



**BremHLR**

Kompetenzzentrum für Höchstleistungsrechnen Bremen

**Statusbericht 2009**  
**des**  
**Kompetenzzentrums**  
**für**  
**Höchstleistungsrechnen Bremen**  
**- BremHLR –**

Bremen, Juni 2010



Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen

© 2003-2010 BremHLR – Kompetenzzentrum für Höchstleistungsrechnen Bremen

[www.bremhllr.uni-bremen.de](http://www.bremhllr.uni-bremen.de)

## Das Berichtsjahr 2009 in Stichpunkten

- Bremer HLRN-Nutzung gestiegen
- Mitarbeit am Green-IT Housingkonzept der Universität Bremen
- Mitarbeit am zweiten Antrag um Finanzierung der Bundesanteile am HLRN
- Zweite Ausbaustufe des Supercomputers am HLRN installiert
- 4. Workshop zur Einführung in die parallele Programmierung
- 4. VI-HPS Tuning Workshop

## Inhaltsverzeichnis

1	Das BremHLR: Aufgaben und organisatorische Struktur .....	4
1.1	Aufgaben.....	4
1.2	Struktur .....	4
1.3	Sitzungen des Lenkungsausschusses.....	5
2	Tätigkeitsprofil des BremHLR im Berichtszeitraum .....	5
2.1	Unterstützung des HLRN .....	5
2.2	Tätigkeiten mit Bezug zur Universität Bremen.....	6
2.3	Weitere Aktivitäten des BremHLR .....	6
3	Statistische Angaben zu den Bremer Höchstleistungsprojekten .....	7
4	Veranstaltungen mit Beteiligung des BremHLR.....	9
5	Informationen zur Infrastruktur: Die zweite Ausbaustufe des Supercomputers HLRN-2	11
6	Projektberichte .....	12
6.1	hbc00001: Defect engineering in TiO <sub>2</sub> : from bulk to nanostructures .....	12
6.2	hbc00002: First Principles Molecular Dynamics of Di- and Tri-peptides at Titanium Dioxide Surfaces.....	21
6.3	hbk00005: Auswertung von geophysikalischen Parametern mit dem Satelliteninstrument SCIAMACHY .....	25
6.4	hbk00020: Modellierung doppelt-diffusiver Konvektion und Schichtbildung im Ozean .....	29
6.5	hbk00021: Global and Arctic ocean-ice simulations: FESOM under the CORE forcing.....	33

# 1 Das BremHLR: Aufgaben und organisatorische Struktur

## 1.1 Aufgaben

Das Land Bremen beteiligt sich am Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen - HLRN -, um an dem rasanten Fortschritt der Computer- und Softwaretechnologie Teil zu haben. Das Kompetenzzentrum für Höchstleistungsrechnen Bremen - BremHLR - unterstützt dazu Wissenschaftler im wissenschaftlichen Rechnen insbesondere im Land Bremen. Unterstützung wird für Projekte sowohl in der Konzeption, der Antragstellung als auch der Durchführung geleistet. Der Schwerpunkt der Unterstützung liegt hierbei auf Projekten auf dem HLRN-System. Durch den Beschluss des Lenkungsausschusses vom 20. April 2005 wurde die Betreuung aber auch auf Rechenprojekte an den nationalen Höchstleistungsrechenzentren wie z. B. dem John von Neumann-Institut für Computing (NIC) in Jülich ausgeweitet.

Als Bestandteil im Kompetenznetzwerk des HLRN beteiligt sich BremHLR unter anderem an der fachspezifischen Nutzerberatung, der Pflege von Software-Paketen und der Veranstaltung überregionaler Nutzerworkshops. Die Geschäftsstelle des BremHLR ist an der Universität Bremen im Zentrum für Technomathematik angesiedelt.

Das BremHLR wurde am 1. Juli 2003 als Kooperation zwischen der Universität Bremen (UB), der Jacobs University Bremen (JUB) und dem Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) gegründet. Seit April 2008 ist auch die Hochschule Bremerhaven (HBHV) Kooperationspartner des BremHLR. Das Kompetenzzentrum wird von den beteiligten Kooperationspartnern sowie dem Bremer Senator für Bildung und Wissenschaft (SfBW) finanziell getragen.

## 1.2 Struktur

Dem Lenkungsausschuss des BremHLR als oberstes beschlussfassendes und steuerndes Gremium gehören Vertreter der kooperierenden Einrichtungen an. Im Einzelnen sind dies:

- Prof. Dr. Alfred Schmidt (UB, Zentrum für Technomathematik ZeTeM)
- Prof. Dr. Wolfgang Hiller (AWI, Rechenzentrum)
- Prof. Dr. Ulrich Kleinekathöfer (JUB)
- Prof. Dr. Stephan Frickenhaus (HBHV)
- Helmut Wolf (SfBW)

Die fachspezifische Betreuung der Projekte am Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) sowie von Projekten an anderen nationalen Höchstleistungsrechenzentren wird von den Fachberatern des BremHLR geleistet, die ebenfalls den Einrichtungen der Kooperationspartner angehören. Im Berichtszeitraum waren folgende Fachberater tätig:

- Dr. Lars Nerger (AWI/Rechenzentrum, UB/ZeTeM, Leiter Geschäftsstelle)

- Thorsten Coordes (UB/ZARM)
- Dr. Achim Geleßus (JUB/CLAMV)
- Dr. Kerstin Fieg (AWI/Rechenzentrum)

Die Geschäftsstelle ist verantwortlich für die Organisation der Workshops (siehe Abschnitt Veranstaltungen) und die Unterstützung der Nutzer, insbesondere im Antragsverfahren. Das Sekretariat der Geschäftsstelle wird geleitet von

- Julitta von Deetzen.

### **1.3 Sitzungen des Lenkungsausschusses**

Am 12. März 2009 fand an der Hochschule Bremerhaven die Sitzung des BremHLR Lenkungsausschusses unter Anwesenheit der Fachberater statt. Aus den beteiligten Zentren war jeweils mindestens ein Vertreter anwesend. Ein wichtiges Thema der Sitzung war die Nutzung des HLRN durch Bremer Projekte, die während des Jahres 2008 unterdurchschnittlich war. Trotz einiger neuer Projekte, die zum Jahresanfang begonnen wurden bzw. absehbar zum zweiten Quartal anlaufen, wird es noch viel Kapazität für weitere Projekte geben. Die Mitglieder des BremHLR werden daher intensiv in dem Bereich der Projektakquise arbeiten müssen. Abschließend wurden noch mögliche Nutzerworkshops für das Jahr 2009 besprochen.

## **2 Tätigkeitsprofil des BremHLR im Berichtszeitraum**

### **2.1 Unterstützung des HLRN**

Ein Schwerpunkt der Aktivitäten des BremHLR lag auch in diesem Berichtszeitraum in der Unterstützung des HLRN. Neben den Tätigkeiten von Wolfgang Hiller als Mitglied der Technischen Kommission sowie Alfred Schmidt als Mitglied des Wissenschaftlichen Ausschusses besteht die Unterstützung des HLRN durch das BremHLR hauptsächlich in der Fachberatung für Bremer Projekte am HLRN. Außerdem werden seit 2009 mehrere an der Universität Kiel ansässige Nutzer aus dem Bereich Ozeanographie betreut. Ferner beteiligen sich die Fachberater an der Pflege von numerischen Bibliotheken auf dem Rechenystem sowie der Dokumentation.

Als besondere Aufgabe waren Mitglieder des Lenkungsausschusses und der Fachberater in den ersten Monaten des Jahres 2009 mit erheblichem Zeitaufwand daran beteiligt, die Anträge an den Wissenschaftsrat und an die DFG um Finanzierung der Bundesanteile für das HLRN-II System für die Teilzahlungen in den Jahren 2009 und 2010 zu formulieren und in der abschließenden Gutachtersitzung erfolgreich zu vertreten.

Im September 2009 wurde das halbjährlich stattfindende Treffen der HLRN-Fachberater vom BremHLR organisiert und am ZARM durchgeführt. Direkt im Anschluss wurde der „4. VI-HPS Tuning Workshop“ durchgeführt. Dieser HLRN-Workshop wurde ebenfalls vom BremHLR organisiert und wurde sowohl von Fachberatern als auch HLRN-Nutzern besucht. Im dem Workshop wurden von Mitgliedern „Virtual Institute – High Productivity Supercomputing“ aus Dresden und Jülich, sowie Prof. Allan D. Malony von der University of Oregon, verschiedene Werkzeuge zur Leistungsanalyse und Optimierung von parallelen Programmen vorgestellt. Während des Workshops konnten die Werkzeuge auch unter Anleitung durch die Referenten auf eigene Programme der Teilnehmer angewandt werden.

## 2.2 Tätigkeiten mit Bezug zur Universität Bremen

Das BremHLR wurde 2003 gegründet, um Wissenschaftlern die Möglichkeit der Unterstützung im wissenschaftlichen Rechnen zu bieten. Bundesweit sieht die Strategie eine Versorgung des wissenschaftlichen Rechnens mit Rechenressourcen durch eine pyramidenförmige Versorgungsstruktur vor. An der Spitze der Pyramide steht das Höchstleistungsrechnen an den nationalen Zentren (Jülich, München, Stuttgart), die sich als „Gauss Zentrum für Supercomputing“ zusammengeschlossen haben. Die mittlere Schicht deckt das Hochleistungsrechnen mit Zentren/Verbänden der Gauss-Allianz wie dem HLRN ab. Für die Versorgung mit HPC-Servern auf der untersten Ebene sind die Hochschulen und die einzelnen Institute verantwortlich.

An der Universität Bremen wird zurzeit über eine Umstrukturierung dieser untersten Ebene nachgedacht. Ziel der Überlegungen ist es, durch Ressourcen-Sharing brachliegende Rechenkapazität auch über einzelne Fachbereiche und Institute hinweg verfügbar zu machen. Verfügbare Systeme sollen so effizienter genutzt werden und es können Kosten reduziert werden. Der IT-Steuerungskreis der Universität Bremen diskutiert deshalb über die Versorgung durch eine Grid-Infrastruktur. Das BremHLR hat dafür die Arbeitsgruppe „AG Grid Computing“ initiiert und federführend ein erstes Konzept für den Aufbau einer „Campus-Grid“ Infrastruktur entworfen. In dieser AG Grid-Computing sind Vertreter aller Einrichtungen vertreten, die zum Betrieb des Grid beitragen können oder als potenzielle Nutzer des Grids in Frage kommen. Im Rahmen dieser Aktivitäten berät BremHLR die Universität Bremen auch hinsichtlich der Möglichkeit einer zentralen Unterbringung („Housing“) für Cluster-Computer, die in den Fachbereichen beschafft werden. Gemeinsam mit allen maßgeblich beteiligten Gruppen aus der Universität wurde ein Konzept für ein energieeffizientes Housing-Konzept diskutiert und formuliert.

## 2.3 Weitere Aktivitäten des BremHLR

Im Veranstaltungsjahr 2009 wurde vom BremHLR der *4. Workshop zur Einführung in die parallele Programmierung mit MPI und OpenMP* organisiert und durchgeführt. Mit 33 Teilnehmern war der Workshop wieder sehr gut besucht.

Der Workshop wurde in der Zeit vom 12. bis zum 16. Januar an der JUB abgehalten. Als Referenten konnten wie bereits bei den bisherigen Workshops Dr. Wolfgang Baumann und Dr. Hinnerk Stüben (beide Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin) gewonnen werden. Der Workshop wurde auch wieder für die Studenten der JUB als offizielle Lehrveranstaltung angeboten. Durch die Bearbeitung einer abschließend bewerteten Übungsaufgabe konnten die Studenten Kreditpunkte für ihr Bachelor- und Masterstudium erlangen.

Der sehr gute Zuspruch und der große Erfolg der Veranstaltung wie auch des oben erwähnten VI-HPS Tuning Workshops spiegelt deutlich den dringenden Bedarf zur Ausbildung im Hoch- und Höchstleistungsrechnen wider und gibt Anlass dazu, sie auch weiterhin als regelmäßige Ausbildungs- und Schulungsmaßnahme anzubieten.

Auch im aktuellen Berichtszeitraum war das BremHLR an einer Reihe weiterer Veranstaltungen beteiligt. Eine Übersicht hierzu ist in Abschnitt 4 zu finden.

### 3 Statistische Angaben zu den Bremer Höchstleistungsprojekten

Der Trend der intensiven Nutzung des HLRN durch die Bremer Projekte bei gleichzeitig steigendem Bedarf an Rechenleistung setzte sich auch für den aktuellen Berichtszeitraum fort. Für Bremer Projekte wurde für 2009 etwa doppelt so viel Rechenzeit bewilligt wie für das Jahr 2008. Die Projekte, deren Rechenzeitbedarf sich noch am wesentlich leistungsschwächeren HLRN-I orientierte, sind in der ersten Hälfte des Jahres 2009 ausgelaufen. Sie wurden durch Neuansträge mit höherem Rechenzeitbedarf ersetzt (siehe Tabelle 3.1), die erst durch die Leistungssteigerung durch das neue HLRN-II System ermöglicht wurden. Im Sommer 2009 wurde die zweite Ausbaustufe des HLRN-2 installiert, so dass sich die Rechenleistung während des Berichtsjahres noch mal vergrößert hat. Bis zum Ende des Berichtsjahres ist die von Bremer Nutzern am HLRN abgenommene Rechenleistung auf über das zehnfache der Nutzung des HLRN-I Systems gestiegen. Im Jahresdurchschnitt wurde ein prozentualer Anteil von 3,1 % an der gesamten am HLRN verfügbaren Rechenleistung erreicht, was etwas unter den investiven Anteil des Landes Bremen am HLRN liegt. Dieses ist auf die große Leistungssteigerung des HLRN-2 Systems zurückzuführen, auf das die Nutzer nur verzögert mit größeren Projekten reagieren können. Die Steigerung der abgenommenen Rechenleistung und die neuen Projekte während des Berichtsjahrs zeigen aber, dass sich die Nutzer auf die vergrößerten Kapazitäten einstellen.

