus explizit beschrieben werden.

Die lokale Speicherung der Badmatrix erfolgt zeilenweise entsprechend einer CRS (*compressed row storage*)-Datenstruktur [115]. Diese ist in Abb. 4.3 (rechts) beispielhaft für die zweite Zeile der auf Prozessor $P = 1$ durchzuführenden Matrix-Vektor-Multiplikation dargestellt. In der Feldvariablen `Value_row(2, :)` werden die Nichtnullelemente der zweiten (lokalen) Matrixzeile in der Reihenfolge ihres Auftretens abgelegt. Die Indexierung der Nichtnullelemente erfolgt mit der Feldvariable `A_row`. Im nullten Index des Feldes `A_row(2, :)` wird zunächst die Anzahl der Nichtnullelemente der zweiten Zeile gespeichert. Anschließend werden die lokalen Indizes der Nichtnullelemente nacheinander abgelegt. Die gelben Matrixelemente haben dabei die lokalen Indizes $i = 0 \dots n_{\alpha,l} - 1$, die roten Matrixelemente werden mit dem lokalen Index $i \geq n_{\alpha,l}$ in der Reihenfolge ihres Auftretens durchnummeriert. In dem Beispiel ist der der lokale Index $i = 4$ für das rote Element der ersten lokalen Matrixzeile reserviert.

4.3 Kommunikationsalgorithmus

4.3.1 Prozessierung der Wechselwirkung

Prinzipiell kann die Wechselwirkung zwischen System und Bad sowohl zur elektronischen Relaxation als auch zur elektronischen Anregung des Systems führen. Der letztere Prozess ist jedoch sehr unwahrscheinlich, was besonders bei Anwendung der *rotating wave approximation* (RWA) deutlich wird. Die RWA-Näherung wird im verwendeten Surrogate Hamiltonian Modell angewandt, um die schnell oszillierenden Terme im Hamiltonoperator \hat{H}_{SF} durch eine Transformation in ein rotierendes Koordinatensystem zu eliminieren. Diese Transformation bewirkt eine strukturelle Änderung des Wechselwirkungs-Hamiltonoperators \hat{H}_{SB} in Gleichung (3.11) - die Bad-Erzeugungsoperatoren $\hat{\sigma}_i^\dagger$ sind dann nur noch an eine Vernichtung der Systemanregung und die Bad-Vernichtungsoperatoren $\hat{\sigma}_i$ nur an eine Erzeugung der Systemanregung gekoppelt [55]. Eine elektronische Anregung des Systems ist daher nur nach erfolgter elektronischer Relaxation und der damit verbundenen Erzeugung von Badanregungen möglich.

Die Operation $\hat{H}_{SB}\Psi$ kann dann ebenfalls durch eine Matrix-Vektor-Multiplikation dargestellt werden, die Abb. 4.4 beispielhaft für ein Bad bestehend aus $N = 3$ Moden zeigt. Die Vektorelemente sind die Spinorkomponenten $\Psi(\alpha, s)$ in den Koordinaten $\alpha = 0 \dots 3$ und $s = 1, 2$. Die Verwendung der Komponenten auf den verschiedenen Potentialflächen s ermöglicht die Prozessierung der Vernichtung bzw. Erzeugung von Systemanregungen.

$$\begin{bmatrix} 0 & V_1 & V_2 & V_3 \\ V_1 & 0 & 0 & 0 \\ V_2 & 0 & 0 & 0 \\ V_3 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Psi(0, 2) \\ \Psi(1, 1) \\ \Psi(2, 1) \\ \Psi(3, 1) \end{bmatrix}$$

Abbildung 4.4: Die Matrix-Vektor-Multiplikation zur Prozessierung der Operation $\hat{H}_{SB}\Psi$ für eine Ausdehnung des Bad-Hilbertraumes von $n_{\alpha,g} = 4$. Es wird sowohl die Vernichtung (grün) als auch die Erzeugung (hellblau) von Badanregungen beachtet.

Die Operation $\hat{H}_{SB}\Psi(0, 2) = \sum_i V_i\Psi(i, 1)$ der ersten Matrixzeile beschreibt die Erzeugung einer Systemanregung durch Vernichtung der Badanregungen. Der umgekehrte Prozess - also die Erzeugung einer Badanregung durch Vernichtung einer Systemanregung - wird durch die Operation $\hat{H}_{SB}\Psi(i, 1) = V_i\Psi(0, 2)$ der weiteren Matrixzeilen beschrieben. Die recht simple Struktur der Matrix ist wiederum der bereits mehrfach erwähnten Tatsache geschuldet, dass in der verwendeten Badbeschreibung nur Einfachanregungen von Badmoden zugelassen sind.

Die Umsetzung der aufgezeigten Matrix-Vektor-Multiplikation in einem parallelisierten Programmcode ist bei Verwendung der globalen bzw. kollektiven Kommunikationsroutinen in den MPI-Bibliotheken relativ unproblematisch. Zur Prozessierung der ersten Zeile in der Matrix-Vektor-Multiplikation wird zunächst die Operation $V_i\Psi(i, 1)$ lokal durchgeführt. Anschließend wird durch die Reduktionsoperation `MPI_reduce` mit dem Argument `MPI_sum` das Ergebnis auf allen Prozessoren und in allen Spinorkomponenten aufsummiert und auf dem Prozessor der ersten Spinorkomponente $\Psi(0, 2)$ abgelegt. Zur Berechnung der weiteren Zeilen in der Matrix-Vektor-Multiplikation muss die erste Spinorkomponente $\Psi(0, 2)$ auf allen Prozessoren zur Verfügung ge-

stellt werden. Dies wird durch die MPI-Routine `MPI_bcast` realisiert. Die Operation $V_i\Psi(0, 2)$ kann dann lokal prozessiert werden.

4.3.2 Die Badmatrix-Vektor-Multiplikation

Die Entwicklung effizienter Parallelisierungsstrategien für eine *Sparse*-Matrix-Vektor-Multiplikation ist Gegenstand zahlreicher aktueller Untersuchungen [109, 115, 116]. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode zur Durchführung der parallelen Badmatrix-Vektor-Multiplikation entwickelt, die auf einer von Rabenseifner et al. vorgeschlagenen Parallelisierungsstrategie basiert [109].

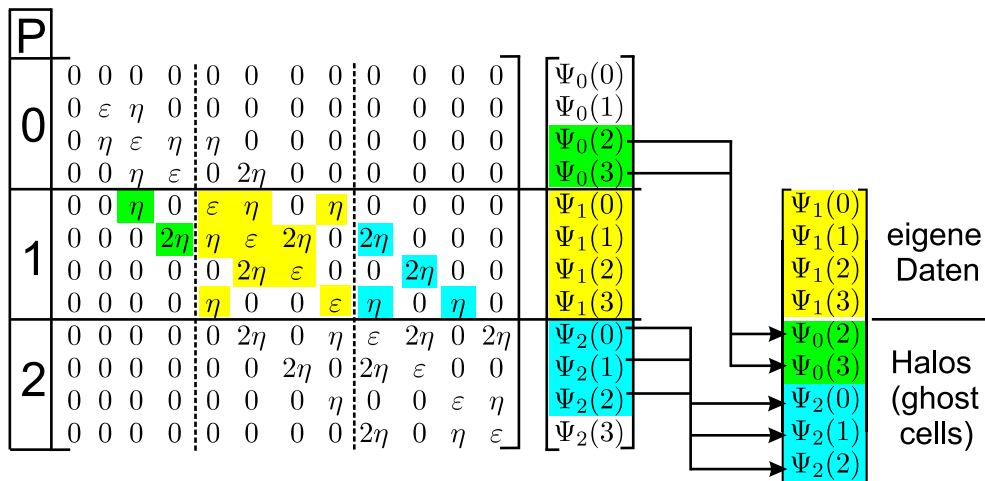


Abbildung 4.5: Darstellung der lokalen Badmatrix-Vektor-Multiplikation auf dem Prozessor $P = 1$ für einen bezüglich der Badkoordinate α zwölfkomponentigen Spinor, der auf $n_P = 3$ Prozessoren verteilt ist. Das lokale Vektorelement auf dem Prozessor P wird mit $\Psi_P(\alpha_l)$ bezeichnet, wobei $\alpha_l = 0 \dots n_{\alpha,l}$ der Index für die lokalen Spinorkomponenten ist. Vor der eigentlichen Operation werden von den Prozessoren $P = 0$ (grün) und $P = 2$ (hellblau) die benötigten Spinorkomponenten gesendet (Pfeile) und in den *halos* auf dem Prozessor $P = 1$ abgelegt.

Grundlage dafür ist die in Kapitel 4.2 beschriebene eindimensionale Verteilung der Badmatrix und des Gesamtspinors. Die Matrix-Vektor-Multiplikation wird dabei lokal für die mit dem Prozessor assoziierten Spinorkompo-

nungen durchgeführt. Die für diese Operation von den anderen Prozessoren benötigten Spinorkomponenten werden nach der Kommunikation in sogenannten *halos* oder *ghost cells* lokal abgespeichert. In Abb. 4.5 ist die lokale Datenstruktur für die Matrix-Vektor-Multiplikation auf dem Prozessor $P = 1$ beispielhaft illustriert ($n_{\alpha,g} = 12, n_P = 3, n_{\alpha,l} = 4$). Der resultierende Datenaustausch zwischen den Prozessoren ist in Abb. 4.6 dargestellt.

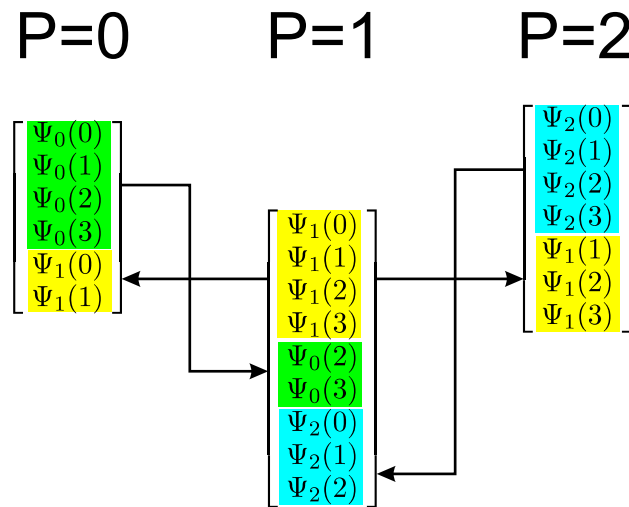


Abbildung 4.6: Kommunikations- und Datenstruktur für die in Abb. 4.5 beschriebene parallele Badmatrix-Vektor-Multiplikation.

Das Kommunikationsmuster wird zusammen mit der beschriebenen Datenzerlegung der Badmatrix bereits vor Beginn der Spinorpropagation erstellt. Auf jedem Prozessor wird dazu von allen benötigten Spinorkomponenten der lokale Index α_l und der Index des ‘‘Heimat‘‘-Prozessors P in der Feldvariablen `halo_recv` abgespeichert. Aufgrund der zweiseitigen Kommunikation mit MPI werden völlig analog auch die Indizes der zu versendenden Spinorkomponenten in der Variable `halo_send` erfasst.

Der Informationsaustausch erfolgt schließlich vor der lokalen Matrix-Vektor-Multiplikation durch ein *non-blocking* Kommunikationsschema. Die Prozessoren versenden mit der Routine `MPI_Isend` die in `halo_send` gekennzeichneten Spinorkomponenten. Außerdem werden simultan die in `halo_recv` erfassten Spinorkomponenten mit der `MPI_Irecv`-Routine in den entsprechenden *halos* gesammelt.

Bei dieser Strategie werden nur Nichtnullelemente der Matrix prozessiert. Ferner werden nur die Spinorkomponenten kommuniziert und in den *halos* gespeichert, die für die lokale Operation benötigt werden. Die kommunizierten Komponenten werden dabei genau in der Reihenfolge in den *halos* platziert, die der in der Feldvariablen `A_row` abgespeicherten lokalen Indexierung der Matrixelemente entspricht. Dadurch kann die lokale Matrix-Vektor-Multiplikation schließlich sehr effektiv durchgeführt werden.

4.4 Skalierungsverhalten

Um die Skalierung in Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Prozessoren für die implementierte Parallelisierung zu untersuchen, wurden Laufzeitanalysen auf verschiedenen parallelen Computersystemen durchgeführt. Der universelle Einsatz der parallelen Programmversion auf unterschiedlichen Hardware-Architekturen wurde in der vorliegenden Arbeit durch eine Implementation mit dem MPI-Standard sichergestellt. Damit wird einerseits die hohe Portabilität von MPI ausgenutzt, andererseits werden jedoch sehr unterschiedliche Skalierungseigenschaften auf den verschiedenen Computersystemen erwartet.

Die MPI-Programmierschnittstelle basiert auf der Annahme, dass jedem Prozessor ein eigener lokaler Speicherraum zugeordnet werden kann. Auf jedem Prozessor kann so ein MPI-Prozess gestartet werden, der simultan den Programmcode ausführt. Die Zuordnung der lokalen Daten für jeden MPI-Prozess erfolgt über den Wert der MPI-Variablen `my_rank`, die der Identifikation der MPI-Prozesse dient. Die Kommunikation wird durch einen zweiseitigen Informationsaustausch (*message passing*) realisiert, bei der sowohl der sendende als auch der empfangende Prozess beteiligt sind.

Diese massivparallele Programmierstruktur eignet sich besonders für den Einsatz auf DMP-Systemen. Auf SMP-Systemen müssen die MPI-Bibliotheken dagegen jedem Prozessor einen MPI-Prozess und damit einen lokalen Speicherbereich zuordnen, um eine Emulation der zweiseitigen Kommunikationsstruktur zu realisieren (*on-node emulation*). Damit ist ein größerer Aufwand für die Synchronisation der MPI-Prozesse verbunden, was zu einem Anstieg der Latenzzeit (*latency*) der Prozessoren führt [117]. Die Performance paralle-

ler Algorithmen, die vollständig auf *message-passing* basieren, ist daher auf DMP-Systemen i.a. vorteilhafter als auf SMP- oder Hybrid-Systemen [109].

Die Leistungsfähigkeit paralleler Algorithmen kann mit Laufzeitanalysen untersucht werden. Sie wird meist durch sogenannte *speedups* charakterisiert, welche die Abhängigkeit der Ausführungszeit $T(n_P, N)$ von der Problemgröße N und der Anzahl der Prozessoren n_P beschreiben [109]. Wird nun ein Problem der Größe N auf parallelen Computersystemen verarbeitet, so wird der (*fixed*) *speedup*

$$S(n_P, N) = \frac{T(1, N)}{T(n_P, N)} \quad (4.1)$$

als das Verhältnis der Laufzeiten auf einem Prozessor und auf n_P Prozessoren definiert. Im Idealfall führt eine Verdopplung der Prozessorenanzahl zu einer Halbierung der Laufzeit, d.h. $S(n_P, N) = n_P$. Aufgrund der notwendigen Kommunikation zwischen den Prozessoren gilt jedoch für einen realistischen Parallelalgorithmus stets $S(n_P, N) < n_P$. Die Skalierung der Implementation mit steigender Problemgröße N wird durch das *scaled speedup*

$$S_{sc}(n_P, N) = \frac{n_P T(1, N)}{T(n_P, n_P N)} \quad (4.2)$$

beschrieben. Auch hier gilt im Idealfall $S_{sc}(n_P, N) = n_P$. In der Analyse wird ein Spinor unterschiedlicher Größe auf einer variierenden Anzahl von Prozessoren propagiert. Dabei wurde eine instantane Systemanregung angenommen, d.h. es wurde auf die in Kapitel 3.3.2 beschriebene Simulation des Anregungsprozesses verzichtet. Die Größe des Spinors wurde bezüglich seiner Ausdehnung im Bad-Hilbertraum \mathcal{H}_B variiert - die Problemgröße N entspricht also in der betrachteten Parallelisierungsstrategie der Anzahl der Spinorkomponenten $n_{\alpha,g}$.

Die Laufzeitanalysen wurden sowohl auf einem SMP-System als auch auf verschiedenen Hybrid-Systemen durchgeführt. Bei dem SMP-System handelt es sich um eine SGI ORIGIN3400 mit 16 Prozessoren. Abb. 4.7 zeigt den Verlauf des *speedups* und des *scaled speedups* in doppelt logarithmischer Darstellung. Der *speedup* wurde dabei für zwei unterschiedliche globale Problemgrößen untersucht. Dabei wurde jeweils die Anzahl der Komponenten des Gesamtspinors $n_{\alpha,g}$ konstant gehalten, während die lokale Komponentenanzahl $n_{\alpha,l}$ mit n_P variiert. Bei einer Anzahl der Spinorkomponenten von

$n_{\alpha,g} = 128$ ist $n_{\alpha,l}$ jeweils doppelt so groß wie bei der Analyse mit $n_{\alpha,g} = 64$. Die Anzahl der zu kommunizierenden Komponenten steigt jedoch mit sinkendem $n_{\alpha,l}$ (siehe Kapitel 4.3.2). Dieser erhöhte Kommunikationsaufwand wird in Abb. 4.7 deutlich durch das schlechtere Skalierungsverhalten der Propagation mit $n_{\alpha,g} = 64$ dokumentiert.

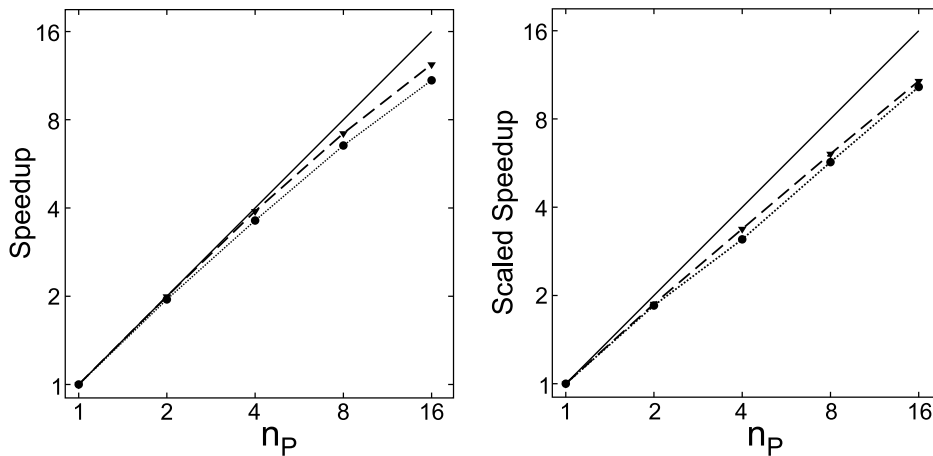


Abbildung 4.7: Skalierungsverhalten auf einem SMP-System. Links: *speedup* für eine globale Problemgröße von $n_{\alpha,g} = 64$ (gepunktet) bzw. $n_{\alpha,g} = 128$ (gestrichelt). Rechts: *scaled speedup* für die lokalen Problemgrößen $n_{\alpha,l} = 4$ (gepunktet) und $n_{\alpha,l} = 8$ (gestrichelt). Mit der durchgezogenen Linie ist jeweils der Idealfall angedeutet.

Auf der rechten Seite der Abb. 4.7 ist das *scaled speedup* für zwei konstante lokale Problemgrößen $n_{\alpha,l} = 4$ und $n_{\alpha,l} = 8$ dargestellt. Die globale Problemgröße variiert dabei im Bereich $n_{\alpha,g} = 4 \dots 64$ bzw. $n_{\alpha,g} = 8 \dots 128$. Die Unterschiede zwischen beiden Kurven sind hier durch den mit $n_{\alpha,g}$ steigenden Kommunikationsaufwand zu erklären, der mit der größeren Bandbreite der Badmatrix begründet werden kann.

