

# Kapitel 4

## Laserinduzierte Desorption: CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)

### 4.1 Experimentelle Untersuchungen

Ausgangspunkt der in diesem Kapitel dokumentierten, theoretischen Untersuchungen sind experimentelle Studien zur Dynamik von CO-Molekülen, die infolge Laseranregung von einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche desorbieren [75–77]. Zunächst werden diese Experimente kurz erläutert: die Preparation und Charakterisierung des Adsorbat-Substrat-Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) sowie die laserinduzierte Desorption und nachfolgende Detektion der CO-Moleküle.

#### 4.1.1 Adsorption auf der Oberfläche

Als Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche dient ein epitaktisch aufgewachsener Oxidfilm auf der Cr(110)-Oberfläche eines Cr-Einkristalls. Die Cr(110)-Oberfläche wird durch Spaltung des Einkristalls erhalten und nachfolgend für die Oxidation in Sauerstoffumgebung erhitzt [78, 79]. Der resultierende Oxidfilm ist durch eine Reduktion der Oberflächenladung gekennzeichnet, die die polare Oberfläche energetisch stabilisiert. Dies wird für eine Cr-terminierte Oberfläche durch halbe Besetzung der Cr-Plätze und Relaxation des Abstandes der oberen Atomlagen erreicht [78–80]. Auf die so erhaltene Oberfläche wird CO bei einer Temperatur von 100 K adsorbiert. Die thermische Desorption bei 160 K weist eine schwache Chemisorption mit einer Bindungsenergie von 43 kJ/mol aus. Die CO-Moleküle adsorbieren stark geneigt bis flach liegend entlang der Verbindungsachse zwischen zwei Cr-Kationen [81, 82]. Diese Bindungsgeometrie der CO-Moleküle auf einer halb Cr-terminierten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche ist in Abb. 4.1 illustriert. In der Einheitszelle der Oberfläche ist die für die Adsorption favorisierte kurze Cr-Cr-Achse eingezeichnet [83].

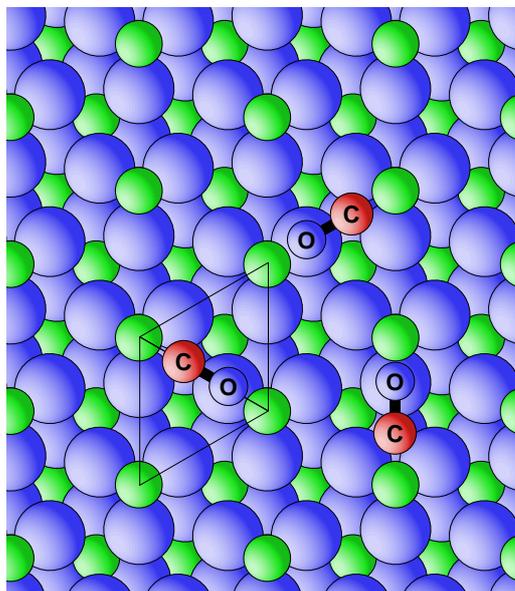


Abbildung 4.1: Adsorption von CO-Molekülen auf der halb Cr-terminierten  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche entlang der kurzen Cr-Cr-Achse in stark geneigter Bindungsgeometrie.

#### 4.1.2 Photodesorption und Detektion des Desorbates

Während der Photodesorptionsexperimente wird eine stetige CO-Belegung der Oberfläche im Submonolagenbereich durch hinreichende Zeitverzögerung zwischen zwei laserinduzierten Desorptionseignissen und den entsprechenden CO-Hintergrundgasdruck gewährleistet [77]. Die Photodesorption der CO-Moleküle wird mit 15 ns-Pulsen eines 6.4 eV-Lasers bei einer Temperatur von 100 K ausgelöst. Dabei verläuft der unpolarisierte Desorptionslaser parallel zur Oberflächennormale. Das CO-Desorbat wird mit *Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization* (REMPI) nach Rotations- und Vibrationszuständen aufgelöst nachgewiesen [76]. Dazu wird der linear polarisierte Nachweislaser in einer festen, azimuthalen Orientierung senkrecht zur Oberflächennormale durch das Detektionsgebiet über der Oberfläche geführt. Aus den erhaltenen Desorptionsspektren folgen viele Informationen über die Dynamik des Desorbates: Die zustandsaufgelöste Rotationsausrichtung der CO-Moleküle wird in zwei Messungen der Rotationsvibrationslinien mit zueinander senkrechten Polarisierungen des Nachweislasers bestimmt. Die Lateralgeschwindigkeitsverteilung der CO-Moleküle wird mittels DOPPLER-Spektroskopie der Rotationsvibrationslinien zustandsaufgelöst gemessen. Durch eine definierte Flugzeit zwischen Desorption und Detektion werden diese Größen zudem nach der Desorptionsgeschwindigkeit aufgelöst.

### Rovibronische Anregung im REMPI-Nachweis

Der Nachweis der CO-Moleküle erfolgt in einem  $(1+1')$  REMPI-Prozeß über die  $B^1\Sigma^+ \leftarrow X^1\Sigma^+$ -Anregung. Parallele Übergänge ( $\Sigma \leftarrow \Sigma$ ,  $\Pi \leftarrow \Pi$ , ...) sind durch ein  $\Sigma$ -artiges elektrisches Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  gekennzeichnet, das nur eine Komponente entlang der Molekülachse aufweist. Für senkrechte Übergänge ( $\Pi \leftarrow \Sigma$ ,  $\Delta \rightarrow \Pi$ , ...) hingegen verhält sich das elektrische Dipolmoment  $\Pi$ -artig und hat daher nur Komponenten senkrecht zur Molekülachse [84].

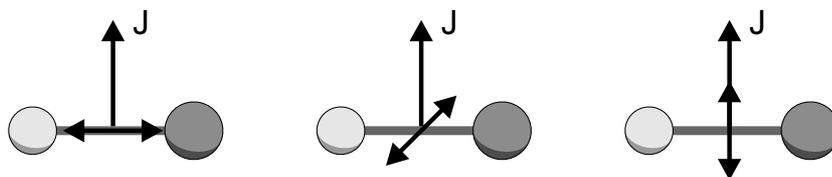


Abbildung 4.2: Klassische Richtungsbeziehung vom Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  des elektronischen Übergangs und dem Drehimpulsvektor  $\mathbf{J}$ : paralleler Übergang mit P- oder R-Zweig (rechts), senkrechter Übergang mit P- oder R-Zweig (mittig) bzw. Q-Zweig (links) [85].

Im klassischen Grenzfall wird der Drehimpulsvektor  $\mathbf{J}$  vom Rotationsdrehimpuls dominiert und steht daher senkrecht auf der Rotationsebene des Moleküls. Dann folgen aus der Vektorbeziehung zwischen Dipolmoment und Drehimpulsvektor, wie in Abb. 4.2 illustriert, die Dipolauswahlregeln für die erlaubten Rotationsübergänge. Da das Dipolmoment für parallele Übergänge mit dem Molekül rotiert kann ein elektromagnetisches Wechselfeld an die Rotation ankoppeln mit den bekannten Auswahlregeln  $\Delta J = -1$  (P-Zweig) bzw.  $\Delta J = +1$  (R-Zweig) (Abb. 4.2, links). Gleiches gilt für senkrechte Übergänge, wenn eine Komponente des Dipolmoments in der Rotationsebene des Moleküls liegt (Abb. 4.2, mittig). Darüber hinaus kann in senkrechten Übergängen eine Komponente entlang des Drehimpulsvektors auftreten. Eine solche Komponente des Dipolmoments ist raumfest und ändert seine Richtung mit der Rotation des Moleküls nicht. Deshalb kann ein elektromagnetisches Wechselfeld nicht daran ankoppeln, was auf die zusätzliche Auswahlregel  $\Delta J = 0$  (Q-Zweig) führt (Abb. 4.2, rechts). Die hier vollzogene Trennung von elektronischer und Rotationsanregung stellt eine stark vereinfachte Schematisierung dar und kann nicht das Auftreten von Q-Zweigen in parallelen Übergängen zwischen nicht  $\Sigma$ -artigen Zuständen erklären. Diese Darstellung veranschaulicht jedoch genau die Charakteristik des betrachteten  $^1\Sigma - ^1\Sigma$ -Übergangs, da ohne elektronischen Bahndrehimpuls und Spin der Gesamtdrehimpuls exakt gleich dem Rotationsdrehimpuls ist. Für eine detailliertere Beschreibung sei auf die Literatur verwiesen [84, 86].

### Rotationsausrichtung des Desorbates

Der verwendete Zwei-Photonen-Prozeß des REMPI-Nachweises ist in der Ionisation gesättigt [77]. Damit wird der Prozeß unabhängig vom Ionisationsschritt und kann im Anregungsschritt als Ein-Photonen-Absorption beschrieben werden [87, 88]. Deshalb ist die REMPI-Intensität proportional zum Quadrat  $|\boldsymbol{\varepsilon}_p \cdot \boldsymbol{\mu}|^2$  des Skalarprodukts aus raumfestem Polarisationsvektor  $\boldsymbol{\varepsilon}_p$  des Nachweislasers und molekülfixiertem Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu}$  des elektronischen Übergangs [89, 90]. In der klassischen Darstellung der Rotation des Moleküls ist dieses Skalarprodukt proportional zum Kosinus des Winkels zwischen beiden Vektoren. Abb. 4.3 zeigt das mit dem Molekül rotierende

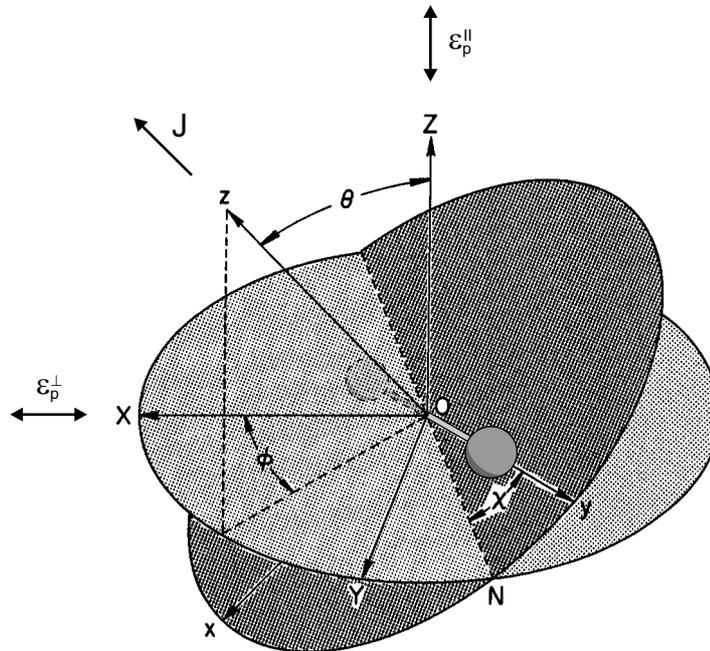


Abbildung 4.3: Die EULER-Winkel  $\{\chi, \theta, \phi\}$  überführen das rotierende Molekülsystem  $\{x, y, z\}$  in das raumfeste Laborsystem  $\{X, Y, Z\}$ . Dabei sind die Molekülachse und der Drehimpulsvektor  $\mathbf{J}$  der  $y$  bzw.  $z$ -Achse, die Oberflächennormale der  $Z$ -Achse zugeordnet. Der Nachweislaser wird parallel oder senkrecht zur Oberflächennormale polarisiert. Die Ausrichtung der zugehörigen Polarisationsvektoren  $\boldsymbol{\varepsilon}_p^{\parallel}$  und  $\boldsymbol{\varepsilon}_p^{\perp}$  ist durch die  $Z$ - bzw.  $X$ -Achse gegeben.

Koordinatensystem  $\{x, y, z\}$  und das raumfeste Laborsystem  $\{X, Y, Z\}$  des Nachweislasers. Die beiden Koordinatensysteme werden durch Rotationen um die EULER-Winkel  $\{\chi, \theta, \phi\}$  aufeinander abgebildet. Im Molekülsystem werden die Molekülachse und der Drehimpulsvektor der  $y$ - bzw.  $z$ -Achse, im

Laborsystem die Oberflächennormale der  $Z$ -Achse zugewiesen. Mit diesen Festlegungen folgt die gemessene REMPI-Intensität

$$I(j) \propto \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} |\boldsymbol{\varepsilon}_p \cdot \boldsymbol{\mu}|^2 p_j(\vartheta, \varphi) d\chi \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (4.1)$$

aus der klassischen Drehimpulsverteilung  $p_j(\vartheta, \varphi)$  der Moleküle im Laborsystem [90, 91]. Anschaulich wird dabei über die Rotation des Moleküls in  $\chi$  und anschließend über alle Richtungen  $\{\vartheta, \varphi\}$  im Laborsystem gemittelt.