Tabelle 3.1: Übersicht der Bremer HPC-Projekte, die innerhalb des Berichtszeitraums vom BremHLR betreut wurden. Status: F = Fortsetzung, E = Erstantrag; NPL: Kontingent in NPL im Jahr 2009

Kennung	Projektleiter	Institut	Laufzeit	NPL	Status
hbc00001	Dr. P. Deák/Dr. B. Aradi	UB/BCCMS	I/09 – III/10	14625	E
hbc00002	Dr. S. Köppen	UB/BCCMS	III/09 – II/10	11000	E
hbi00005	Prof. Dr. U. Fritsching	UB	III/09 – II/10	28000	E
hbk00005	Prof. Dr. J. P. Burrows	UB	III/03 – II/10	8000	F
hbk00007	Prof. Dr. M. Schulz	UB	III/08 – II/10	18000	F
hbk00008	Prof. Dr. M. Schulz	UB	III/08 – IV/09	10800	F
hbk00013	Prof. Dr. M. Schulz	UB	III/08 – IV/09	8100	F
hbk00015	Prof. Dr. D. Olbers	AWI/UB	IV/04 – II/09	1000	F
hbk00016	Dr. G. Karakas	AWI/UB	I/05 – I/09	100	F
hbk00017	Prof. Dr. M. Schulz	UB	III/08 – IV/09	10800	E
hbk00020	Prof. Dr. D. Olbers	AWI/UB	I/09 – I/10	30000	E
hbk00021	Prof. Dr. P. Lemke	AWI/UB	II/09 – I/10	9000	E
hbk00023	Prof. Dr. P. Lemke	AWI/UB	III/09 – I/10	20000	E

Im Jahr 2009 wurden vom BremHLR 13 Projekte am HLRN betreut. Eine Übersicht zu allen vom BremHLR betreuten Projekten gibt Tabelle 3.1. Die Projekte werden von insgesamt 35 am HLRN akkreditierten Nutzern durchgeführt. Als neue Nutzergruppe konnten Mitglieder des Bremen Center for Computational Materials Science (BCCMS) der UB gewonnen werden, die jetzt in zwei Projekten am HLRN rechnen. Außerdem ist ein Kooperationsprojekt zwischen dem Max-Planck Institut für Marine Mikrobiologie (Prof. A. Khalili) und der Universität Bremen (Prof. U. Fritsching, Fachbereich 4) begonnen worden.

Insgesamt wurden 2009 etwa 113800 NPL<sup>1</sup> durch Bremer Projekte am HLRN abgenommen. Dieses ist in etwa das 12-fache der Nutzung im Vorjahr und entspricht einem Verbrauch von fast 2,5 Millionen CPU-h. Eine Übersicht zum monatlichen Verbrauch der Bremer Projekte am HLRN zeigt Abbildung 3.1.

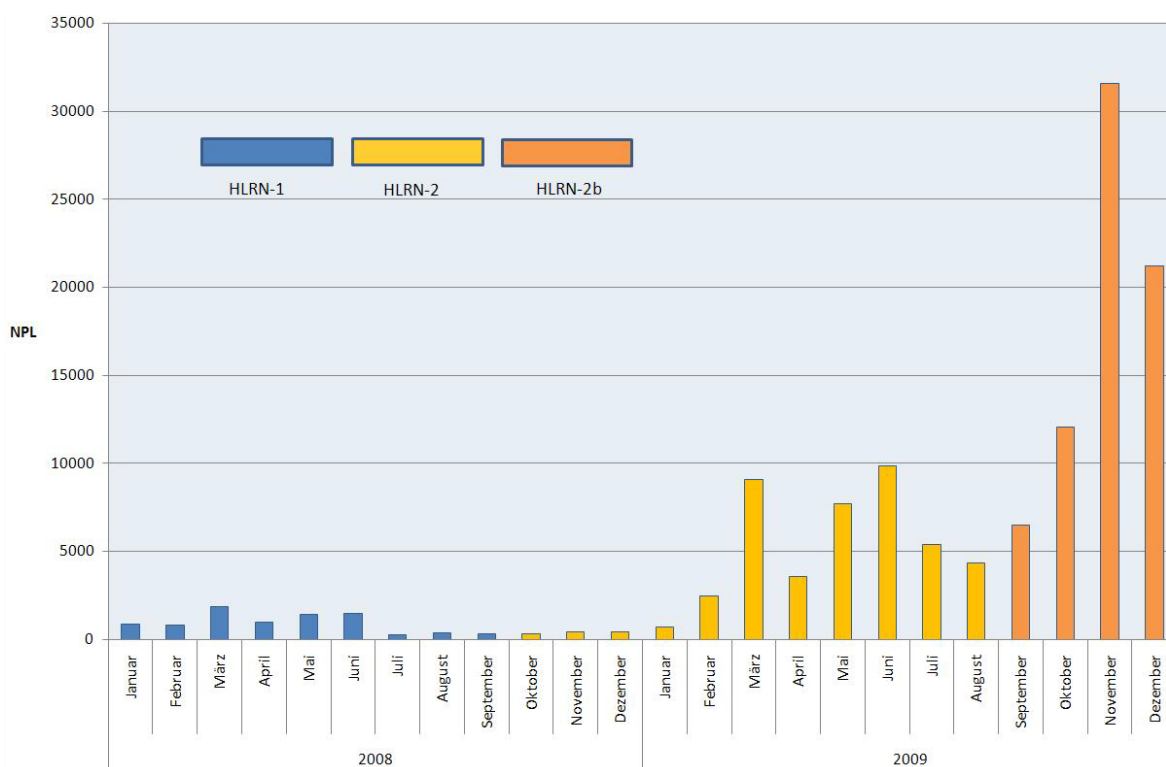


Abbildung 3.1: Grafische Darstellung des Rechenzeitverbrauchs der Bremer HLRN-Großprojekte. Verbrauch in der HLRN-Leistungseinheit NPL zwischen Januar 2008 und Dezember 2009. Ab Oktober 2008 war das HLRN-2 System und September 2009 die zweite Ausbaustufe des HLRN-2 allgemein verfügbar.

<sup>1</sup> Norddeutsche Parallelrechner-Leistungseinheit, auf den Systemen der ersten Ausbaustufe entspricht 1 NPL einer CPU-h auf drei Knoten mit je 8 Prozessorkernen. Auf den Systemen der zweiten Ausbaustufe entspricht 1 NPL einer CPU-h auf 1,5 Knoten.



## 4 Veranstaltungen mit Beteiligung des BremHLR

### 3. BremHLR-Workshop *Einführung in die Programmierung mit MPI und OpenMP*

**Veranstalter:** BremHLR

**Datum:** 12. – 16. Januar 2009

**Ort:** Jacobs University Bremen, CLAMV TeachingLab

**Beschreibung:** In dem Workshop wurden die Grundlagen der parallelen Programmierung vermittelt. Der Schwerpunkt liegt auf den Programmiermodellen MPI und OpenMP. Praktische Übungen bildeten einen wesentlichen Teil des Workshops.

**Referenten:** Dr.-Ing. Wolfgang W. Baumann und Dr. Hinnerk Stüben (beide Konrad-Zuse-Zentrum für Informationstechnik Berlin, ZIB)

**Teilnehmerzahl:** 33

**Teilnehmende Institutionen:** AWI, JUB, UB (IUP, ZARM, TeTeM, Elektrotechnik)

### 16. HLRN-Fachberater-Workshop

**Veranstalter:** HLRN, Institut für Ostseeforschung, Warnemünde

**Datum:** 7. – 8. Mai 2009

**Ort:** Institut für Ostseeforschung Warnemünde (IOW)

**Teilnehmerzahl:** 15

**Teilnehmende Institutionen:** BremHLR (AWI, ZARM), IOW, RRZN Uni Hannover, RZ Uni Hamburg, RZ Humboldt-Uni Berlin, RZ TU Hamburg-Harburg, RZ Uni Kiel, ZIB

### HLRN-II Informationsveranstaltung

**Veranstalter:** BremHLR

**Datum:** 16. Oktober 2009

**Ort:** Universität Bremen

**Beschreibung:** Die Veranstaltung diente dazu, Bremer Nutzern das System HLRN-II sowie die Tätigkeit des BremHLR vorzustellen.

**Teilnehmerzahl:** 10

**Teilnehmende Institutionen:** HS Bremerhaven, AWI, Uni Bremen (BIPS, IUP, UFT, ZAIT, ZeTeM), Hochschule Bremen

## 17. HLRN-Fachberater-Workshop

**Veranstalter:** HLRN, BremHLR

**Datum:** 7. – 9. September 2009

**Ort:** ZARM, Universität Bremen

**Teilnehmerzahl:** 18

**Teilnehmende Institutionen:** BremHLR (AWI, ZARM), ZIB, RZ TU Hamburg-Harburg, TU Braunschweig, RZ Uni Kiel, RRZN Uni Hannover, RZ Uni Hamburg, SfBW Bremen

## HLRN / VI-HPS Tuning Workshop

**Veranstalter:** HLRN, BremHLR

**Datum:** 9. – 11. September 2009

**Ort:** ZARM, Universität Bremen

**Beschreibung:** Der Workshop bestand aus einer Einführung in die unterschiedlichen Tuning-Werkzeuge des VI-HPS (Virtual Institute – High Productivity Supercomputing), einer Einführung in die Werkzeuge des TAU-Projekts sowie Hands-On Sessions zum Tuning von Anwendungen der Teilnehmer. Behandelte waren Marmot und Tau sowie Scalasca und Vampir.

**Referenten:** Brian Wylie, Markus Geimer (JSC), Tobias Hilbrich, Jens Doleschal (TU Dresden), Allan D. Malony (Univ. Oregon)

**Teilnehmerzahl:** 27

**Teilnehmende Institutionen:** AWI, BremHLR (AWI, ZARM), DKRZ, FU Berlin, IfM Geomar, JSC, MPI Bremen, NIC Zeuthen, Prism, RZ TU Hamburg-Harburg, RZ Uni Kiel, RZ Uni Hamburg, TU München, Uni Göttingen, ZIB

## 5 Informationen zur Infrastruktur: Die zweite Ausbaustufe des Supercomputers HLRN-2

Nachdem im Sommer 2008 die erste Stufe des HLRN-II Rechensystems das alte HLRN-I System abgelöst hat, ist im Sommer 2009 die zweite Ausbaustufe des HLRN-II in Betrieb genommen worden. In dieser Ausbaustufe wurden an den beiden HLRN-Standorten ja 960 Rechenknoten des Typs SGI ICE 8200EX installiert. Jeder dieser Knoten ist mit zwei Quad-Core Prozessoren des Typs Intel Xeon Gainestown (Nehalem EP) mit 2,93 GHz Taktfrequenz bestückt und verfügt, nach einem Speicherausbau im Herbst 2009, über 48 GByte Hauptspeicher. Pro Standort sind damit 7680 Prozessorkerne und 45 TByte Hauptspeicher hinzugekommen. Außerdem wurden die Festplatten-Speicher um 400 TByte vergrößert. Die Rechenknoten sind mit einem doppelten Infiniband-Netzwerk für parallele Kommunikation ausgestattet. Über ein weiteres Infiniband-Netzwerk sind die Festplatten-Speicher angeschlossen. Die Rechenknoten der zweiten Ausbaustufe erweitern den MPP (massively parallel processing) Teil des HLRN-II, so dass jetzt mehr Rechnungen mit hochparallelen Programmen möglich sind.



Abbildung 5.1: Das ICE1- und XE-System (links) und das ICE2-System (mitte/rechts) im Rechneraum des ZIB.

Durch den Ausbau der Rechensysteme ist die maximale Rechenleistung der MPP-Systeme pro HLRN-Standort von 31 TFlop/s auf 121 TFlop/s gestiegen. Die real erreichbare Anwendungsleistung ist dabei um einen größeren Faktor gestiegen, was auf die neue Prozessorarchitektur des Intel Nehalem Prozessors zurückzuführen ist. Unterschiedliche Anwendungscodes erreichen bei gleicher Anzahl genutzter Prozessorkerne auf der zweiten Ausbaustufe eine zwischen 1,5- und 3-mal höhere Leistung als auf den MPP-Systemen die in Jahr 2008 installiert wurden. In der Top500-Liste der weltweit schnellsten Höchstleistungsrechner sind die beiden ICE-Teilsysteme in Berlin und Hannover getrennt vertreten. In der Liste von November 2009 haben die beiden Systeme die Plätze 39 und 40 erreicht. In Deutschland nimmt der HLRN die Plätze 4 und 5 ein.

Eine letzte Ausbaustufe des Systems ist für Sommer 2010 geplant. Im Endausbau soll das Gesamtsystem eine maximale Rechenleistung von 312 TFlop/s erreichen und damit die Rechenleistung des HLRN-I Systems um den Faktor 60 übersteigen.

## 6 Projektberichte<sup>2</sup>

### 6.1 hbc00001: Defect engineering in TiO<sub>2</sub>: from bulk to nanostructures

HLRN-Projektkenung:	hbc00001
Laufzeit:	I/2009 – III/2010
Projektleiter:	Dr. Peter Deák
Projektbearbeiter:	Dr. Peter Deák Dr. Bálint Aradi
Institut / Einrichtung:	BCCMS/Uni Bremen

#### Zusammenfassung

TiO<sub>2</sub> ist ein kristallines Oxid mit breiter Bandlücke, das in der Elektronik zurzeit unter anderen als hoch-k Dielektrikum und als Hostmaterial für Quantum-Computer-Bauelemente und als Grundlagenmaterial für durchsichtige Elektronik im Fokus der Interesse steht. TiO<sub>2</sub> Nanostrukturen (poröse Schichten, Nanoröhren und Nanodrähte) lassen sich relativ leicht herstellen und finden vielseitige Anwendung in der fotokatalytischen Luft- und Wasserreinigung, in der Herstellung und Speicherung von Wasserstoff, in Gasfühlern und in elektrochemischen Solarzellen. Die Gleichgewichtskonzentration der freien Ladungsträger ist in all diesen Anwendungen von großer Bedeutung, wird aber durch eine komplexe Wechselwirkung zwischen absichtlicher Dotierung und intrinsischen und extrinsischen Defekten bestimmt. Da TiO<sub>2</sub> normalerweise sauerstoffdefizient ist, spielt die Sauerstoffleerstelle dabei eine zentrale Rolle. Für die elektronischen Anwendungen ist es essentiell, geeignete Elemente für die n- und p- Dotierung von TiO<sub>2</sub> zu finden, bzw. das Verhalten dieser Elemente zu untersuchen. Leider versagen bei den theoretischen Untersuchungen der Defekte in TiO<sub>2</sub> die üblichen Näherungen der Dichtefunktionaltheorie. Die neulich eingeführten Hybridfunktionale ermöglichen zwar eine solche Studie, allerdings mit einem erhöhten Rechenaufwand von 1-2 Größenordnungen. Zusätzlich scheint in TiO<sub>2</sub> der von der beschränkten Größe des simulierten Systems herrührende Fehler in vielen Fällen (z.B. bei der Sauerstoffvakanz) viel gravierender zu sein, als das zum Beispiel bei den kovalenten Halbleitern der Fall ist, sodass entsprechend große Superzellen bei den theoretischen Untersuchungen verwendet werden müssen.