Bei der Propagation entfällt sowohl der signifikante Rechenaufwand als auch die gesamte Kommunikation auf die Anwendung des *Surrogate Hamiltonian* auf den Gesamtspinor. Zur Untersuchung der inhomogenen Struktur dieser Hamiltonoperation wurde die Rechenzeit für die Anwendung der verschiedenen Hamiltonoperatoren auf einen Spinor mit $n_{\alpha,g} = 32$ Komponenten gemessen und anschließend miteinander verglichen. In Tabelle 4.1 ist das Er-

gebnis dieser Untersuchung für eine Propagation auf dem SMP-System bei variierender Prozessorenzahl n_P dargestellt.

n_P	\hat{H}_S	\hat{H}_B	\hat{H}_{SB}
1	69.5 %	25 %	5.5 %
2	60 %	29.5 %	10.5 %
4	51.6 %	32.8 %	15.6 %
8	34.4 %	38 %	27.6 %

Tabelle 4.1: Anteil der verschiedenen Hamiltonoperationen an der Rechenzeit für die gesamte Hamiltonoperation in Abhängigkeit von der Anzahl der Prozessoren n_P .

Bei der Propagation auf einem Prozessor entfällt der Großteil der Ausführungszeit für die Hamiltonoperation auf die Anwendung von \hat{H}_S auf den Spinor, was mit den aufwändigen pseudospektralen Algorithmen in den Systemkoordinaten Z und ϑ zu begründen ist (siehe Kapitel 2.3.2). Mit steigender Prozessorenzahl n_P erhöht sich der Kommunikationsaufwand und damit auch der Anteil der Hamiltonoperatoren für deren Anwendung auf den Spinor ein Informationsaustausch zwischen den Prozessoren notwendig ist. Die starke Zunahme des Anteils der durch kollektive MPI-Kommunikation geprägten Hamiltonoperation $\hat{H}_{SB}\Psi$ ist möglicherweise mit der geringen Performance dieser globalen Kommunikationsroutinen auf SMP-Systemen zu erklären [117].

Die Mehrzahl der gegenwärtig verfügbaren Hochleistungsrechner sind Cluster aus SMP-Knoten, d.h. sie weisen die in Abb. 4.1 dargestellte Hybrid-Architektur auf. Die Rechnungen der vorliegenden Arbeit wurden zu einem wesentlichen Teil auf dem *pSeries-Regatta*-System des Rechenzentrums der Max-Planck-Gesellschaft Garching durchgeführt, welches aus 25 SMP-Knoten besteht. Jeder Knoten verfügt über 32 *Power4*-Prozessoren mit 1.3 GHz Taktfrequenz. In Abb. 4.8 sind die Ergebnisse der Laufzeitanalysen auf dem System dargestellt.

Wie bereits oben diskutiert wurde, kann die unvorteilhafte Kommunikationseffizienz der realisierten MPI-Implementation auf dem Hybrid-System u.a. mit der für die SMP-Knoten nicht optimalen massivparallelen Programmierstruktur begründet werden. Für eine effektivere Skalierung auf Hybrid-

Systemen ist deshalb ein gemischtes Programmiermodell zu bevorzugen, wobei die Kommunikation innerhalb eines Knotens durch eine *shared memory*-Parallelisierung mit OpenMP und die Kommunikation zwischen den Knoten durch das *message passing* Konzept von MPI realisiert wird. Dieses Modell ist jedoch mit einem enormen Programmieraufwand verbunden [109].

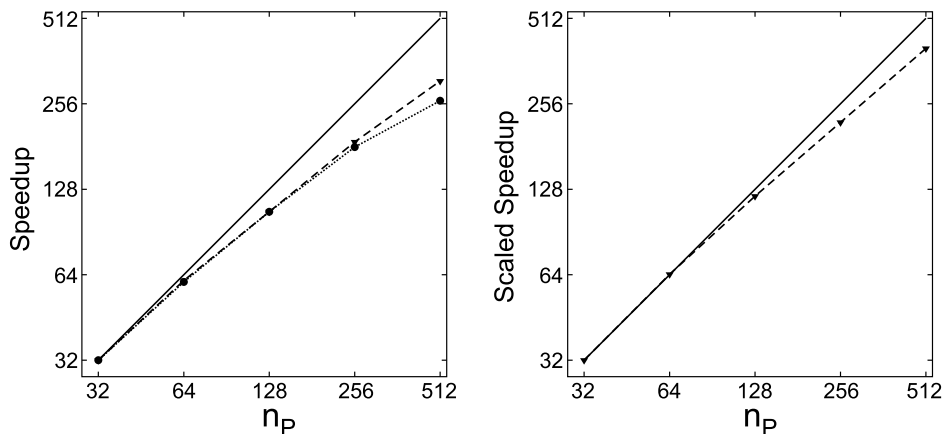


Abbildung 4.8: Skalierungsverhalten auf einem Hybrid-System. Links: *speedup* für eine globale Problemgröße von $n_{\alpha,g} = 512$ (gepunktet) bzw. $n_{\alpha,g} = 1024$ (gestrichelt). Rechts: *scaled speedup* für die lokale Problemgröße $n_{\alpha,l} = 4$.

Das Skalierungsverhalten muss jedoch auch mit den nicht optimalen Lastenausgleich (*load balancing*) der umgesetzten Parallelisierungsstrategie begründet werden. Der Kommunikationsaufwand bei der Anwendung von \hat{H}_B auf den Spinor wird aufgrund der unterschiedlichen Bandbreite der Badmatrix nicht symmetrisch auf die Prozessoren verteilt. Die Anzahl der sendenden und empfangenden Spinorkomponenten ist auf dem ersten Prozessor ($P = 0$) noch relativ gering, für die weiteren Prozessoren steigt sie jedoch kontinuierlich. Der asymmetrisch verteilte Kommunikationsaufwand, der in der vorgestellten Modellierung durch die Struktur der Badmatrix verursacht wird, stellt allgemein eine Herausforderung bei der Parallelisierung von *Sparse*-Matrix-Vektor-Multiplikationen dar [115].

Das im Vergleich zum *fixed speedup* deutlich größere *scaled speedup* auf dem Hybrid-System weist auf ein vorteilhaftes Skalierungsverhalten der Implementation mit der Problemgröße hin. Auf der linken Seite in Abb. 4.8 ist ein wesentlicher Unterschied des *speedups* für die verschiedenen globalen Pro-

blemgrößen $n_{\alpha,g}$ erst bei $n_P = 512$ erkennbar. Dann beträgt die Anzahl der lokalen Komponenten $n_{\alpha,l} = 1$ (gepunktet) bzw. $n_{\alpha,l} = 2$ (gestrichelt). Daher kann mit Abb. 4.8 eine wesentliche Eigenschaft der parallelen Implementation verdeutlicht werden: Ein besonders gutes Skalierungsverhalten kann mit einer großen Anzahl von lokalen Spinorkomponenten $n_{\alpha,l}$ erreicht werden. Dabei sollten wenigstens zwei Komponenten auf jedem Prozessor liegen.

Eine verbesserte Leistungsfähigkeit der Implementation kann zudem aufgrund der Tatsache erreicht werden, dass sich bei einem Teil der Propagation die Hamiltonoperation auf die Anwendung von \hat{H}_S auf den Gesamtspinor beschränkt. Die Gründe dafür liegen in den unterschiedlichen Zeitskalen der elektronischen Relaxation und der Kernbewegung, was in Kapitel 5.1 explizit erläutert wird. Wenn nun ausschließlich der System-Hamiltonoperator \hat{H}_S auf den Spinor angewandt werden muss, entfallen die Korrelationen zwischen den Spinorkomponenten. Für diesen Teil der Wellenpaketpropagation entfällt damit auch die Kommunikation zwischen den Prozessoren in der hier vorgestellten Parallelisierungsstrategie - das MPI-Programm weist dann ein optimales Skalierungsverhalten auf.

Kapitel 5

Quantendynamische Simulationen

In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Wellenpaketrechnungen vorgestellt, welche auf der bereits beschriebenen Theorie der Surrogate Hamiltonian Methode basieren. Die Resultate werden sowohl mit denen anderer Simulationen wie beispielsweise stochastischen Wellenpaketrechnungen als auch mit experimentellen Messwerten verglichen. Zunächst soll jedoch kurz auf das Konvergenzverhalten und die Wellenpaketpropagation eingegangen werden.

5.1 Methodik

Die Propagation startet mit einem Gesamtspinor, in dem ausschließlich die nullte Spinorkomponente mit der Wellenfunktion des Rotations-Vibrations-Grundzustandes des zweidimensionalen Grundzustandpotentials besetzt ist. Dies ist gleichbedeutend mit einer Vernachlässigung anfänglicher System-Bad-Korrelationen. Diese Annahme ist aufgrund der relativ großen Bandlücke von 4 eV in NiO gerechtfertigt, welche eine thermische Anregung der Elektron-Loch-Paare im Substrat zur Zeit $t = 0$ nahezu ausschließt. Der Rotations-Vibrations-Grundzustand wird durch eine Propagation in imaginärer Zeit auf der Grundzustandpotentialfläche berechnet. Die Methode der Propagation in Imaginärzeit wird in Anhang A ausführlich beschrieben.

Bei der Modellierung der Wechselwirkung des Systems mit dem elektrischen Feld des Laserpulses wird die Größe des Zeitschrittes durch die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators $\hat{H}_{SF}(t)$ bestimmt. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurde, kann in der vorliegenden Arbeit eine Ver-

größerung des Zeitschrittes bei der Propagation durch die Anwendung der RWA-Näherung auf die Hamiltonoperation erreicht werden. Dadurch ist die Zeitabhängigkeit von $\hat{H}_{SF}(t)$ nicht mehr von dem schnell oszillierenden Term sondern von der Einhüllenden des elektrischen Feldes in Gleichung (3.8) bestimmt. Eine detaillierte Beschreibung der Anwendung der RWA-Näherung auf den *Surrogate Hamiltonian* findet sich in der Dissertation von Koch [55].

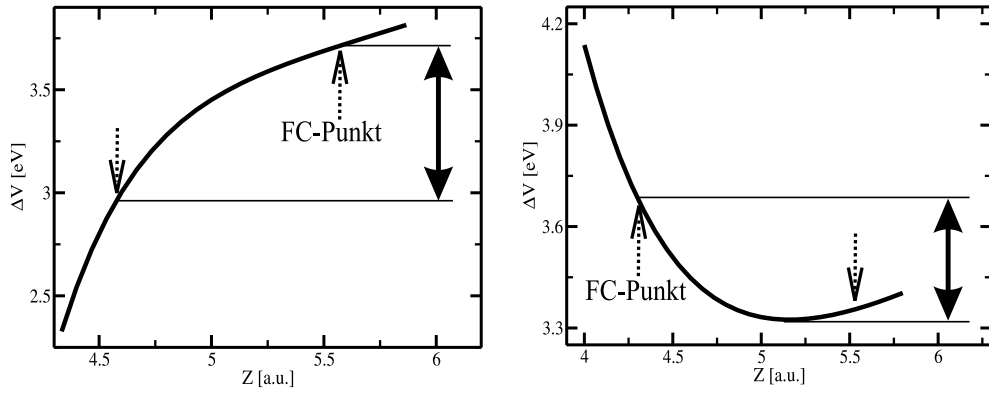


Abbildung 5.1: Das eindimensionale Differenzpotential ΔV unter Verwendung der Potentialflächen nach Klüner et al. [81] bei $\vartheta = 45^\circ$ (links) bzw. nach Mehdaoui et al. [104] bei $\vartheta = 60^\circ$ (rechts). Das Differenzpotential ist durch die Annahme einer resonanten Anregung am Franck-Condon-Punkt mit der Laserenergie von 3.7 eV festgelegt. Die klassischen Umkehrpunkte (gestrichelte Pfeile) und der Bereich der Badenergie für eine effiziente System-Bad-Kopplung (Doppelpfeile) sind jeweils gekennzeichnet.

Die darauffolgende elektronische Relaxation des kurzlebigen Intermediats wird durch die Kopplung des Systems an ein ZGS-Bad realisiert. Das Energieband des Bades wird durch die Badparameter charakterisiert, wobei die mittlere Energie mit ε und die Bandbreite mit η beschrieben wird (siehe Kapitel 3.3.3). Um einen effizienten Relaxationsmechanismus zu simulieren, müssen die Badmoden Energie vom System aufnehmen bzw. an das System abgeben können, was wiederum zu Übergängen zwischen dem Grundzustandspotential V_g und dem angeregten Zustand V_e führt. Das Differenzpotential $\Delta V(Z, \vartheta) = V_e(Z, \vartheta) - V_g(Z, \vartheta)$ in unmittelbarer Umgebung des Franck-Condon-Punktes bestimmt daher den Bereich der Badenergien

für eine effektive System-Bad-Kopplung. In Abb. 5.1 ist ΔV für einen Potentialschnitt bei den Polarwinkeln der jeweiligen Minimumskonfigurationen auf den in dieser Arbeit verwendeten Potentialflächen aufgezeigt. Die Werte von ΔV zwischen den durch einen Franck-Condon-Übergang festgelegten klassischen Umkehrpunkten (gestrichelte Pfeile) können also für eine Abschätzung des Energiebereiches des Bades (Doppelpfeile) herangezogen werden. Dieser Energiebereich bestimmt wiederum die Wahl der Badparameter ε und η in den Simulationen.

Die Propagation der Surrogate Hamiltonian Methode ist zeitlich durch die in Kapitel 2.2.2 erwähnten Rekurrenzen beschränkt: Aufgrund der endlichen Struktur des Bad-Hamiltonoperators \hat{H}_B wird die vom System zum Bad transferierte Energie nach einer bestimmten Rekurrenzzeit t_R reflektiert und zum System zurück transferiert. An dieser Stelle muss die Simulation abgebrochen werden - eine Fortsetzung ist nur mit einer größeren Badausdehnung, d.h. mit einer Erhöhung der Anzahl der Badmoden möglich [13]. In der Bitdarstellung des Gesamtspinors kann zur Bestimmung der Rekurrenzzeit die nullte Spinorkomponente herangezogen werden, welche den Zustand ohne eine angeregte Badmode repräsentiert. Bei einer Modellierung des Energietransfers vom System zu den Badmoden sollte die Population der nullten Spinorkomponente stets abnehmen. Die Rekurrenzzeit ist dann äquivalent zu der Propagationszeit, in der erstmals ein Anstieg der Population P_0 der nullten Komponente beobachtet wird (siehe Abb. 2.4).

Die Propagation auf dem Grundzustandpotential V_g führt zu einer Separation der Wellenpakete in einen gebundenen und einen desorbierenden Teil. Letzterer beschreibt ein Molekül, welches sich im asymptotischen Bereich des Grundzustandes $V_g \approx 0$ von der Oberfläche weg bewegt - es desorbiert. Diese Separation wird durch eine simultane Propagation der Wellenpakete auf einem Wechselwirkungsgitter ($V_g \neq 0$) und einem asymptotischen Gitter ($V_g = 0$) realisiert. In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode des Gitterwechsels nach Heather und Metiu [118] angewandt, um den Transfer des Wellenpaketes auf das asymptotische Gitter zu simulieren (siehe Anhang B). Die vollständig konvergierten Erwartungswerte im asymptotischen Bereich können schließlich mit den Messwerten aus Photodesorptionsexperimenten verglichen werden. Diese vollständige Konvergenz kann jedoch i.a. nicht in-

nerhalb der oben beschriebenen Rekurrenzzeit erhalten werden. Allerdings wird die Surrogate Hamiltonian Methode auch lediglich für die Modellierung der elektronischen Relaxation verwendet. Die unterschiedlichen Zeitskalen der elektronischen Relaxation (fs) und der Kernbewegung (ps) legen eine Separation der beiden Phänomene nahe. Dies wird in den Simulationen durch ein Abschalten des Bades nach der Rekurrenzzeit t_R umgesetzt - die Wechselwirkung zwischen System und Bad wird dann nicht mehr modelliert. Die Propagation des Gesamtspinors wird fortgesetzt, jedoch beschränkt sich die Hamiltonoperation dann lediglich auf die Anwendung des System-Hamiltonoperators \hat{H}_S auf die Wellenfunktionen. Deshalb erfolgt die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktionen nach Abschalten des Bades in der vorliegenden Arbeit mit dem in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Splitpropagator. Wie am Ende des vorigen Kapitels bereits erwähnt wurde, beeinflusst das Abschalten des Bades zudem die Leistungsfähigkeit der parallelen Programmversion. Durch das umgesetzte Parallelisierungskonzept kann ein optimales Skalierungsverhalten der Implementation nach Abschalten des Bades bis zur vollständigen Konvergenz der asymptotischen Observablen gewährleistet werden.

5.2 Dynamik auf dem angeregten Zustand

Zunächst wurde die Kerndynamik auf den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten zweidimensionalen Potentialflächen nach Klüner et al. simuliert. Die aus diesen Flächen für den Polarwinkel $\vartheta = 45^\circ$ der Minimumskonfiguration erhaltenen Potentialkurven stellten die Basis der bereits erwähnten eindimensionalen Studien dar [14]. In diesen Studien wurde der Wertebereich der Puls- und Badparameter bereits eingehend untersucht. Da die prinzipielle Struktur des Anregungs- und Relaxationsmechanismus beibehalten wurde, konnte dieser Wertebereich für die hier vorgestellten zweidimensionalen Rechnungen zunächst übernommen werden. Die so gewählten Badparameter stellen auch eine effiziente System-Bad-Kopplung im Sinne der im vorigen Abschnitt erläuterten Überlegungen sicher. Die Werte der Parameter, die in den Rechnungen standardmäßig verwendet wurden, sind im Anhang D zusammengefasst.

In Abb. 5.2 ist die Besetzung und der Zerfall des angeregten Zustandes

dargestellt. In den Rechnungen ist die Gesamtzahl der Badmoden durch das Produkt der Badmodenzahl in einer Lage N mit der Anzahl der Lagen N_L gegeben. Die Propagation der Wellenfunktionen wurde bis zur Rekurrenzzeit t_R prozessiert. In der Abbildung ist eine Verlängerung der Rekurrenzzeit bei einer Erhöhung von N_L deutlich sichtbar.

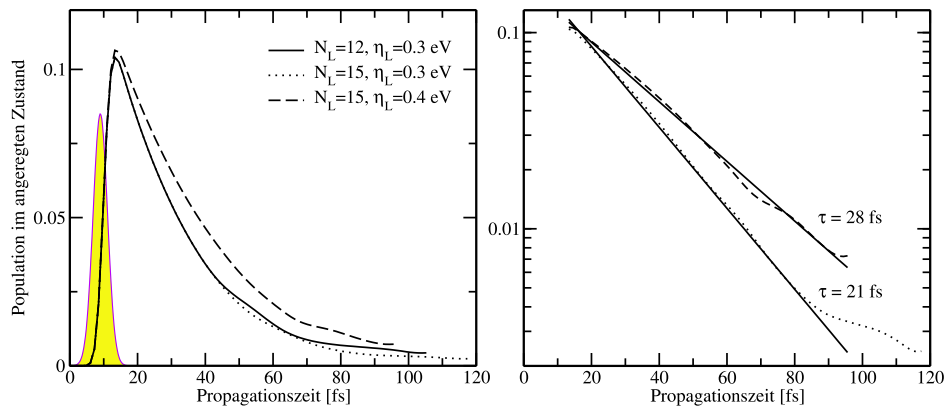


Abbildung 5.2: Die Abhängigkeit der Population im angeregten Zustand von der Propagationszeit, wobei die Einhüllende des Laserpulses in der linearen Darstellung (links) angedeutet ist. In der logarithmischen Darstellung (rechts) wurden für zwei Rechnungen die Lebensdauern ermittelt.