Als zusätzliche Vereinfachung wird eine um die Oberflächennormale dreh-symmetrische Drehimpulsverteilung angenommen

$$p_j(\vartheta) = \frac{1}{4\pi} \sum_{k=0}^{k_{\max}} \frac{2k+1}{1+\delta_{k2}} A_0^{(k)}(j) P_k(\cos \vartheta), \quad (4.2)$$

die in LEGENDRE-Polynomen  $P_k(\cos \vartheta)$  entwickelt werden kann [85]. Die Entwicklungskoeffizienten  $A_0^{(k)}$  sind die axialen Terme der Orientierungs- und Ausrichtungparameter  $A_q^{(k)}$  mit Rang  $k$  und Komponente  $q$ . Die axialen Parameter  $A_0^{(k)}$  beschreiben die Anisotropie der Drehimpulsverteilung im polaren Winkel  $\vartheta$ , die nichtaxialen Parameter  $A_q^{(k)}$  mit  $q \neq 0$  zudem im azimuthalen Winkel  $\varphi$ . Abb. 4.4 illustriert dabei die Unterscheidung von Orientierung und Ausrichtung. Die Orientierungsparameter (mit ungeradem Rang  $k$ ) charakterisieren eine Polarisierung des Drehimpulsvektors  $\mathbf{J}$  bezüglich seiner vorzeichenbehafteten Richtung und somit des Drehsinns der Rotation (Abb. 4.4, links). Im Gegensatz dazu beschreiben die Ausrichtungparameter

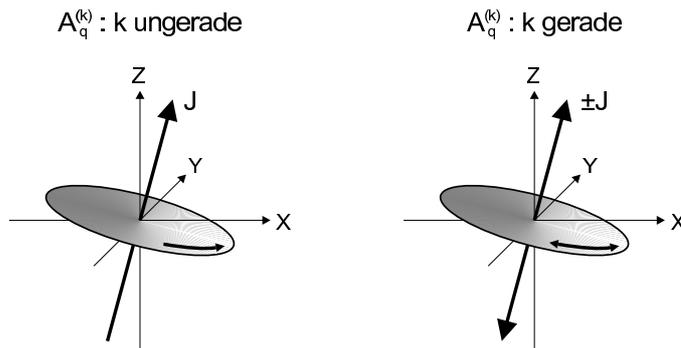


Abbildung 4.4: Orientierungs- und Ausrichtungparameter  $A_q^{(k)}$ . Die Verteilung der vorzeichenbehafteten Richtung des Drehimpulsvektors  $\mathbf{J}$  wird durch die Orientierungsparameter (Rang  $k$  ungerade) ausgedrückt (links). Dagegen wird die Verteilung der vorzeichenlosen Ausrichtung des Drehimpulsvektors  $\mathbf{J}$  durch die Ausrichtungparameter (Rang  $k$  gerade) wiedergegeben (rechts).

(mit geradem Rang  $k$ ) eine Polarisation des Drehimpulsvektors  $\mathbf{J}$  bezüglich seiner vorzeichenlosen Ausrichtung und folglich der Lage der Rotationsebene (Abb. 4.4, rechts) [85]. Eine quantenmechanische Beschreibung der Drehimpulsverteilung mit Orientierungs- und Ausrichtungsparametern wird in Abschnitt 4.8.1 entwickelt.

Der REMPI-Prozeß mit gesättigter Ionisation kann die Entwicklung der Drehimpulsverteilung (4.2) nur bis zum Rang  $k_{\max} = 2$  auflösen. In der REMPI-Intensität (4.1) ist der quadratische Term im Dipolmoment maximal vom Rang  $k = 2$ . Folglich werden alle Terme mit Rang  $k > 2$  wegen der Orthogonalität der LEGENDRE-Polynome aus der REMPI-Intensität herausprojiziert. Entsprechend seiner Symmetrie koppelt linear polarisiertes Licht nur an die Ausrichtung der Drehimpulsverteilung, zirkular polarisiertes Licht dagegen an deren Orientierung. Deshalb beschränkt sich die Entwicklung der Drehimpulsverteilung (4.2) für den verwendeten REMPI-Nachweis schließlich auf die Terme des Monopols und Quadrupols  $k = 0$  bzw.  $k = 2$ . Dabei gibt das Monopolmoment  $A_0^{(0)}(j) = n(j)$  die Besetzung des Drehimpulszustands  $j$  an. Das Quadrupolmoment hingegen

$$A_0^{(2)}(j) = 2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p_j(\vartheta) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi \quad (4.3)$$

ist ein quantitatives Maß für die Rotationsausrichtung der Moleküle. Der Faktor Zwei sowie der entsprechende Faktor Einhalb in der Entwicklung (4.2) für  $k = 2$  geht auf eine historisch begründete Konvention nach Fano und Macek zurück [92].

Um das Quadrupolmoment zu erhalten, werden zwei REMPI-Intensitäten der Rotationsvibrationslinien bestimmt. Die Intensität  $I_{\parallel}$  wird mit parallel zur Oberflächennormale polarisiertem Licht gemessen, die Intensität  $I_{\perp}$  dagegen mit senkrecht zur Oberflächennormale polarisiertem Licht. In Abb. 4.3 sind die zugehörigen Polarisationsvektoren  $\boldsymbol{\epsilon}_p^{\parallel}$  und  $\boldsymbol{\epsilon}_p^{\perp}$  der Z- bzw. X-Achse des Laborsystems zugeordnet. Für den im REMPI-Nachweis ausgenutzten  ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ -Übergang ist das Dipolmoment entlang des Moleküls und somit der  $y$ -Achse ausgerichtet. Folglich sind die Skalarprodukte  $\boldsymbol{\epsilon}_p^{\parallel} \cdot \boldsymbol{\mu}$  und  $\boldsymbol{\epsilon}_p^{\perp} \cdot \boldsymbol{\mu}$  proportional zu den Richtungskosinussen  $\Phi_{Zy}$  bzw.  $\Phi_{Xy}$ . Mit der expliziten Form der Richtungskosinuse aus Anhang B und der Entwicklung der Drehimpulsverteilung (4.2) in Monopol und Quadrupol lassen sich die REMPI-Intensitäten  $I_{\parallel}$  und  $I_{\perp}$  via Gl. (4.1) formal bestimmen. Dann folgt aus den resultierenden Ausdrücken die Polarisationsanisotropie

$$R = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + 2I_{\perp}} = -\frac{1}{4}A_0^2(j) \quad (4.4)$$

als Vielfaches des bezüglich der Besetzung renormierten Quadrupolmoments.

Abb. 4.5 zeigt die Abhängigkeit des so erhaltenen Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand für desorbierende CO-Moleküle, die im Vibrationsgrundzustand mit verschiedenen Desorptionsgeschwindigkeiten nachgewiesen werden. Die Einblendung erklärt die anschauliche Bedeutung des Quadrupolmoments. Ein positiver Wert zeigt eine vorzugsweise Ausrichtung des Drehimpulsvektors entlang der Oberflächennormale an, die Moleküle desorbieren mit einer Helikopterrotation. Ein negativer Wert weist eine vorzugsweise Ausrichtung des Drehimpulsvektors senkrecht zur Oberflächennormale aus, die Moleküle desorbieren mit einer Wagenradrotation. In der klassischen Beschreibung liegt der Wert des Quadrupolmoments zwischen  $-1$  und  $+2$ .

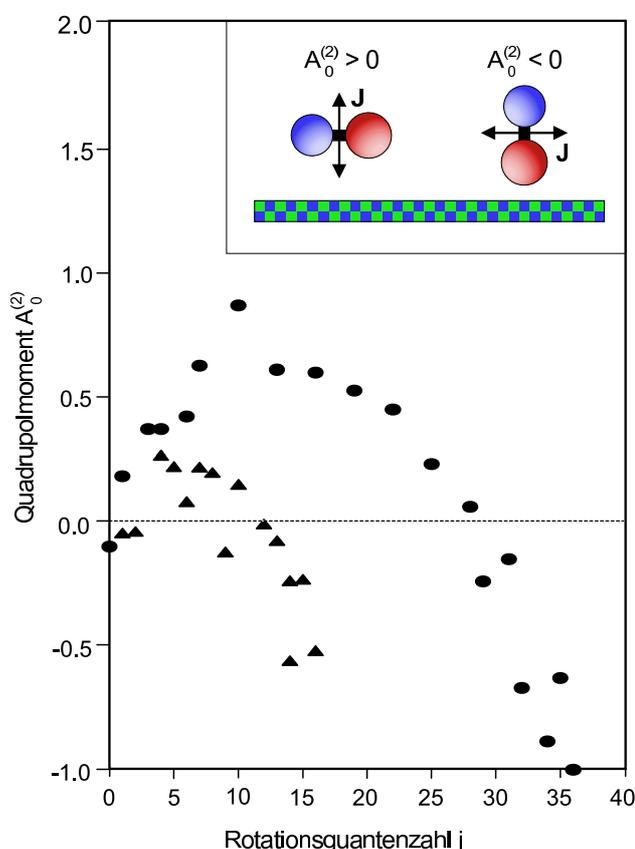


Abbildung 4.5: Experimentell gefundene Rotationsausrichtung der CO-Moleküle nach laserinduzierter Desorption von der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche im Vibrationsgrundzustand. Ein positives/negatives Quadrupolmoment zeigt eine vorzugsweise Helikopter- bzw. Wagenradrotation der desorbierenden Moleküle an. Gezeigt ist die Abhängigkeit des Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand  $j$  für einen langsamen (Dreiecke:  $v_{\text{des}} = 340$  m/s) und einen schnellen (Punkte:  $v_{\text{des}} = 1160$  m/s) Desorptionskanal.

Allgemein wird für kleine Drehimpulszustände ein positives, für große Drehimpulszustände ein negatives Quadrupolmoment beobachtet. Die CO-Moleküle desorbieren daher bei geringer Rotationsanregung bevorzugt in einer Helikopterbewegung, bei starker Rotationsanregung in einer Wagenradbewegung. Dabei ist die Polarisationsamplitude des Quadrupolmoments im schnellen Desorptionskanal ( $v_{\text{des}} = 1160 \text{ m/s}$ ) größer als im langsamen Desorptionskanal ( $v_{\text{des}} = 340 \text{ m/s}$ ). Zudem erfolgt für die kleine Desorptionsgeschwindigkeit der Nulldurchgang des Quadrupolmoments und damit der Übergang von Helikopter- zur Wagenradbewegung beim Drehimpuls  $j \approx 10$ . Für die große Desorptionsgeschwindigkeit ändert sich der Charakter der Rotationsbewegung hingegen um den Drehimpuls  $j \approx 30$ .

### Lateralgeschwindigkeitsverteilungen des Desorbates

Um laterale Geschwindigkeitsverteilungen zu bestimmen, werden die einzelnen Rotationvibrationslinien der Desorptionsspektren in Form und Breite aufgelöst gemessen. Dazu wird die spektrale Auflösung des Nachweislasers auf  $\Delta\bar{\nu} = 0.04 \text{ cm}^{-1}$  verfeinert. Der einzig signifikante Beitrag zur Linienverbreiterung ist durch DOPPLER-Verschiebung gegeben [75]. Die Verschiebung  $\bar{\nu} - \bar{\nu}_0$  der Rotationsvibrationslinie bei der Wellenzahl  $\bar{\nu}_0$  ist folglich proportional zur Lateralgeschwindigkeit  $v_{\text{lat}}$  der Moleküle entlang des Nachweislasers. Die resultierenden DOPPLER-Profile der Rotationsvibrationslinien können somit leicht über die DOPPLER-Beziehung

$$\bar{\nu} - \bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_0 \frac{v_{\text{lat}}}{c} \quad (4.5)$$

mit der Lichtgeschwindigkeit  $c$  in Lateralgeschwindigkeitsverteilungen überführt werden. Abb. 4.6 illustriert die gemessenen DOPPLER-Profile für CO-Moleküle, die im Vibrationsgrundzustand desorbieren. Dabei sind sowohl DOPPLER-Verschiebung als auch Lateralgeschwindigkeit bezeichnet. Für den Drehimpulszustand  $j = 12$  wird die Abhängigkeit des DOPPLER-Profils von der Desorptionsgeschwindigkeit gezeigt (Abb. 4.6, links), für die Desorptionsgeschwindigkeit  $v_{\text{des}} = 1160 \text{ m/s}$  die Abhängigkeit vom Drehimpulszustand (Abb. 4.6, rechts). Die DOPPLER-Profile sind unabhängig von Desorptionsgeschwindigkeit und Drehimpulszustand durch eine einfache Peakstruktur gekennzeichnet und unterscheiden sich nur unwesentlich in der Halbwertsbreite und der totalen Breite. Die resultierende mittlere und maximale Lateralgeschwindigkeit der CO-Moleküle beträgt  $v_{\text{lat}}^{\text{ave}} = 430 \text{ m/s}$  bzw.  $v_{\text{lat}}^{\text{max}} = 900 \text{ m/s}$ . Lediglich für kleinere Desorptionsgeschwindigkeiten wird die Breite der DOPPLER-Profile geringfügig kleiner. Dies kann jedoch durch die geometrische Anordnung des Nachweises bedingt sein, die nur die Detektion