---

<sup>2</sup> Für den Inhalt der Projektberichte sind ausschließlich die genannten Projektleiter bzw. die Projektbearbeiter verantwortlich.

## 1. Introduction

In our application for the HLRN project *hbc00001*, we have set the investigation of the defect structure of  $\text{TiO}_2$  as the objective of our research, because of its importance in the many applications of this material (as pigment, as photo-catalyst, for hydrogen-storage, in electrochemical solar cells, as high- $k$  dielectric, and as dilute magnetic semiconductor for spintronics). Considering the known difficulties<sup>1,2</sup> of the standard method for defect calculations – density functional theory in the local (LDA) or semilocal (GGA) approximation – we have chosen to use the range separated hybrid functional<sup>3</sup> HSE06 for our studies. This was made possible by the access we have been granted to the unofficial 5.1. version of the VASP package. This new beta version of the well known code incorporates among others the newer HSE06 functional. However, extensive tests by calculating the properties of bulk solids have been carried out<sup>4</sup> with the older HSE03 functional<sup>5</sup> only.

In our project application we have targeted the following goals:

- to determine the charge and spin state dependent formation energy of the two basic intrinsic defects, the oxygen vacancy and the titanium interstitial,
- and those of the most common unintentional dopants, interstitial hydrogen and sodium
- as well as of the p-type dopant nitrogen

in order to estimate the concentration of these defects, and to determine their charge state and the equilibrium concentration of free carriers under various conditions in bulk  $\text{TiO}_2$ . Based on preliminary tests, carried out for the 72-atom rutile and 96-atom anatase supercells of  $\text{TiO}_2$  at fixed geometry, we have applied for and were granted 6500 NPL at HLRN.

## 2. Work carried out sofar

### 2.1. Tests on bulk material

We have started our work by tests on the bulk properties of  $\text{TiO}_2$ . As can be seen in Table 1, the values obtained with the hybrid HSE06 functional for the fundamental band gap are much improved in comparison to those obtained by the semilocal PBE functional.

**Table 1.** Test of the HSE06 functional on the bulk properties (cohesion energy  $E_c$ , lattice parameters,  $a$ ,  $c$ , and  $u$ , as well as the band gap  $E_g$ ) of  $\text{TiO}_2$

Rutile	$E_c$ [eV]	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$u$	$E_g$ [eV]
PBE	21.32	4.613	2.960	0.304	1.789
<b>Exptl.</b>	<b>19.9<sup>d)</sup></b>	<b>4.587<sup>a)</sup></b>	<b>2.954<sup>a)</sup></b>	<b>0.305<sup>a)</sup></b>	<b>3.035<sup>b)</sup>, 3.25<sup>e)</sup></b>
HSE06	19.18	4.571	2.948	0.305	3.373
Anatase	$E_{coh}$ [eV]	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$u$	$E_g$ [eV]
PBE	21.43	3.757	9.587	0.207	2.116
<b>Exptl.</b>		<b>3.782<sup>a)</sup></b>	<b>9.502<sup>a)</sup></b>	<b>0.208<sup>a)</sup></b>	<b>3.420<sup>c)</sup>, 3.75<sup>e)</sup></b>
HSE06	19.26	3.753	9.578	0.207	3.649

- a) J. Muscat, V. Swamy, and N. M. Harrison, Phys. Rev. B **65**, 224112 (2002).  
 b) J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu, Phys. Rev. B **18**, 5606 (1978).  
 c) H. Tang, F. Lévy, H. Berger, and P. E. Schmid, Phys. Rev. B **52**, 7771 (1995).  
 d) CRC Handbook of Chemistry and Physics 64th ed. (CRC, Boca Raton, FL, 1983).  
 e) J. R. Park and K. J. Kim, Thin Solid Films **484**, 34 (2005).

It should be noted that more sophisticated calculations by the GW method for anatase also give a larger value for the band gap (3.78 eV),<sup>6,7</sup> than the older low-temperature measurements. Recently it has been shown that the latter can only be obtained by taking into account the exciton binding energy.<sup>8</sup> Indeed, newer experiments show that the fundamental gap is larger for both rutile and anatase than it was supposed earlier.

Although justified by theoretical considerations, strictly speaking, the mixing ratio and the range separation in hybrid functionals are chosen semi-empirically and the reliability of these two parameters have to be checked. To test the transferability of HSE06, we have also carried out calculations for the well known series of Group-IV semiconductors. The results in Table 2 show that details of the electronic structure is very well reproduced in these materials with band gaps ranging from 0.7 to 5.4 eV.

**Table 2.** Test of the transferability of the HSE06 functional

Crystal	method	$a_0$ [Å]	$c_0$ [Å]	$E_{\text{coh}}$ [eV]	$B_0$ [GPa]	$E_g$ [eV]	$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$ [eV]	$\Gamma_1 \rightarrow \Gamma_{25'}$ [eV]
Diamond	PBE	3.567		7.85	425	4.21	13.3	21.5
	<b>Exptl.</b>	<b>3.567</b>		<b>7.37</b>	<b>443</b>	<b>5.48</b>	<b>15.</b>	<b>24.2</b>
	HSE06	3.544		7.58	464	5.42	15.7	23.8
4H-SiC	PBE	3.091	10.116	6.51		2.22		
	<b>Exptl.</b>	<b>3.073</b>	<b>10.053</b>			<b>3.23</b>		
	HSE06	3.069	10.045	6.37		3.21		
3C-SiC	PBE	4.375		6.51	209	1.37	6.1	15.3
	<b>Exptl.</b>	<b>4.360</b>		<b>6.34</b>	<b>224</b>	<b>2.36</b>	<b>7.4</b>	<b>17.0</b>
	HSE06	4.345		6.37	230	2.25	7.7	17.1
Silicon	PBE	5.468		4.62	88	0.61	3.14	11.8
	<b>Exptl.</b>	<b>5.429</b>		<b>4.63</b>	<b>99</b>	<b>1.17</b>	<b>4.15</b>	<b>12.5</b>
	HSE06	5.434		4.54	98	1.17	4.33	13.3
Germa- nium wo. spin-orbit	PBE					0.0(!)		
	<b>Exptl.</b>	<b>5.658</b>		<b>3.884</b>		<b>0.74</b>	<b>0.90</b>	<b>13.0</b>
	HSE06	5.670		3.658		0.84	0.88	13.9

These tests give strong support for using the HSE06 functional for defect studies in  $\text{TiO}_2$ . Still, as will be outlined in the following, serious problems have arisen already at calculating the vacancy in the two  $\text{TiO}_2$  modifications. Therefore, in cooperation with Adam Gali and Tim Kaxiras at the Physics Department of Harvard University (USA), we have performed an additional set of tests to see, how well HSE06 performs for defects in traditional semiconductors. For that purpose we have relaxed a series of defects in 216-atom supercells with the less time consuming PBE functional, using our HLRN contingent of the present project. Then we have passed on the resulting geometries to the US group, which has carried out HSE06 calculations for 512-atom supercells, relaxing the geometry further. (Such large cells are needed to avoid ambiguous size-effects. These calculations could not have been carried out at HLRN due to the job-time limit of maximum 24h.) The results (to be published soon) will be shown later in Table 5. The agreement with experiments have proven to be excellent (within 0.1 eV) for a number of donors and acceptors (both shallow and deep). These results show that the problems we experience with the vacancy in  $\text{TiO}_2$  do not lie with the HSE06 functional. More likely, it is a finite size effect.



## 2.2. Calculation on intrinsic defects of $\text{TiO}_2$

Our first calculations for the vacancy in rutile and anatase, assuming a closed-shell (no spin-polarization) configuration have yielded very good values for the experimentally known ionization energies (see Table 3), especially if one considers that the supercell size (72 and 96 atoms, respectively) is small and the single  $k$ -point (G) summation is usually not convergent at such small sizes. (Unfortunately, no calculations can be carried out with more accurate  $k$ -point sets at HLRN, due to the 24h job-time limit.) The resulting equilibrium geometries were in both cases of  $C_{2v}$  symmetry, and the defect wave functions were rather well localized to the vacancy.

**Table 3.** HSE06 defect level positions of the vacancy. The calculated values correspond to the position of the highest occupied Kohn-Sham orbital with respect to the CB edge (the relevant quantity for optical excitation).

	HSE06		Exptl.
	no spin-polarization	spin-polarization	
Rutile-72: $V^0$	-0.82	-1.20	<b>-0.75<sup>a,b)</sup></b>
Rutile-72: $V^+$	-1.25	-1.20	<b>-1.18<sup>a,b)</sup></b>
Anatase-96: $V^0$	-0.81	-0.14	<b>-0.9±0.1<sup>c,d)</sup></b>
Anatase-96: $V^+$	-0.82	-0.08	

<sup>a)</sup> D. C. Cronmeyer, Phys. Rev. **113**, 1222 (1959).

<sup>b)</sup> W.-T. Kim, Ch.-D. Kim, and Q. W. Choi, Phys. Rev. B **30**, 3625 (1984).

<sup>c)</sup> R. Sanjinés et al., J. Appl. Phys. **75**, 2945 (1994); M. A. Henderson et al., J. Phys. Chem. B **107**, 53 (2003).

<sup>d)</sup> R. G. Egdell, S. Eriksen, and W. R. Flawell, Solid State Commun. **60**, 835 (1986); R. L. Kurtz, R. Stock-Bauer, T. E. Madey, Surf. Sci. **218**, 178 (1989).

Based on earlier results by a one parameter PBEh hybrid functional calculation, resulting in a triplet state for the rutile vacancy,<sup>9</sup> we have also performed spin-polarized calculations. In case of rutile the triplet state turned out to have the same energy as a split singlet state, both being 0.3 eV more stable, than the closed shell singlet. One of the two electrons of the vacancy got delocalized, and after ionization the remaining electron delocalized as well. This has led to almost identical ionization energies, which in the case of rutile disagrees with experiment. In case of anatase, only a triplet state was stable, again 0.3 eV lower in energy than the closed shell singlet and with one of the electrons delocalized. Ionization of this system also led to the delocalization of the remaining electron, and to two almost identical ionization energies, much shallower than experimentally observed. The symmetry of the vacancy for both rutile and anatase was  $C_{2v}$  also in the spin-polarized cases. Although the spin-polarized solutions, which appear to be the stable states of the vacancy, could explain the observed magnetic behavior of nominally undoped samples,<sup>10,11</sup> they apparently contradict the experimental information about the ionization energies.

After our HLRN application had been submitted, B3LYP hybrid functional calculations with localized basis sets on the vacancy<sup>12</sup> and the self-interstitial<sup>13</sup> of anatase have been published. These studies have shown similar delocalization effects for both defects and a triplet ground state, but were able to find a low symmetry ( $C_{1h}$ ) configuration, where both defect electrons occupied deep states in the gap, actually somewhat deeper than the experimentally observed ionization energy. We have spent many hundreds of NPL trying to find a similar solution but in vain: our calculations in anatase have always ended up with  $C_{2v}$  symmetry and one fully delocalized electron. Finally, we have contacted the authors of ref. [12] and asked for their output geometry. Using their  $C_{1h}$  configuration with our

optimized lattice parameters as input has, however, led to the usual  $C_{2v}$  configuration after relaxation. We have noticed, however, that their B3LYP calculation gives an unusually large lattice constant along the  $c$  axis (9.866 Å, cf. Table 1). A geometry optimization at their lattice parameters has preserved the  $C_{1h}$  configuration with two deep states! Apparently, the vacancy wave functions are very sensitive to the lattice constants. Since our lattice parameters are closer to experiment (and problems of B3LYP with the geometry of solids are known), our results for the defects should, in principle, be trusted better. Still, the problem of the too shallow ionization energies remain.

Most probably, the problems arise due to finite size effects. Checks on larger cells or more  $k$ -points in the Brillouin-zone summation would require additional time, and – possibly – a lift of the 24h limit for a few specified runs. This is the first reason, for applying for the extension of our contingent, especially, since we have used time on this problem already well beyond our initial guess.

### 2.3. Calculations on donors

In one of the new papers mentioned above (ref. [12]), the case of hydrogen has been investigated as well, and the same kind of difficulties were reported as for the vacancy. Therefore, we have decided to postpone the investigation of H and Na in  $TiO_2$ . At the same time, we have realized, that theoretical studies on doping  $TiO_2$  for the purpose of engineering its band gap to the needs of photo-catalysis,<sup>9,14,15,16,17</sup> as well as designing a dilute magnetic semiconductor<sup>18</sup> have gained new impetus. In fact, a new area of application for doped  $TiO_2$  has emerged: the field of “transparent electronics”.

Studies on  $n$ -type doping by Nb indicate the possibility of metallic conduction.<sup>19</sup> At a carrier concentration of  $8 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  (corresponding to  $Ti_{0.97}Nb_{0.03}O_2$ ), optical effective masses ( $\hbar^2 k_F |\nabla_{\mathbf{k}} E|_{k_F}^{-1}$ ) of 0.47 and 0.6 (refs. [20] and [21], respectively) have been reported orthogonal to the  $c$ -axis, and 2.4 (ref. [21]) parallel to it. The increase of the optical effective mass with carrier concentration was interpreted in the former publication as the consequence of the non-parabolicity of the host conduction band, and an effective mass ( $\hbar^2 [\Delta_{\mathbf{k}} E]_{k_F}^{-1}$ ) of  $m_{\perp}/m_0 = 0.4$  has been deduced for the undoped limit (i.e., for the bottom of the host CB).<sup>20</sup> In the second paper the optical effective mass has diminished again above a certain concentration in the perpendicular-to- $c$ -axis direction, and a constant effective mass of 0.6 has been reported. In the parallel direction, however, this paper has also shown monotonous increase with the doping concentration from 1.9 to 3.4 between  $0.3 \cdot 10^{21}$  and  $1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.01$  and  $0.06$ ).