Desweiteren kann ein annähernd exponentieller Zerfall der Population im angeregten Zustand beobachtet werden. In der logarithmischen Darstellung in Abb. 5.2 (rechts) konnte deshalb die Zerfallsrate und damit auch die Lebensdauer für den angeregten Zustand mit ca. $\tau = 21$ fs bestimmt werden. Eine vergleichbare Lebensdauer wurde auch in den eindimensionalen Studien sowie in stochastischen Wellenpaketrechnungen bestimmt [81]. Im letzteren Fall wird jedoch die Lebensdauer als empirischer Parameter angenommen. Bei den erwähnten Untersuchungen musste sie daher indirekt durch ein Vergleich der berechneten mit der experimentell beobachteten Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmt werden.

Die Badparameter beeinflussen den Zerfall der Population im angeregten Zustand in gleicher Weise wie in den eindimensionalen Studien. Dies entspricht auch den Erwartungen, da die Badparameter die elektronische Struktur des Substrats beschreiben. Die elektronische Struktur ist wieder-

um unabhängig von der Dimensionalität der Kerndynamik. Der Einfluss der Badparameter ist in Abb. 5.2 beispielhaft durch eine variierende Lagen-Kopplungskonstante η_L dargestellt. Eine Erhöhung von η_L führt zu einer kleineren Zerfallsrate bzw. zu einer größeren Lebensdauer. Dies lässt sich mit der Struktur des Hamiltonoperators für die System-Bad-Wechselwirkung \hat{H}_{SB} in Gleichung 3.11 erklären. Die Wechselwirkungsenergie und damit der Erwartungswert von \hat{H}_{SB} ist abhängig von der Population der Spinorkomponenten, welche die Anregung von Badmoden nahe dem Systemdipol repräsentieren. Eine große Kopplungsstärke benachbarter Badmoden η wie auch eine große Lagen-Kopplungskonstante η_L sorgen jedoch für einen schnellen Abtransport der Population dieser Spinorkomponenten, was wiederum zu einer kleineren Wechselwirkungsenergie und damit auch zu einer kleineren Zerfallsrate führt.

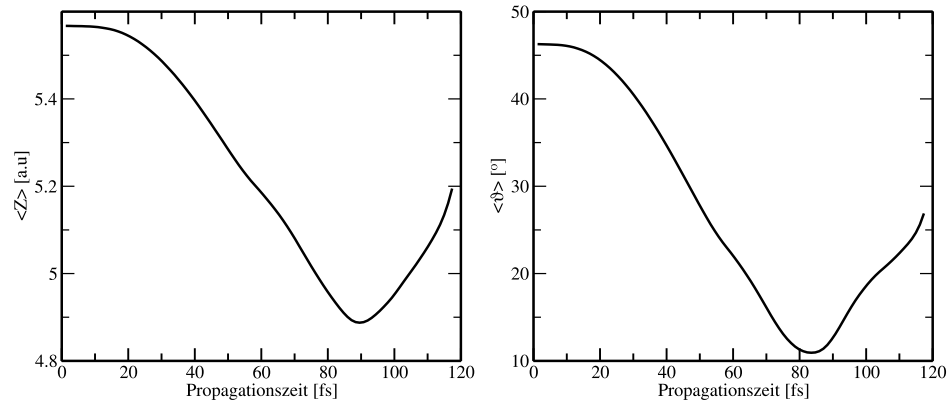


Abbildung 5.3: Erwartungswerte der Abstandskoordinate (links) und der Winkelkoordinate (rechts) als Funktion der Propagationszeit bei der Propagation auf dem angeregten Zustand unter Verwendung der Potentialflächen von Klüner et al. [81].

Die Bewegung des Wellenpaketes auf dem Potential des angeregten Zustandes ist in Abb. 5.3 durch Zeitabhängigkeit der Erwartungswerte der Abstandskoordinate Z und des Polarwinkels ϑ illustriert. Aufgrund der Topologie der Potentialfläche wird das Wellenpaket nach der Laseranregung in Richtung der Substratoberfläche beschleunigt. Außerdem wird die Tendenz des NO^- -artigen Intermediats, sich aus der gekippten Adsorptionsgeometrie des elektronischen Grundzustandes aufzurichten, in Abb. 5.3 (rechts)

deutlich. Der Umkehrpunkt in der Schwingungsbewegung bezüglich beider Koordinaten wird noch innerhalb der Rekurrenzzeit erreicht.

Der in der Simulation angenommene Laserpuls unterscheidet sich von den in den Experimenten üblicherweise verwendeten Pulsen sowohl hinsichtlich der Pulsdauer τ_P als auch bezüglich der Größe $F = \int_{-\infty}^{\infty} E(t)^2 dt$, welche in der Literatur als Pulsenergie oder auch als Strahlungsenergie bezeichnet wird. Der angenommene Wert für die Maximalamplitude von $E_0 = 8.5 \cdot 10^{-3}$ a.u. bedingt eine sehr große Strahlungsenergie von $F = 5$ mJ. Eine derart große Maximalamplitude ist in den Simulationen notwendig, um einen signifikanten Anteil der Wellenpakete in den angeregten Zustand zu transferieren. Dieser angeregte Zustand repräsentiert ein Ensemble aus Zuständen mit ähnlicher Topologie, bei denen eine Resonanz mit dem Laserpuls in den Experimenten möglich ist [80]. Durch diese Vielzahl möglicher Anregungen wird ein signifikanter Populationstransfer in den Experimenten bereits bei einer Strahlungsenergie von $F = 200 \mu\text{J}$ erreicht [77].

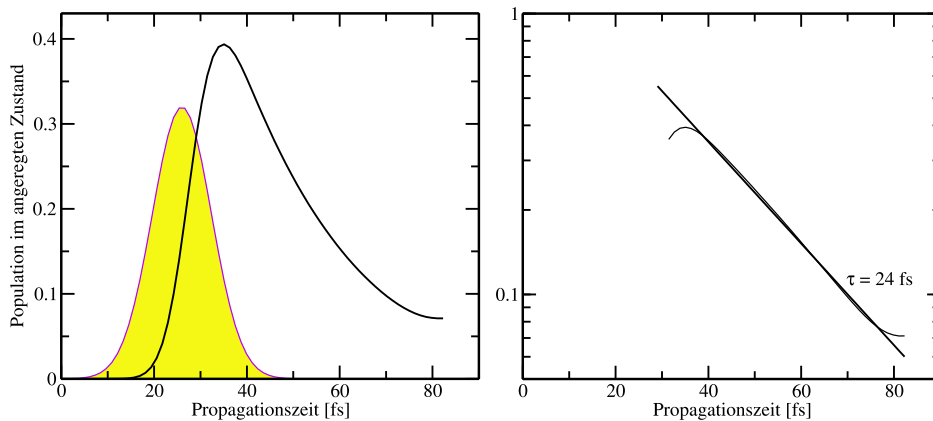


Abbildung 5.4: Zerfall im angeregten Zustand und die berechnete Lebensdauer (rechts) für eine Halbwertsbreite des Laserpulses von $\tau_P = 15$ fs.

Andererseits ist in den Simulationen eine Beschränkung auf sehr kleine Pulsbreiten nötig, um den numerischen Aufwand der Rechnungen zu begrenzen. Ein zeitlich sehr stark ausgehntes elektrisches Laserfeld verlängert die Propagationszeit, in der sowohl Anregung als auch Relaxation simuliert werden. Für eine vernünftige Modellierung des Relaxationsprozesses muss dann die Propagationszeit bis zur Rekurrenz verlängert werden, was wiederum nur

mit einer Erhöhung der Badmoden- bzw. Lagenanzahl erreicht werden kann. In Abb. 5.4 ist eine Rechnung vorgestellt, in der bei einer gleichbleibenden Maximalamplitude von $E_0 = 8.5 \cdot 10^{-3}$ a.u. die Pulsdauer auf $\tau_P = 15$ fs und die Lagenanzahl entsprechend auf $N_L = 21$ erhöht wurde. Diese Simulation war daher bereits mit einem sehr großen Rechenaufwand verbunden, obwohl der angenommene Wert für τ_P noch weitaus geringer ist als die in den Experimenten verwendeten Pulsdauern von ca. 100 fs [79].

Durch die größere Strahlungsenergie gelangt mehr Population in den angeregten Zustand als bei der Simulation aus Abb. 5.2. Der Zerfall ist ebenfalls exponentiell und die erhaltene Lebensdauer ist fast identisch mit denen aus den Rechnungen mit $\tau_P = 5$ fs. Dies entspricht den Erwartungen, da der Zerfall ausschließlich durch die Wechselwirkung mit dem Substrat verursacht wird. Die Zerfallsrate sollte daher nur von den Parametern für die System-Bad-Kopplung und nicht von den Pulsparametern abhängen.

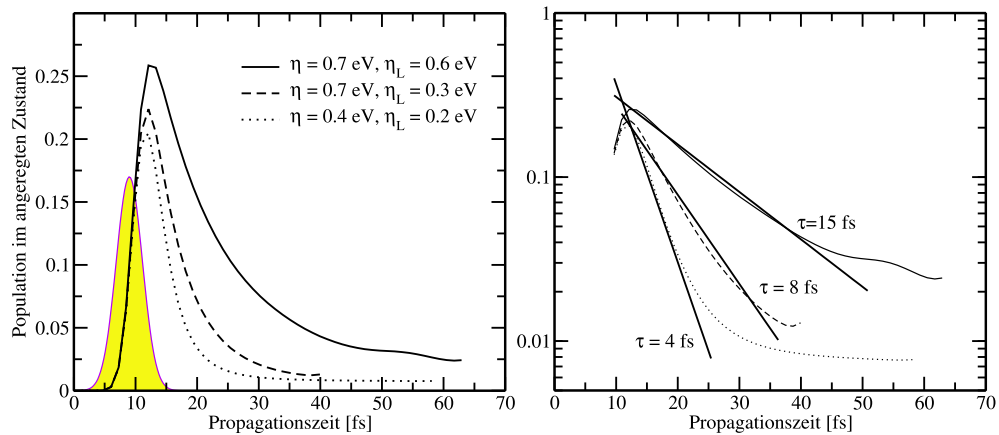


Abbildung 5.5: Zerfall im angeregten Zustand bei Verwendung der Potentialflächen von Mehdaoui et al. für verschiedene Kopplungsparameter in der Badbeschreibung.

Der Zerfall im angeregten Zustand bei Propagationen auf den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten Potentialflächen von Mehdaoui et al. ist in Abb. 5.5 dokumentiert. Bei Verwendung der nach der Betrachtung im vorigen Abschnitt optimalen Kopplungskonstante von $\eta = 0.4$ eV wird eine sehr kleine Lebensdauer von $\tau = 4$ fs erhalten. In zweidimensionalen stochastischen Wellenpaketrechnungen auf diesen Potentialflächen von Mehdaoui et al. konnte

gezeigt werden, dass erst bei einer Lebensdauer $\tau > 100$ fs ein relevantes Desorptionseignis beobachtet werden kann [104]. Lebensdauern von dieser Größenordnung können bei Verwendung der Surrogate Hamiltonian Methode mit physikalisch sinnvollen Parametern nicht erhalten werden. Vielmehr muss eine höherdimensionale Wellenpaketpropagation auf diesen Potentialflächen für eine vernünftige Simulation des Desorptionsprozesses angestrebt werden, was auch in den erwähnten Studien nachgewiesen werden konnte [104].

5.3 Asymptotische Observablen

Für einen Vergleich mit Messwerten aus den Photodesorptionsexperimenten müssen die Anteile der Wellenpakete auf dem asymptotischen Gitter analysiert werden. Dafür wurden zunächst die Wellenpakete, welche aus den in Abb. 5.2 vorgestellten Rechnungen nach Abschalten des Bades erhalten wurden, bis zur Konvergenz asymptotischer Observablen propagiert.

5.3.1 Die Norm auf dem asymptotischen Gitter

Bei den Rechnungen auf den Potentialflächen von Mehdaoui et al. (siehe Abb. 5.5) konnte kein signifikantes Desorptionseignis beobachtet werden. Die konvergierte, asymptotische Norm betrug nur $n_{asy} = 1.1 \cdot 10^{-4}$. Für eine größere asymptotische Norm ist eine höherdimensionale Beschreibung der Kerndynamik erforderlich, was in entsprechenden Propagationen mit der STA-Methode gezeigt werden konnte [104]. Dabei wurde insbesondere auf die Bedeutung der Lateralkoordinate für den Desorptionsprozess hingewiesen. Aufgrund der geringen Norm des asymptotischen Wellenpaketes kann einer Analyse der asymptotischen Observablen nur eine sehr begrenzte Bedeutung beigemessen werden. Die Auswertung der asymptotischen Observablen beschränkt sich daher in dieser Arbeit auf die Simulationen, welche unter Verwendung der zweidimensionalen Potentialflächen von Klüner et al. durchgeführt wurden.

Die Zeitabhängigkeit der Norm des asymptotischen Wellenpaketes ist in Abb. 5.6 dargestellt. Im Vergleich zu den eindimensionalen Studien ist eine deutlich längere Propagationszeit bis zum Erreichen der Konvergenz notwendig. Während in den eindimensionalen Rechnungen Propagationszeiten von

ca. 3 ps ausreichend waren, müssen die Wellenpakete bei einer zweidimensionalen Beschreibung der Kerndynamik mindestens 14 ps propagiert werden, um eine konvergierte Norm auf dem asymptotischen Gitter n_{asy} zu erhalten. Dies kann mit längeren Weglängen der Moleküle bis zum Desorptionsereignis begründet werden, welche eine Folge des vergrößerten Konfigurationsraumes infolge der Ausdehnung auf zwei Dimensionen sind.

Eine Erhöhung der Lagenanzahl N_L führt zu einer größeren Rekurrenzzeit t_R , während eine stärkere Lagenkopplung (η_L) die Lebensdauer im angeregten Zustand verlängert (siehe Abb. 5.2). Beide Effekte vergrößern die Wahrscheinlichkeit für ein Desorptionsereignis, wobei jedoch die unterschiedliche mikroskopische Bedeutung der Parameter zu beachten ist. Während η_L eine Eigenschaft der elektronischen Struktur des Substrates beschreibt, muss die Lagenanzahl als ein technischer Parameter des mikroskopischen Badmodells innerhalb der Surrogate Hamiltonian Methode betrachtet werden. Daher sollte prinzipiell die Lagenanzahl solange erhöht werden, bis die asymptotischen Observablen nicht mehr von einer Änderung von N_L beeinflusst werden.

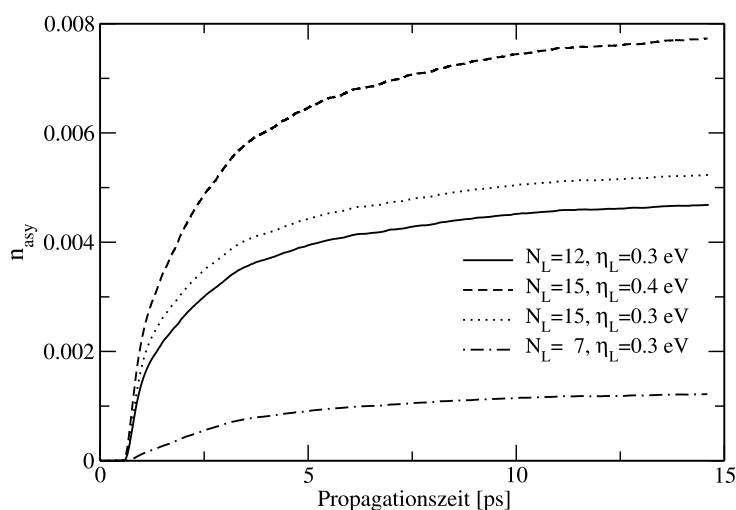


Abbildung 5.6: Die Abhängigkeit der Norm des Wellenpaketes im asymptotischen Bereich des Grundzustandes von der Propagationszeit, der Lagenanzahl N_L und der Lagen-Kopplungskonstante η_L .

Eine Analyse der asymptotischen Norm n_{asy} erlaubt ferner die Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit pro Anregungsereignis P_{des} , die von

experimentellen Wirkungsquerschnitten abgeschätzt werden kann [73]. In den Simulationen wird P_{des} aus der mit der Anregungswahrscheinlichkeit normierten asymptotischen Norm n_{asy} erhalten. Die Anregungswahrscheinlichkeit ist wiederum äquivalent zu der Population, welche durch den Laserpuls in den angeregten Zustand transferiert wurde. Um eine obere Grenze für den Wert von P_{des} zu erhalten, wird außerdem die asymptotische Norm vor der Normierung mit der Population addiert, welche beim Abschalten des Bades im angeregten Zustand verbleibt. Dieser Anteil des Wellenpaketes liegt im Bereich von 10^{-3} und wird in der Propagation nach der Badabschaltung vernachlässigt. Die Annahme einer Desorption dieses Wellenpaketanteiles ist aufgrund der langen Verweildauer im angeregten Zustand durch die Topologie der Potentialflächen gerechtfertigt. Die so erhaltenen Desorptionswahrscheinlichkeiten liegen in Abhängigkeit von der Wahl der Badparameter N_L und η_L im Bereich zwischen 6.5% und 9%, was qualitativ gut mit den experimentellen Abschätzungen übereinstimmt [73, 119].

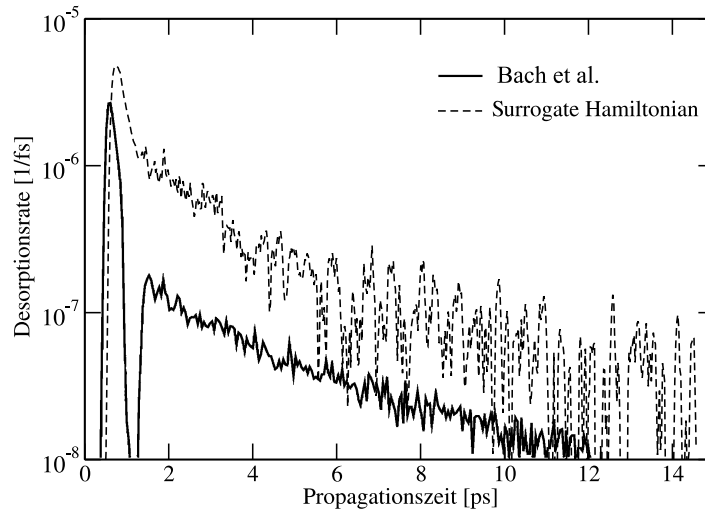


Abbildung 5.7: Die Zeitabhängigkeit der Desorptionsrate unter Verwendung der Potentialflächen von Klüner et al. [81] nach einer Propagation mit der Surrogate Hamiltonian Methode bzw. nach molekulardynamischen Rechnungen von Bach et al. [83].