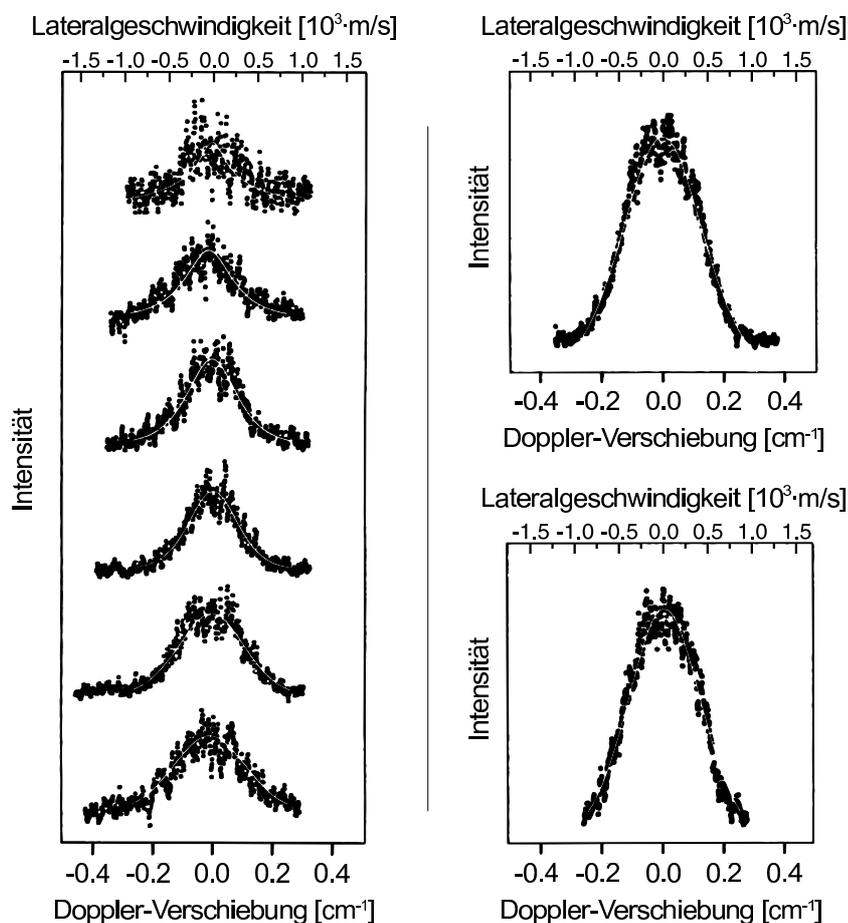


Abbildung 4.6: Experimentell erhaltene DOPPLER-Profile der CO-Moleküle nach laserinduzierter Desorption von der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche im Vibrationsgrundzustand. Neben der gemessenen DOPPLER-Verschiebung ist auch die zugehörige Lateralgeschwindigkeit angegeben. Links ist die Abhängigkeit des Profils für den Drehimpulszustand  $j = 12$  von der Desorptionsgeschwindigkeit  $v_{\text{des}}$  gezeigt: 145 m/s (oberste Kurve), 340 m/s, 480 m/s, 650 m/s, 1160 m/s, 1930 m/s (unterste Kurve). Rechts ist die Abhängigkeit des Profils für die Desorptionsgeschwindigkeit  $v_{\text{des}} = 1160$  m/s vom Drehimpulszustand dargestellt:  $j = 8$  (obere Kurve) und  $j = 31$  (untere Kurve).

innerhalb eines Kegels von  $\pm 30^\circ$  um die Oberflächennormale ermöglicht [75]. Bei kleineren Desorptionsgeschwindigkeiten werden folglich nicht mehr alle desorbierenden CO-Moleküle detektiert. Dies müßte sich in einem *cut-off* an den Flanken der DOPPLER-Profile zeigen. Durch das kleine Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung ist jedoch ein solcher Abfall der Intensität nicht mehr auflösbar.

Im nächsten Abschnitt wird für die nachfolgenden, theoretischen Untersuchungen die Symmetrie der adsorbierten CO-Moleküle bestimmt.

## 4.2 Symmetrie des CO-Adsorbates

Die Symmetrie einer Oberfläche wird im Rahmen der allgemeinen Gruppentheorie durch 2D Raumgruppen charakterisiert [93]. Für planare Objekte, wie Oberflächen, sind die Symmetrieoperationen auf Drehungen um Achsen, die senkrecht auf der Objektfläche stehen, und Spiegelungen an Spiegellinien, die in der Objektfläche liegen, beschränkt. Aufgrund der Translationssymmetrie treten zudem noch Gleitspiegelungen an Gleitlinien auf.

Jeder 2D Raumgruppe ist eine korrespondierende Punktgruppe zugeordnet. Somit wird eine gegebene Oberfläche neben der 2D Raumgruppe auch nach einer Punktgruppe  $\mathbf{G}_{\text{sur}}$  der Ordnung  $h_{\text{sur}}$  klassifiziert, die die gesamte Punktsymmetrie der Oberfläche beschreibt. Adsorbiert ein einzelnes Molekül auf der Oberfläche, wird der Adsorptionsplatz ausgezeichnet und die Translationssymmetrie gebrochen. Folglich wird die 2D Raumgruppe der Oberfläche auf eine lokale Punktgruppe  $\mathbf{G}_{\text{loc}} \subseteq \mathbf{G}_{\text{sur}}$  der Ordnung  $h_{\text{loc}}$  reduziert, die die lokale Symmetrie des Adsorbates charakterisiert. In der Realität adsorbiert jedoch eine große Anzahl von Molekülen auf der Oberfläche, es bildet sich ein Adsorbatenensemble. Umfaßt die lokale Symmetrie des Adsorbates nicht die gesamte Punktsymmetrie der Oberfläche, also  $\mathbf{G}_{\text{loc}} \subset \mathbf{G}_{\text{sur}}$ , existieren äquivalente Adsorptionsplätze auf der Oberfläche entsprechend der bisher nicht berücksichtigten Punktsymmetrie. Bei Adsorption in lokaler Ordnung auf einer wohldefinierten Oberfläche werden diese äquivalenten Adsorptionsplätze statistisch mit gleicher Wahrscheinlichkeit von den Molekülen besetzt. Unter diesen Voraussetzungen besitzt das Adsorbat über die lokale Symmetrie hinaus eine Ensemblesymmetrie. Gruppentheoretisch wird ein solches Adsorbatenensemble durch eine Zerlegung der Punktgruppe der Oberfläche

$$\mathbf{G}_{\text{sur}} = \mathbf{G}_{\text{loc}} + a_{\text{ens}}^2 \mathbf{G}_{\text{loc}} + \cdots + a_{\text{ens}}^n \mathbf{G}_{\text{loc}} \quad (4.6)$$

in Nebenklassen bezüglich der lokalen Punktgruppe  $\mathbf{G}_{\text{loc}}$  beschrieben [94, 95]. Dabei repräsentieren die  $n = h_{\text{sur}}/h_{\text{loc}}$  Nebenklassen die äquivalenten Adsorptionsplätze, die durch die Symmetrieoperationen  $a_{\text{ens}}^i$  ( $i = 1, \dots, n$ ) der Ensemblesymmetrie aufeinander abgebildet werden. Für die triviale Nebenklasse  $\mathbf{G}_{\text{loc}}$  in Gl. (4.6) wird die Identitätsoperation  $a_{\text{ens}}^1 = E$  weggelassen. Folglich wird dem Adsorbat die vollständige Punktsymmetrie der Oberfläche auferlegt, und dementsprechend auch allen Observablen integrierender Meßmethoden, die gleichmäßig über alle Adsorptionsplätze mitteln und diese Symmetrie nicht verletzen.

Das Adsorbat auf einer Oberfläche kann sowohl lokale als auch Ensemblesymmetrie bezüglich der Drehung besitzen, da die Punktgruppe  $C_f$  einer  $f$ -zähligen Drehsymmetrie echte Untergruppen enthalten kann. Im Falle der Spiegelung hingegen zeigt das Adsorbat entweder lokale oder Ensemblesymmetrie, denn die Punktgruppen  $C_s^{(i)}$  ( $i = 1, \dots, f$ ), die zu einer  $f$ -zähligen Drehachse gehören, haben keine echten Untergruppen.

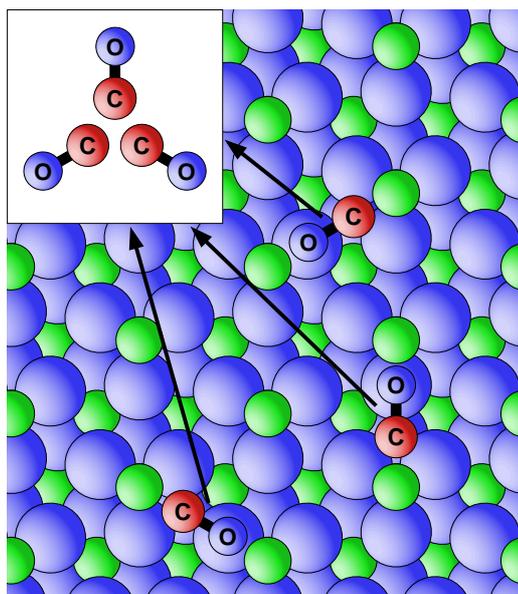


Abbildung 4.7: Lokale  $C_s^{(1)}$  Symmetrie und  $C_3$  Ensemblesymmetrie der CO-Moleküle des Adsorbat-Substrat-Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001).

Die Anwendung dieser Symmetriebetrachtung auf CO-Moleküle, die auf einer Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche adsorbieren, ist in Abb. 4.7 illustriert. Wird die Asymmetrie der Cr-Kationen in den unteren Lagen vernachlässigt, zeigt die Oberfläche trigonale p31m Raumsymmetrie (Hermann-Mauguin-Notation), der die  $C_{3v}$  Punktsymmetrie (Schoenflies-Notation) zugeordnet ist. Dieses Strukturmodell geht aus *Low-Energy Electron Diffraction (LEED)* und *Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS)* an der präparierten Oxidoberfläche hervor [80]. Das einzelne, auf der Oberfläche adsorbierte CO-Molekül zeigt lokale  $C_s^{(1)}$  Symmetrie. Da in den Experimenten mit Belegungen unterhalb einer Monolage gearbeitet wird, haben die CO-Moleküle eine lokale Ordnung auf der wohldefinierten Oxidoberfläche. Deshalb besteht das CO-Adsorbat aus drei unterschiedlich orientierten äquivalenten Molekülensembles. Somit zeigt das gesamte CO-Adsorbat eine  $C_3$  Ensemblesymmetrie. Die gruppentheoretische Beschreibung dieses Adsorbatensembles ist durch die Zerlegung

der Punktgruppe der Oberfläche

$$\mathbf{C}_{3v} = \mathbf{C}_s^{(1)} + C_3 \mathbf{C}_s^{(1)} + C_3^2 \mathbf{C}_s^{(1)} \quad (4.7)$$

in Nebenklassen nach der lokalen  $\mathbf{C}_s^{(1)}$  Punktgruppe mittels der Drehungen  $\{C_3^0 = E, C_3^1, C_3^2\}$  der Ensemblesymmetrie gegeben. Folglich zeigt das CO-Adsorbat die vollständige Punktsymmetrie der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche.

### 4.3 Modell der Photodesorption

Der Prozess der laserinduzierten Desorption wird im Rahmen der *jumping wave packet* Methode für ein Zweizustandsmodell untersucht [96, 97]. Abb. 4.8 zeigt das Prinzip einer solchen Beschreibung für ein eindimensionales System, das nur von der Desorptionskoordinate  $Z$  abhängt. Ausgangspunkt der Simulation ist ein Wellenpaket aus Vibrationzuständen des elektronischen Grundzustands, das einer BOLTZMANN-Verteilung bestimmter Temperatur entspricht. Der Desorptionslaserpuls regt den Adsorbat-Substrat-Komplex elektronisch an: Das Wellenpaket wird über eine FRANK-CONDON-Anregung in den elektronisch angeregten Zustand versetzt. Aufgrund der veränderten Topologie (Gleichgewichtsabstand, Energiegradienten, ...) gewinnt das Wellenpaket während der Zeitentwicklung im angeregten Zustand kinetische Energie. Nach einer bestimmten Residenzlebensdauer wird das Wellenpaket instantan in den Grundzustand zurückversetzt. In der nachfolgenden Zeitentwicklung des Wellenpaketes kann die im angeregten Zustand gesammelte kinetische Energie zur Überwindung der Dissoziationsbarriere  $D_e$  genutzt werden. Schließlich bleibt ein bestimmter Teil des Wellenpaketes in der Potentialmulde des Grundzustands gebunden; das Molekül verharrt im adsorbierten Zustand auf der Oberfläche. Ein anderer Teil überwindet den Potentialwall und bewegt sich frei von potentieller Energie in positiver  $Z$ -Richtung; das Molekül löst sich von der Oberfläche und desorbiert. Die Norm dieser Wellenpaketanteile repräsentiert die Wahrscheinlichkeit für den einen bzw. anderen Reaktionskanal.