DFT calculations<sup>22</sup> using a semilocal functional resulted in  $m_{\perp}/m_0 = 0.42$  and  $m_{\parallel}/m_0 = 4.05$  for the perfect crystal, with no change whatsoever in case of an Nb-content of  $\sim 1.5 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.0625$ ). This is in contradiction with the analysis<sup>20</sup> of the first set of experimental data, which indicate a factor of 4 increase in  $m_{\perp}$ , and in case of  $m_{\parallel}$  also with the second paper.<sup>21</sup>

Regarding the tremendous potential significance of an  $n$ -type transparent oxide (TCO) which is cheaper than ITO (indium-tin-oxide) or FTO (fluorinated-tin-oxide), we have decided to calculate the solubility of the donors Ta, and Nb, instead of those of H and Na, and investigate the dependence of the effective mass on doping concentration. We have found that up to a critical value of the latter, the deviation of the lowest  $E_C(k_{\perp})$  curve from parabolicity is small but non-negligible, and is practically independent of the doping (see Fig.1). The optical effective masses  $m_{\perp}/m_0$  are shown in Table 4 as function of the fraction of Ti sites substituted by dopant. (The fraction  $x$  corresponds to  $100x/3$  at%.) Within this range the PBE and the HSE06 functional supply the same result. The magnitude is 30%

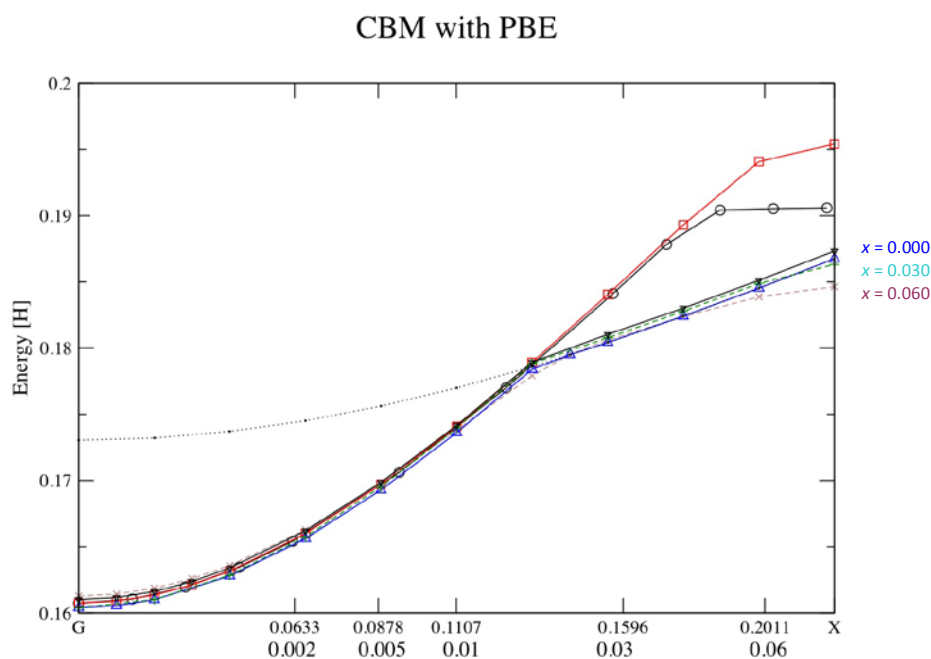


off, but the change is well reproduced.

**Table 4.** The optical effective mass of anatase along the  $a$   $\langle 100 \rangle$  axis as a function of the doping concentration

$X$	PBE	HSE06	Exptl. <sup>a)</sup>
0.002	0.44	0.45	
0.005	0.49	0.49	0.33
0.010	0.54	0.54	0.38

<sup>a)</sup> ref. [20]



**Fig. 1** The bottom of the CB in the  $G$ – $X$  direction. The first row of numbers on the horizontal axis mark the Fermi wave vector at the  $x$  fraction of doping given in the second row.

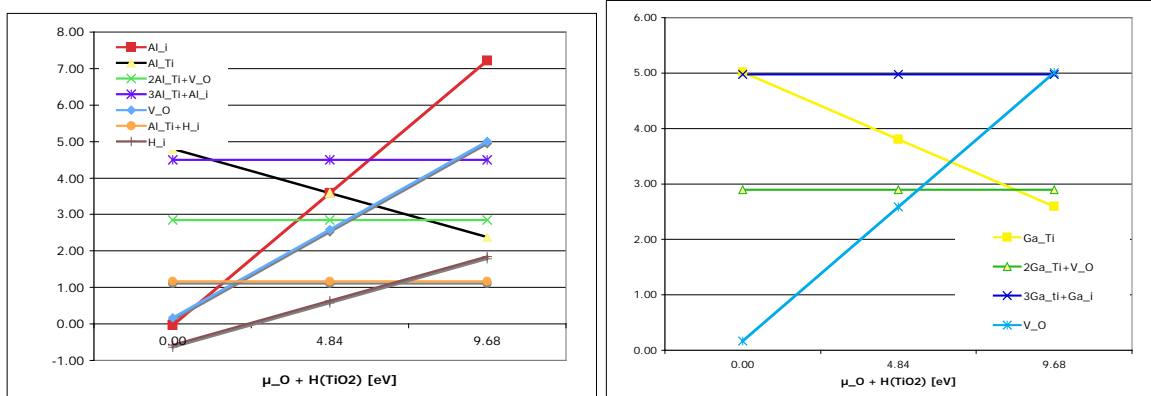
Above the critical concentration, however, a level crossing occurs at the bottom of the CB in the  $\langle 100 \rangle$  direction of the Brillouin-zone of a 96-atom supercell (see Fig.1). The shape of this band does depend on the doping concentration. That shows, that the corresponding states are dopant- $d$ -orbital related (in contrast to the previous band which was entirely Ti  $3d$ -related.) Dopant  $d$ -bands in other directions (but still perpendicular to the  $c$ -axis) may have even lower energies, so a thorough search of the Brillouin zone is still needed. These calculations are beyond or original plans, but a quick publication about this hot-topic would be required. It is obvious, though, that above  $x = 0.02$  the Fermi-surface becomes rugged because of the occupation of dopant  $d$ -bands, and the discrepancies observed experimentally (between [20] and [21]) can be explained. The significance of this finding is that there exists a doping above which the effective mass will suddenly increase (and the carrier mobility decrease). For quantitative predictions the aforementioned calculations are needed. We note, that in the parallel to  $c$  direction the PBE and HSE06 effective masses differ significantly: both in value and in dependence on

doping, so the calculations have to be done by HSE as well. According to our preliminary results, at  $x = 0.03$  PBE yields  $m_{\parallel}/m_0 = 3.91$ , while HSE06 results in 2.25, in excellent agreement with the experimental<sup>21</sup> value of 2.4.

#### 2.4. Calculations on acceptors.

Nitrogen is one of the few known acceptors of  $\text{TiO}_2$ .<sup>23,24</sup> DFT calculations using the semilocal PBE functional have shown<sup>14</sup> that substitutional ( $\text{N}_\text{O}$ ) and interstitial ( $\text{N}_\text{i}$ ) nitrogen introduce acceptor levels at 0.14 and 0.73 eV, respectively, above the VB edge, and their heat of formations in the extreme oxygen poor limit are 1.0 eV and 4.3 eV, respectively. Our PBE calculations give similar values (0.12 and 0.64 eV, for the acceptor levels, and 0.56 and 4.70 eV, for the heat of formations, respectively). However, the HSE06 calculations show that, in fact, the acceptor states are at 2.2 and 2.9 eV above the VB, respectively. For photo-catalytic purposes deep acceptor levels are favorable, especially in codoping with a donor, like molybdenum<sup>17</sup> or fluorine.<sup>15</sup> For  $p$ -type doping, however, these levels are much too far from the VB edge. In addition, nitrogen incorporation induces oxygen vacancy formation due to compensation between the double donor oxygen vacancy  $\text{V}_\text{O}$  and two  $\text{N}_\text{O}$  single acceptors. As a consequence, the electrically inactive  $2\text{N}_\text{O}+\text{V}_\text{O}$  complexes are more stable than the shallower  $\text{N}_\text{O}$  under oxygen-poor conditions, while the deep  $\text{N}_\text{i}$  defects are more stable under oxygen rich conditions.<sup>14</sup>

In the course of our work on Nb-doped  $\text{TiO}_2$  for  $n$ -type TCO, it occurred to us, that making  $\text{TiO}_2$   $p$ -type would be highly priced, considering the lack of  $p$ -type TCO with price/performance ratios comparable to  $n$ -type ones. This is also a challenging task, since  $\text{TiO}_2$  is – similar to  $\text{ZnO}$  – easy to be doped  $n$ - but not  $p$ -type.<sup>25</sup> Obviously, acceptors will promote  $\text{V}_\text{O}$  formation, and will be compensated by them. Still, in case of cation substitution, chances are that uncompensated shallow acceptors can be produced under oxygen-rich conditions. We have checked this for Al and Ga substitution of a Ti atom. Fig.2 shows that, indeed, this is the case for both: under oxygen-rich conditions the isolated substitutional has lower energy than the compensated complex of two cation-substitutional and an oxygen vacancy. This situation can be achieved either by doping during growth under oxygen-rich conditions, or by subsequent annealing in oxygen. Therefore, if one of these acceptors is shallow enough, and the effective mass of holes is sufficiently low in  $\text{TiO}_2$ ,  $p$ -TCO could be produced. Our preliminary calculations indicate an effective mass of  $m_{\parallel}/m_0 = 1.7$  and  $m_{\parallel}/m_0 = 2.1$  for holes, requiring an acceptor concentration of  $3 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  for metallic conduction. The heat of formations indicated in Fig.2 are, unfortunately, too high for that at any reasonable growth temperature. A possible trick is to provide a mobile shallow donor, like hydrogen, together with the acceptor, as shown for Al in Fig.2. (The interstitial hydrogen can be annealed out easily after deposition.) The formation energy of the  $\text{Al}_{\text{Ti}}+\text{H}_\text{i}$  complex is only 1.17 eV, allowing an Al concentration of about  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  for deposition around 800 °C, which is still too little to achieve the Mott-transition. Since we have calculated a formation energy of only 0.6 eV for  $\text{Ta}_{\text{Ti}}$  in  $\text{TiO}_2$ , it is possible that a trivalent d-metal, like  $\text{Y}_{\text{Ti}}$  would also do better as acceptor. For these calculations we need more computer time, however.



**Fig. 2** Heat of formation for Al- (lhs) and Ga-complexes (rhs) in anatase, as a function of the oxygen chemical potential (varied from the theoretically possible extreme O-poor to extreme O-rich conditions).

A crucial question is whether the acceptors are shallow enough. Level positions of a defect with respect to the band edges (in other words the excitation energy required to charge them) can be calculated either by comparing the highest occupied Kohn-Sham level of the defect (for acceptors in the negative charge state) with that of the perfect crystal (after aligning the average potentials), or by comparing the ionization energy of the two systems, calculated as the difference between the total energies of the charged and neutral state. (In the latter case, a correction has to be applied for artifacts of a charged finite supercell.) If the supercell size is convergent, the two values should be equal if the geometry does not change upon excitation, as in optical experiments. This can be seen in Table 5 where the two ways of calculating defect level positions are compared to each other and to experiment (where available) in the case of defects in the 512-atom supercell of Group-IV semiconductors, and for defects in the 96-atom supercell of anatase.

**Table 5.** Defect level positions obtained in two different ways (for details see text) by the HSE06 functional in a 512-atom supercell for the Group-IV semiconductors, and in a 96-atom supercell in anatase. The G-point approximation has been used throughout. An approximate monopole charge correction has been added to the DSCF values, which can so be regarded as an upper bound.

Donors wr. CBM			Exptl.	Acceptors wr. VBM			Exptl.
(+ / 0)	$\Delta$ KS	$\Delta$ SCF + MP correction	IR	(0 / -)	$\Delta$ KS	$\Delta$ SCF + MP correction	IR
C <sub>512</sub> :P	-0.55	-0.58	-0.60	C <sub>512</sub> :B	0.18	0.38	0.38
Si <sub>512</sub> :S	-0.32	-0.27	-0.32	Si <sub>512</sub> :In	0.12	0.15	0.16
Si <sub>512</sub> :Au	-0.88	-0.84	-0.80				
Ti <sub>32</sub> O <sub>64</sub> :V <sub>O</sub> <sup>singlet</sup>	-0.81	-0.71	-0.75	Ti <sub>32</sub> O <sub>64</sub> :Al <sub>Ti</sub>	1.8	2.4 <sup>a)</sup>	
Ti <sub>32</sub> O <sub>64</sub> :V <sub>O</sub> <sup>triplet</sup>	-0.14	-0.44		Ti <sub>32</sub> O <sub>64</sub> :Ga <sub>Ti</sub>	0.6	1.5 <sup>a)</sup>	

<sup>a)</sup> Note, that the thermal activation energy of the acceptors in anatase are only 1.0 eV for Al, and 0.8 eV for Ga.

Indeed, the agreement with experiment is good in those cases, where the two ways of calculating the level position are reasonably close. This is obviously not the case for the delocalized triplet state of V<sub>O</sub> or for Al<sub>Ti</sub> and Ga<sub>Ti</sub> in the 96-atom anatase supercell. In contrast, the closed shell singlet state of V<sub>O</sub>, which is rather localized, leads to good agreement between the two types of calculation as well as with experiment. Obviously, the

comparison of the formation energies between the localized singlet and the delocalized triplet in the 96-cell might be quite misleading. Therefore, tests with larger supercells (or at least with more  $k$ -points) would absolutely be necessary.

### 3. References

- <sup>1</sup> C. G. Van de Walle and J. Neugebauer, *J. Appl. Phys.* **95**, 3851 (2004).
- <sup>2</sup> S. Lany and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **78**, 235104 (2008).
- <sup>3</sup> V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 224106 (2006).
- <sup>4</sup> M. Marsman, J. Paier, A. Stroppa and G. Kresse, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 064201 (2008).
- <sup>5</sup> J. Heyd, G. E. Scuseria, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- <sup>6</sup> M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 226402 (2006).
- <sup>7</sup> L. Thulin and J. Guerra, *Phys. Rev. B* **77**, 195112 (2008).
- <sup>8</sup> P. Rinke, M. Rohling, A. Greuling, Ch. van de Walle, to be published
- <sup>9</sup> M. M. Islam, T. Bredow, and A Gerson, *Phys. Rev. B* **76**, 045217 (2007).
- <sup>10</sup> S. D. Yoom et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **18**, 355 (2006).
- <sup>11</sup> N. H. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brize, *Phys. Rev. B* **73**, 132404 (2006).
- <sup>12</sup> E. Finazzi, C. Di Valentin, G. Pacchioni, and A. Selloni, *J. Chem. Phys.* **129**, 154113 (2008).
- <sup>13</sup> E. Finazzi, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **113**, 3382 (2009).
- <sup>14</sup> C. di Valentin et al., *Chemical Physics* **339**, 44 (2007).
- <sup>15</sup> C. di Valentin et al., *Chem. Mater.* **20**, 3706 (2008).
- <sup>16</sup> E. Finazzi, C. Di Valentin, and G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C* **113**, 220 (2009).
- <sup>17</sup> Y. Gai, J. Li, Sh-Sh. Li, J.-B. Xia and S.-H. Wei, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 03642 (2009).
- <sup>18</sup> J. Osorio-Guillén, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 036601 (2008).
- <sup>19</sup> Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, T. Hasegawa, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 252101 (2005).
- <sup>20</sup> Y. Furubayashi, N. Yamada, Y. Hirose, Y. Yamamoto, and M. Otani, *J. Appl. Phys.* **101**, 093705 (2007).
- <sup>21</sup> Y. Hirose, N. Yamada, S. Nakao, T. Hitosugi, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Phys. Rev. B.* **79**, 165108 (2009).
- <sup>22</sup> T. Hitosugi, H. Kamisaka, K. Yamashita, H. Nogawa, Y. Furubayashi, S. Nakao. N. Yamada, A. Chikamatsu, H. Kumigashira, M. Oshima, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, *Appl. Phys. Exp.* **1**, 111203 (2008).
- <sup>23</sup> T. Morikawa et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L561 (2001).
- <sup>24</sup> T. Okato, T. Sakano, and M. Obara, *Phys. Rev. B* **72**, 115124 (2005).
- <sup>25</sup> Y. Yan, S.-H. Wei, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **245**, 641 (2008).