Die hier vorgestellten Rechnungen bieten sich für einen Vergleich mit Simulationen von Bach et al. an, welche mit einer gemischt quantenmechanisch-

klassischen Methode durchgeführt wurden [83]. Dabei erfolgte die Modellierung der Kernbewegung durch klassische Trajektorienrechnungen, welche ebenfalls auf den in Kapitel 3.2.2 vorgestellten zweidimensionalen Potentialflächen von Klüner et al. durchgeführt wurden. Als Anfangsbedingung der molekulardynamischen Entwicklung wurde eine Gaußverteilung der klassischen Massenpunkte im Orts- und Impulsraum am Minimum des Grundzustandes angenommen. Aufgrund der annähernd harmonischen Struktur am Minimum der Grundzustandspotentialfläche entspricht diese Verteilung einer guten Näherung für den Rotations-Vibrations- Grundzustand, mit dem die quantendynamischen Propagationen der vorliegenden Arbeit gestartet wurden. Der Transfer zwischen den Potentialflächen wird jeweils durch Franck-Condon-Übergänge realisiert. Für den Zerfall des angeregten Zustandes wird dabei eine koordinatenabhängige Relaxationsrate angenommen. Aufgrund der völlig unterschiedlichen Beschreibung der Kernbewegung ist bei einem Vergleich der beiden Methoden keine absolute Übereinstimmung der berechneten Observablen zu erwarten.

Die in den Simulationen von Bach et al. berechnete Desorptionsrate entspricht qualitativ einer Ableitung der in Abb. 5.6 dargestellten Funktion n_{asy} nach der Propagationszeit, wobei die asymptotische Norm wiederum mit der Anregungswahrscheinlichkeit normiert wurde. Abb. 5.7 zeigt einen Vergleich der Desorptionsraten aus beiden Simulationen. In beiden Rechnungen wurden relativ späte Desorptionsereignisse erhalten. Bei den gemischt quantenmechanisch-klassischen Simulationen konnte aufgrund des Abfalls der Desorptionsrate nach 1.2 ps eine Separation in zwei Desorptionskanäle vorgenommen werden. In den hier vorgestellten quantendynamischen Rechnungen wurde hingegen qualitativ nur ein Desorptionskanal beobachtet. Außerdem oszillierte die Desorptionsrate stärker als bei der molekulardynamischen Behandlung. Die Desorptionswahrscheinlichkeit wurde von Bach et al. mit 4.8% etwas geringer als in der vorliegenden Arbeit abgeschätzt. Dieser Sachverhalt wird ebenfalls in der Abbildung verdeutlicht, bei der die Desorptionswahrscheinlichkeit mit der von den jeweiligen Graphen eingeschlossene Fläche korreliert.

5.3.2 Vergleich mit der STA-Methode

Der Photodesorptionsprozess am System NO/NiO(100) wurde in der vorliegenden Arbeit zusätzlich mit Rechnungen nach der in Kapitel 3.2.1 vorgestellten STA-Methode untersucht. Dabei wird ein Ensemble von M Quantentrajektorien mit verschiedenen Residenzlebensdauern τ_n bestimmt. Dissipative Effekte werden durch die anschließende Lebensdauerermittlung über die Trajektorien mit dem exponentiellen Faktor $\exp(-\tau_n/\tau)$ berücksichtigt. Die Resonanzlebensdauer τ ist dabei ein empirischer und koordinatenunabhängiger Parameter.

Es wurden $M = 50$ Quantentrajektorien mit Residenzlebensdauern im Bereich von $\tau_n = 5$ fs ... 242 fs propagiert. Die Resonanzlebensdauer wurde mit $\tau = 24.2$ fs in Übereinstimmung mit der Lebensdauer aus Abb. 5.2 bestimmt, die bei der Simulation mit der Surrogate Hamiltonian Methode aus der Zerfallsrate der Population im angeregten Zustand berechnet werden kann (siehe Abb. 5.2). Mit diesem Wert für τ wurde eine Desorptionswahrscheinlichkeit von $P_{des} \approx 7\%$ erhalten (siehe Abb. 5.8), welche qualitativ mit den Werten aus den Surrogate Hamiltonian Rechnungen übereinstimmt.

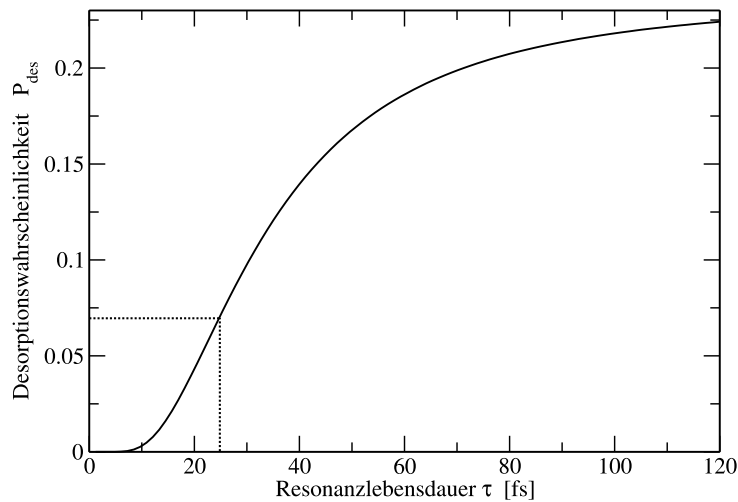


Abbildung 5.8: Die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der gewählten Resonanzlebensdauer τ bei einer Wellenpaketpropagation nach der STA-Methode. Die in dieser Arbeit verwendete Resonanzlebensdauer ist gekennzeichnet.

Neben der Desorptionswahrscheinlichkeit wurde auch die mit den verschiedenen Methoden berechneten Rotationsverteilungen $N_{rot}(j)$ der desorbierenden Moleküle miteinander verglichen. Die Verteilungen aus den Rechnungen mit dem *Surrogate Hamiltonian* wurden sowohl für die Simulation mit den Parametern $N_L = 15$ und $\eta_L = 0.3 \text{ eV}$ aus Abb. 5.2 als auch für die in Abb. 5.4 dargestellte Propagation mit einer größeren Pulslänge von $\tau_P = 15 \text{ fs}$ erhalten. Die Resultate sind in Abb. 5.9 dargestellt. Signifikante Unterschiede zwischen den verschiedenen Methoden sind erst zu beobachten, wenn die Pulsdauer mit der Lebensdauer im angeregten Zustand vergleichbar ist. Dann finden die Prozesse der Anregung und der Relaxation auf ähnlichen Zeitskalen statt - eine explizite Behandlung beider Phänomene ist dann unumgänglich. Diese simultane Behandlung von Anregung und Relaxation konnte erstmals mit der Surrogate Hamiltonian Methode umgesetzt werden. Die beiden anderen Methoden in Abb. 5.9 basieren auf der Annahme der Separation der beiden Phänomene.

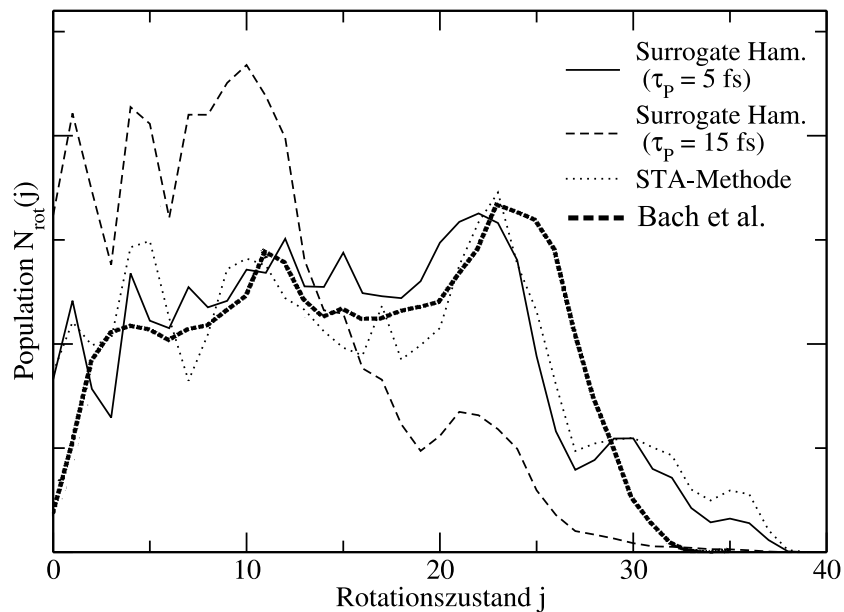


Abbildung 5.9: Rotationsverteilungen $N_{rot}(j)$ der desorbierenden Moleküle, die mit den verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Die Surrogate Hamiltonian Simulationen wurden für zwei verschiedene Pulsdauern τ_P durchgeführt.

Die in den Rotationsverteilungen beobachtete relativ hohe Wahrscheinlichkeit für große Rotationsquantenzahlen j kann daher als direkte Folge einer Separation der Anregung und der Relaxation des adsorbierten Moleküls in der theoretischen Beschreibung interpretiert werden. Andererseits verschwindet der Peak für große Quantenzahlen j auch bei einer höherdimensionalen Beschreibung mit der gemischt quantenmechanisch-klassischen Methode [83]. Die hohe Rotationsanregung des Desorbates wird also in der theoretischen Beschreibung unabhängig voneinander durch zwei modellhafte Annahmen verursacht: Die getrennte Behandlung des Anregungs- und Relaxationsmechanismus und die niedrige Dimensionalität. Für eine realistischere Beschreibung der Rotationsanregung der desorbierenden Moleküle ist die Verwendung der Surrogate Hamiltonian Methode zu bevorzugen, da auch in den Experimenten zeitlich sehr ausgedehnte Laserpulse verwendet werden [77]. Wie im vorigen Abschnitt bereits angemerkt, sind die Simulationen mit einem *Surrogate Hamiltonian* jedoch aufgrund des enormen numerischen Aufwandes in ihrer Dimensionalität stark begrenzt.

Die berechneten Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle weisen sowohl bei den Surrogate Hamiltonian Rechnungen als auch nach Propagationen mit der STA-Methode eine ausgeprägte Interferenzstruktur auf. Diese sogenannten Stückelbergoszillationen [120] sind ein Hinweis auf Quanteninterferenzphänomene, die durch Weglängendifferenzen verschiedener Partialwellenpakete nach der Propagation auf einer mehrdimensionalen Potentialfläche verursacht werden. Für ein Vergleich mit dem Experiment wurden daher die berechneten Verteilungen nach den Betrachtungen von Thiel et al. [95] mit einer Gaußfunktion entsprechend der experimentellen Auflösung gefaltet. Jeder Punkt der gefalteten Verteilung im k -Raum $I(k_i)$ folgt dann nach

$$I(k_i) = \mathcal{N} \sum_j J(k_j) \exp\left(-\frac{(k_i - k_j)^2}{w^2}\right) \quad (5.1)$$

aus der ursprünglichen Verteilung $J(k_j)$, wobei \mathcal{N} der Normierungsfaktor der Faltung ist. Die Summe in Gleichung 5.1 läuft über alle Punkte k_j des Impulsraumgitters. Für die Struktur der resultierenden Geschwindigkeitsverteilung ist der Faltungsparameter w entscheidend, für den in der vorliegenden Arbeit ein Wert von $w = 2.2$ a.u. gewählt wurde. Dies entspricht einer Geschwin-

digkeitsauflösung von $\Delta v = 88$ m/s, was in der Größenordnung der experimentellen Auflösung aus den Photodesorptionsuntersuchungen liegt [72].

Die so berechneten Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle in verschiedenen Rotationszuständen sind in Abb. 5.10 für die Rechnungen nach der STA- bzw. der Surrogate Hamiltonian Methode dargestellt. Dabei wurden die Verteilungen jeweils auf Eins normiert, d.h. die relativen Intensitäten für verschiedene Drehimpulsquantenzahlen dürfen in diesem Fall nicht miteinander verglichen werden.

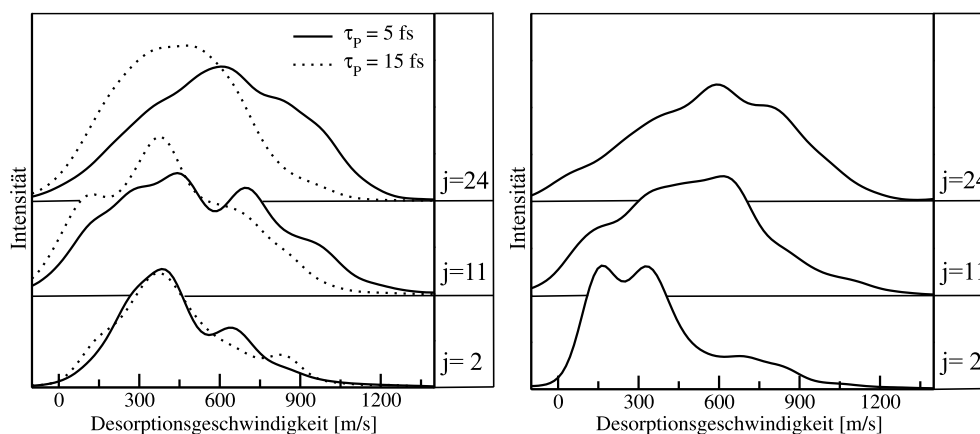


Abbildung 5.10: Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle für ausgewählte Drehimpulse nach Rechnungen mit der Surrogate Hamiltonian Methode (links) bzw. mit der STA-Methode (rechts).

Die Geschwindigkeitsverteilungen aus den *Surrogate Hamiltonian* Simulationen bei verschiedenen Pulsdauern τ_P zeigen keine wesentlichen Unterschiede. Dies ist bereits in den eindimensionalen Studien beobachtet worden, in denen eine Änderung der Desorptionsgeschwindigkeiten erst bei einer Pulsdauer von $\tau_P = 50$ fs registriert wurde [55]. Abgesehen von kleineren strukturellen Unterschieden bei kleinen Rotationsquantenzahlen j weisen die nach den verschiedenen Methoden berechneten Verteilungen der Desorptionsgeschwindigkeiten große Ähnlichkeiten auf. Der Geschwindigkeitsbereich ist etwas kleiner als im Experiment, in welchem Geschwindigkeiten bis zu 2000 m/s gemessen wurden (siehe Abb. 3.2). Die bimodale Struktur ist insbesondere bei den Molekülen mit geringer Rotationsanregung offensichtlich. Die experimentell gefundene Kopplung von Translation und Rotation ist ten-

denziell erkennbar. Der Diskrepanz zu den experimentellen Verteilungen liegen mehrere Ursachen zugrunde. Zuallererst muss die beschränkte Dimensionalität der hier vorgestellten Methoden berücksichtigt werden. Obwohl die wichtigsten experimentellen Beobachtungen mit einer zweidimensionalen Behandlung bereits reproduziert werden können, sind für detaillierterer Analysen oft multidimensionale Simulationen notwendig [7, 83, 104]. Desweiteren muss auf die signifikante Abhängigkeit der Resultate von der Topologie der Potentialflächen hingewiesen werden [104].

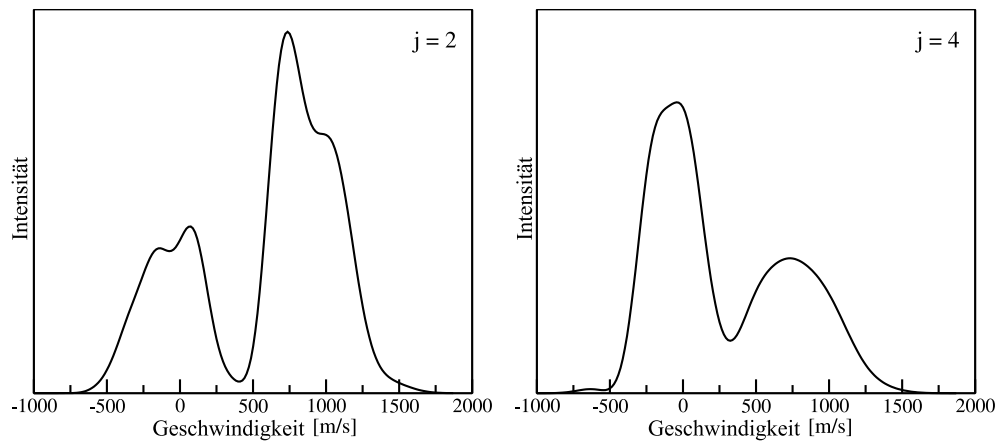


Abbildung 5.11: Geschwindigkeitsverteilungen für den Drehimpuls $j = 2$ (links) bzw. $j = 4$ (rechts) der nullten Spinorkomponente nach einer Propagation von 96.8 fs im angeregten Zustand.

Um die Ursache der bimodalen Struktur der Geschwindigkeitsverteilungen zu untersuchen, ist in Abb. 5.11 die Geschwindigkeitsverteilung der nullten Spinorkomponente für zwei Drehimpulsquantenzahlen j nach einer Propagationszeit von 96.8 fs auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes dargestellt. Bereits in der Dissertation von Klüner zeigten die Geschwindigkeitsverteilungen nach Propagation auf dem angeregten Zustand eine ausgeprägte Bimodalität [80]. Diese wurde auf eine mit der Topologie der Potentialfläche zu begründende Bifurkation des Wellenpaketes zurückgeführt. Diese Bifurkation wurde schließlich auch als Ursache der bimodalen Struktur der Verteilungen der desorbierenden Moleküle interpretiert. Da auch in den hier vorgestellten Simulationen mit einem *Surrogate Hamiltonian* die Bifurkation durch eine ausgeprägte Deformation der Ortsraumwellenfunktion im

angeregten Zustand erkennbar war, kann diese Argumentation mit den berechneten Geschwindigkeitsverteilungen aus Abb. 5.11 prinzipiell bestätigt werden. Jedoch ist die bimodale Struktur der Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle offensichtlich von den erwähnten Stückelbergoszillationen überlagert, so dass sie in Abb. 5.10 nur noch tendenziell erkennbar ist.

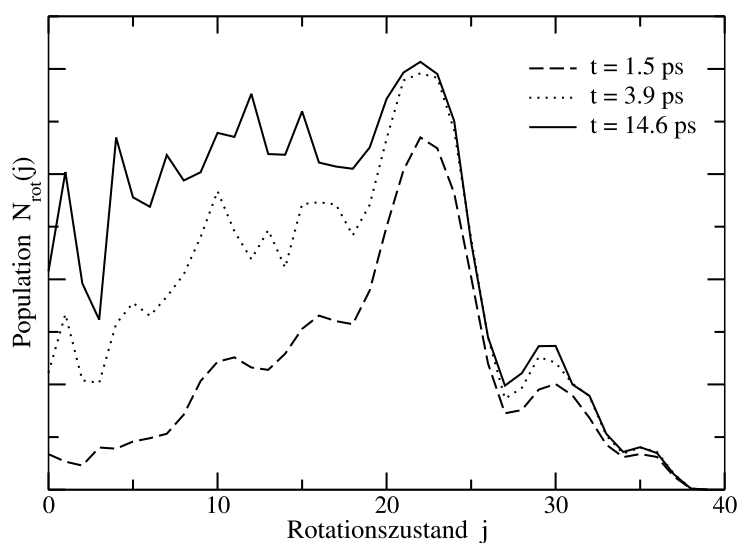


Abbildung 5.12: Rotationsverteilung der desorbierenden Moleküle nach verschiedenen Propagationszeiten t .

Für ein weiterführendes Verständnis der Dynamik bei der Wellenpaketpropagation mit einem *Surrogate Hamiltonian* wurde außerdem die Zeitabhängigkeit einiger Observablen des asymptotischen Wellenpaketes untersucht. Die Änderung der Rotationsverteilung mit zunehmender Propagationszeit ist in Abb. 5.12 dargestellt. Offensichtlich desorbieren die Moleküle mit hoher Rotationsanregung zuerst. Nahezu alle Moleküle mit $j \leq 23$ sind bereits nach einer Propagationszeit von $t = 3.9$ ps desorbiert. Dagegen müssen die Wellenpakete bis $t = 14.6$ ps propagiert werden, um die Desorption von Molekülen mit kleinem j vollständig zu beschreiben. In den gemischt quantenmechanisch-klassischen Simulationen konnte für die Rotationsverteilungen der beiden unterschiedlichen Desorptionskanäle ein analoges Verhalten beobachtet werden [83].