Eine realistische Beschreibung der Relaxation der elektronischen Anregung wird durch eine Lebensdauerermittlung erreicht. Dabei wird ein Ensemble von  $n_{\text{tra}}$  Quantentrajektorien mit verschiedenen Residenzlebensdauern  $t_n$  bestimmt. Eine solche Quantentrajektorie geht aus der gegebenen Startwellenfunktion  $\psi(0)$  durch die Propagation

$$\psi(t, t_n) = \exp(-i\hat{H}_{\text{gr}}(t - t_n)) \exp(-i\hat{H}_{\text{ex}}t_n)\psi(0) \quad (4.8)$$

hervor, wobei den HAMILTON-Operatoren  $\hat{H}_{\text{gr}}$  und  $\hat{H}_{\text{ex}}$  nach Gl. (2.13) die elektronischen Potentialflächen des Grundzustands  $V_{\text{gr}}$  bzw. angeregten Zu-

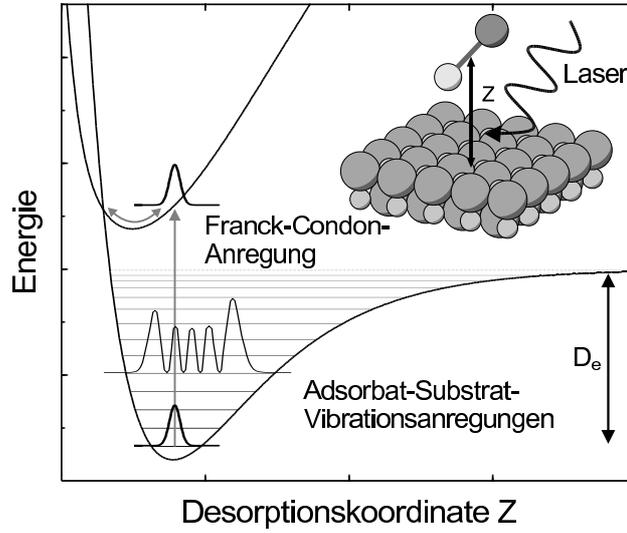


Abbildung 4.8: Modell der laserinduzierten Desorption mit zwei elektronischen Zuständen in einer eindimensionalen Beschreibung: Nach der vertikalen Anregung durch den Desorptionlaserpuls sammelt das Molekül kinetische Energie im angeregten Zustand, die nach der Relaxation in den Grundzustand für die Überwindung der Dissoziationsbarriere  $D_e$  ausreichen kann: Das Molekül desorbiert.

stands  $V_{\text{ex}}$  zugeordnet sind. Der Wellenfunktionsanteil  $\psi_A(t, t_n)$ , der während der Propagation im Grundzustand den Wechselwirkungsbereich verläßt und daher das desorbierende Molekül darstellt, wird fortlaufend auf ein asymptotisches Gitter übertragen. Im Anhang A wird der dazu verwendete Gitterwechsel eingehend beschrieben [98]. Die einzelne Quantentrajektorie wird bis zur Propagationszeit  $t$  verfolgt, nach der das Desorptionereignis mit der vollständigen Trennung der Wellenpaketanteile im Wechselwirkungs- und asymptotischen Bereich abgeschlossen ist. Die aus dem Ensemble von Quantentrajekturen resultierenden, asymptotischen Wellenfunktionen  $\psi_A(t_n)$  dienen als Zustandsgrößen des Desorbates für die Lebensdauerermittlung von Observablen.

Die Anteile des Erwartungswertes einer Observablen  $\hat{O}$  aus den Wellenfunktionen  $\psi_A(t_n)$  werden bezüglich eines exponentiellen Zerfallsgesetzes inkohärent gemittelt. In der Bildung des Erwartungswertes

$$\langle \hat{O} \rangle(t_{\text{res}}) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) \langle \psi_A | \hat{O} | \psi_A \rangle}{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) \langle \psi_A | \psi_A \rangle} \quad (4.9)$$

werden somit die Anteile der verschiedenen Quantentrajektorien mit dem

exponentiellen Faktor  $\exp(-t_n/t_{\text{res}})$  gewichtet. Die Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}}$  ist als spektroskopische Lebensdauer des elektronisch angeregten Zustands zu interpretieren und geht als ortsunabhängiger Parameter in die Mittelung ein. Der gemittelte Erwartungswert konvergiert für eine hinreichend kleine Schrittweite der Residenzlebensdauer  $\Delta t = t_{n+1} - t_n$  und eine in Abhängigkeit von der Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}}$  entsprechend groß gewählte maximale Residenzlebensdauer  $n_{\text{tra}}\Delta t$ .

Die eingeführte *jumping wave packet* Methode mit Lebensdauermitteilung ist der Lösung der LIOUVILLE-VON NEUMANN-Gleichung in einer entsprechenden Dichtematrixbeschreibung des Zweizustandsmodells äquivalent [99]. Der numerische Aufwand für die Beschreibung der Kerndynamik infolge einer elektronischen Anregung wird damit enorm reduziert: Statt der quadratisch mit der Darstellung skalierenden Dichtematrix wird ein Ensemble unabhängiger Wellenfunktion propagiert, die linear mit der Darstellung skalieren. Dadurch wird eine hochdimensionale Beschreibung des Photodesorptionsprozesses überhaupt erst möglich. Über das Modell der vollständigen Anregung mit exponentiellem Zerfall hinaus kann das Desorptionslaserfeld in Dipolnäherung und die Relaxation über Kopplung an dissipative Freiheitsgrade behandelt werden [100, 101]. Eine solche Wellenpaketdynamik ist einer entsprechenden Dichtematrixpropagation numerisch überlegen, erlaubt jedoch auch nur eine niederdimensionale Beschreibung [102].

Im nächsten Abschnitt werden die Potentialflächen der an der Laseranregung beteiligten elektronischen Zustände des Adsorbat-Substrat-Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) diskutiert.

## 4.4 Potentialflächen

Um die im Abschnitt 4.1 vorgestellten, experimentellen Untersuchungen zur Photodesorption der CO-Moleküle theoretisch zu modellieren, werden im Rahmen von quantenchemischen Clusterrechnungen multidimensionale, elektronische Potentialflächen des Adsorbat-Substrat-Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) bestimmt [83, 103, 104]. Dabei wird die Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche durch einen negativ geladenen Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6-</sup>-Cluster repräsentiert, der alle Adsorptionsgeometrien entlang der kurzen Cr-Cr-Achse der Oberfläche berücksichtigt. Dieser Cluster ist in ein ausgedehntes Punktladungsfeld eingebettet, das den Rest der Oberfläche darstellt. In dem Clustermodell wird die C<sub>3v</sub> Symmetrie der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)-Oberfläche auf die lokale C<sub>s</sub><sup>(1)</sup> Symmetrie eines Adsorptionsplatzes reduziert (siehe Abschnitt 4.2).

In Abb. 4.9 ist das CO-Molekül über dem Cr<sub>2</sub>O<sub>6</sub><sup>6-</sup>-Cluster mit den aktiven Koordinaten der 4D Potentialflächen gezeigt. Die Desorptionskoordinate  $Z$

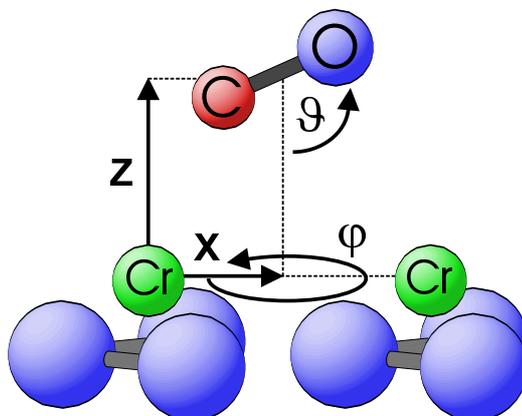


Abbildung 4.9: Koordinatendarstellung der Dynamik des CO-Moleküls auf der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche, die durch den  $\text{Cr}_2\text{O}_6^{6-}$ -Cluster repräsentiert wird. Als aktive Koordinaten werden die Desorptionskoordinate  $Z$ , der polare und der azimutale Winkel  $\vartheta$  bzw.  $\varphi$  und die laterale Koordinate  $X$  entlang der Cr-Cr-Achse des Clusters betrachtet.

ist notwendig, um das Desorptionsereignis prinzipiell zu beschreiben. Die Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  der Rotation des CO-Moleküls sind für die Analyse der Rotationsausrichtung erforderlich. Mit der lateralen Koordinate  $X$  entlang der Cr-Cr-Achse kann die Lateralgeschwindigkeitsverteilung des CO-Moleküls bestimmt werden. Aus systematischen Untersuchungen der Adsorptionsgeometrie des CO-Moleküls geht hervor, daß diese laterale Richtung die stärkste Topologie mit den größten Energiegradienten erfaßt. Eine Verschiebung in der lateralen Koordinate  $Y$  senkrecht zur Cr-Cr-Achse führt allgemein zu einer Verkleinerung der Bindungsenergie ohne starke Kopplung an die restlichen Koordinaten [83, 104]. Deshalb wird für die 4D Potentialflächen die Bewegung des CO-Moleküls auf die Cr-Cr-Achse eingeschränkt ( $Y_0 = 0$  a.u.). Die radiale Koordinate  $r$  des C-O-Abstands wird auf den Gleichgewichtsabstand  $r_0 = 2.132$  a.u. des CO-Moleküls in der Gasphase fixiert, da weder die Adsorption noch die elektronische Anregung durch den Desorptionlaser diesen Abstand stark ändern [83, 104]. Entsprechend dieser Beschränkung werden zum Vergleich experimentelle Ergebnisse für den Vibrationsgrundzustand  $\nu = 0$  herangezogen (vgl. Abschnitt 4.1). Die favorisierte Koordinatendarstellung  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  ermöglicht zudem, die zustandsaufgelöst gemessenen Größen auch theoretisch differentiell zu betrachten: die Rotationsausrichtung in Abhängigkeit von der Desorptionsgeschwindigkeit und die Lateralgeschwindigkeitsverteilung als Funktion der Rotationsanregung bzw. der Desorptionsgeschwindigkeit.

Der  $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand des adsorbierten CO-Moleküls wird in *Restric-*

ted *Open shell Hartree-Fock* (ROHF) Näherung bestimmt, um die ungepaarten *d*-Elektronen der Cr-Kationen des Clusters geeignet zu beschreiben. Die Beiträge zur Bindung an die Oberfläche sind durch elektrostatische Wechselwirkung und PAULI-Repulsion gegeben und werden auf diesem Näherungsniveau adäquat beschrieben. Elektronenkorrelation als entscheidender Beitrag zur Bindung wird in *Multiconfiguration Coupled Electron Pair Approximation* (MCCEPA) Rechnungen an ausgesuchten Adsorptionsgeometrien ausgeschlossen. Die resultierende Gleichgewichtskonfiguration des CO-Moleküls auf der Oberfläche  $\{Z = 4.5 \text{ a.u.}, X = 3.9 \text{ a.u.}, \vartheta = 128^\circ, \varphi = 180^\circ\}$  ist schon in Abb. 4.9 illustriert. Das CO-Molekül adsorbiert entlang der Cr-Cr-Achse zwischen zwei Cr-Kationen in stark geneigter Bindungsgeometrie. In dieser *O<sub>3</sub>-hollow* Position befindet sich das C-Atom auf dem dreizähligen Zwischenplatz der O-Anionen, während das O-Atom über dem koaxialen O-Anion liegt. Das globale Energieminimum  $E_{\min}^{\text{glo}} = -22 \text{ kJ/mol} = -0.0084 \text{ a.u.}$  (ROHF) bei der Gleichgewichtskonfiguration ist kleiner als der experimentell gefundene Wert von  $-43 \text{ kJ/mol}$ . Diese Abweichung wird durch Einbeziehung der Elektronenkorrelation (MCCEPA) um  $6 \text{ kJ/mol}$  verringert. Zudem wird die VAN-DER-WAALS-Anziehung zwischen Molekül und Oberfläche nicht explizit berücksichtigt, die abgeschätzt  $5 \text{ kJ/mol}$  zur Bindung beiträgt [83].