## 6.2 hbc00002: First Principles Molecular Dynamics of Di- and Tri-peptides at Titanium Dioxide Surfaces

HLRN-Projektkenung:	hbc00002
Laufzeit:	III/09 – II/10
Projektleiter:	Dr. Susan Köppen
Projektbearbeiter:	Dr. Susan Köppen <sup>1</sup> Wenke Friedrichs <sup>2</sup> Prof. Walter Langel <sup>2</sup> Prof. Lucio Colombi Ciacchi <sup>1</sup>
Institut Einrichtung:	<sup>1</sup> Hybrid Materials Interfaces Group Faculty of Production Engineering and Bremen Center for Computational Materials Science University of Bremen  <sup>2</sup> Biophysical Chemistry Institute for Biochemistry University of Greifswald

### Goals

The interfaces between inorganic materials surfaces and organic biological molecules are of great interest in the context of biomedical implantation. In the widespread case of titanium implants, good incorporation into the physiological tissues is mediated by the contact of extracellular matrix proteins such as collagen to the titanium oxide passivation layer covering the implant. In particular, the functionalisation of the surface with collagen coatings can enhance the growth of new bone tissue dramatically [1]. A detailed understanding of the phenomenon of peptide adhesion to titanium surfaces is thus essential for the optimization of novel implant materials.

In general, the adsorption of proteins on oxide surfaces is mediated by clusters of charged amino acids present in the protein sequence. In collagen fragments, frequently glutamic acid and lysine (GLU-LYS) or aspartic acid and arginine (ASP-ARG) are neighbored [2] and adhere strongly to titanium dioxide surfaces, as found in earlier classical force field simulations [3].

However, due to the fixed distribution of atomic charges in commonly available force fields, it has been so far impossible to investigate the influence of interactions between charged side chains (leading for example to change of point charges of functional group atoms upon formation of intra-molecular hydrogen bonds) on the surface adhesion. Furthermore, the harmonic potentials describing the bonded interactions cannot take into account the dissociation of existing bonds or the building of new ones. Therefore, in more recent simulations we analyzed the interaction of amino acid monomers with titanium dioxide surfaces at the level of Density Functional Theory (DFT) [4]. In this case it was possible to predict chemical processes like proton transfer reactions, but the severe size limitation of the monomer models resulted in amino acid adsorption configurations not representative of a peptide. For instance, bridging configurations were obtained, where both the side chain and the backbone interacted with the surface (**Fig 1A**).

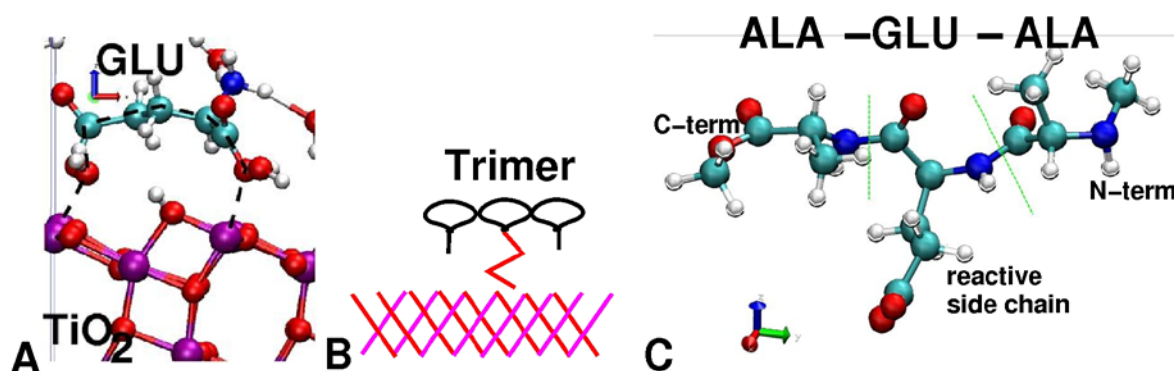


Fig. 1:

- (A) Glutamic acid monomer adsorbs in bridging configuration on a (101) titanium dioxide surface. The backbone as well as reactive side chain is adsorbed to surface.
- (B) Schematic illustration of a tripeptide. The central amino acid is charged with reactive side chain. By adding unreactive small alanines left and right, adsorption in bridging configuration as shown in A can be avoided.
- (C) The ALA-GLU-ALA trimer is methylated at the C- and N-terminal. Methyl groups deplete the interaction of the peptides with their cell image.

To mimic the surface adsorption of amino acids in a peptide sequence, at least tri-peptides should be taken into account (**Fig 1B**). Moreover, the more realistic case of pairs of charged amino acid pairs reacting with the surface should be considered.

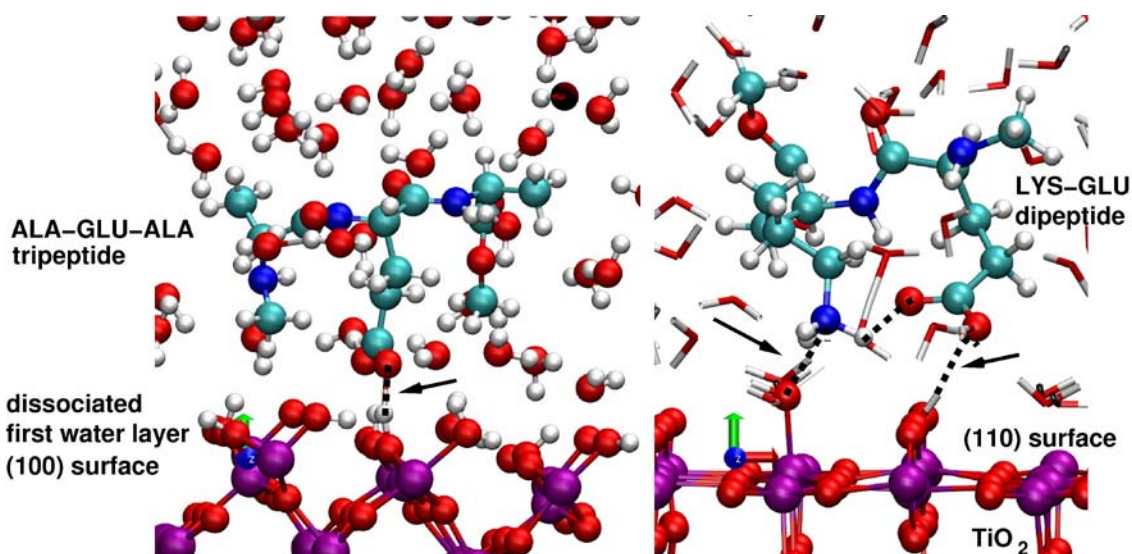
In this project we aim to model by means of first principles molecular dynamics the interaction of single and combined contact points to titanium dioxide surfaces by employing rather large di- and tri-peptide models. This will enable us to consider the possible presence of cooperative effects (i.e. changes of the charge distributions and the atomic polarisations which influence the adsorption energies of complexes in comparison to single molecules) between the neighbouring molecules, as found e.g. in [5]. As these effects are not easily included in classical force fields, investigations at the quantum level become unavoidable, and extended computational resources at the HLRN supercomputing center are implicitly essential. The calculations, done at HLRN are part of a project funded by the DFG through the *Nachwuchsakademie* "Computational Material Science" [KO1138/1-1] granted at September 2008 (Simulation der Adhäsion von kleinen Biomolekülen (Di- und Tripeptiden) auf Titandioxidoberflächen).

## Current Results

In a first step, cell sizes are chosen to ensure that the interactions of the peptides with their periodic images are negligible in the x-y-plane. Small cell types with (3x3) geometry for the (100) and (101) surfaces and (2x6) geometry for the (110) surface were generated. Since peptides having located charges at their N- and C-termini, in most cases interaction with their cell images was observed. Increasing of the surface to (4x4) and (2x6) geometry, simulation cells with atoms numbers of about 500-600 atoms came out and are not possible to simulate with first principle molecular dynamics for a variation of small peptides on three different surface systems in the current project.

According to the usage of protection groups like in organic chemistry, we methylated the charged ends of the peptides. The carboxylate group at the C-terminal end was converted into an uncharged methyl ester, for amino group usually BOC-group is used, but is very space consuming. Therefore we decided just to methylate the amino end (**Fig 1C**).





**Fig. 2:**

- (A) The dissociative adsorption of water molecules on the (100) surface result in a charge separation with single coordinated hydroxyl groups and protonated bridging oxygen atoms. ALA-GLU-ALA trimer is adsorbed on a protonated bridging oxygen atom with an O-H distance of 1.6 Å.
- (B) The LYS-GLU dipeptide is adsorbed to the (110) rutile surface. Both side chains are connected to the surface. The amino group of lysine shows N-O a distance of 2.7 Å to a single coordinated hydroxyl group, glutamic acid is stable adsorbed to a protonated bridging oxygen atom. In addition, the charged side chains show an internal hydrogen bond, which affects the single contacts.

#### *Rutile (100) surface*

Di- and Tripeptides were simulated at surface with (3x3) geometry. Negativ charged sidechains of glutamic and aspartic acid were positioned close to protonated bridging oxygen atoms, as found in [3,4] before and positively charged sidechains of Lysine and arginine to single coordinated hydroxyl groups bond on fivefold coordinated surface surface titanium atoms. Apart from that hydroxyl group on one surface titanium atom for the amino acid contact, a first water layer, displacing the sixth coordination number of surface titanium atoms, takes place. During the molecular dynamic simulation, partially dissociation of the water molecules were observed, which results in desorption of the amino acid. Therefore, we have to use a relaxed surface model with hydroxylation equilibrium for the (100) surface (**Fig 2A**).

Carboxylate groups attach with one or both oxygen atoms with close O-H-distances of 1.6 Å to the protons on bridging oxygen surface atoms (**Fig 2A**). In recent simulation, also proton transfer to the carboxylate group was observed, but depends strongly on the initial configuration [4]. We have not seen the proton flip on the relaxed surface model so far, but need to do further simulation with similar starting configurations. The amino group of lysine and the guanidine group of arginine having O-N-distances of 2.6 - 2.8 Å attach on single coordinated hydroxyl groups, being stable adsorbed during the simulation time.

#### *Rutile (110) surface*

Water molecules of the first water layer on (110) surface are fully molecular adsorbed. Carboxylate groups can attach to protonated bridging oxygen atoms as found before on the (100) surface or indirect to a chemisorbed water molecule (O-H distance of 1.6 Å). Here, a proton transfer from the water molecule to the carboxylate group was observed after 0.9 ps, resulting in an increasing O-H distance to 2.4 Å.

The amino group of lysine adsorbs directly on a bridging oxygen atom, with a N-O distance of 2.7 Å, which is close to the N-O distance found at the (100) surface to a single coordinated hydroxyl group. The guanidine group adsorbs perpendicular to the surface on a row of bridging oxygen atoms with the same N-O distance, forming two hydrogen bonds, one each part of the aminal group.

#### *Anatase (101) surface*

Carboxylate groups adsorb directly with one oxygen atom to one surface titanium atom replacing a water molecule of the molecular adsorbed first layer. The Ti-O distance of 2.1 Å is in between a covalent bond distance of 1.8 Å in the crystal and the Ti-O distance of 2.4 Å of a chemisorbed water molecule. Whereas lysine adsorbs on a bridging oxygen atom with same N-O distances of 2.7 Å, as described before, the guanidine group of arginin is lying upon the surface with a distance of 3.5 Å. We have not observed one special contact, but the distance of the functional group to the surface was stable over the whole simulation time.

The motivation of that project is not just to analyze single contacts of one amino acid but to mimic the surface adsorption of amino acids in a peptide sequence and investigate the influence of two contacts to each other during adsorption. In several cases of the dipetide simulations, we found the formation of internal hydrogen bonds between, for example, the amino group of lysine and the carboxylate group of glutamic acid (**Fig 2B**). This internal hydrogen bond affects the adsorption configuration of the single contacts. Whereas the isolated lysine always adsorbed on the bridging oxygen atoms on (110) surfaces, even in the presence of single coordinated hydroxyl groups, in the dipeptide simulations, the adsorption to a single coordinated hydroxyl group with the same N-O distance was observed. Depending on the surface geometry, only one functional group can attach to the row of bridging oxygen atoms, having a stable internal hydrogen bond.

#### **Outlook**

The first six months of the project were needed to build up the systems and run the molecular dynamics simulations until stable contact points were observed. In the second half of the project, the charge distribution of the side chains and the surface will be analyzed for the isolated contact points as well as the combined contacts in the adsorbed and desorbed state. Here we want to see, if a charge transfer from one amino acid to the other or to surface takes place.

In recent classical simulations, we evaluated adhesion energies of two contact points being the sum of two single contact points. Corresponding to these calculations we will investigate the adhesion energy of single contact points using the tripeptide systems and the combined contact points using the dipetide systems by constraint desorption, taking into account the possible presence of cooperative effects.