Zum Abschluss dieses Kapitels ist nochmals festzuhalten, dass die Ähn-

lichkeiten der Resultate in den Simulationen nach der Surrogate Hamiltonian Methode bzw. der STA-Methode deutlich aufgezeigt wurden. Wenn die Besetzung und der Zerfall des angeregten Zustandes auf unterschiedlichen Zeitskalen stattfinden, konnten mit beiden Methoden sowohl vergleichbare Desorptionswahrscheinlichkeiten als auch ähnlich Geschwindigkeits- und Rotationsverteilungen erhalten werden. Dabei ist zu beachten, dass in der STA-Methode eine koordinatenunabhängige Zerfallsrate angenommen wird, während der Zerfall in der Surrogate Hamiltonian Methode durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen System und Bad verursacht wird, die eine ausgeprägte Ortsabhängigkeit aufweist. Die spezifische Charakteristik des Relaxationsprozesses scheint daher keinen signifikanten Einfluss auf experimentell messbare Größen zu haben. Unter der Annahme von separierten Zeitskalen der beteiligten Prozesse konnte in der vorliegenden Arbeit daher die Anwendung der STA-Methode zur Beschreibung der laserinduzierten Desorption gerechtfertigt werden. Erst wenn die Zeitskalen des Anregungs- und Relaxationsprozesses vergleichbar werden, unterscheiden sich insbesondere die Rotationsverteilungen deutlich voneinander (siehe Abb. 5.9).

5.4 Thermische Effekte

5.4.1 Boltzmannmittelung

Der Einfluss der Oberflächentemperatur auf die Resultate der Simulationen soll mit einer inkohärenten Boltzmannmittelung von asymptotischen Observablen untersucht werden. Dafür ist die Propagation verschiedener Eigenzustände j des Gesamtsystems bis zur Konvergenz ihrer asymptotischen Wellenfunktionen $\Psi_{A,j}$ erforderlich. Entsprechend den Überlegungen in Kapitel 5.1 ist eine thermische Anregung der Elektron-Loch-Paare aufgrund der großen Bandlücke in NiO nicht zu erwarten, weshalb eine Vernachlässigung anfänglicher System-Bad-Korrelationen gerechtfertigt ist. Eigenzustände des Gesamtsystems können demnach durch die Rotations-Vibrations-Eigenzustände der zweidimensionalen Grundzustandspotentialfläche und keiner angeregten Badmode charakterisiert werden. Für die Berechnung der Eigenzustände der Potentialfläche wird wiederum die Methode der Propagation in Imaginärzeit angewandt (siehe Anhang A).

In der vorliegenden Arbeit wurden die sechs niedrigsten Eigenzustände berücksichtigt, welche in Abb. 5.13 illustriert sind. Die Eigenenergien erlauben Rückschlüsse auf die Art der Schwingungsbewegung der adsorbierten Moleküle. So ist für die Anregung einer Molekül-Oberflächen-Schwingung weniger Energie als für eine Rotationsanregung notwendig, weil die Eigenfunktion mit einem Knoten in der Desorptionskoordinate Z energetisch tiefer liegt als die Eigenfunktion mit einem ϑ -Knoten.

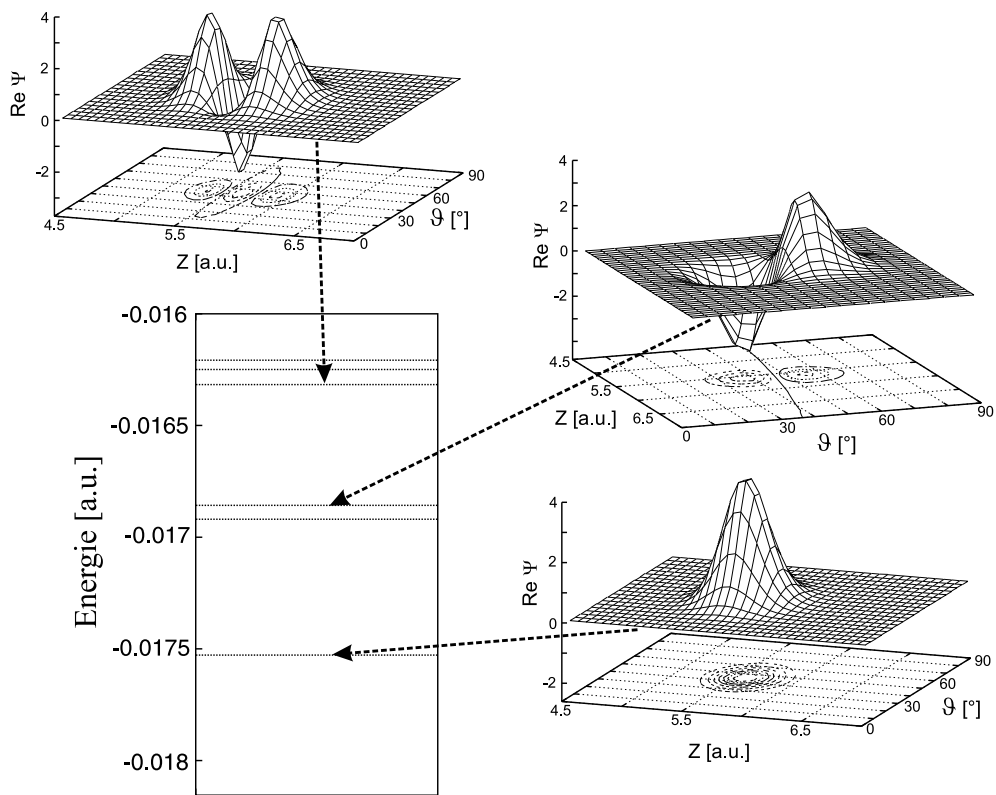


Abbildung 5.13: Energiediagramm und die Realteile einiger ausgewählter Rotations-Vibrations-Eigenzustände der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes.

Die Anzahl der Knoten in den Kernkoordinaten ist in Tabelle 5.1 zusätzlich zu der relativen Besetzung der Eigenzustände für zwei Temperaturen nach einer Boltzmannmittelung angegeben. Die Eigenzustände wurden nach der Methode des *Surrogate Hamiltonian* mit den in Anhang D dokumentierten Parametern propagiert. Die berechneten asymptotischen Normen der

einzelnen Zustände $n_{asy,j}$ sind ebenfalls in Tabelle 5.1 enthalten.

Energie [a.u.]	Knoten: $Z - \vartheta$	P_j/P_0 (100 K)	P_j/P_0 (200 K)	$n_{asy,j}$
-0.0175301	0-0	1.000	1.000	$4.68 \cdot 10^{-3}$
-0.0169175	1-0	0.144	0.380	$6.15 \cdot 10^{-3}$
-0.0168583	0-1	0.120	0.346	$6.21 \cdot 10^{-3}$
-0.016317	2-0	0.022	0.147	$7.31 \cdot 10^{-3}$
-0.0162505	1-1	0.018	0.133	$7.01 \cdot 10^{-3}$
-0.0162073	0-2	0.015	0.124	$6.75 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 5.1: Relative thermische Besetzung P_j/P_0 der verschiedenen Eigenzustände und die berechneten asymptotischen Normen $n_{asy,j}$

Die Zeitabhängigkeit der Population im angeregten Zustand für drei propagierte Eigenzustände ist in Abb. 5.14 zusammen mit den erhaltenen Lebensdauern aufgezeigt.

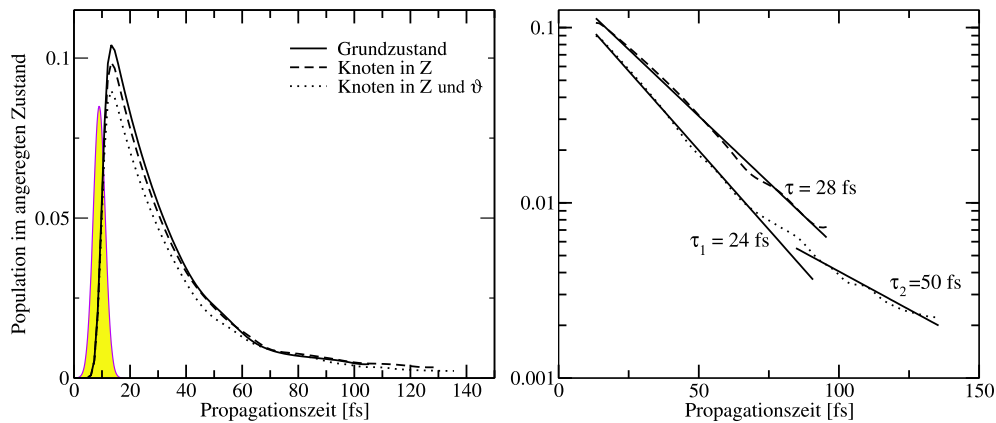


Abbildung 5.14: Die Population im angeregten Zustand als Funktion der Propagationszeit in linearer Darstellung für drei propagierte Eigenzustände (links) und in logarithmischer Darstellung für die zwei angeregten Rotations-Vibrations-Eigenzustände (rechts).

Die Eigenzustände mit höherer Energie weisen eine größere Rekurrenzzeit sowie eine längere Lebensdauer τ im angeregten Zustand auf. Nach den Ausführungen im vorigen Kapitel ist damit eine größere asymptotische Norm

n_{asy} für die energetisch höher liegenden Eigenzustände verbunden, was in der in Tabelle 5.1 dokumentiert ist. Diese Abhängigkeit entspricht aufgrund der größeren Ausdehnung der entsprechenden Wellenfunktionen im Ortsraum den Erwartungen.

Die Desorptionstemperatur des Systems NO/NiO(100) wurde experimentell durch die Anwendung Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) mit 220 K bestimmt [68]. Für die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit in dieser Arbeit wurden Observablen bei den Temperaturen 0 K, 100 K und 200 K berechnet. Der Erwartungswert einer Observablen \hat{O} für eine gegebene Temperatur T wird aus den asymptotischen Wellenfunktionen $\Psi_{A,j}$ der propagierte Eigenzustände j entsprechend

$$\langle \hat{O}(T) \rangle = \frac{\sum_{j=1}^{N_j} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \langle \Psi_{A,j} | \hat{O} | \Psi_{A,j} \rangle}{\sum_{j=1}^{N_j} \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) \langle \Psi_{A,j} | \Psi_{A,j} \rangle}, \quad (5.2)$$

erhalten, wobei mit k_B die Boltzmannkonstante und mit E_j die Energie des Eigenzustandes j bezeichnet wird.

5.4.2 Temperatureinfluss

In diesem Abschnitt soll die Abhängigkeit verschiedener Observablen von der Temperatur der Substratoberfläche dokumentiert werden. Dies erlaubt einen Vergleich mit Messungen aus den Experimenten zur laserinduzierten Desorption am System NO/NiO(100), welche bei einer Temperatur von $T = 100$ K durchgeführt wurden [75].

Die Temperaturabhängigkeit der asymptotischen Norm n_{asy} ist in Abb. 5.15 dargestellt. Der Anstieg von n_{asy} mit der Temperatur ist offensichtlich. Die daraus berechneten Desorptionswahrscheinlichkeiten für die Temperaturen $T = 0$ K, $T = 100$ K und $T = 200$ K liegen bei 8.3 %, 9.0 % und 9.8 %. Die erwartete Erhöhung der Desorptionswahrscheinlichkeit bei steigender Temperatur konnte damit bestätigt werden. Die Struktur der Rotationsverteilung weist keine signifikanten Unterschiede für verschiedene Temperaturen T auf. In Abb. 5.16 (rechts) kann jedoch bei einer Erhöhung von T die Tendenz einer stärkeren Besetzung der Rotationszustände mit kleinem j beobachtet werden. Dieser Widerspruch zur intuitiven Vorstellung der Problematik muss auch im Sinne der komplizierten Struktur des Simulationsprozesses beurteilt

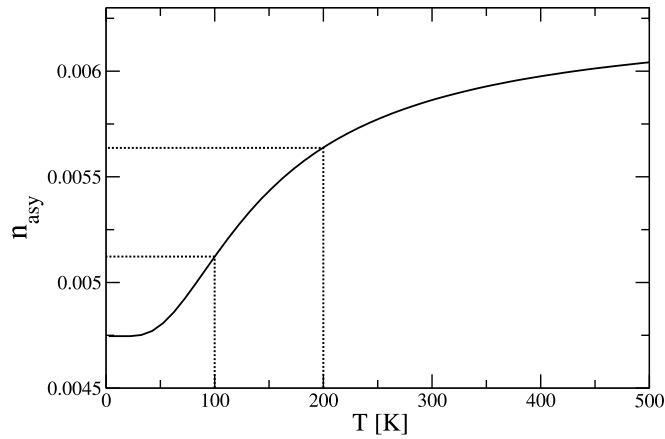


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der asymptotischen Norm n_{asy} von der Temperatur bei einer Boltzmannmittelung.

werden. Die Topologie der Potentialflächen bedingt eine höhere Wahrscheinlichkeit für niedrige Rotationsanregungen bei den Eigenzuständen mit einer größeren Ausdehnung im Ortsraum bezüglich des Polarwinkels ϑ , was in Abb. 5.16 (links) deutlich wird. Dieser Trend ist dann schließlich auch in der Temperaturabhängigkeit der Rotationsverteilung in Abb. 5.16 (rechts) zu beobachten, weil der Beitrag der energetisch höherliegenden Eigenzustände bei der Boltzmannmittelung mit zunehmender Temperatur steigt.

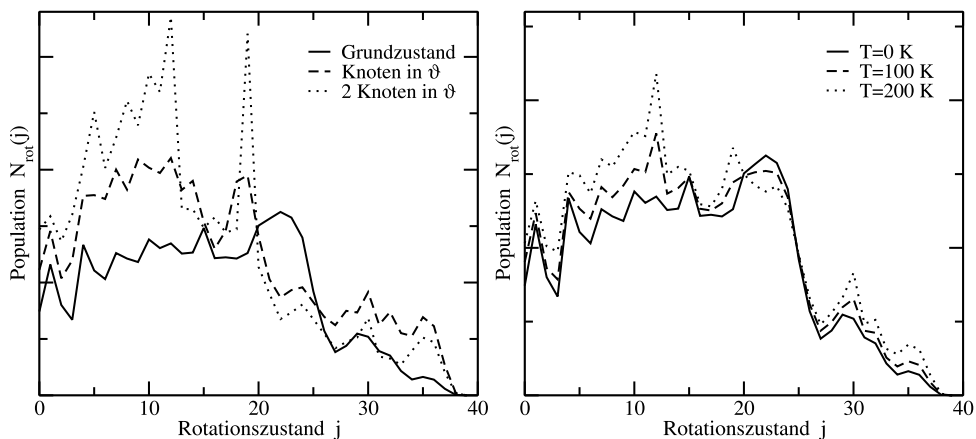


Abbildung 5.16: Rotationsverteilungen verschiedener Eigenzustände (links) und verschiedener Temperaturen T (rechts).

Experimentell wird die Rotationsanregung der desorbierenden Moleküle durch Rotationstemperaturen beschrieben. Diese werden aus einem Boltzmannplot der Rotationsverteilung bestimmt, welcher durch die Abhängigkeit der Größe $[N_{rot}(j)/(2j+1)]$ von der Rotationsenergie $E_{rot} = j \cdot (j+1)/2J$ mit dem Trägheitsmoment des Moleküls J gegeben ist. Ein Boltzmannplot der berechneten Rotationsverteilung bei einer Temperatur von $T = 100$ K ist in Abb. 5.17 gezeigt. Für das Trägheitsmoment wurde dabei vereinfacht $J = \mu r_0^2 = m_N m_O r_0^2 / (m_N + m_O)$ angenommen, wobei mit m_N und m_O die Atommassen von Stickstoff bzw. Sauerstoff bezeichnet werden. Für den Atomabstand des NO-Moleküls wurde in der vorliegenden Arbeit $r_0 = 2.21$ a.u. nach entsprechenden *ab initio* Rechnungen angenommen [121].

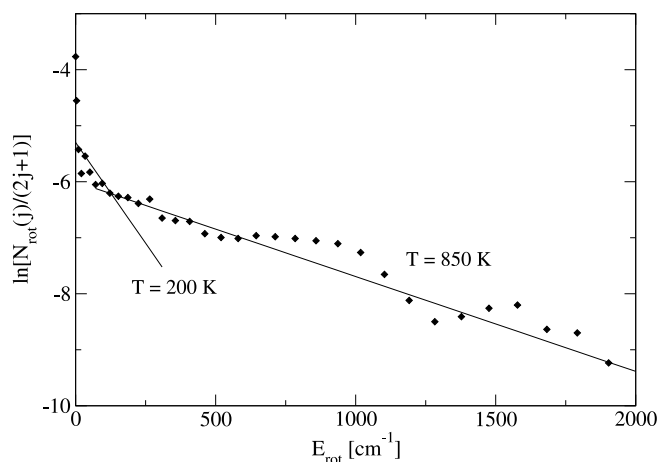


Abbildung 5.17: Boltzmannplot der berechneten Rotationsverteilung.

Die Messung der desorbierenden Moleküle erfolgte in den Experimenten zustandsaufgelöst, d.h. die detektierten Moleküle wurden auch bezüglich der Vibrationsanregung sowie der möglichen Zustände ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$ unterschieden. Trotz der vereinfachten Beschreibung der Molekülbewegung mit nur zwei Freiheitsgraden in den Simulationen zeigt die in Abb. 5.17 dargestellte Kurve einen ähnlichen Verlauf wie die experimentellen Boltzmannplots [75]. Die Rotationsanregung hat offensichtlich keinen thermischen Ursprung, da sie nicht durch eine einzelne Rotationstemperatur charakterisiert werden kann. In den Experimenten von Eichhorn et al. wurden Rotationstemperaturen von $T_{rot} = 290$ K für $E_{rot} \leq 300$ cm^{-1} und $T_{rot} = 770$ K für größere Ro-

tationsenergien gemessen [75]. In diesem Bereich befinden sich auch die hier berechneten Rotationstemperaturen von $T_{rot} = 200$ K bzw. $T_{rot} = 850$ K (siehe Abb. 5.17), womit erneut eine wichtige experimentelle Beobachtung mit der hier vorgestellten Modellierung des laserinduzierten Desorptionsprozesses reproduziert werden konnte.

Schließlich soll noch der Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeitsverteilungen untersucht werden. In Abb. 5.18 sind die Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle in zwei unterschiedlichen Rotationszuständen für drei verschiedene Temperaturen dargestellt. Bei steigender Temperatur wurde jeweils eine Verschiebung der Verteilung zu größeren Geschwindigkeiten beobachtet. Eine ähnliche Abhängigkeit wurde auch in den Rechnungen von Thiel et al. am System NO/Cr₂O₃ erhalten, in denen der Photodesorptionsprozess allerdings mit deutlich weniger Aufwand modelliert wurde [122].