Als angeregter Zustand wird die interne Anregung  $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$  des CO-Moleküls betrachtet, die auf einen  $a^3\Pi$ - oder  $A^1\Pi$ -Zustand führt. Im Vergleich mit der Energie des Desorptionslasers von  $6.4 \text{ eV}$  betragen die Anregungsenergien dieser Zustände  $6.0$  bzw.  $8.0 \text{ eV}$  in der Gasphase [104]. In einem Dipolübergang ist die Besetzung des Triplett-Zustands im Gegensatz zum Singlett-Zustand wegen Änderung des Spins verboten. In dem komplizierten DIET-Prozeß werden jedoch wahrscheinlich beide Zustände populiert, der Triplett-Zustand durch indirekte Anregung über Elektron-Loch-Paare. Da sich die Topologien der Potentialflächen beider Zustände aufgrund des ungepaarten Spins nur gering unterscheiden, wird exemplarisch die Potentialfläche des  $a^3\Pi$ -Zustands bestimmt [104]. Die CO-Anregung  $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$  ist aufgrund der Population des zweifach entarteten  $2\pi^*$ -Orbitals nicht mehr mit dem Ansatz einer SLATER-Determinante darstellbar. Deshalb wird der angeregte  $a^3\Pi$ -Zustand in *Complete Active Space Self-Consistent Field* (CASSCF) Näherung berechnet. Der aktive Raum schließt dabei neben den an der Anregung beteiligten Orbitalen  $5\sigma, 2\pi^*$  auch die einfach besetzten  $3d$ -Orbitale der Cr-Kationen des  $\text{Cr}_2\text{O}_6^-$ -Clusters ein.

Abb. 4.10 zeigt die  $Z$ - $X$ -Abhängigkeit (links) und die  $\vartheta$ - $\varphi$ -Abhängigkeit (rechts) des  $X^1\Sigma^+$ -Grundzustand (unten) bzw. des angeregten  $a^3\Pi$ -Zustand (oben) an Schnitten in der Gleichgewichtskonfiguration der restlichen Koordinaten. Der Grundzustand zeigt in der Desorptionskoordinate den typischen Bindungsverlauf und in der lateralen Koordinate die Periode  $9.362 \text{ a.u.}$  der

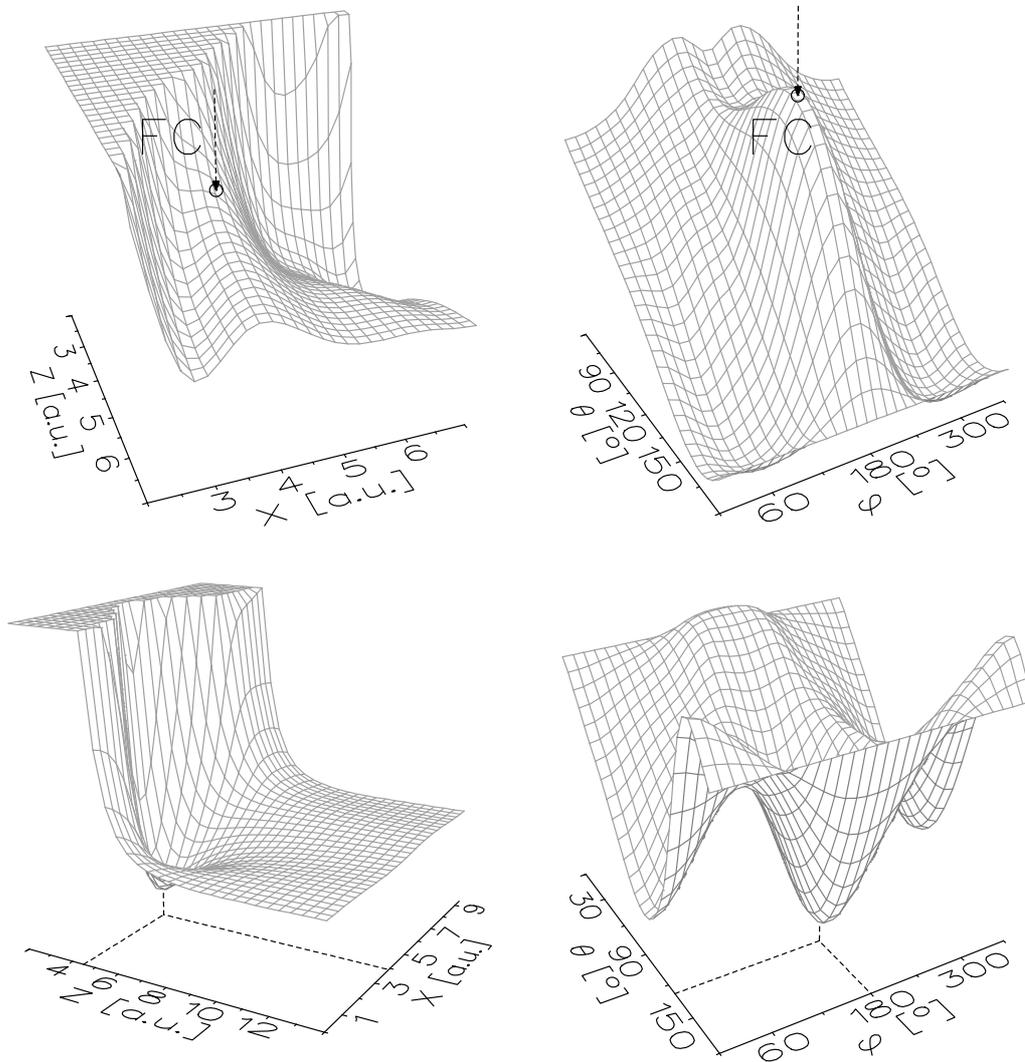


Abbildung 4.10: Schnitte der 4D Potentialflächen des  $X^1\Sigma^+$ -Grundzustands (unten) und des angeregten  $a^3\Pi$ -Zustands (oben) von CO auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . Die Darstellungen zeigen jeweils die  $Z$ - $X$ -Abhängigkeit (links) und die  $\vartheta$ - $\varphi$ -Abhängigkeit (rechts), während die restlichen Koordinaten auf der Gleichgewichtskonfiguration  $\{Z = 4.5 \text{ a.u.}, X = 3.9 \text{ a.u.}, \vartheta = 128^\circ, \varphi = 180^\circ\}$  festgehalten werden. Beim Grundzustand ist das globale Minimum der Gleichgewichtskonfiguration, beim angeregten Zustand der entsprechende FRANCK-CONDON-Punkt (FC) gekennzeichnet.

Einheitszelle. In der  $\vartheta$ - $\varphi$ -Abhängigkeit ist neben dem markierten globalen Minimum der  $O_3$ -*hollow* Position ein lokales Minimum  $E_{\min}^{\text{loc}} = -15 \text{ kJ/mol} = -0.0057 \text{ a.u.}$  bei  $\varphi = 0^\circ$  erkennbar. In der zugehörigen  $O$ -*ontop* Position adsorbiert das CO-Molekül nahezu flach liegend um  $180^\circ$  gedreht. Die beiden Minima sind durch eine Barriere von  $40 \text{ kJ/mol} = 0.0152 \text{ a.u.}$  getrennt.

Der FRANCK-CONDON-Punkt auf dem angeregten  $a^3\Pi$ -Zustand befindet sich auf einem in  $Z$ -Richtung abfallenden Sattel der  $X$ -Koordinate. Während für kleinere  $X$ -Werte der Gradient zu größeren  $Z$ -Werten erhalten bleibt, wird dagegen für größere  $X$ -Werte ein Abfall zu kleineren  $Z$ -Werten beobachtet. Das angeregte CO-Molekül wird somit anfänglich von der Oberfläche abgestoßen. Bei negativer Verschiebung entlang der Cr-Cr-Achse besteht ein ähnlich abstoßendes Verhalten, bei positiver Verschiebung hingegen erfährt das CO-Molekül eine Anziehung durch die Oberfläche. Desweiteren ist der FRANCK-CONDON-Punkt bezüglich der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  durch ein lokales Maximum gekennzeichnet. Bis auf einen kurzen, lokalen Abfall zu kleineren  $\vartheta$ -Werten wird ein sehr starker Gradient in positiver  $\vartheta$ -Richtung beobachtet. Entsprechend der  $C_s^{(1)}$  Symmetrie des Clustermodells verläuft der Abfall im Winkel  $\varphi$  symmetrisch zu kleinen bzw. größeren  $\varphi$ -Werten. Folglich wird das angeregte CO-Molekül durch unterschiedliche Abstoßung des C- bzw. O-Atoms aufgerichtet und aus der Cr-Cr-Achse gedrängt. Die Darstellung des angeregten Zustands in Abb. 4.10 zeigt nur den Bereich der Potentialfläche, der für die Dynamik innerhalb typischer Residenzlebensdauern  $t_n \propto 10 \text{ fs}$  relevant ist. Die Energiegradienten dieses Bereiches werden im Abschnitt 4.6 quantifiziert, der die Dynamik des CO-Moleküls im angeregten Zustand diskutiert.

## 4.5 Quantendynamische Simulation

Auf den eingeführten Potentialflächen wird die laserinduzierte Desorption der CO-Moleküle von der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche vierdimensional simuliert. Die in den nächsten Abschnitten folgende Diskussion der 4D Quantendynamik der desorbierenden CO-Moleküle ist als Vergleich zu vorangegangenen 3D Studien angelegt [47]. Die 3D Simulationen wurden in den Koordinaten  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  bei fixierter lateraler Position  $X_0$  durchgeführt. In diesen Untersuchungen konnte die Rotationausrichtung des CO-Desorbates theoretisch nachvollzogen und erklärt werden [5, 6]. Die 4D Simulationen der vorliegenden Arbeit berücksichtigen darüber hinaus mit der weiteren Koordinate  $X$  die Lateraldynamik der CO-Moleküle. Dadurch wird die zustandsaufgelöste Betrachtung lateraler Geschwindigkeitsverteilungen möglich, als auch die Untersuchung der Kopplung von Lateral- und Rotationsdynamik. Rechentech-

nisch zieht die Behandlung des zusätzlichen Freiheitsgrades den mehr als hundertfachen numerischen Aufwand nach sich, der erst durch die effiziente Parallelisierung der Quantendynamik zu bewältigen ist.

Für die 4D Simulationen kommt die parallelisierte Implementation auf der CRAY T3E 600 zum Einsatz. Die Wellenfunktion des desorbierenden CO-Moleküls wird auf einem Feld  $\{Z, X, \varphi, \vartheta\}$  der Größe  $N = 256 \times 128 \times 128 \times 80 = 3.4 \times 10^8 \equiv 5 \text{ GB}$  dargestellt. In der Splitpropagation der Wellenfunktion erweist sich der Zeitschritt  $\Delta t = 50 \text{ a.u.} = 1.2 \text{ fs}$  als ausreichend klein, die Dynamik des CO-Moleküls korrekt zu beschreiben. Die Berechnung einer 1.5 ps langen Quantentrajektorie dauert ca. 10 Stunden auf 128 PEs der CRAY T3E 600. Dabei erreicht die Implementation eine durchschnittliche Rechenleistung von ausgezeichneten 100 MFLOPS pro PE. Für die Lebensdauerermittlung ist die Berechnung von 70 Quantentrajektorien notwendig. Insgesamt beläuft sich somit die Rechenzeit der Simulation auf ca. 100000 Stunden. Hinzu kommen vorangehende Rechnungen zur Konvergenz von Darstellung und Propagation der Wellenfunktion, der Lebensdauerermittlung und anschließende Rechnungen zur Analyse der erhaltenen Resultate. Alle Parameter der Simulation sind in Anhang D aufgeführt.

## 4.6 Dynamik des angeregten CO-Moleküls

Ausgangspunkt der Dynamik im angeregten Zustand ist der Rovibrationsgrundzustand des Adsorbat-Substrat-Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001), da eine temperaturabhängige Beschreibung in den 3D Simulationen die Desorptionswahrscheinlichkeit als auch die Rotationsausrichtung der desorbierenden CO-Moleküle nur geringfügig änderte [105]. Nur wenige Rovibrationszustände sind bei einer Temperatur von 100 K populiert. Zudem sind die signifikant besetzten Anregungen Vibrationen in der Desorptionskoordinate, die nur einen kleinen Einfluß auf die betrachteten Observablen haben. Nach der vertikalen Anregung des Rovibrationsgrundzustands in den angeregten Zustand wird die Zeitentwicklung des Wellenpaketes bis zu einer Residenzlebensdauer von 4000 a.u. = 97 fs verfolgt, da genau dieser Bereich in die Lebensdauerermittlung der 3D Studien einging. Abb. 4.11 und Abb. 4.12 zeigen Ortsraum-schnitte des Wellenpaketes in diesem Zeitverlauf an den Erwartungswerten der nicht aufgelösten Koordinaten. Der dabei verwendete Erwartungswert im azimuthalen Winkel  $\langle \varphi \rangle_{1/2}$  wird nur über den Halbkreis 0–180° abintegriert, da der volle Erwartungswert  $\langle \varphi \rangle = 180^\circ$  gemäß der  $C_s^{(1)}$  Symmetrie des verwendeten Clustermodells trivial ist.