#### **References**

- [1] Teng, S., Lee, E., Park, C., Choi, W., Shin, D., Kim, H., *J.Mat.Sci:Mat.Med.* **19** (2008) 2453
- [2] R. Z. Kramer, M. G. Venugopal, J. Bella, P. Mayville, B. Brodsky, H. M. Berman, *J. Mol. Biol.*, **301** (2000) 1191
- [3] S. Köppen, B. Ohler, W. Langel, *Z. Phys. Chem.*, **221** (2007) 3
- [4] S. Köppen, O. Bronkalla, W. Langel, *J.Phys.Chem C* **112** (2008) 13600
- [5] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, A. Rojo, M. Galvani, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 1432



### 6.3 hbk00005: Auswertung von geophysikalischen Parametern mit dem Satelliteninstrument SCIAMACHY

HLRN-Projektkenung:	hbk00005
Laufzeit:	III/03 – II/10
Projektleiter:	Prof. Dr. J. P. Burrows
Projektbearbeiter:	Alexej Rozanov Wolfhardt Lotz Marco Vountas
Institut / Einrichtung	Institut für Umweltphysik Physik und Chemie der Atmosphäre Universität Bremen

#### Ziele

Das Instrument, SCIAMACHY (Scanning Imaging Absorption spectroMeter for Atmospheric CHartography), tastet weltraumgestützt die Erdatmosphäre global erstmals abwechselnd in Limb- und in Nadir-Geometrie ab. Als Limb-Geometrie bezeichnet man diejenige Perspektive des Sensors, die schräg auf den Rand der Atmosphäre blickt. Im Falle von SCIAMACHY beginnt ein sogenannter "Limb-State" bei etwa 3 km Höhe und tastet nacheinander bei Abständen von ebenfalls 3 km 34 Hohenschichten der Erdatmosphäre ab. Man spricht daher auch von "Randabtastungsmessungen".

Die Messungen in Nadir-Geometrie sind diejenigen in denen der Sensor direkt nach Unten mißt. Diese technische Besonderheit der abwechselnden Limb-Nadirmessungen wurde mit dem Ziel implementiert, die Höhengauflösung und Verteilung verschiedener Spurengase zu bestimmen (auch in der Troposphäre), welche für eine ganze Reihe wissenschaftlicher Fragestellungen von besonderer Bedeutung ist. Insbesondere die Erfassung und Überwachung troposphärischer Ozon, Brommonoxid- und Stickstoffdioxid-Konzentrationen eröffnet neue Möglichkeiten im Bereich des Umweltmonitorings.

Die Datenprodukte dienen der flächendeckenden und dauerhaften Überwachung von industriellen Emissionen und der Biomassenverbrennung. Die Auswertung von Spurengasen in Limb-Geometrie ist bei der angestrebten Genauigkeit überaus rechenzeitintensiv.

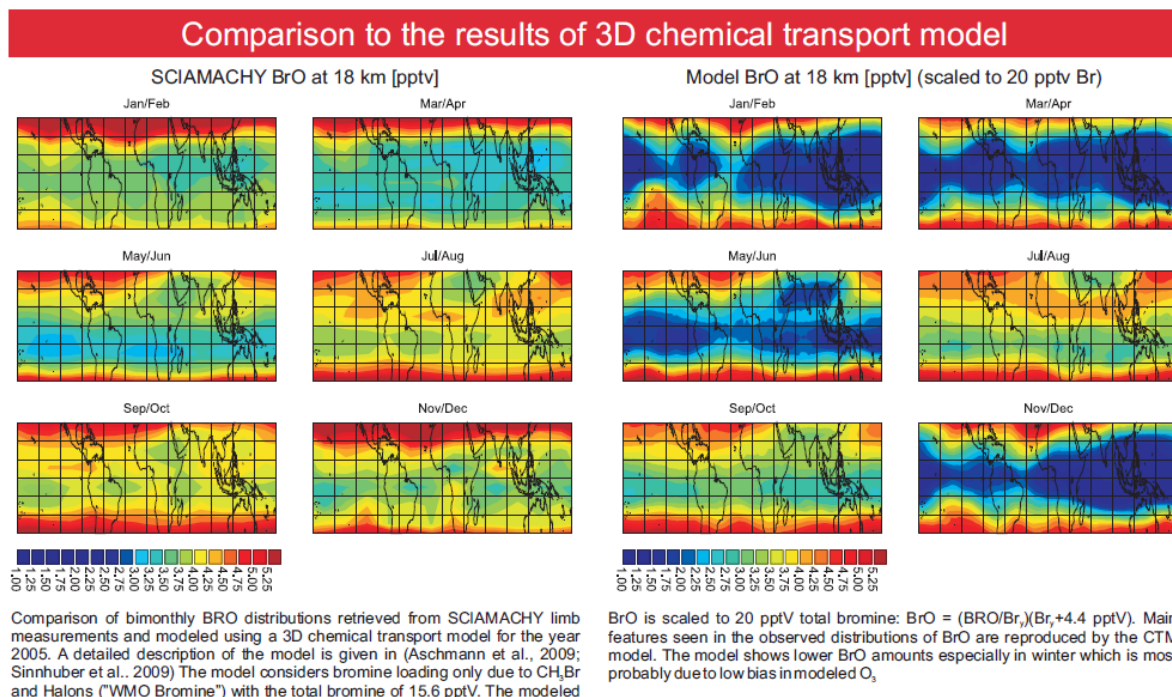
Die resultierenden Spurengasverteilungen liefern einen entscheidenden Beitrag zur globalen Erfassung der Erdatmosphäre und sind in dieser Gute bisher nicht systematisch erstellt worden. Für ausgesuchte atmosphärische Parameter wird eine Abdeckung angestrebt, die sowohl räumlich wie auch zeitlich so lückenlos wie möglich ist. Die Datenlage im Fall von SCIAMACHY läßt eine globale Abdeckung innerhalb von etwa sechs Tagen zu.

#### Ergebnisse

Wie im vorangegangenen Berichtszeitraum dient die beim HLRN abgenommene Rechenleistung der langfristigen Erstellung von globalen Spurengaskarten und Profilen und schließt die Lücke in der Verfügbarkeit von höherrangigen SCIAMACHY-Datenprodukten. Ferner dient sie nach wie vor der Validation der operationellen Level 2-Produkte und der Abwicklung von Drittmittelprojekten. Die massgebliche Beteiligung der Arbeitsgruppe an der "Quality Working Group" für SCIAMACHY führte im Berichtszeitraum zu spezifischen Berechnungen, die insbesondere der Qualitätskontrolle offizieller Agenturprodukte dienen.

Neben der projektspezifischen Berechnung von Daten diente die Rechenleistung auch der wissenschaftlichen Gemeinde, die auf diese Weise mit (den zur Zeit einzigen) systematisch berechneten Profildaten versorgt wird.

Eine weiterer wichtiger Schritt ist die Einbeziehung von Wolkenparametern. Die Spurengasauswertung ist dringend auf die Einbeziehung der Höhe der Wolkenoberkante, geometrischer Ausdehnung und Wolkenbedeckungsgrad angewiesen. Die Bestimmung dieser Parameter ist ebenfalls sehr rechenzeitintensiv. Dem Projekt liegt eine Datenbasis für die Wolkenparameter vor - die Einbindung ist vollständig abgeschlossen und funktionstüchtig. Ergebnisse sind in Kürze zu erwarten (s. Abschnitt Ausblick).



## Ausblick

Im Rahmen des EU-Projektes "Stratospheric Ozone: Halogen Impacts in a Varying Atmosphere (SHIVA)" sollen in 2009 BrO Daten aus SCIAMACHY Messungen abgeleitet und analysiert werden, wobei insbesondere der mögliche Einfluss von hohen Wolken auf die BrO Auswertung im Bereich der tropischen Tropopausenregion untersucht werden soll. Es sollen aus den SCIAMACHY BrO Messungen dann längerfristige Trends sowie die Variabilität auf saisonaler und inter-annualer Zeitskala näher bestimmt werden. Diese Daten sollen helfen, existierende Unsicherheiten bezüglich des Beitrages kurzlebiger Bromverbindungen auf die Ozonchemie in einem sich ändernden Klima zu reduzieren.

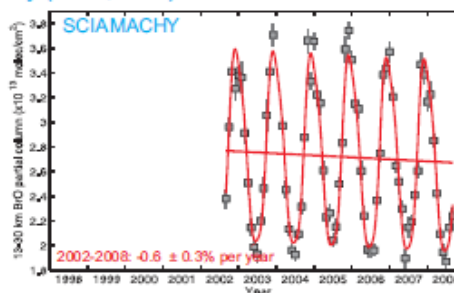
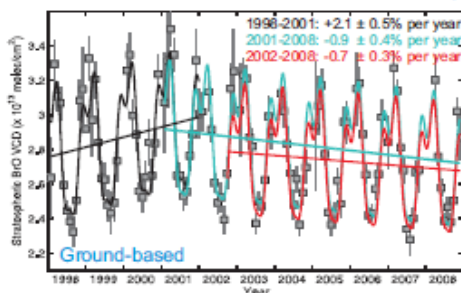
Die beigefügten Graphiken entstammen diesem Themenbereich.

## Comparison to ground-based measurements: stratospheric BrO trends

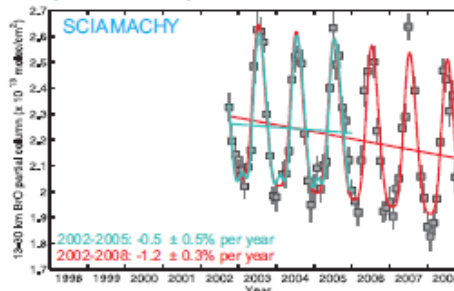
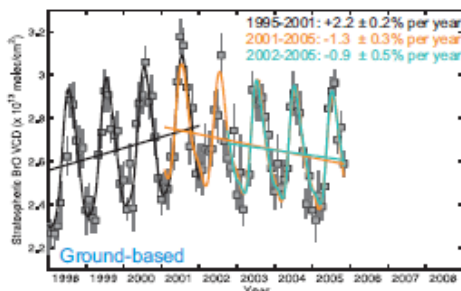
The trends presented below are obtained as follows:

- Ground-based: 80° SZA PM stratospheric columns derived by integrating low resolution BrO vertical profiles retrieved by applying the IASB-BIRA profiling tool to sunset (70-94° SZA) BrO zenith-sky observations (Hendrick et al., 2009)
- SCIAMACHY: profiles integrated in the 13-30 km (Harestua, OHP, and Lauder) and 15-30 km (Izaña) altitude range
- Trends are calculated according to (Hendrick et al., 2008), photochemical correction is not required for the trend study

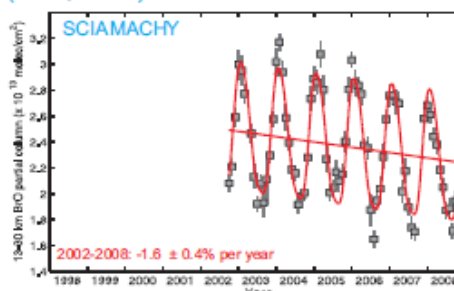
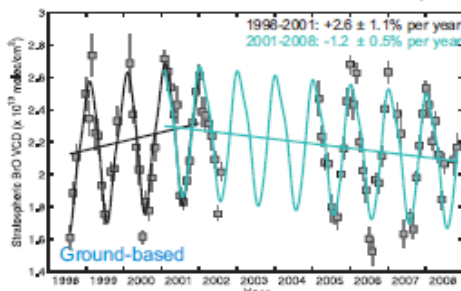
Harestua, Norway (60°N, 11°E)



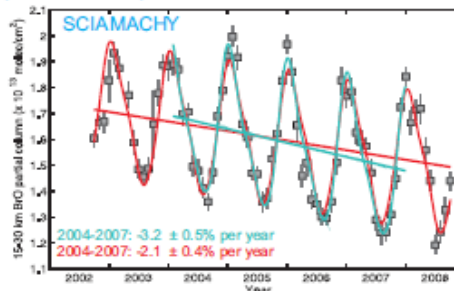
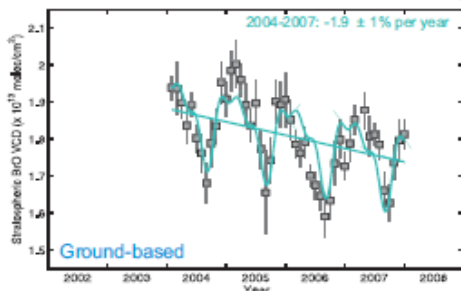
Lauder, New Zealand (45°S, 170°E)



OHP, France (44°N, 5.5°E)



Izaña, Spain (28°N, 16°W)



## Publikationen

Die folgenden Veröffentlichungen sind im Rahmen des HLRN-Kontingents 2008/2009 entstanden bzw. publiziert worden:

N. Montoux, A. Hauchecorne, J.-P. Pommereau, F. Lefèvre, G. Durry, R. L. Jones, A. Rozanov, S. Dhomse, J. P. Burrows, B. Morel, and H. Bencherif, Evaluation of balloon and satellite water vapour measurements in the Southern tropical and subtropical UTLS during the HIBISCUS campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, **9** (2009) 5299–5319.

F. Hendrick, A. Rozanov, P. V. Johnston, H. Bovensmann, M. De Maziere, C. Fayt, C. Hermans, K. Kreher, W. Lotz, B.-M. Sinnhuber, N. Theys, A. Thomas, J. P. Burrows, and M. Van Roozendael, Multi-year comparison of stratospheric BrO vertical profiles retrieved from SCIAMACHY limb and ground-based UV-visible measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, **2** (2009) 273–285.

N. Theys, M. Van Roozendael, Q. Errera, F. Hendrick, F. Daerden, S. Chabrilat, M. Dorf, K. Pfeilsticker, A. Rozanov, W. Lotz, J. P. Burrows, J.-C. Lambert, F. Goutail, H. K. Roscoe, and M. De Maziere, A global stratospheric bromine monoxide climatology based on the BASCOE chemical transport model, *Atmos. Chem. Phys.*, **9** (2009) 831–848.