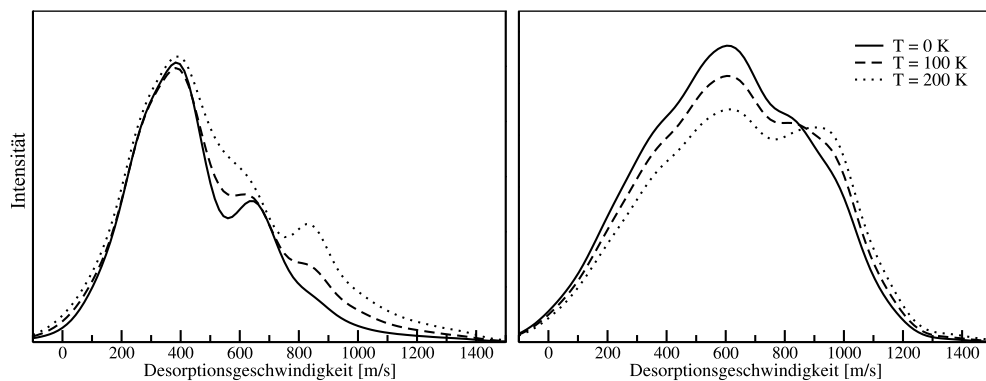


Abbildung 5.18: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung für $j = 2$ (links) bzw. $j = 24$ (rechts).

Der berechnete Geschwindigkeitsbereich bei $T = 100$ K ist jedoch weiterhin kleiner als im Experiment. Der Unterschied zwischen den experimentellen und den berechneten Geschwindigkeiten kann zwar durch die Berücksichtigung von Temperatureffekten verringert, jedoch nicht explizit erklärt werden. Vielmehr wird die Diskrepanz durch die beschränkte Dimensionalität sowie durch die Topologie der Potentialflächen in den Rechnungen verursacht, was bereits in den Überlegungen von Kapitel 5.3 zum Ausdruck kam.

Die in den Experimenten beobachtete Kopplung zwischen der Rotations-

und der Translationsbewegung des Moleküls sowie die bimodale Struktur der Geschwindigkeitsverteilungen konnte jedoch auch bei den hier vorgestellten Studien zum Temperatureinfluss bestätigt werden. Da die von den Geschwindigkeitsverteilungen begrenzte Fläche proportional zur Population des jeweiligen Rotationszustandes ist, wird in Abb. 5.18 auch die bereits diskutierte Verschiebung der Rotationsverteilung zu kleinerem j mit steigender Temperatur verdeutlicht. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Abnahme der Population des Rotationszustandes $j = 24$ durch die Zunahme der asymptotischen Gesamtnorm bei steigender Temperatur kompensiert wird.

Kapitel 6

Zusammenfassung

In der vorgelegten Arbeit wurde der Prozess der laserinduzierten Desorption zweiatomiger Moleküle von oxidischen Oberflächen am Beispiel des Adsorbat-Substrat-Systems NO/NiO(100) theoretisch untersucht. Dabei sollte sowohl die Adsorbatanregung durch ultrakurze Laserpulse als auch die anschließende Relaxation infolge von Energiedissipationsprozessen explizit berücksichtigt werden. Die Beschreibung dissipativer Effekte infolge der Wechselwirkung eines offenen Quantensystems mit seiner Umgebung stellt gegenwärtig eine besondere Herausforderung theoretischer Untersuchungen dar. Dies gilt insbesondere für die Modellierung der Photodesorption, bei welcher die beteiligten Prozesse der Anregung, der Kerndynamik und der Relaxation auf vergleichbaren Zeitskalen stattfinden.

Eine explizite und konsistente Behandlung der beteiligten Prozesse wird durch die Anwendung der Surrogate Hamiltonian Methode ermöglicht. Dabei werden die Elektron-Loch-Paare im Substrat durch ein endlichdimensionales Bad aus Dipolen charakterisiert. Die elektronische Relaxation wird entsprechend als eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem angeregten Adsorbat-Substrat-Komplex und den Baddipolen angenommen. Im Gegensatz zu anderen Behandlungen wie etwa direkten und indirekten Methoden zur Lösung der Mastergleichung in Lindblad-Form sind keine empirischen Annahmen erforderlich - alle Parameter können mit elektronischen Strukturrechnungen auf *ab initio* Niveau abgeschätzt werden. Allerdings bedingt die komplexe Badbeschreibung einen enormen numerischen Aufwand bei der Anwendung der Methode.

Zur Bewältigung dieses numerischen Aufwandes bei einer zweidimensionalen Simulation der Molekülbewegung wurde ein Parallelisierungskonzept entwickelt und umgesetzt, welches auf einer Datenverteilung bezüglich der Badkoordinate beruht. Die massivparallele Beschreibung der inhomogenen Hamiltonoperation auf die Wellenfunktion des aus System und Bad bestehenden Gesamtsystems wird durch einen effizienten Kommunikationsalgorithmus realisiert. Die Leistungsfähigkeit und Skalierbarkeit der Implementation auf verschiedenen parallelen Computersystemen konnte in Laufzeitanalysen unter Beweis gestellt werden. Zudem lässt sich die Parallelisierungsstrategie auf Problemstellungen verallgemeinern, in denen mehrere Wellenfunktionen simultan propagiert werden müssen und die Korrelation zwischen den Wellenfunktionen durch ein Hamiltonoperator in Matrixform beschrieben werden kann.

Die parallelisierte Implementation erlaubte schließlich Simulationen der dissipativen Quantendynamik laserangeregter NO-Moleküle bei der Desorption von einer NiO(100)-Oberfläche in zwei Dimensionen - dem Abstand des Schwerpunktes des NO-Moleküls zur Oberfläche Z und dem Kippwinkel der Molekülachse gegen die Oberflächennormale ϑ . Die wesentlichen Ergebnisse dieser Simulationen können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Nach erfolgter Laseranregung zeigt der Zerfall der Population im angeregten Zustand einen annähernd exponentiellen Verlauf. Die daraus ermittelte Lebensdauer von ca. 21 fs ist unabhängig von der Halbwertsbreite des anregenden Laserpulses.
2. Für die Desorptionswahrscheinlichkeit wurde ein Wert im Bereich zwischen 6.5 % und 9 % abgeschätzt. Dies stimmt recht gut mit den experimentellen Resultaten für den Wirkungsquerschnitt der Desorption überein. Auch die Rechnungen mit der STA-Methode liefern bei der Annahme einer Lebensdauer von 24.2 fs eine vergleichbare Desorptionswahrscheinlichkeit von 7 %.
3. Die berechneten Desorptionsgeschwindigkeiten sind etwas kleiner als im Experiment. Bezüglich der Struktur der zustandsaufgelösten Geschwindigkeitsverteilungen konnten die wichtigsten experimentellen Beobachtungen tendenziell bestätigt werden. Sowohl die Bimodalität als auch die

Korrelation zwischen Translations- und Rotationsbewegung der desorbierenden Moleküle ist in den Verteilungen zu erkennen. Die bimodale Struktur kann sowohl auf eine Bifurkation des Wellenpaketes im angeregten Zustand als auch auf mögliche Quanteninterferenzphänomene zurückgeführt werden.

4. Die nach den verschiedenen Methoden berechneten Rotationsverteilungen der desorbierenden Moleküle sind ähnlich strukturiert, wenn für den Anregungsprozess bei der Simulation mit dem *Surrogate Hamiltonian* ein sehr kurzer Laserpuls angenommen wird. Wird jedoch die Pulsbreite in der Größenordnung der Lebensdauer des angeregten Zustandes gewählt, ändert sich die Rotationsverteilung grundlegend - sie weist dann eine höhere Wahrscheinlichkeit für kleinere Rotationsquantenzahlen j auf.

Die Ergebnisse zeigen, dass die wesentlichen experimentellen Beobachtungen mit den hier vorgestellten Simulationen reproduziert werden konnten. Die korrekte Beschreibung des laserinduzierten Desorptionsprozesses hängt dabei wesentlich von der Topologie der verwendeten Potentialflächen ab. Werden für den Anregungs- und Relaxationsmechanismus unterschiedliche Zeitskalen angenommen, scheint die explizite Behandlung dissipativer Effekte keinen direkten Einfluss auf die messbaren Observablen zu haben. Dann ist somit auch die Anwendung der STA-Methode zur Beschreibung des Photodesorptionsprozesses gerechtfertigt.

Andererseits kann jedoch die Annahme einer Separation der Zeitskalen des Anregungs- und Relaxationsprozesses aufgrund der im Experiment verwendeten Laserpulse grundsätzlich nicht aufrecht erhalten werden. Die auf dieser Annahme basierende STA-Methode ist daher für eine vollständig korrekte Beschreibung des Photodesorptionsprozesses nicht geeignet, was sich insbesondere bei den berechneten Rotationsverteilungen zeigt. Vielmehr muss eine simultane und konsistente Behandlung der Anregung und der Relaxation des Adsorbat-Substrat-Systems erfolgen, was erstmals mit der Anwendung der Surrogate Hamiltonian Methode ermöglicht wurde. Der enorme numerische Aufwand dieser Methode beschränkt jedoch deren Anwendungsbereich hinsichtlich der Anzahl der zu berücksichtigenden Freiheitsgrade.

In einer weiteren Modellstudie für das System NO/NiO(100) wurde der

Einfluss der Oberflächentemperatur auf die asymptotischen Observablen untersucht. Die Temperatur ist dabei ein Parameter einer inkohärenten Boltzmannmittelung über die Eigenzustände der Grundzustandspotentialfläche. Es konnte eine Zunahme der Desorptionswahrscheinlichkeit und -geschwindigkeit als Funktion der Temperatur nachgewiesen werden. Dieser Trend wird durch die mit der Temperatur wachsende Ausdehnung der Wellenfunktion im Ortsraum hervorgerufen. Die berechneten Rotationstemperaturen der desorbierenden Moleküle stimmen qualitativ mit den experimentellen Werten überein und unterstreichen den nichtthermischen Ursprung der Rotationsanregung.

Die vorliegende Arbeit beweist, dass auch bei expliziter Berücksichtigung von Anregungs- und Relaxationsmechanismen eine höherdimensionale Beschreibung der laserinduzierten Desorption möglich ist. Mit der konsistenten Modellierung des vollständigen Desorptionereignisses konnte die Dynamik des Adsorbat-Substrat-Komplexes qualitativ richtig wiedergegeben werden. Die hier eingesetzte Surrogate Hamiltonian Methode trägt darüber hinaus in besonderem Maße zum mikroskopischen Verständnis komplexer dissipativer Phänomene bei.

Ausblick

Zukünftige Untersuchungen zur dissipativen Quantendynamik am System NO/NiO(100) könnten bei einer Erhöhung der Dimensionalität der Kernbewegung ansetzen. Allerdings kann bei der Berücksichtigung einer Lateralkoordinate für die Molekülbewegung die Annahme eines parallel zur Oberflächennormale orientierten Übergangsdipolmomentes nicht mehr aufrecht erhalten werden. Zur korrekten Beschreibung der System-Bad-Kopplung müssten dann auch die senkrecht zur Oberflächennormalen gerichteten Baddipole in dem mikroskopischen Modell des Substrates dargestellt werden. Dies würde genauso wie eine mögliche Behandlung mehrerer Dissipationskanäle zu einer sehr komplexen Baddarstellung innerhalb des *Surrogate Hamiltonian* führen. Der bei einer derartigen Modellierung anfallende numerische Aufwand ist mit den gegenwärtig zur Verfügung stehenden Rechnerressourcen kaum zu bewältigen.

Andererseits besteht eine mögliche Perspektive in der Adaption der vor-

gestellten System-Bad Beschreibung auf andere Adsorbat-Substrat-Systeme, bei denen die Energiedissipationsprozesse ebenfalls durch eine elektronische Relaxation eines angeregten Zustandes bestimmt sind. Für mögliche Simulationen könnte dann neben dem mikroskopischen Badmodell auch das entwickelte Parallelisierungskonzept genutzt werden.

Anhang A

Propagation in Imaginärzeit

Zur Bestimmung von Eigenzuständen und Eigenwerten eines gegebenen Hamiltonoperators wurde von Kosloff et al. die Methode der Propagation in imaginärer Zeit entwickelt [63]. In dieser leicht zu implementierenden Methode wird die Zeit t in der Schrödingergleichung zur Beschreibung der Kernbewegung (2.43) durch die imaginäre Zeit $\tau = i \cdot t$ ersetzt. Daraus ergibt sich ein nichtunitärer Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(\tau) = \exp(-\hat{H}\tau). \quad (\text{A.1})$$

Wird eine frei gewählte Startwellenfunktion $\Psi(0)$ formal in einem System aus Eigenzuständen ϕ_n des Hamiltonoperators \hat{H} entwickelt, so folgt für die Zeitentwicklung

$$\Psi(\tau) = \hat{U}(\tau)\Psi(0) = \hat{U}(\tau) \sum_n c_n \phi_n = \sum_n c_n \exp(-E_n \cdot \tau) \phi_n. \quad (\text{A.2})$$

Nach hinreichend großer Propagationszeit zerfallen die Anteile der Wellenfunktion in den einzelnen Eigenzuständen ϕ_n exponentiell, wobei die Zerfallsrate durch die entsprechende Eigenenergie E_n bestimmt wird. Folglich verbleibt für $\tau \rightarrow \infty$ nur der zum Grundzustand gehörende Summand in der Entwicklung. Da die Imaginärzeitpropagation nicht normerhaltend ist, erfolgt nach jedem Zeitschritt eine Renormierung der Wellenfunktion.

Die Konvergenz der Methode wird wesentlich durch die Wahl der Anfangswellenfunktion bestimmt. Das Konvergenzverhalten kann dabei beispielsweise durch die Zeitabhängigkeit des Energieerwartungswertes $\langle \Psi(\tau) | \hat{H} | \Psi(\tau) \rangle$

kontrolliert werden. Die Wellenfunktion für einen höheren angeregten Zustand ϕ_m kann ebenfalls mit dieser Prozedur durch Projektion berechnet werden. Es wird dann der modifizierte Hamiltonoperator

$$\hat{H}_n = \hat{H} - \sum_{l=0}^{m-1} |\phi_l\rangle\langle\phi_l| \quad (\text{A.3})$$

in Gleichung (A.1) verwendet. Der Operator \hat{H}_n besitzt bis auf $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_{m-1}$ das gleiche Spektrum von Eigenzuständen wie der ursprüngliche Hamiltonoperator \hat{H} . Der Grundzustand von \hat{H}_n ist somit äquivalent zum n -ten angeregten Zustand von \hat{H} . Zur numerischen Umsetzung dieser Projektionen wird nach jedem Zeitschritt eine Filterprozedur auf die propagierte Wellenfunktion angewandt. Dazu werden die niedrigeren Eigenfunktionen ϕ_m , multipliziert mit ihrem Überlapp mit der aktuellen Wellenfunktion von der propagierten Wellenfunktion subtrahiert. Nach einer anschließenden Renormierung der Wellenfunktion wird die Propagation nach diesem Prinzip bis zu einer ausreichenden Konvergenz des Energieerwartungswertes fortgesetzt.

Anhang B

Gitterwechsel

Bei der Simulation der laserinduzierten Desorption werden die Wellenpakete nach der Relaxation in den Grundzustand in einen gebundenen und einen desorbierten Anteil nach

$$\Psi(Z, \vartheta, t) = \Psi_I(Z, \vartheta, t) + \Psi_A(Z, \vartheta, t) \quad (\text{B.1})$$

separiert. Zur Charakterisierung der desorbierenden Moleküle muss der sich im asymptotischen Bereich des Grundzustandpotentials befindende Anteil der Wellenfunktion $\Psi_A(Z, \vartheta, t)$ analysiert werden. Die vollständige Auftrennung der Wellenfunktionen in den adsorbierten und den desorbierten Anteil erfordert sowohl relativ lange Propagationszeiten (Pikosekundenbereich) als auch ein bezüglich der Desorptionskoordinate Z sehr ausgedehntes Ortsraumgitter. Um den mit einer sehr großen Anzahl von Gitterpunkten verbundenen enormen numerischen Aufwand signifikant zu verringern, wurde in der vorliegenden Arbeit die Methode des Gitterwechsels nach Heather und Metiu angewandt [118]. Die Wellenpakete werden dann simultan auf zwei unterschiedlichen Gittern propagiert. Das Wechselwirkungsgitter I repräsentiert den Wechselwirkungsbereich, für den $V_g \neq 0$ gilt, während der asymptotische Bereich des Grundzustandpotentials ($V_g \approx 0$) durch das asymptotische Gitter A abgedeckt wird.

In den Simulationen werden nach jedem Zeitschritt Δt die Anteile der Wellenfunktion auf dem Wechselwirkungsgitter, welche den Bereich des Über-

lapps beider Gitter erreicht haben, auf das asymptotisch Gitter nach

$$\begin{aligned}\Psi_A(Z, \vartheta, t) &= \Psi_A(Z, \vartheta, t - \Delta t) + f_{trans}(Z)\Psi_I(Z, \vartheta, t), \\ \Psi_I(Z, \vartheta, t) &= (1 - f_{trans}(Z))\Psi_I(Z, \vartheta, t)\end{aligned}\tag{B.2}$$

transferiert. Die Transferfunktion f_{trans} ist dabei eine stetige Funktion von Z , welche im Bereich des Überlapps beider Gitter um Z_0 monoton von Null auf Eins ansteigt. In den Rechnungen wurde die Form

$$f_{trans}(Z) = 1 - \frac{1}{1 + \exp(a(Z - Z_0))}.\tag{B.3}$$

verwendet. Diese Transferfunktion enthält neben dem Abstand Z_0 , der den Beginn des asymptotischen Bereichs darstellt, den Anstieg a als Parameter.

Auf dem asymptotischen Gitter kann wegen $V_g = 0$ die Wellenfunktion wie ein freies Teilchen analytisch propagiert werden. Die Zeitentwicklung beschränkt sich daher nach

$$\Psi_A(k, l, t + \Delta t) = \Psi_A(k, l, t) \cdot \exp\left(-i\frac{k^2}{2m}\Delta t\right)\tag{B.4}$$

auf eine Multiplikation der asymptotischen Wellenfunktion im Impulsraum $\Psi_A(k, l, t)$ mit einem Phasenfaktor. Ein weiterer Vorteil dieses Vorgehensweise liegt in der Tatsache begründet, dass bei der Simulation der Photodesorption lediglich die aus der Impulsraumdarstellung von Ψ_A berechneten Erwartungswerte von Interesse sind [123]. Eine Ortsraumdarstellung der räumlich sehr ausgedehnten, asymptotischen Wellenfunktion ist folglich nicht notwendig - die Gitterpunktanzahl des asymptotischen Gitters ist daher nur durch den maximal darstellbaren Impuls p_{max} bestimmt.

Bei der Anwendung des Gitterwechsels nach jedem Zeitschritt können Populationen im Übergangsbereich zwischen den beiden Gittern Interferenzerscheinungen verursachen, welche durch eine Oszillation der Gesamtnorm sichtbar werden. Diese Artefakte können durch eine geeignete Wahl der Parameter a und Z_0 der Transferfunktion vermindert werden [123].

Anhang C

Indexierung der Badmoden

Das zur Modellierung der elektronischen Relaxation bei dem Photodesorptionsprozess verwendete ZZS-Bad beschreibt Elektron-Loch-Paare, welche in der Substratoberfläche zwischen den Nickel- und Sauerstoffatomen als lokalisiert angenommen werden. Die System-Bad-Kopplung wird schließlich simuliert durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem angeregten, NO^- -artigen Molekül und den Elektron-Loch-Paaren, welche deshalb als Baddipole beschrieben werden. Bei der in Kapitel 3.3 vorgestellten Badbeschreibung sollen alle Baddipole erfasst werden, die parallel zur Oberflächennormale ausgerichtet sind. Für die Beschreibung der Wechselwirkung sind dabei lediglich die Orientierung und der Abstand der Baddipole zu dem NO-Molekül von Bedeutung, weshalb eine Beschränkung auf eine effektive, eindimensionale Darstellung des Bades innerhalb einer Oberflächenlage vorgenommen wurde. Diese Baddarstellung wurde in der Dissertation von Koch [55] vorgeschlagen und soll im folgenden kurz erläutert werden.