Die Zeitentwicklung des Wellenpaketes im  $Z$ - $X$ -Schnitt (Abb. 4.11) und im  $\vartheta$ - $\varphi$ -Schnitt (Abb. 4.12) kann in direktem Bezug zu den entsprechenden

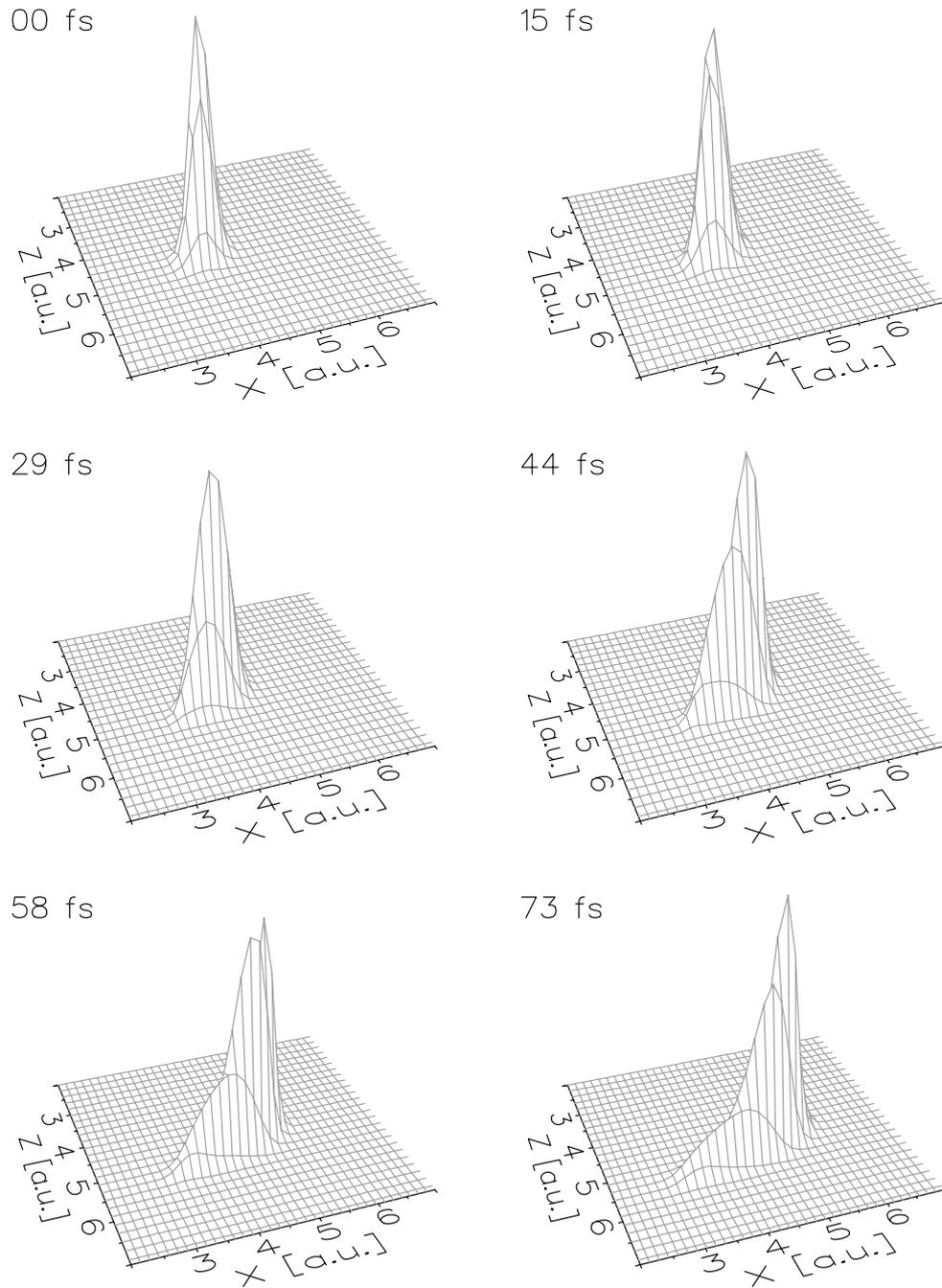


Abbildung 4.11: Zeitverlauf des Wellenpaketes im  $Z$ - $X$ -Schnitt bei den Erwartungswerten  $\langle \vartheta \rangle$  und  $\langle \varphi \rangle_{1/2}$  für die Propagation im angeregten Zustand.

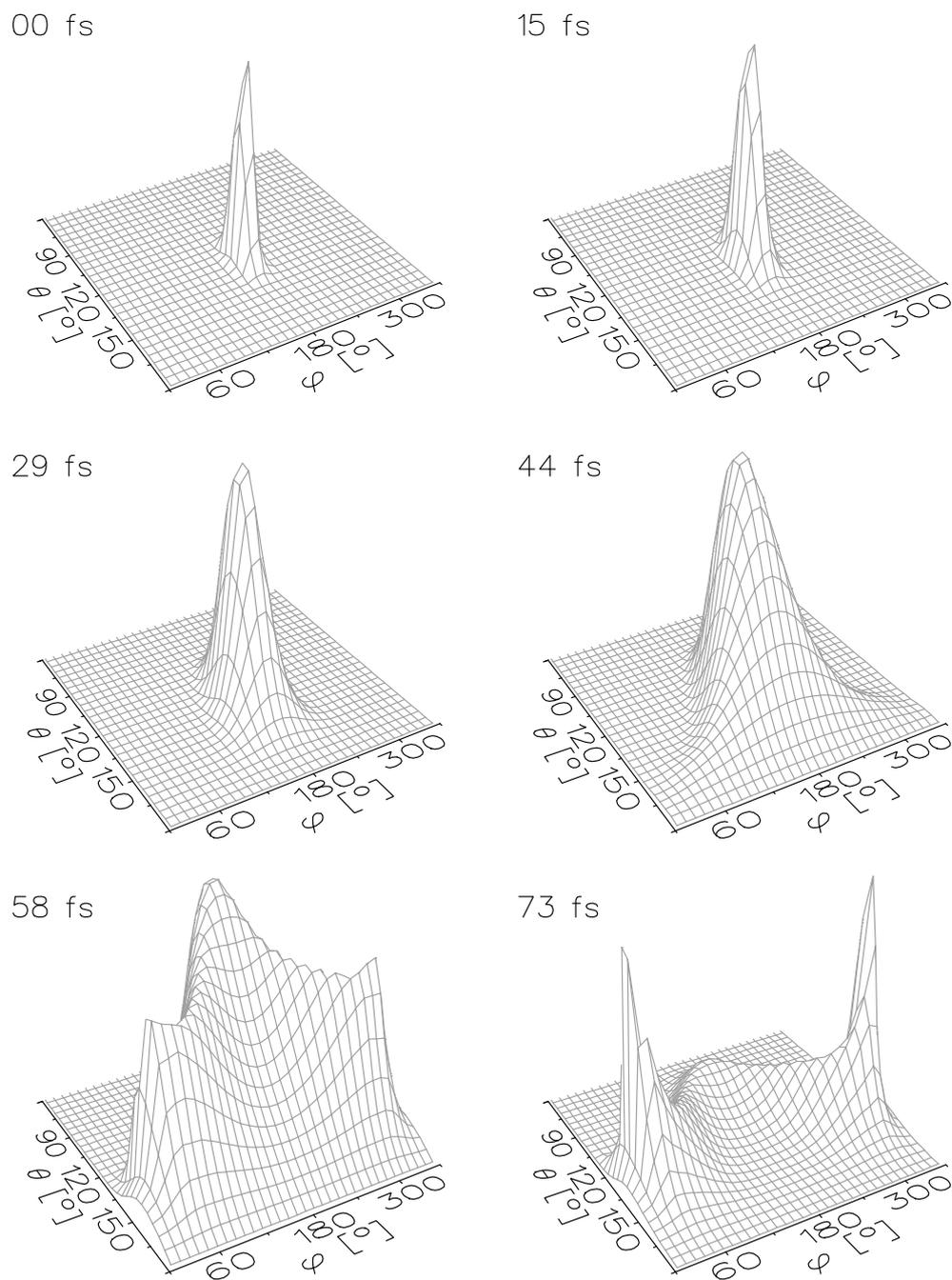


Abbildung 4.12: Zeitverlauf des Wellenpaketes im  $\vartheta$ - $\varphi$ -Schnitt bei den Erwartungswerten  $\langle Z \rangle$  und  $\langle X \rangle$  für die Propagation im angeregten Zustand.

Schnitten der Potentialfläche des angeregten Zustands (Abb. 4.10, oben links bzw. rechts) diskutiert werden. Im  $Z$ - $X$ -Schnitt bewegt sich das Wellenpaket anfänglich auf dem Sattel in positive  $Z$ -Richtung. Erst nach 44 fs ist eine Bifurkation des Wellenpaketes an dem Stattel in der  $X$ -Koordinate erkennbar. Ein kleiner Teil des Wellenpaketes strebt links vom Sattel zu kleineren  $X$ - und größeren  $Z$ -Werten. Der Hauptteil des Wellenpaketes entwickelt sich rechts vom Sattel hin zu größeren  $X$ -Werten, wobei sich die Bewegung zu größeren  $Z$ -Werten allmählich verzögert. Veranschaulicht an Abb. 4.9 wird somit das angeregte CO-Molekül vom Cluster abgestoßen und driftet dabei zum rechten Cr-Kation. Im  $\vartheta$ - $\varphi$ -Schnitt entwickelt sich das Wellenpaket schnell entlang des starken Abfalls zu größeren  $\vartheta$ -Werten, während es im Winkel  $\varphi$  vergleichsweise langsam zrläuft. Nach Reflexion am Pol  $\vartheta = 180^\circ$  setzt bei 58 fs eine Rückbewegung des Wellenpaketes zu kleineren  $\vartheta$ -Werten ein. Hinsichtlich Abb. 4.9 richtet sich folglich das angeregte CO-Molekül aus der stark geneigten Geometrie auf und wird dabei aus der Cr-Cr-Achse ausgelenkt.

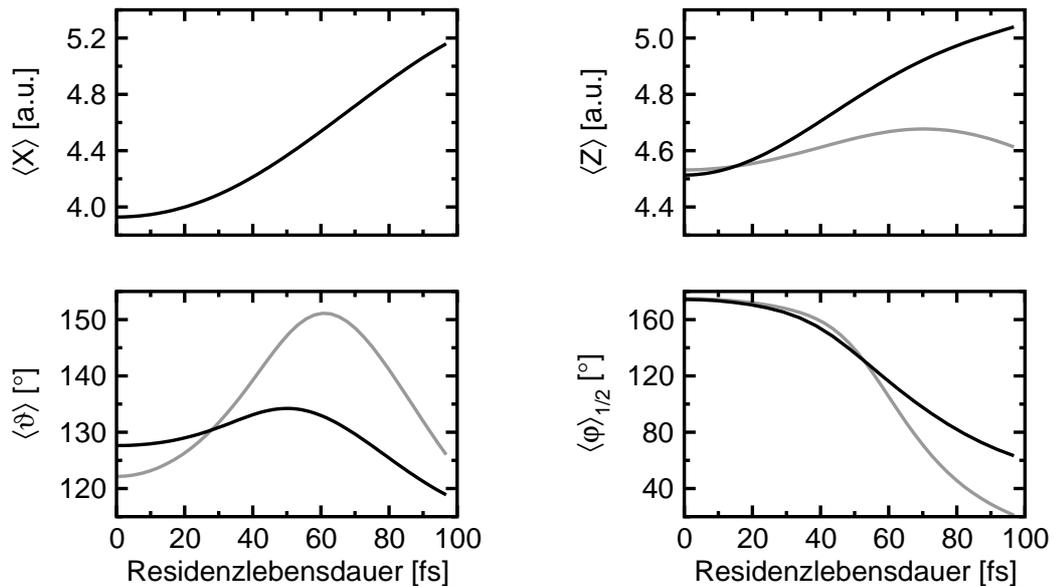


Abbildung 4.13: Zeitverlauf der Erwartungswerte des Wellenpaketes im Ortsraum für die Propagation im angeregten Zustand: 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarz) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (grau) Simulation.

Abb. 4.13 zeigt vergleichend die Zeitentwicklung der Ortserwartungswerte des Wellenpaketes im angeregten Zustand für 4D und 3D Dynamik. Bezüglich der Dynamik in der Desorptionskoordinate werden grundsätzlich zwei Bewegungsabläufe unterschieden. Menzel, Gomer und Redhead (MGR) betrachten

ein Modell mit repulsivem, angeregten Zustand [106, 107]. Der Desorptionsprozess erfolgt durch kinetische Energie, die das angeregte Molekül durch die Abstoßung von der Oberfläche gewinnt. Atoniewicz dagegen schlägt einen Desorptionsmechanismus vor, der von einem bindenden, angeregten Zustand mit kleinerem Gleichgewichtsabstand ausgeht [108]. Das angeregte Molekül wird in Richtung der Oberfläche beschleunigt, nach der Relaxation desorbiert das Molekül durch Rückstreuung an der Oberfläche. Der Verlauf des Erwartungswertes  $\langle Z \rangle$  in der 4D Dynamik kann dem MGR-Modell zugeordnet werden, das angeregte CO-Molekül wird stark von der Oberfläche abgestoßen. In der 3D Dynamik trifft keiner der beiden Fälle zu. Die nur leicht abstoßende Wechselwirkung des angeregten CO-Moleküls mit der Oberfläche wandelt sich oberhalb von 70 fs in eine sehr schwache Anziehung. Der Verlauf des Erwartungswertes  $\langle X \rangle$  in der 4D Simulation gibt die laterale Driftbewegung des angeregten CO-Moleküls wieder. Das Verhalten der Erwartungswerte  $\langle \vartheta \rangle$  und  $\langle \varphi \rangle_{1/2}$  ist in 4D und 3D Dynamik qualitativ gleich. Das angeregte CO-Molekül wird jedoch in der 4D Simulation nicht so stark aufgerichtet und aus der Cr-Cr-Achse gedreht.