## Veranstaltungen

Besuch des Workshops: Parallele Programmierung mit MPI und OpenMP vom 18. - 22.01.2010

## 6.4 hbk00020: Modellierung doppelt-diffusiver Konvektion und Schichtbildung im Ozean

HLRN-Projektkenung:	hbk00020
Laufzeit:	I/2009 – I/2010
Projektleiter:	Prof. Dr. Dirk Olbers <sup>1,2</sup>
Projektbearbeiter:	Thomas Zweigle <sup>1</sup> Dr. Martin Losch <sup>1</sup> Dr. Lars Nerger <sup>1</sup>
Institut / Einrichtung:	<sup>1</sup> Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung, Bremerhaven <sup>2</sup> Universität Bremen

### Übersicht

In einigen Regionen des Ozeans (z.B. im Tyrrhenischen Meer, in der Straße von Gibraltar, im Karibischen Meer, in den Polargebieten,...) ist die vertikale Wassersäule in so genannten thermohalinen Treppenstufen stabil geschichtet. Damit findet ein vertikaler Austausch von Temperatur, Salz, Nährstoffen u.a. durch Konvektion kaum statt. Stattdessen finden wir hier doppelt-diffusive Prozesse vor. Für die Modellierung dieser Prozesse wird eine sehr hohe Gitterauflösung benötigt, um die Diffusion von Temperatur und Salzgehalt auf einer Submillimeter-Skala darstellen zu können. In diesem Projekt wurden die doppelt-diffusive Prozesse, die zu einer Salzfingerbildung führen, mit Hilfe des MITgcm-Codes simuliert.

Die bisherigen Annahmen aus der linearen Theorie von Salz fingern konnten weitgehend bestätigt werden. Der hochgradig nichtlineare Prozess bei der Entstehung von Salz fingern konnte belegt und theoretisch weiter verstanden werden. Dies ist für das Verständnis von turbulenten und konvektiven Mischungsvorgängen von großer Wichtigkeit.

### Zusammenfassung und Projektbeschreibung

In einem vertikal stabil geschichteten Fluid (z.B. Wasser) nimmt die Dichte entgegen der Richtung der Schwerkraft (nach oben hin) ab. Die Stabilität einer solchen Schichtung hängt jedoch auch vom Verlauf der Temperatur und den Konzentrationen von im Fluid enthaltenen Stoffen ab. Für die Ozeanographie ist der im Folgenden beschriebene „Salzfingerfall“ von besonderem Interesse:

Nimmt die Temperatur nach oben hin zu, erzeugt dies eine stabile Schichtung. Wirkt nun dem stabilisierenden Temperaturgradienten ein destabilisierender Gradient des mittleren Molekulargewichts (z.B. Salzgehaltgradient) entgegen (d.h. salzigeres Wasser über salzarmem Wasser), so können die so genannten „Salzfinger“ entstehen.

Da die Wärmediffusion, das Mischen von Material mit verschiedenem Molekulargewicht (Salz, Nährstoffe, etc.) und die Konvektion selbst auf sehr unterschiedlichen Zeit- und Längenskalen ablaufen und auch miteinander wechselwirken, bereitet die numerische Simulation dieser Klasse von Strömungen besondere Schwierigkeiten. Einerseits muss das Verhältnis der Diffusivitäten von Salzgehalt zu Temperatur aufgelöst werden, jedoch beschränkt dies gleichzeitig das mögliche zu betrachtende Gebiet, sodass nur ein relativ kleines räumliches Gebiet für eine Integration in Betracht kommt.



## Modellbeschreibung

Als Grundlage diente ein reguläres Gitternetz mit 512 X 16 X 512 Gitterpunkten und einer Gitterweite von etwa 160  $\mu\text{m}$  verwendet.

Zur Beschreibung des doppelt-diffusiven Systems haben wir die Lewiszahl  $\tau$ , welche das Verhältnis der Diffusivitäten von Salzgehalt zu Temperatur angibt, sowie die Prandtlzahl  $\sigma$  als Verhältnis von Viskosität zur Diffusivität von Temperatur. Ferner gibt das Dichteverhältnis  $R_r$ , dargestellt als Quotient der Gradienten der Dichtekomponenten von Temperatur zu Salzgehalt, die Stabilität der Schichten an.

Die Temperatur und Salzgehaltsverteilung wurde als zwei Schichten Modell gewählt. Im Anfangszustand befindet sich in der oberen Hälfte warme, salzreiche Flüssigkeit, während sich in der unteren Hälfte kältere, salzarme Flüssigkeit befindet. Vergleiche dazu auch Abbildung 1: Die Anfangsschichtung ist noch klar erkennbar.

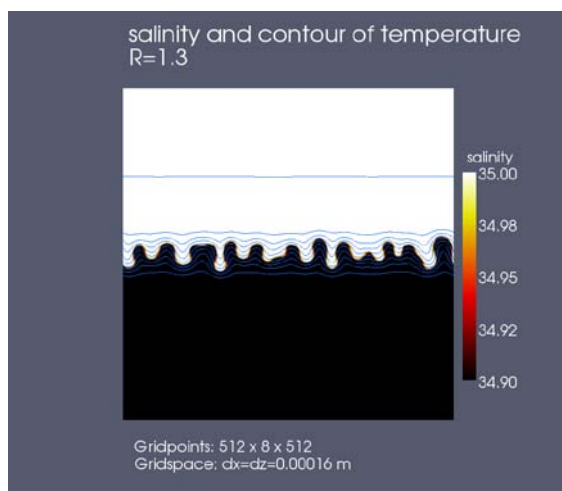


Abb. 1: Salzfinger im Anfangsstadium Salzgehalt und Temperaturkonturen ( $0,1^\circ$ ) nach 50 sec. Verwendete Lewiszahl  $\tau = 0,01$

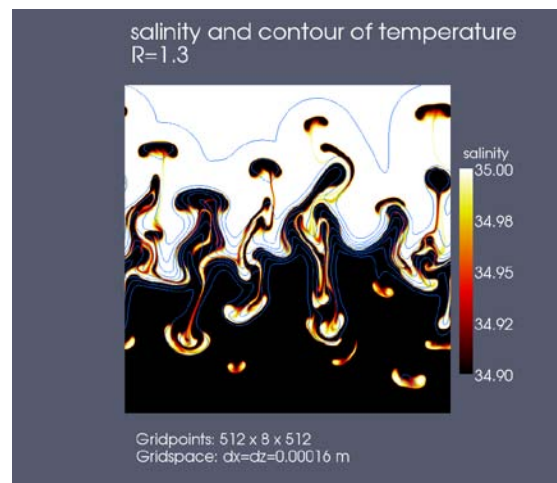


Abb. 2: Salzfinger im Übergang zu turbulenter Struktur. Salzgehalt und Temperaturkonturen ( $0,1^\circ$ ) nach 100 sec. Verwendete Lewiszahl  $\tau = 0,1$

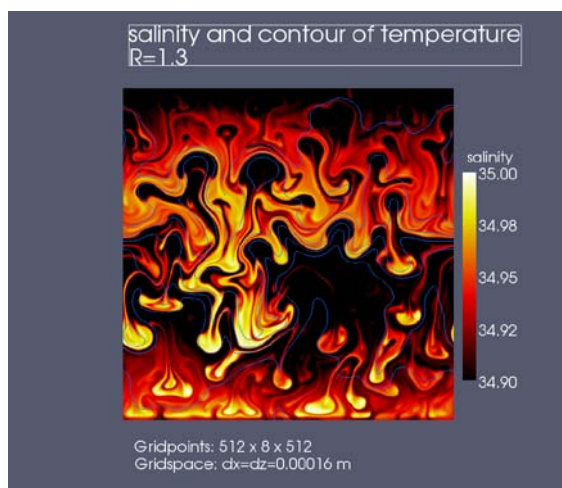


Abb. 3: Salzfingerstruktur mit Lewiszahl  $\tau = 0,01$  während der turbulenten Vermischungsphase. Salz-gehalt und Temperaturkonturen ( $0,1^\circ$ ) nach 300 sec.

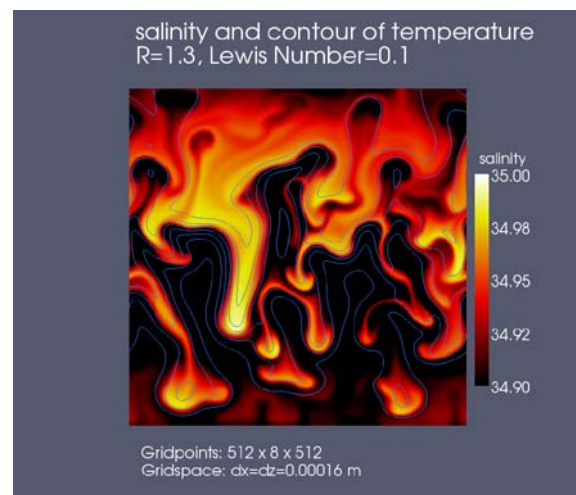


Abb. 4: Salzfingerstruktur mit Lewiszahl  $\tau = 0,1$  während der turbulenten Vermischungsphase. Salz-gehalt und Temperaturkonturen ( $0,1^\circ$ ) nach 300 sec.

Es wurden zwei Simulationen mit unterschiedlichen Lewiszahlen  $\tau = 0,01$  (ozeanähnlich) und  $\tau = 0,1$  (vereinfachter Wert) durchgeführt. Das Stabilitätsverhältnis zwischen den beiden Schichten betrug  $R_p \approx 1,3$ . Die Prandtlzahl wurde mit  $\sigma = 6.2$  gewählt.

## Ergebnisse

Im Rahmen der durchgeführten Simulationen konnte die entstehende Struktur der Salzfinger untersucht werden. Angetrieben durch eine lokale Instabilität, welche sich erst durch unterschiedliche Diffusionsraten von Temperatur und Salzgehalt ausprägt, entwickeln sich die Salzfinger nahe der Grenzschicht. Das daraus resultierende vertikale Dichteprofil erscheint dann in Form einer Zick-Zack Kurve wie Abbildung 5 für  $\tau = 0,01$  und Abbildung 6 für den Fall  $\tau = 0,1$  zeigt.

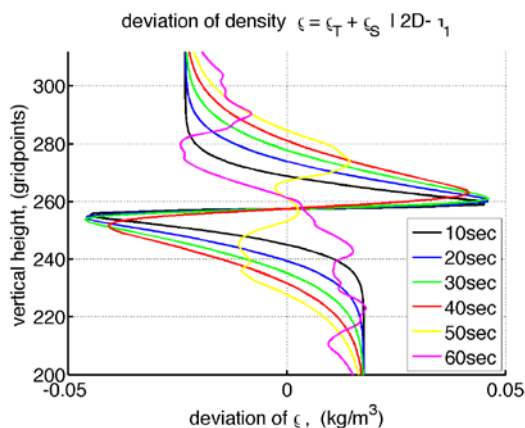


Abb. 5: Abweichung der Dichteverteilung  $\rho^{dev} = \rho_T^{dev} + \rho_S^{dev}$ . Vertikales Profil von 10 bis 60 sec. Lewiszahl  $\tau = 0,01$

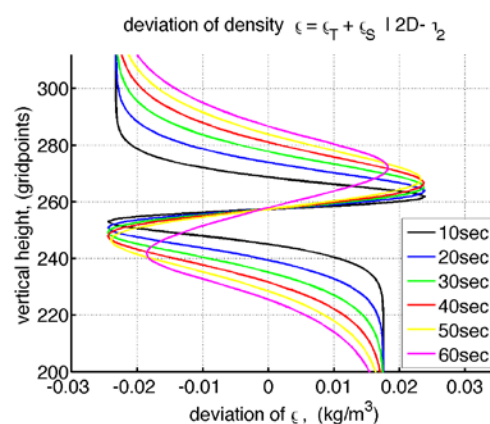


Abb. 6: Abweichung der Dichteverteilung  $\rho^{dev} = \rho_T^{dev} + \rho_S^{dev}$ . Vertikales Profil von 10 bis 60 sec. Lewiszahl  $\tau = 0,1$

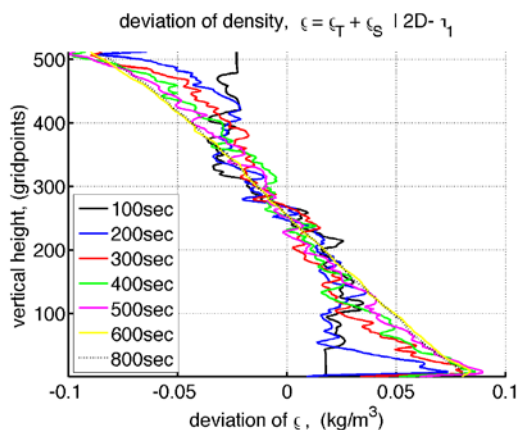


Abb. 7: Abweichung der Dichteverteilung  $\rho^{dev} = \rho_T^{dev} + \rho_S^{dev}$ . Vertikales Profil von 100 bis 800 sec. Lewiszahl  $\tau = 0,01$ . Vertikaler Transport der Instabilität über das Gebiet.

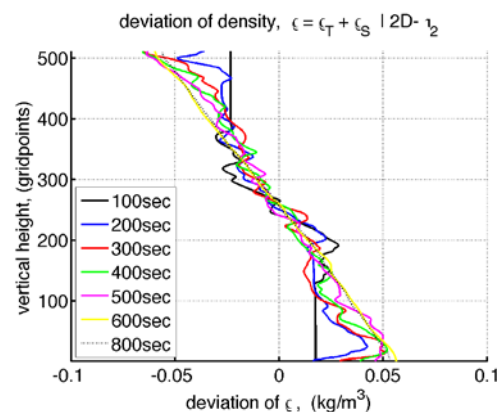


Abb. 8: Abweichung der Dichteverteilung  $\rho^{dev} = \rho_T^{dev} + \rho_S^{dev}$ . Vertikales Profil von 100 bis 800 sec. Lewiszahl  $\tau = 0,1$ . Der vertikale Transport der Instabilität ist deutlich geringer als im Fall von  $\tau = 0,01$ .

Die bisher verwendete lineare Theorie, wie z.B. in „P.G. Baines, A. E. Gill. On thermohaline convection with linear gradients. J. Fluid. Mech. **37**, part 2, (1969) 289 – 306.“ lässt sich ohne weiteres für den Bereich ober-, bzw. unterhalb Grenzschicht anwenden. Für den Bereich der Grenzschicht muss diese erst angepasst werden, da hier nichtlineare Prozesse stattfinden welche letztendlich das Vermischen der Schichten durch die Salzfinger einleiten.

Im weiteren Verlauf spaltet sich das Dichteprofil weiter auf und verläuft in mehreren Kaskaden. Die Instabilität, die ursprünglich nur an der Grenzschicht zu finden war, wird vertikal transportiert und trägt so zur weiteren Instabilität bei, was schließlich in einem turbulenten Vermischungsprozess der Schichten endet. Vergleiche hierzu die Abbildungen 7 und 8.