Die kubische Gitterstruktur von NiO wird für die eindimensionale Darstellung der Badmoden ausgenutzt. Jeder Gitterpunkt kann eindeutig durch die Koordinaten (i, j) erfasst werden. Wenn das Nickelatom im Gitter, welches direkt unterhalb des adsorbierten NO-Moleküls lokalisiert ist, als Koordinatenursprung gewählt wird, dann ist der Abstand r des Gitterpunktes zum Ursprung durch

$$r = \sqrt{n}a_0 \tag{C.1}$$

mit dem Ni-O-Abstand a_0 bestimmt, wobei die natürliche Zahl $n \in \mathbb{N}$ durch $n = i^2 + j^2$ mit $i, j \in \mathbb{N}$ gegeben ist. Die an den Gitterpunkten lokalisiert

ten Baddipole müssen in der eindimensionalen Beschreibung nur bezüglich ihres Abstandes r unterschieden werden. Jeder Baddipol ist dann durch die natürliche Zahl n bestimmt, für die $n = i^2 + j^2$ mit $i, j \in \mathbb{N}$ gilt. Mit anderen Worten: Alle Quadratzahlen und alle Zahlen, die als Summe von zwei Quadratzahlen dargestellt werden können, müssen für eine Festlegung der Badmoden gefunden werden. Zum Auffinden dieser Zahlen n muss zunächst auf den Fundamentalsatz der Arithmetik hingewiesen werden. Dieser besagt, dass jede natürliche Zahl größer als Eins eine Primfaktorzerlegung besitzt und dass diese bis auf die Reihenfolge der Faktoren eindeutig ist. Die Primfaktoren p können dabei einer der drei Kategorien $p_1 = 2$, $p_2 = 4m + 1$ oder $p_3 = 4m + 3$ mit $m \in \mathbb{N}$ zugeordnet werden. Zur Anwendung kommt schließlich ein Theorem aus der Zahlentheorie: Eine natürliche Zahl $n \in \mathbb{N}$ ist genau dann eine Summe zweier Quadratzahlen, wenn jeder Primfaktor p vom Typ $p = 4m + 3$ mit geradem Exponenten in der Primfaktorzerlegung von n vorkommt.

Die so gefundenen Zahl n beschreibt jeweils eine Badmode mit den folgenden Eigenschaften:

- Der Abstand der Baddipole zum Ursprung ist durch Gleichung (C.1) gegeben. Der Abstand zum NO-Molekül kann nach Abb. 3.7 unter Berücksichtigung der aktuellen Lage ermittelt werden.
- Das Vorzeichen der Dipolmomente ist durch

$$\begin{aligned} i + j \text{ gerade} &\longrightarrow + \\ i + j \text{ ungerade} &\longrightarrow - \end{aligned} \tag{C.2}$$

festgelegt.

- Die Anzahl der möglichen Zahlenpaare (i, j) zur Ermittlung von n bestimmt über

$$B = \text{Anzahl der möglichen } (i, j) \cdot 4, \tag{C.3}$$

die Besetzungszahl B von Baddipolen innerhalb einer Badmode. Durch den Faktor 4 wird dabei die vierzählige Symmetrie einer Lage berücksichtigt.

Für die Erstellung der Badmatrix (3.10) muss jeweils für zwei durch die Indizes n und n' gegebene Badmoden überprüft werden, ob es sich um “Nächste Nachbarn“ handelt. Dies kann in dem beschriebenen Algorithmus durch einen Vergleich der zu n und n' gehörenden Quadratzahlen realisiert werden. Es sind genau dann benachbarte Badmoden, wenn eine der beiden Bedingungen erfüllt ist:

1. $|i - i'| = 1$ und $j = j'$
2. $i = i'$ und $|j - j'| = 1$.

Dieser Algorithmus zur eindimensionalen Badbeschreibung wird in den unterschiedlichen Lagen vollkommen analog umgesetzt. Badmoden mit gleichem n in verschiedenen Lagen unterscheiden sich dann jedoch in ihrem Abstand zum Systemdipol und damit in ihrem Wechselwirkungspotential \hat{V}_i (siehe Kapitel 3.3.4).

Anhang D

Parameter der Simulationen

Konstanten des NO-Moleküls

Masse	$M = 54686.649$ a.u.
Reduzierte Masse	$\mu = 13610.899$ a.u.
Interner N-O-Abstand	$r_0 = 2.21$ a.u.
Trägheitsmoment	$\mu r_0^2 = 66746.99$ a.u.

Darstellung der Wellenfunktionen

Desorptionskoordinate Z

Anzahl der Gitterpunkte	$N_Z = 256$
Ortsraumgitter	$Z_{min} = 3.0$ a.u. $Z_{max} = 20.0$ a.u. $\Delta Z = 0.066$ a.u.
Impulsraumgitter	$P_Z^{max} = 47.12$ a.u. $\Delta P_Z = 0.37$ a.u.

Winkelkoordinate ϑ

Anzahl der Gitterpunkte	$N_\vartheta = 40$
Ortsraumgitter	$\vartheta_{min} = 3.4^\circ$ $\vartheta_{max} = 176.6^\circ$
Impulsraumgitter	$j^{max} = 39$

Asymptotische Gitter in der Z-Koordinate

Transferfunktion	$f_{trans} = 1 - 1/(1 + \exp(a(Z - Z_0)))$
Position	$Z_0 = 17.0$ a.u.
Anstieg	$a = 6.0$
Anzahl der Gitterpunkte in Z	$N_{Z,A} = 256$
Ortsraumgitter	$Z_{min,A} = 10.8$ a.u. $Z_{max,A} = 27.8$ a.u. $\Delta Z_A = 0.066$ a.u.
Impulsraumgitter	$P_Z^{max} = 47.12$ a.u. $\Delta P_Z = 0.37$ a.u.

Parameter der *Surrogate Hamiltonian* Simulationen

Badparameter

Ni-O-Abstand im Substrat	$a_0 = 3.93$ a.u.
Dipolladung	$q = 0.1$ a.u.
Anzahl der Badmoden	$N = 31$
Anregungsenergie der Badmoden	$\varepsilon = 3.7$ eV
Wechselwirkungsstärke zwischen den Badmoden	$\eta = 0.7$ eV
Anzahl der Lagen	$N_L = 15$
Lagen-Kopplungskonstante	$\eta_L = 0.3$ eV

Parameter des Laserpulses

Energie	$\omega_L = 3.7$ eV
Maximalamplitude	$E_0 = 8.5 \cdot 10^{-3}$ a.u.
Halbwertsbreite	$\tau_P = 5$ fs
Radius	$r = 2.5$ mm
Strahlungsenergie	$F = 5$ mJ
Zeitschritt bei der Propagation	$\Delta t = 1.0$ a.u.

Parameter der STA-Simulationen

Anzahl der Quantentrajektorien	$M = 50$
Residenzlebensdauern	$\tau_j = 200 \text{ a.u.} \dots 10000 \text{ a.u.}$
Änderung der Residenzlebensdauer	$\Delta\tau = 200 \text{ a.u.}$
Propagation im Grundzustand: Zeitschritt	$\Delta t = 50 \text{ a.u.}$
Propagationszeit	$t = 2.5 \cdot 10^6 \text{ a.u.}$

Literaturverzeichnis

- [1] H.-J. Freund, Surf. Sci. **500**, 271 (2002)
- [2] R. Schinke, *Photodissociation dynamics : spectroscopy and fragmentation of small polyatomic molecules*, Cambridge University Press, Cambridge, 1993
- [3] X. Y. Zhu, Ann. Rev. Phys. Chem. **45**, 113 (1994)
- [4] M. P. de Lara-Castells and J. L. Krause, J. Chem. Phys. **118**, 5098 (2003)
- [5] T. Klüner, H.-J. Freund, V. Staemmler, and R. Kosloff, Phys. Rev. Lett. **80**, 5208 (1998)
- [6] S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, and V. Staemmler, J. Chem. Phys. **116**, 762 (2002)
- [7] S. Borowski, T. Klüner, and H.-J. Freund, J. Chem. Phys. **119**, 10367 (2003)
- [8] A. Abe and K. Yamashita, J. Chem. Phys. **119**, 9710 (2003)
- [9] M. Nest and P. Saalfrank, Phys. Rev. B **69**, 235405 (2004)
- [10] C. Meier and D. J. Tannor, J. Chem. Phys. **111**, 3365 (1999)
- [11] H. Guo, P. Saalfrank, and T. Seidemann, Prog. Surf. Sci. **62**, 239 (1999)
- [12] P. Saalfrank, Chem. Phys. **211**, 265 (1996)
- [13] R. Baer and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **106**, 8892 (1997)

-
- [14] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, and R. Kosloff, *J. Chem. Phys.* **119**, 1750 (2003)
- [15] K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*, Plenum Press, New York, 1981
- [16] W. Hanle and H. Kleinpoppen, *Progress in Atomic Spectroscopy*, Plenum Press, New York, 1978
- [17] R. P. Feynman and F. L. Vernon Jr., *Ann. Phys.* **24**, 118 (1963)
- [18] N. V. Prokof'ev and P. C. E. Stamp, *Rep. Prog. Phys.* **63**, 669 (2000)
- [19] V. May and O. Kühn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley-VCH, Berlin, 2000
- [20] R. Kubo, M. Toda, and N. Hashitsume, *Nonequilibrium statistical mechanics*, Springer, Berlin, 2nd edition, 1991
- [21] I. Kondov, U. Kleinekathöfer, and M. Schreiber, *J. Comput. Phys.* **114**, 1497 (2000)
- [22] A. G. Redfield, *IBM J. Res. Dev.* **1**, 19 (1957)
- [23] A. G. Redfield, *Adv. Mag. Reson.* **1**, 1 (1965)
- [24] G. C. Corey and D. Lemoine, *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960)
- [25] W. T. Pollard, A. K. Felts, and R. A. Friesner, *Adv. Chem. Phys.* **93**, 77 (1996)
- [26] L. Diósi, *Europhys. Lett.* **22**, 1 (1993)
- [27] G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976)
- [28] V. Gorini, A. Kossakowski, and E. C. G. Sudarshan, *J. Math. Phys.* **17**, 821 (1976)
- [29] A. Imamoglu, *Phys. Rev. A* **50**, 3650 (1994)
- [30] J. W. Gadzuk, *Surf. Sci.* **342**, 345 (1995)

-
- [31] I. de Vega, D. Alonso, P. Gaspard, and W. T. Strunz, *J. Chem. Phys.* **122**, 124106 (2005)
- [32] N. Gisin and I. C. Percival, *J. Phys. A: Math. Gen.* **25**, 5677 (1992)
- [33] C. W. Gardiner, A. S. Parkins, and P. Zoller, *Phys. Rev. A* **46**, 4363 (1992)
- [34] R. Dum, A. S. Parkins, P. Zoller, and C. W. Gardiner, *Phys. Rev. A* **46**, 4382 (1992)
- [35] M. B. Plenio and P. L. Knight, *Rev. Mod. Phys.* **70**, 101 (1998)
- [36] T. Mančal and V. May, *Chem. Phys.* **268**, 201 (2001)
- [37] U. Kleinekathöfer, *J. Chem. Phys.* **121**, 2505 (2004)
- [38] T. Mančal and V. May, *J. Chem. Phys.* **114**, 1510 (2000)
- [39] B. B. Laird and J. L. Skinner, *J. Chem. Phys.* **94**, 4405 (1991)
- [40] D. R. Reichman and R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **104**, 1506 (1996)
- [41] D. R. Reichman, F. L. H. B. Brown, and P. Neu, *Phys. Rev. E* **55**, 2328 (1997)
- [42] S. Jang, J. Cao, and R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **116**, 2705 (2002)
- [43] M. Sparpaglione and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **88**, 3263 (1988)
- [44] A. A. Golosov and D. R. Reichman, *J. Chem. Phys.* **115**, 9848 (2001)
- [45] A. A. Golosov and D. R. Reichman, *J. Chem. Phys.* **115**, 9862 (2001)
- [46] Q. Shi and E. Geva, *J. Chem. Phys.* **119**, 12063 (2003)
- [47] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New York, 1965
- [48] N. Makri, *J. Phys. Chem. A* **102**, 4414 (1998)
- [49] A. O. Caldeira and A. J. Leggett, *Ann. Phys. (N.Y.)* **149**, 374 (1983)

- [50] N. Makri and K. Thompson, Chem. Phys. Lett. **291**, 101 (1998)
- [51] K. Thompson and N. Makri, J. Chem. Phys. **110**, 1343 (1999)
- [52] K. Thompson and N. Makri, Phys. Rev. E **59**, R4729 (1999)
- [53] G. Lindblad, J. Phys. A: Math. Gen. **29**, 4197 (1996)
- [54] W. H. Louisell, *Quantum Statistical Properties of Radiation*, John Wiley & Sons, New York, 1990
- [55] C. P. Koch, *Quantum dissipative dynamics with a Surrogate Hamiltonian. The method and applications*, Dissertation, Humboldt-Universität Berlin, 2002
- [56] C. P. Koch, T. Klüner, and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **116**, 7983 (2002)
- [57] U. Weiss, *Quantum dissipative systems*, World Scientific, Singapore, 1993
- [58] M. Born and R. Oppenheimer, Ann. Phys. **84**, 457 (1927)
- [59] R. K. Kalia, T. J. Campbell, A. Chatterjee, A. Nakano, P. Vashishta, and S. Ogata, Comput. Phys. Commun. **128**, 245 (2000)
- [60] C. Leforestier, R. H. Bisseling, C. Cerjan, M. D. Feit, R. Friesner, A. Guldberg, A. Hammerich, G. Jolicard, W. Karrlein, N. Meyer, H. D. Lipkin, O. Roncero, and R. Kosloff, J. Comput. Phys. **94**, 59 (1991)
- [61] R. Kosloff, J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988)
- [62] R. Kosloff, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 145 (1994)
- [63] H. Tal-Ezer and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **81**, 3967 (1984)
- [64] M. D. Feit, J. A. Fleck, and A. Steiger, J. Comput. Phys. **47**, 412 (1982)
- [65] D. Kosloff and R. Kosloff, J. Comput. Phys. **52**, 35 (1983)
- [66] G. C. Corey and D. Lemoine, J. Chem. Phys. **97**, 4115 (1992)

-
- [67] M. Bäumer, D. Cappus, G. Illing, H. Kuhlenbeck, and H.-J. Freund, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 2407 (1992)
- [68] H. Kuhlenbeck, R. J. G. Odörfer, G. Illing, M. Menges, T. Mull, H.-J. Freund, M. Pöhlchen, V. Staemmler, S. Witzel, C. Scharfschwerdt, K. Wennemann, T. Liedtke, and M. Neumann, *Phys. Rev. B* **43**, 1969 (1991)
- [69] R. Wichtendahl, M. Rodriguez-Rodrigo, U. Härtel, H. Kuhlenbeck, and H.-J. Freund, *Surf. Sci.* **423**, 90 (1999)
- [70] R. Lindsay, P. Baumgärtel, R. Terborg, O. Schaff, A. M. Bradshaw, and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **425**, L401 (1999)
- [71] J.-T. Hoeft, M. Kittel, M. Polcik, S. Bao, R. L. Toomes, J.-H. Kang, D. P. Woodruff, M. Pascal, and C. L. A. Lamont, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 086101 (2001)
- [72] T. Mull, B. Baumeister, M. Menges, H.-J. Freund, D. Weide, C. Fischer, and P. Andresen, *J. Chem. Phys.* **96**, 7108 (1992)
- [73] M. Menges, B. Baumeister, K. Al-Shamery, H.-J. Freund, C. Fischer, and P. Andresen, *J. Chem. Phys.* **101**, 3318 (1994)
- [74] G. Eichhorn, M. Richter, K. Al-Shamery, and H. Zacharias, *Surf. Sci.* **368**, 67 (1996)
- [75] G. Eichhorn, M. Richter, K. Al-Shamery, and H. Zacharias, *J. Chem. Phys.* **111**, 386 (1999)
- [76] H. Zacharias, G. Eichhorn, R. Schliesing, and K. Al-Shamery, *Appl. Phys. B: Lasers Opt.* **68**, 605 (1999)
- [77] C. Rakete, *Photoemission und Photodesorption von NO auf NiO und Siberclustern mit Femtosekunden-Laserpulsen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004
- [78] G. J. M. Janssen and W. C. Nieuwpoort, *Phys. Rev. B* **38**, 3449 (1988)

- [79] A. Braun, *Photodesorption von NO auf NiO(100) mit Femtosekunden-Laserpulsen aus dem Ultraviolett und Aufbau eines Flugzeitspektrometers für Elektronen optischer Energien*, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1999
- [80] T. Klüner, *Theoretische Beschreibung der laserinduzierten Desorption kleiner Moleküle von idealen Metalloxidoberflächen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 1997
- [81] T. Klüner, H.-J. Freund, J. Freitag, and V. Staemmler, *J. Chem. Phys.* **104**, 10030 (1996)
- [82] C. Bach, T. Klüner, and A. Groß, *Chem. Phys. Lett.* **376**, 424 (2003)
- [83] C. Bach, T. Klüner, and A. Groß, *Appl. Phys. A* **78**, 231 (2004)
- [84] D. Menzel and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964)
- [85] P. A. Redhead, *J. Chem. Phys.* **41**, 886 (1964)
- [86] P. R. Antoniewicz, *Phys. Rev. B* **21**, 3811 (1980)
- [87] H. Guo and T. Seidemann, *J. Chem. Phys.* **103**, 9062 (1995)
- [88] K. Finger and P. Saalfrank, *Chem. Phys. Lett.* **268**, 291 (1997)
- [89] P. Saalfrank, G. Boendgen, K. Finger, and L. Pesce, *Chem. Phys.* **251**, 51 (2000)
- [90] S. Thiel, T. Klüner, D. Lemoine, and H.-J. Freund, *Chem. Phys.* **282**, 361 (2002)
- [91] K. Mølmer, Y. Castin, and J. Dalibard, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 524 (1995)
- [92] H. Guo, *J. Chem. Phys.* **106**, 1967 (1997)
- [93] J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King, and R. R. Cavanagh, *Surf. Sci.* **235**, 317 (1990)
- [94] L. Liu, H. Guo, and T. Seidemann, *J. Chem. Phys.* **104**, 8757 (1996)