Abschließend wird in Abb. 4.14 die Zeitentwicklung der kinetischen Energie des Wellenpaketes für 4D und 3D Simulation verglichen. Das Verhalten der einzelnen kinetischen Energieanteile korrespondiert allgemein mit dem Verlauf der Erwartungswerte der zugehörigen Freiheitsgrade: eine starke Zunahme der kinetischen Energie entspricht großen Änderungen der Erwartungswerte. Bezüglich der Größenordnung belaufen sich die kinetischen Energien der Translation in lateraler Koordinate, Desorptionskoordinate und der Rotation auf 0.005 a.u., 0.001 a.u. bzw. 0.01 a.u.. Folglich nimmt das angeregte CO-Molekül die kinetische Energie vorzugsweise in anderen Freiheitsgraden als der Desorptionskoordinate auf. Verglichen mit der 3D Dynamik ist in der 4D Simulation die kinetische Energie der Translation in der Desorptionskoordinate um den Faktor Drei größer, die kinetische Energie der Rotation dagegen um ein Drittel kleiner. Die laterale Driftbewegung des angeregten CO-Moleküls führt daher zu einer Umverteilung der kinetischen Energie in den verbleibenden Freiheitsgraden.

### Zusammenfassung

Die Dynamik des CO-Moleküls im angeregten Zustand ist durch eine gerichtete laterale Driftbewegung entlang der Cr-Cr-Achse gekennzeichnet. Über dynamische Kopplungen bewirkt diese laterale Dynamik einen MGR-artigen Bewegungsablauf in der Desorptionskoordinate. Die Aufrichtbewegung des angeregten CO-Moleküls und dessen Auslenkung aus der Cr-Cr-Achse werden via dynamische Kopplung an die laterale Bewegung geschwächt. Auch mit

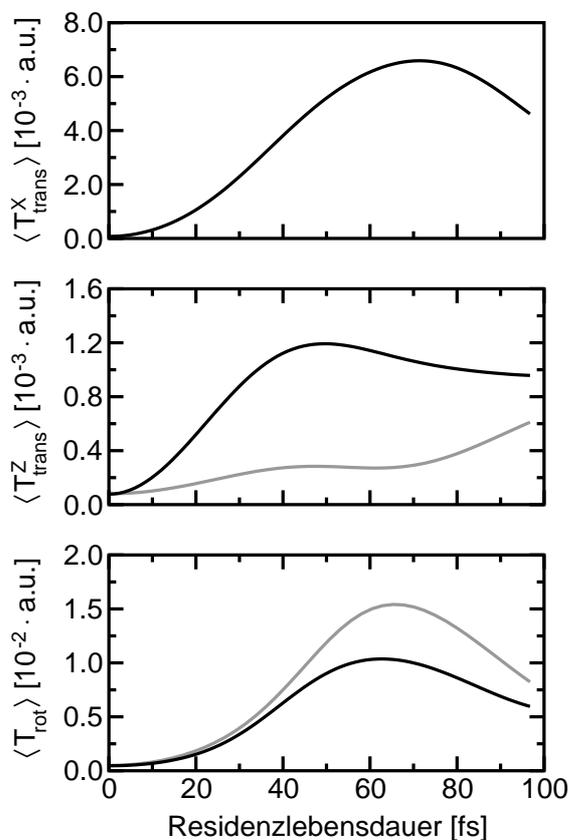


Abbildung 4.14: Zeitverlauf der Erwartungswerte der kinetischen Energie der Translation in  $X$  und  $Z$  und der Rotation für die Propagation im angeregten Zustand: 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarz) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (grau) Simulation.

Berücksichtigung der lateralen Koordinate macht die kinetische Energie, die das angeregte CO-Molekül in der Desorptionskoordinate sammelt, nur einen Bruchteil der kinetischen Energien aus, die in den anderen Koordinaten aufgenommen werden. Dies bestätigt die Schlußfolgerung aus den 3D Studien, daß der Desorptionsmechanismus maßgeblich durch dynamische Kopplung der Desorptionsbewegung an die restlichen Freiheitsgrade bestimmt wird.

## 4.7 Desorptionsdynamik

Für die konvergierte Beschreibung der desorbierenden CO-Moleküle erweist sich eine Lebensdauerermittlung über  $n_{\text{tra}} = 70$  Quantentrajektorien mit Residenzlebensdauern bis zu  $n_{\text{tra}}\Delta t = 3500 \text{ a.u.} = 85 \text{ fs}$  als ausreichend. Dabei ist die Schrittweite der Residenzlebensdauer gleich dem Zeitschritt des

genutzten Splitpropagators (siehe Abschnitt 4.5). Für die Quantentrajektorie der Residenzlebensdauer  $t_n$  ergibt sich die Desorptionswahrscheinlichkeit  $p(t_n) = \langle \psi_A | \psi_A \rangle$  als Norm der asymptotischen Wellenfunktion  $\psi_A(t_n)$  mit dem Skalarprodukt  $\langle \dots \rangle = \sum_{jm} \int \dots dP_Z dP_X$ . Die Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Residenzlebensdauer ist in Abb. 4.15 für 4D und 3D Dynamik gezeigt. Allgemein steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit monoton mit zunehmender Residenzlebensdauer und erreicht nach 80 fs nahezu den Wert Eins. Durch die Berücksichtigung der latera-

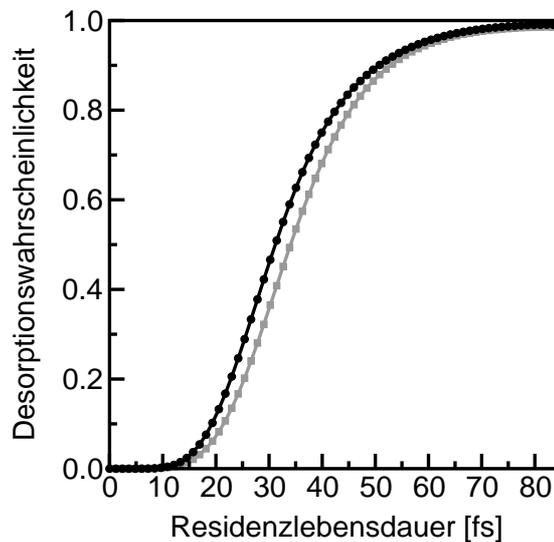


Abbildung 4.15: Desorptionswahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Residenzlebensdauer im angeregten Zustand: 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarz) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (grau) Simulation.

len Bewegung wird lediglich der Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit für Residenzlebensdauern zwischen 10 und 60 fs leicht vergrößert. Die Resonanzlebensdauer als einziger Parameter der Lebensdauerermittlung wird analog zu den 3D Studien über die gemittelte Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmt. Für die Photodesorption von Metalloberflächen wurde mittels Isotopenabhängigkeit des totalen Wirkungsquerschnitts eine Desorptionswahrscheinlichkeit der Größenordnung  $10^{-3}$  überschlagen [96, 109]. Unter Berücksichtigung der ein bis zwei Größenordnungen größeren Wirkungsquerschnitte für die Photodesorption von Metalloxidoberflächen [110] geht aus der Abschätzung für das System CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) eine Desorptionswahrscheinlichkeit von 0.01–0.1 hervor. Die Betrachtung der gemittelten Desorptions-

wahrscheinlichkeit

$$p(t_{\text{res}}) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) p(t_n)}{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right)} \quad (4.10)$$

in diesem Bereich führt auf eine Resonanzlebensdauer von 5–12 fs für den angeregten Zustand. Die im folgenden gemittelten Observablen verändern sich bei der Variation der Resonanzlebensdauer von 5 nach 12 fs nur geringfügig. Deshalb erfolgt die Lebensdauerermittlung mit der Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}} = 9$  fs, die der Desorptionswahrscheinlichkeit  $p(t_{\text{res}}) = 0.05$  entspricht. Diese Resonanzlebensdauer unterscheidet sich nur unwesentlich von den 10 fs aus den 3D Studien aufgrund der sehr ähnlichen Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Residenzlebensdauer in Abb. 4.15.

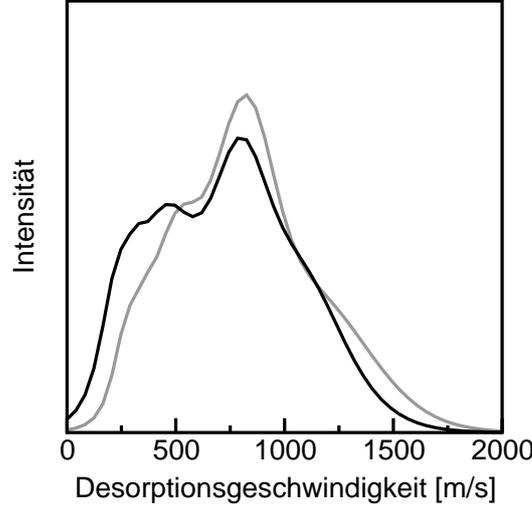


Abbildung 4.16: Lebensdauergemittelte Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung: 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarz) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (grau) Simulation für die Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}} = 9$  fs bzw. 10 fs.

Um für eine Quantentrajektorie der Residenzlebensdauer  $t_n$  die Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung  $p(Mv_{\text{des}}, t_n) = \langle \psi_A | \psi_A \rangle_{P_X^{jm}}$  zu bilden, wird die Dichte der asymptotischen Wellenfunktion bis auf den Impuls in der Desorptionskoordinate  $P_Z = Mv_{\text{des}}$  abintegriert. Die anschließend gemittelte Desorptionsgeschwindigkeitsverteilung

$$I(v_{\text{des}}, t_{\text{res}}) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) p(Mv_{\text{des}}, t_n)}{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right)} \quad (4.11)$$

ist in Abb. 4.16 für 4D und 3D Simulation illustriert. Unabhängig von der Berücksichtigung des lateralen Freiheitsgrades wird eine multimodale Verteilung mit Desorptionsgeschwindigkeiten  $v_{\text{des}} = 0 - 2000 \text{ m/s}$  beobachtet, was qualitativ mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt [77]. Die Peakstruktur ist für 4D und 3D Dynamik sehr ähnlich, wenngleich die Verteilung durch die Einbeziehung der lateralen Bewegung leicht zu kleineren Desorptionsgeschwindigkeiten verschoben wird. Für eine genauere Analyse der Desorptionsgeschwindigkeitsverteilungen sei auf die 3D Studien verwiesen [47]. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich dagegen in den nächsten beiden Abschnitten auf die Rotations- und die laterale Bewegung der desorbierenden CO-Moleküle.

### Zusammenfassung

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

## 4.8 Rotationsdynamik

Im folgenden wird die Rotation der desorbierenden CO-Moleküle betrachtet. Zunächst wird eine quantenmechanische Darstellung der Drehimpulsverteilung von Molekülen in einer geeigneten Operatorbasis vorgestellt, die als direkte Verallgemeinerung des klassischen Bildes der Rotation aus Abschnitt 4.1.2 angesehen werden kann. Anschließend wird in dieser Darstellung die Drehimpulsverteilung der desorbierenden CO-Moleküle analysiert. Dabei wird insbesondere der Einfluß der lateralen auf die Rotationsbewegung im Vergleich von 4D und 3D Dynamik untersucht.