Der Vergleich zwischen den Simulationen mit unterschiedlicher Lewiszahl  $\tau$  zeigt beim entstehen der Salzfinger einen deutlich schnelleren Verlauf und ein „Aufbrechen“ der Instabilität in mehrere Zonen bei  $\tau = 0,01$ . Wohingegen das vertikale Dichteprofil bei  $\tau = 0,1$  aufgrund der höheren Diffusivität des Salzgehaltes seine charakteristische Form beibehält. Die Zone der Instabilität wächst weiter an, ohne sich wie im Fall von  $\tau = 0,01$  weiter aufzuspalten. Dieses Aufspalten geschieht erst sehr viel später und deutet auf einen weniger turbulenten Vermischungsprozess hin.

Ein Vergleich der turbulenten Struktur der Salzfinger wie Abbildung 3 und 4 zeigen, macht den Unterschied der verschiedenen Diffusionsverhältnisse  $\tau = 0,01$  und  $\tau = 0,1$  deutlich. Die Struktur und Form der Salzfinger, vor allem der Randschichten, ist für eine reale Lewiszahl deutlich ausgeprägter, als bei  $\tau = 0,1$ , was auch zu erwarten war. Die bisher in der Literatur verwendeten Lewiszahlen waren deutlich eingeschränkt aufgrund mangelnder Verfügbarkeit von Rechenleistung um die reale Lewiszahl  $\tau = 0,01$  auflösen zu können.

Ein Vergleich der turbulenten Flüsse - hier nicht gezeigt - von Temperatur und Salzgehalt der beiden Simulationen hingegen zeigt nur einen marginalen Unterschied.

### **Präsentationen und Ausblick**

Die erzielten Ergebnisse wurden in Posterform im Bereich der SPP „Metström“ Tagungen 2008 und 2009 präsentiert.

Weitere Interessen auf diesem Gebiet stellen die Schichtbildung der thermohalinen Treppenstufen in manchen Regionen der Ozeane dar und wie diese mit doppelt-diffusen Systemen wechselwirken können. Dazu sind weitere Simulationen nötig, bei denen die hier gewonnen Erkenntnisse zur Parametrisierung der Mischungsvorgänge einfließen werden. Wir erhoffen uns damit ein besseres Verständnis, wie solch kleinskalige Prozesse wie z.B. die durch Salzfinger erzeugten, Einfluss auf messbare Größen im Ozean können.



## 6.5 hbk00021: Global and Arctic ocean-ice simulations: FESOM under the CORE forcing

HLRN-Projektkenung:	hbk00021
Laufzeit:	IV/2009 – III/2010
Projektleiter:	Prof. Dr. Dirk Olbers <sup>1,2</sup>
Projektbearbeiter:	Qiang Wang <sup>1</sup> Dmitry Sidorenko <sup>1</sup> Sergey Danilov <sup>1</sup> Jens Schröter <sup>1</sup> Lars Nerger <sup>1</sup>
Institut / Einrichtung:	<sup>1</sup> Alfred-Wegener-Institute for Polar and Marine Research, Bremerhaven <sup>2</sup> Universität Bremen

### Overview

Simulations with global ocean-ice models are widely used to assist in understanding climate dynamics. There is a variety of ocean general circulation models available and used in numerous studies involving both assessment of future trends and understanding of currently observed tendencies. The Finite Element Sea ice-Ocean Model (FESOM) developed at AWI is a novel tool bringing about a possibility to work on unstructured meshes with variable resolution. It allows for local mesh refinement without nesting and faithful representation of coastlines and bottom topography. This opens a perspective toward running simulations with a regional focus embedded in a global ocean, which allows one to avoid the problem of nesting and open boundaries.

Since FESOM numerics is essentially different from that of regular grid models, model intercomparison studies are essential to assess the long-term performance of FESOM against other models well approved by the oceanographic community. The feedbacks from these studies can help to further improve the model with respect to both numerical efficiency and parameterizations. We use the CORE (Coordinated Ocean-ice Reference Experiments) atmospheric dataset as forcing in these intercomparison studies. CORE provides a common reference point for research groups developing and analyzing global ocean-ice models (Griffies et al., 2009). During the last year two intercomparison studies were undertaken. The first one involved assessing the performance of global FESOM forced by CORE normal year forcing against published results of CORE intercomparison project (Griffies et al., 2009). The second task was the intercomparison of ice characteristics in the Arctic as simulated by FESOM, MITgcm and NAOSIM (MOM) configured on same regional meshes. Analysis shows that FESOM has performance similar to other ocean models and observations.

### Results

The global model was planned to run for 500 model years under the normal year CORE forcing. This long time is required for the ocean to reach a semi-equilibrium state as shown by Griffies et al. (2009). The resolution of the mesh used in this task is one degree but increases to one fourth degree in the Arctic Ocean, coastal regions and several narrow straits. The forcing method (including datasets and bulk formulae) discussed by Griffies et al. (2009) is used. The horizontal diffusivity and viscosity is scaled by the grid size as it changes considerably from coarse to fine resolution regions.

It turned out that increasing the resolution (above  $1/4^\circ$ ) across the Greenland-Scotland ridge is necessary in order to have proper dense water export toward the Labrador Sea and to allow warm Atlantic water to enter the Arctic Ocean between Iceland and Scotland. This cannot be achieved in coarse resolution ocean models as found in earlier studies (Willebrand et al. 2001). The advantage of FESOM over structured mesh models is that the local mesh refinement was performed in this region instead of the commonly used bathymetry adjustment (see e.g., Beismann and Barnier, 2004).

The barotropic transport and meridional overturning circulation (MOC) streamfunctions from the model are shown in Fig. 1. Antarctic Circumpolar Current (ACC) is about 120 Sv through the Drake Passage, Indonesian Throughflow is about 10 Sv, and the strength of Gulf Stream is close to 60 Sv. The MOC streamfunction shows a relatively strong middepth cell with a maximum of 15 Sv. It extends to the south and the maximum is above 5 Sv at equator. The bottom cell is basin-wide and carries about 2 Sv. These results are similar to previous model results (Griffies et al., 2009). FESOM reproduced the features of the global ocean circulation in a long term run with skills similar to those of other models participating in the CORE intercomparison project.

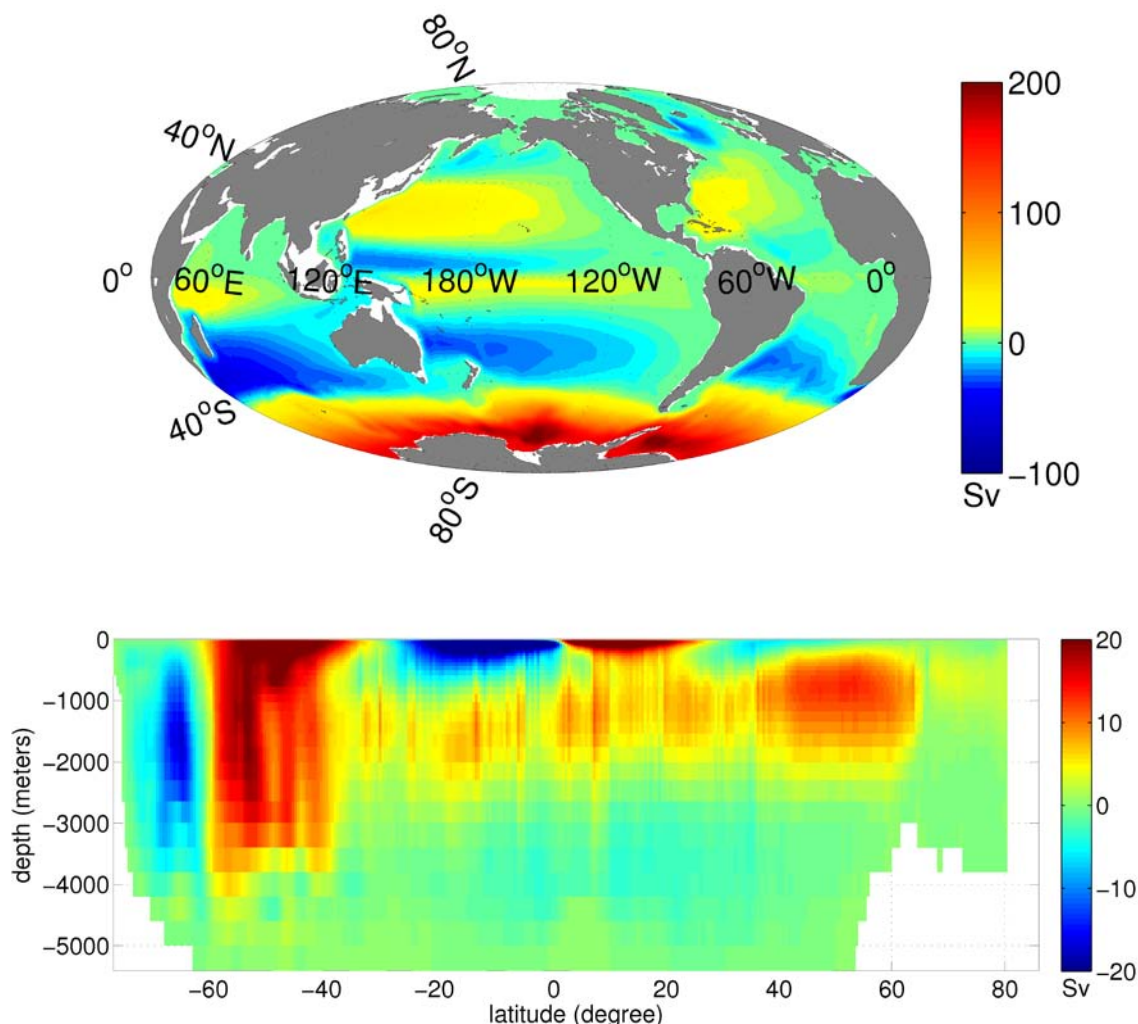


Fig. 1: Annual mean (upper) barotropic streamfunction and (lower) meridional overturning circulation streamfunction.

The regional Arctic configuration in the second intercomparison project is set up on a rotated mesh of 1/4 degree resolution. The surface mesh is regular and the computational node locations are the same as in the two structured grid models to ensure the possibility of direct intercomparison. No improvement is applied to the coastline and strait representation within FESOM as these can modify model dynamics locally, which is not the focus of this work. The same set of physical parameters are used by different models. Fig. 2 shows the ice extent in September for FESOM, MITgcm and observations. Both models have results close to observations and can reasonably reproduce the interannual variability.

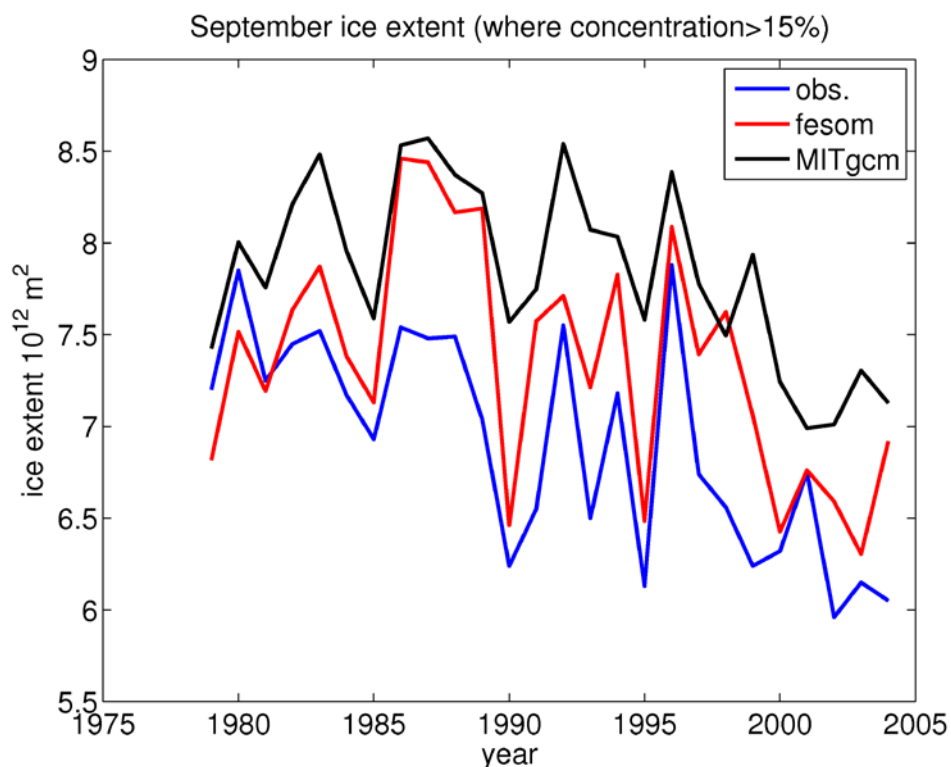


Figure 2: Series of ice extent in September in the northern hemisphere.

## Outlook

Based on last year's success, we would like to continue the HLRN project with focus on application of FESOM for the next few years. In the ocean it frequently happens that localized, small-scale dynamics (like overflows) have impact on the large or even global scale. A very fine resolution is usually required to properly resolve them in numerical simulations. To include their effects on large scale and/or global ocean circulation in simulations it is computationally beneficial to use unstructured mesh models, which allow for variable resolution with focus on these particular regions. Many regional studies performed thus far have been using regional configurations with prescribed open boundaries. Models formulated on unstructured meshes overcome this difficulty by seamlessly embedding the refined regions in a larger domain or even global ocean. Besides, many important geometric and bathymetric features in the ocean can only be resolved if regional focus is allowed. The next phase of the project will involve a few topics, including studies on Antarctic Bottom Water (AABW) formation and solid and liquid fresh water export from the Arctic Ocean through Fram Strait and Canadian Archipelago.

## References

Beismann, J. O., Barnier, B., Variability of the meridional overturning circulation of the North Atlantic: sensitivity to overflows of dense water masses. *Ocean Dynamics* **54** (2004) 92 – 106.

Griffies, S. M., Biastoch, A., Böning, C., Bryan, F., Danabasoglu, G., Chassignet, E. P., England, M. H., Gerdes, R., Haak, H., Hallberg, R. W., Hazeleger, W., Jungclaus, J., Large, W. G., Madec, G., Pirani, A., Samuels, B. L., Scheinert, M., Gupta, A. S., Severijns, C. A., Simmons, H. L., Treguier, A. M., Winton, M., Yeager, S., Yin, J., Coordinated Ocean-ice Reference Experiments (COREs). *Ocean Modelling* **26** (2009) 1 – 46.

Willebrand, J., Barnier, B., Böning, C., Dieterich, C., Killworth, P. D., Le Provost, C., Jia, Y. L., Molines, J. M., New, A. L., Circulation characteristics in three eddy-permitting models of the North Atlantic. *Prog. Oceanogr.* **48** (2001) 123 – 161.