- [95] S. Thiel, T. Klüner, and H.-J. Freund, Chem. Phys. **236**, 263 (1998)
- [96] S. Dittrich, H.-J. Freund, C. P. Koch, R. Kosloff, and T. Klüner, J. Chem. Phys. **124**, 024702 (2006)
- [97] P. Saalfrank and R. Kosloff, J. Chem. Phys. **105**, 2441 (1996)
- [98] M. Nest and P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **116**, 7189 (2002)
- [99] H. Guo and G. Ma, J. Chem. Phys. **111**, 8595 (1999)
- [100] C. P. Koch, T. Klüner, H.-J. Freund, and R. Kosloff, Phys. Rev. Lett. **90**, 117601 (2003)
- [101] T. Klüner, S. Thiel, H.-J. Freund, and V. Staemmler, Chem. Phys. Lett. **294**, 413 (1998)
- [102] S. Thiel, M. Pykavy, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff, and V. Staemmler, Phys. Rev. Lett. **87**, 077601 (2001)
- [103] S. Borowski, T. Klüner, H.-J. Freund, I. Klinkmann, K. Al-Shamery, M. Pykavy, and V. Staemmler, Appl. Phys. A **78**, 223 (2004)
- [104] D. Kröner, I. Mehdaoui, H.-J. Freund, and T. Klüner, Chem. Phys. Lett. **415**, 150 (2005)
- [105] I. Mehdaoui, D. Kröner, M. Pykavy, H.-J. Freund, and T. Klüner, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1584 (2006)
- [106] A. Leitheußer, *Periodische Hartree-Fock-Rechnungen an Oxidoberflächen*, Dissertation, Ruhr-Universität Bochum, 2001
- [107] H.-J. Freund, Faraday Discuss. **114**, 1 (1999)
- [108] T. Klüner, H.-J. Freund, J. Freitag, and V. Staemmler, Mol. Catal. A: Chem. **119**, 155 (1997)
- [109] R. Rabenseifner, editor, *Parallel Programming Workshop. Course Material.*, Stuttgart, 2003, Rechenzentrum der Universität Stuttgart

-
- [110] OpenMP Consortium, *OpenMP: A Proposed Industry Standard API for Shared Memory Programming.*, OpenMP Architecture Review Board, 1997
- [111] OpenMP Consortium, *OpenMP Fortran Application Interface, Version 1.1.*, OpenMP Architecture Review Board, 1999
- [112] Message Passing Interface Forum, *MPI: A Message-Passing Interface Standard.*, Knoxville, Tennessee, 1995, University of Tennessee
- [113] Message Passing Interface Forum, *MPI-2: Extensions to the Message-Passing Interface.*, Knoxville, Tennessee, 1997, University of Tennessee
- [114] Top 500 Supercomputer Sites, <http://www.top500.org/lists/2005/11>, 2005
- [115] R. Bisseling, *Parallel scientific computation : a structured approach using BSP and MPI*, Oxford Univ. Press, New York, 2004
- [116] B. Vastenhouw and R. Bisseling, SIAM Rev. **47/1**, 67 (2005)
- [117] M. Schmollinger, *Designing Parallel Algorithms for SMP clusters*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2003
- [118] R. Heather and H. Metiu, J. Chem. Phys. **86**, 5009 (1987)
- [119] P. Saalfrank, Chem. Phys. **193**, 119 (1995)
- [120] E. C. G. Stückelberg, Helv. Phys. Acta **5**, 369 (1932)
- [121] G. Pacchioni, C. D. Valentin, D. Dominguez-Ariza, F. Illas, T. Bredow, T. Klüner, and V. Staemmler, J. Phys. Condens. Matter **16**, S2497 (2004)
- [122] S. Thiel, T. Klüner, M. Wilde, K. Al-Shamery, and H.-J. Freund, Chem. Phys. **228**, 185 (1998)
- [123] S. Thiel, *Theoretische Untersuchungen zur laserinduzierten Desorption kleiner Moleküle von Oberflächen*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2004

Abbildungsverzeichnis

2.1	Methoden zur Beschreibung offener Quantensysteme	19
2.2	Modell eines ZZS-Bades als Tieftemperatur-Näherung eines harmonischen Bades	28
2.3	In einem bestimmten Zeitintervall kann die Zustandsdichte der Badenergien nicht beliebig genau aufgelöst werden.	30
2.4	Relaxation eines harmonischen Oszillators: Dargestellt sind für eine variierte Anzahl der Badmoden die Systemenergie (links) sowie die Besetzung P_0 der nullten Spinorkomponente (rechts) in Abhängigkeit von der Propagationszeit, welche in der Einheit der Oszillatorperiode gegeben ist (aus [55]).	33
2.5	Darstellung der betrachteten Koordinaten zur Beschreibung des adsorbierten Moleküls: der Abstand des Schwerpunktes des zweiatomigen Moleküls zur Oberfläche Z , der Polarwinkel ϑ zwischen Molekülachse und Oberflächennormale und der Azimutwinkel φ	42
3.1	Schematische Darstellung eines adsorbierten NO-Moleküls auf der NiO(100)-Oberfläche	48
3.2	Experimentell am System NO/NiO(100) gemessene Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Vibrations- und Rotationszustände der desorbierenden Moleküle [72].	49
3.3	Schematische Darstellung des MGR-Modells (links) und des Antoniewicz-Modells (rechts)	53

- 3.4 2D Potentialfläche des Grundzustands (links) und des angeregten Ladungstransferzustand (rechts) von NO auf NiO(100) nach Klüner [80]. Beim Grundzustand ist das globale Minimum der Gleichgewichtskonfiguration, beim angeregten Zustand der entsprechende Franck-Condon-Punkt (FC) gekennzeichnet. 60
- 3.5 2D Potentialfläche des Grundzustandes (links) und des Ladungstransferzustandes (rechts) am System NO/NiO(100), wobei die Lateralkoordinate auf der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand ($X = 1.02$ a.u.) festgehalten wurde [104]. Auch hier ist das globale Minimum im Grundzustand und der Franck-Condon-Punkt im angeregten Zustand gekennzeichnet. 61
- 3.6 Illustration der System-Bad Beschreibung. Die Wechselwirkung der Dipole ist durch einige repräsentative gestrichelte Pfeile gekennzeichnet. Die System-Bad-Wechselwirkung (hellblau) wird durch eine Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen dem System-Übergangsdipol (rot) und den parallel zur Oberflächennormale gerichteten Baddipolen (schwarz) beschrieben. Außerdem sind die Dipole einer Lage mit ihren jeweiligen nächsten Nachbarn (NN) korreliert (grün). Die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Lagen wird ebenfalls berücksichtigt (braun). 69
- 3.7 Darstellung der Geometrie der System-Bad-Wechselwirkung. . 71
- 4.1 Strukturdiagramme paralleler Hardware-Architekturen: SMP (*Symmetric Multi-Processing*), DMP (*Distributed Memory Parallel*) und Hybride aus DMP verschalteten SMP-Knoten [109]. Mit 'P' und 'S' ist hier ein Prozessor bzw. ein Speicher gekennzeichnet. 74
- 4.2 Darstellung der eindimensionalen Datenzerlegung in der Koordinate der Badmoden α . Mit n_P wird die Anzahl der Prozessoren P bezeichnet. 76

- 4.3 Struktur der Datenzerlegung einer Badmatrix der Ordnung $n_{\alpha,g} = 16$ auf $n_P = 4$ Prozessoren. Die Matrix-Vektor-Multiplikation wird lokal prozessiert, wobei die Vektorelemente entweder auf dem lokalen Speicher vorhanden sind (gelb) oder kommuniziert werden müssen (rot). Rechts: Die Nichtnullelemente der Badmatrix werden zeilenweise durch eine lokale Indexierung in der Feldvariablen `A_row` erfasst und in dem Feld `Value_row` abgelegt. 78
- 4.4 Die Matrix-Vektor-Multiplikation zur Prozessierung der Operation $\hat{H}_{SB}\Psi$ für eine Ausdehnung des Bad-Hilbertraumes von $n_{\alpha,g} = 4$. Es wird sowohl die Vernichtung (grün) als auch die Erzeugung (hellblau) von Badanregungen beachtet. 80
- 4.5 Darstellung der lokalen Badmatrix-Vektor-Multiplikation auf dem Prozessor $P = 1$ für einen bezüglich der Badkoordinate α zwölfkomponentigen Spinor, der auf $n_P = 3$ Prozessoren verteilt ist. Das lokale Vektorelement auf dem Prozessor P wird mit $\Psi_P(\alpha_l)$ bezeichnet, wobei $\alpha_l = 0 \dots n_{\alpha,l}$ der Index für die lokalen Spinorkomponenten ist. Vor der eigentlichen Operation werden von den Prozessoren $P = 0$ (grün) und $P = 2$ (hellblau) die benötigten Spinorkomponenten gesendet (Pfeile) und in den *halos* auf dem Prozessor $P = 1$ abgelegt. . . 81
- 4.6 Kommunikations- und Datenstruktur für die in Abb. 4.5 beschriebene parallele Badmatrix-Vektor-Multiplikation. 82
- 4.7 Skalierungsverhalten auf einem SMP-System. Links: *speedup* für eine globale Problemgröße von $n_{\alpha,g} = 64$ (gepunktet) bzw. $n_{\alpha,g} = 128$ (gestrichelt). Rechts: *scaled speedup* für die lokalen Problemgrößen $n_{\alpha,l} = 4$ (gepunktet) und $n_{\alpha,l} = 8$ (gestrichelt). Mit der durchgezogenen Linie ist jeweils der Idealfall angedeutet. 85
- 4.8 Skalierungsverhalten auf einem Hybrid-System. Links: *speedup* für eine globale Problemgröße von $n_{\alpha,g} = 512$ (gepunktet) bzw. $n_{\alpha,g} = 1024$ (gestrichelt). Rechts: *scaled speedup* für die lokale Problemgröße $n_{\alpha,l} = 4$ 87

- 5.1 Das eindimensionale Differenzpotential ΔV unter Verwendung der Potentialflächen nach Klüner et al. [81] bei $\vartheta = 45^\circ$ (links) bzw. nach Mehdaoui et al. [104] bei $\vartheta = 60^\circ$ (rechts). Das Differenzpotential ist durch die Annahme einer resonanten Anregung am Franck-Condon-Punkt mit der Laserenergie von 3.7 eV festgelegt. Die klassischen Umkehrpunkte (gestrichelte Pfeile) und der Bereich der Badenergie für eine effiziente System-Bad-Kopplung (Doppelpfeile) sind jeweils gekennzeichnet. 90
- 5.2 Die Abhängigkeit der Population im angeregten Zustand von der Propagationszeit, wobei die Einhüllende des Laserpulses in der linearen Darstellung (links) angedeutet ist. In der logarithmischen Darstellung (rechts) wurden für zwei Rechnungen die Lebensdauern ermittelt. 93
- 5.3 Erwartungswerte der Abstandskoordinate (links) und der Winkelkoordinate (rechts) als Funktion der Propagationszeit bei der Propagation auf dem angeregten Zustand unter Verwendung der Potentialflächen von Klüner et al. [81]. 94
- 5.4 Zerfall im angeregten Zustand und die berechnete Lebensdauer (rechts) für eine Halbwertsbreite des Laserpulses von $\tau_P = 15\text{ fs}$ 95
- 5.5 Zerfall im angeregten Zustand bei Verwendung der Potentialflächen von Mehdaoui et al. für verschiedene Kopplungsparameter in der Badbeschreibung. 96
- 5.6 Die Abhängigkeit der Norm des Wellenpaketes im asymptotischen Bereich des Grundzustandes von der Propagationszeit, der Lagenanzahl N_L und der Lagen-Kopplungskonstante η_L . . . 98
- 5.7 Die Zeitabhängigkeit der Desorptionsrate unter Verwendung der Potentialflächen von Klüner et al. [81] nach einer Propagation mit der Surrogate Hamiltonian Methode bzw. nach molekulardynamischen Rechnungen von Bach et al. [83]. . . . 99

5.8	Die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der gewählten Resonanzlebensdauer τ bei einer Wellenpaketpropagation nach der STA-Methode. Die in dieser Arbeit verwendete Resonanzlebensdauer ist gekennzeichnet.	101
5.9	Rotationsverteilungen $N_{rot}(j)$ der desorbierenden Moleküle, die mit den verschiedenen Methoden bestimmt wurden. Die Surrogate Hamiltonian Simulationen wurden für zwei verschiedene Pulsdauern τ_P durchgeführt.	102
5.10	Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden Moleküle für ausgewählte Drehimpulse nach Rechnungen mit der Surrogate Hamiltonian Methode (links) bzw. mit der STA-Methode (rechts).	104
5.11	Geschwindigkeitsverteilungen für den Drehimpuls $j = 2$ (links) bzw. $j = 4$ (rechts) der nullten Spinorkomponente nach einer Propagation von 96.8 fs im angeregten Zustand.	105
5.12	Rotationsverteilung der desorbierenden Moleküle nach verschiedenen Propagationszeiten t	106
5.13	Energiediagramm und die Realteile einiger ausgewählter Rotations-Vibrations-Eigenzustände der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes.	108
5.14	Die Population im angeregten Zustand als Funktion der Propagationszeit in linearer Darstellung für drei propagierte Eigenzustände (links) und in logarithmischer Darstellung für die zwei angeregten Rotations-Vibrations-Eigenzustände (rechts).	109
5.15	Abhängigkeit der asymptotischen Norm n_{asy} von der Temperatur bei einer Boltzmannmittelung.	111
5.16	Rotationsverteilungen verschiedener Eigenzustände (links) und verschiedener Temperaturen T (rechts).	111
5.17	Boltzmannplot der berechneten Rotationsverteilung.	112
5.18	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung für $j = 2$ (links) bzw. $j = 24$ (rechts).	113

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Thorsten Klüner, für die herausfordernde Themenstellung sowie für seine permanente Ansprechbarkeit und Hilfsbereitschaft bei der Lösung zahlreicher Probleme. Weiterhin danke ich Herrn Prof. Dr. Martin Holthaus für die Bereitschaft, die vorliegende Arbeit zu begutachten. Frau Prof. Dr. Katharina Al-Shamery gilt mein Dank für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission.

Allen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Theoretische Physikalische Chemie der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg und der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Institutes Berlin möchte ich für das hervorragende Arbeitsklima und ihre Hilfe danken. Besonderen Dank schulde ich Frau Dr. Christiane Koch und Herrn Dr. Stefan Borowski für die vielen fruchtbaren Diskussionen und Anregungen zu dieser Arbeit. Herrn Dipl.-Chem. Imed Mehdaoui danke ich für die Unterstützung während des Umzuges nach Oldenburg und in der Endphase dieser Arbeit.

Weiterer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Freund für die Unterstützung während meiner Zeit in Berlin sowie Herrn Prof. Dr. Ronnie Kosloff für die fachliche Betreuung während meines Aufenthaltes in Jerusalem, der wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Herrn Dipl.-Phys. Veit Klimpel gilt mein besonderer Dank für die vielen aufmunternden Worte sowie für das kritische Korrekturlesen dieser Arbeit.

Meinen Eltern und meinem Bruder danke ich für ihr Verständnis, das sie in all den Jahren für mich aufgebracht haben. Meiner Freundin Sandy danke ich für ihre geduldige Unterstützung.

Abstract

In this thesis, the photodesorption process of diatomic molecules from metal oxide surfaces was investigated. The desorption event is initiated by forming an intermediate state with a laser pulse. The subsequent relaxation to the electronic ground state is caused by the interaction with the environment. If the adsorbed molecule accumulates sufficient kinetic energy in the excited state, it may desorb. The main focus of this thesis is the theoretical description of the relaxation process. Relaxation is caused by dissipative effects. Therefore, the problem has to be treated within the framework of open quantum systems. The microscopic description of the excitation-deexcitation cycle can be realized within the Surrogate Hamiltonian approach. The electronic relaxation is modeled as an interaction between the excited adsorbate-substrate complex and electron-hole pairs in the surface. The motion of the adsorbed molecule is treated within the framework of quantum mechanical wave packet dynamics.

To perform calculations of dissipative quantum dynamics of the photodesorption on the exemplary adsorbate-substrate system NO/NiO(100), a massively parallel implementation based on a one-dimensional data decomposition was introduced. The developed scheme ensures a fast communication between different processors, which is based on *message passing*. With the new implementation, the calculations can be performed on parallel computing power. The calculated desorption probabilities and velocity distributions are in qualitative agreement with experimental data. The influence of the explicit treatment of the excitation-deexcitation cycle on the observables was explored by a systematic comparison with calculations based on a stochastic wave packet scheme. Furthermore, the dependence of the observables on temperature effects was studied extensively.

Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit enthält Untersuchungen zur Photodesorption zweiatomiger Moleküle von Metalloxidoberflächen. Das Desorptionsereignis wird durch die Bildung eines intermediären Zustandes infolge der Einwirkung eines Laserpulses ausgelöst. Nach der anschließenden Relaxation in den Grundzustand infolge der Wechselwirkung mit der Umgebung kann das adsorbierte Molekül genügend kinetische Energie gewinnen, um von der Oberfläche zu desorbieren. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die theoretische Behandlung des Relaxationsprozesses dar. Die Relaxation wird durch dissipative Effekte hervorgerufen und muss deshalb im Rahmen der Theorie offener Quantensysteme behandelt werden. In dieser Arbeit wird die Methode eines *Surrogate Hamiltonian* angewendet, die eine mikroskopische Modellierung der An- und Abregungsprozesse erlaubt. In dem mikroskopischen Modell wird die elektronische Relaxation durch die Wechselwirkung zwischen angeregtem Adsorbat-Substrat-Komplex und Elektron-Loch-Paaren in der Oberfläche beschrieben. Die Bewegung des adsorbierten Moleküls wird quantenmechanisch mithilfe zeitabhängiger Wellenpaketdynamik behandelt.

Um effiziente Simulationen der dissipativen Quantendynamik beim Photodesorptionsprozesses am System NO/NiO(100) zu realisieren, wurde ein systematisches Parallelisierungskonzept entwickelt. Dieses Konzept basiert auf einer eindimensionalen Datenzerlegung. Durch das entwickelte Kommunikationsschema wird ein schneller, auf *message passing* beruhender Datenaustausch zwischen den verschiedenen Prozessoren sichergestellt. Die Implementation ermöglicht die Nutzung paralleler Rechentechnik für die Simulationen. Die erhaltenen Desorptionswahrscheinlichkeiten und Geschwindigkeitsverteilungen stimmen qualitativ mit den experimentellen Messungen überein. Durch einen detaillierten Vergleich mit Rechnungen im Rahmen einer stochastischen Wellenpaketmethode kann der Einfluss der expliziten Behandlung der An- und Abregungsprozesse analysiert werden. Schließlich wurde auch die Temperaturabhängigkeit der berechneten Observablen eingehend untersucht.

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation hat weder in Teilen noch in Gänze einer anderen wissenschaftlichen Hochschule zur Begutachtung in einem Promotionsverfahren vorgelegen.

A handwritten signature in black ink, reading "Gören Dittrich". The signature is written in a cursive style with a large, stylized 'G' and 'D'.

Oldenburg, April 2006

Lebenslauf

Name: Sören Dittrich

Geburtsdatum: 20.11.1976

Geburtsort: Berlin

09/1983 - 07/1987 Grundschule in Niederwiesa, OT Lichtenwalde

09/1987 - 07/1992 Polytechnische Oberschule in Niederwiesa

09/1992 - 07/1993 Samuel-Pufendorf-Gymnasium in Flöha

09/1993 - 07/1995 Gymnasium in Frankenberg, Abitur

08/1995 - 08/1996 Wehrersatzdienst am Städtischen Bauhof in Flöha

10/1996 - 05/2002 Studium der Physik an der TU Dresden

Spezialisierung: Strahlenschutzphysik

Nebenfach: Biomedizinische Gerätetechnik

Diplomarbeit:

“Grundlagen für Elektronen-Transportrechnungen
mit Monte-Carlo-Methoden“

05/2002 Diplom

10/2000 - 03/2001 Auslandssemester an der Universidad
Autónoma de Madrid (Spanien)

10/2002 - 10/2004 Doktorand in der Abteilung Chemische Physik
des Fritz-Haber-Institutes der Max-Planck-Gesellschaft
in Berlin

seit 11/2004 Doktorand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. T. Klüner
an der Carl von Ossietzky Universität Oldenburg