### 4.8.1 Multipolentwicklung der Drehimpulsverteilung

Die quantenmechanische Beschreibung der Drehimpulsverteilung von Molekülen wird in einer Dichtematrixdarstellung diskutiert [111]. Für einen bestimmten Zustand  $j$  des Drehimpulsoperators  $\hat{\mathbf{J}}$  werden die geometrischen Eigenschaften der Drehimpulsverteilung durch die Besetzung und die Kohärenz der verschiedenen Zustände  $-j \leq m \leq j$  der Drehimpulsprojektion  $\hat{J}_z$  bestimmt. Deshalb wird die Dichtematrix eines gegebenen Zustands  $|\psi\rangle$  in der Drehimpulsbasis  $\{|jm\rangle\}$

$$\rho_{m'm} = \langle jm'|\psi\rangle\langle\psi|jm\rangle \quad (4.12)$$

als Funktion des Zustands  $j$  analysiert.<sup>1</sup> Nach Orr-Ewing und Zare [85] wird die Dichtematrix

$$\rho_{m'm} = \sum_{kq} \rho_q^{(k)} \langle jm'|\hat{T}_q^{(k)}|jm\rangle \quad (4.13)$$

in Multipole  $\hat{T}_q^{(k)}$  entwickelt, die sphärische Tensoroperatoren mit Rang  $k \geq 0$  und Komponente  $-k \leq q \leq k$  sind [111, 112]. Die korrespondierenden Entwicklungskoeffizienten, die Multipolmomente,

$$\rho_q^{(k)}(j) = \sum_{mm'} \rho_{m'm} \langle jm'|\hat{T}_q^{(k)}|jm\rangle \quad (4.14)$$

folgen aus der Orthogonalität der Multipole. Die Anwendung des Wigner-Eckardt-Theorems auf die Matrixelemente der Multipole überführt die Multipolmomente in die Form

$$\rho_q^{(k)}(j) = \sum_{mm'} \rho_{m'm} (-1)^{j-m'} (j||T^{(k)}||j) \begin{pmatrix} j & k & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

mit den reduzierten Matrixelementen  $(j||T^{(k)}||j) = \sqrt{2k+1}$ . Die auftretenden 3j-Symbole sind nur ungleich Null, wenn die Dreiecksungleichung

$$0 \leq k \leq 2j \quad \text{und} \quad m' = q + m \quad (4.16)$$

erfüllt sind. Deshalb kann Gl. (4.14) formal in

$$\begin{aligned} \rho_q^{(k)}(j) &= \sum_{mm'} \rho_{m'm} T_q^{(k)}(j, m) \delta_{m', m+q} \\ &= \sum_m \rho_{m+q, m} T_q^{(k)}(j, m) \end{aligned} \quad (4.17)$$

---

<sup>1</sup>Der Einfachheit halber werden alle Dichtematrizen als normiert angenommen, die Besetzung der Zustände  $j$  ist somit gleich Eins. In der Anwendung sind daher alle drehimpulsaufgelösten Größen entsprechend der jeweiligen Besetzung zu renormieren.

umgeschrieben werden, wobei alle Multipolmomente mit  $k > 2j$  zu Null werden und  $T_q^{(k)}(j, m)$  eine symmetrieadaptierte Notation für die nichtverschwindenden Matrixelemente der Multipole ist. Folglich trägt nur die  $q$ -te untere/obere Nebendiagonale zum Multipolmoment der Komponente  $q$  bei. Dabei ist die Besetzung der Zustände  $m$  durch die Matrixelemente der nullten Nebendiagonalen, d.h. der Hauptdiagonalen, gegeben, während die Matrixelemente der anderen Nebendiagonalen mit  $q \neq 0$  die Kohärenz zwischen den Zuständen  $m$  beschreiben.

In den meisten Anwendungen [113–127] wird die Drehimpulspolarisation jedoch mit den etablierten Orientierungs- und Ausrichtungsparametern

$$A_q^{(k)}(j) = \frac{c(k)}{[j(j+1)]^{k/2}} \sum_{mm'} \rho_{m'm} \langle jm | \hat{J}_q^{(k)} | jm' \rangle \quad (4.18)$$

charakterisiert. Ähnlich wie die Multipolmomente resultieren diese Größen als Entwicklungskoeffizienten einer äquivalenten Entwicklung der Dichtematrix in Drehimpulstensenoren  $\hat{J}_q^{(k)}$ , die wiederum sphärische Tensoroperatoren sind [128, 129]. Die Normierungskonstanten  $c(k)$  werden über das Verhalten der axialen Parameter  $A_0^{(k)}$  im klassischen Grenzfall  $j \gg 1$  festgelegt. Die axialen Parameter konvergieren allgemein gegen das Integral der LEGENDRE-Polynome  $P_k(J_z/J)$  über die Drehimpulsverteilung, nur für den Rang  $k = 2$  wird die Asymptote um den Faktor Zwei vergrößert [129]. Der Übergang zur klassischen Darstellung liefert zudem die anschauliche Bedeutung der Parameter: Für  $j \gg 1$  konvergieren die Matrixelemente der Drehimpulstensenoren bis auf einen Faktor gegen die Kugelflächenfunktionen  $Y_{kq}$  [128, 129]. Die Orientierungs- und Ausrichtungsparameter  $A_q^{(k)}$  sind somit klassisch betrachtet die Projektionen der Drehimpulsverteilung auf Kugelflächenfunktionen (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Das Wigner-Eckardt-Theorem besagt, dass die Matrixelemente der Multipole und der Drehimpulstensenoren sich nur in den reduzierten Matrixelementen unterscheiden, während ihre geometrischen Eigenschaften, gegeben durch die 3j-Symbole, gleich sind. Deshalb können die Orientierungs- und Ausrichtungsparameter

$$\begin{aligned} A_q^{(k)}(j) &= \frac{c(k)}{[j(j+1)]^{k/2}} \sum_{mm'} \rho_{m'm} J_q^{(k)}(j, m') \delta_{m, m'+q} \\ &= \frac{c(k)}{[j(j+1)]^{k/2}} \sum_{m'} \rho_{m', m'+q} J_q^{(k)}(j, m') \end{aligned} \quad (4.19)$$

in der gleichen Weise transformiert werden wie die Multipolmomente. Erneut werden alle Parameter mit  $k > 2j$  zu Null und die Größen  $J_q^{(k)}(j, m')$

bezeichnen die nichtverschwindenden Matrixelemente. Hier ist der Beitrag zum Parameter der Komponente  $q$  durch die  $q$ -te obere/untere Nebendiagonale gegeben.

Schließlich wird die Äquivalenz der vorgestellten Darstellungen der Dichtematrix durch die Beziehung

$$A_q^{(k)}(j) = \frac{c(k)}{[j(j+1)]^{k/2}} \frac{(j||J^{(k)}||j)}{(j||T^{(k)}||j)} (-1)^q \rho_{-q}^{(k)}(j) \quad (4.20)$$

ausgedrückt, die Orientierungs- und Ausrichtungparameter mit Multipolmomenten verknüpft. Dies ist ein direktes Ergebnis des Wigner-Eckardt-Theorems, das Gl. (4.14) und Gl. (4.18) über den Quotienten der reduzierten Matrixelemente miteinander verbindet. Im Unterschied zur einfachen Form der reduzierten Matrixelemente der Multipole haben die reduzierten Matrixelemente der Drehimpulstensoren  $(j||J^{(k)}||j)$  eine kompliziertere Struktur. Explizite Ausdrücke bis zum Rang  $k = 4$  sowie eine allgemeine Formel sind in der Literatur aufgeführt [112, 130].

### 4.8.2 Quadrupolmoment — Rotationsausrichtung

Im vorgestellten quantenmechanischen Bild der Drehimpulsverteilung wird nun die Rotation der desorbierenden CO-Moleküle beschrieben. Zuerst wird die Rotationsausrichtung anhand des Quadrupolmoments als zentrale Größe ausführlich diskutiert. Um das Quadrupolmoment für eine Quantentrajektorie der Residenzlebensdauer  $t_n$  zu erhalten, wird die Population  $p(j, m, t_n) = \langle \psi_A | \psi_A \rangle_{P_Z P_X}$  der Projektionszustände  $m$  benötigt, die der Diagonalen  $\rho_{mm}$  der Dichtematrix für den Drehimpulszustand  $j$  entspricht. Diese Größe resultiert aus der Dichte der asymptotischen Wellenfunktion durch Integration über die Impulse in der Desorptions- und der lateralen Koordinate. Das nun quantenmechanisch formulierte Quadrupolmoment

$$A_0^{(2)}(j, t_n) = \frac{\sum_m p(j, m, t_n) \frac{3m^2 - j(j+1)}{j(j+1)}}{\sum_m p(j, m, t_n)} \quad (4.21)$$

wird auf die Besetzung  $n(j) = \sum_m p(j, m, t_n)$  des Zustands  $j$  renormiert, um den Bezug zu den experimentellen Resultaten aus der Polarisationsanisotropie (4.4) zu gewährleisten. Dabei geht der unskalierte Zähler im klassischen Grenzfall  $j \gg 1$  mit  $m/j \approx \cos \vartheta$  in die bekannte Form (4.3) über.

Die Abhängigkeit des so gebildeten Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand ist in Abb. 4.17 für die verschiedenen Residenzlebensdauern illustriert. Die farbige Darstellung zeigt zwei gelbgrüne Gebiete deutlicher He-

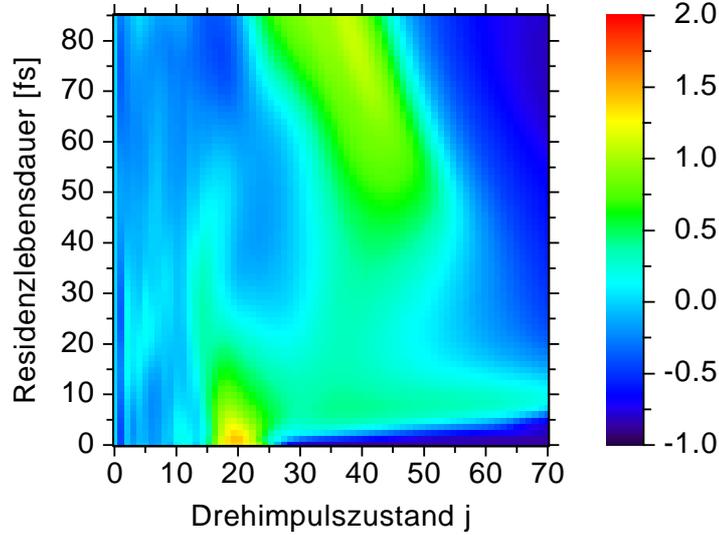


Abbildung 4.17: Quadrupolmoment  $A_0^{(2)}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$  für die einzelnen 4D Quantentrajektorien unterschiedlicher Residenzlebensdauer (farbig).

likopterrotation der desorbierenden CO-Moleküle für kleine Residenzlebensdauern  $t_n = 0-20$  fs um den Drehimpuls  $j = 20$  und für große Residenzlebensdauern  $t_n = 40-85$  fs im Drehimpulsbereich  $j = 25-55$ . Die beiden Gebiete gehen für mittlere Residenzlebensdauern mit mehreren Ausläufern schwacher Helikopterbewegung ineinander über. Dabei liegt ein vertikaler Ausläufer beim Drehimpuls  $j = 15$ , ein horizontaler Ausläufer bei der Residenzlebensdauer  $t_n = 10$  fs. Für sehr kleine Drehimpulse ist die Rotation durch keine bevorzugte Ausrichtung gekennzeichnet. Dagegen wird für sehr große Drehimpulse ein dunkelblaues Gebiet ausgeprägter Wagenradrotation gefunden, das bei der Residenzlebensdauer  $t_n = 10$  fs durch den Ausläufer schwacher Helikopterrotation unterbrochen wird.

Abb. 4.18 zeigt die Abhängigkeit des gemittelten Quadrupolmoments

$$A_0^{(2)}(j, t_{\text{res}}) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) \sum_m p(j, m, t_n) \frac{3m^2 - j(j+1)}{j(j+1)}}{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) \sum_m p(j, m, t_n)} \quad (4.22)$$

vom Drehimpulszustand für 4D und 3D Simulation mit der Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}} = 9$  fs bzw. 10 fs im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen für den schnellen Desorptionskanal ( $v_{\text{des}} = 1160$  m/s). Der Verlauf für die 4D Dynamik kann in Korrespondenz zur Abb. 4.17 diskutiert werden. Für sehr kleine Drehimpulse bis  $j = 10$  hat die Rotation der desorbierenden CO-

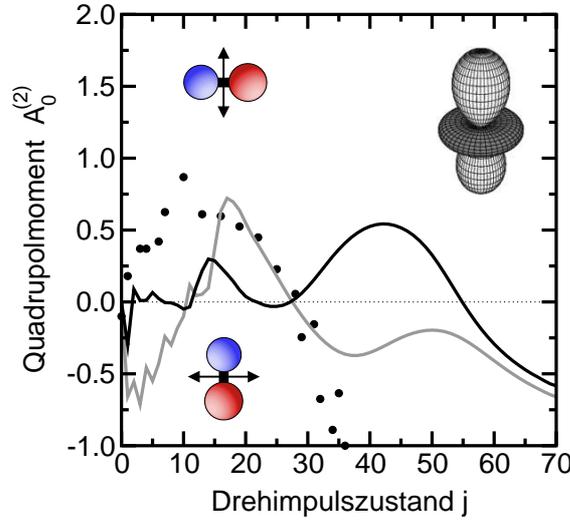


Abbildung 4.18: Lebensdauergerichtetes Quadrupolmoment  $A_0^{(2)}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$ : Vergleich der 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarze Kurve) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (graue Kurve) Simulation für die Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}} = 9$  fs bzw. 10 fs mit dem schnellen Desorptionskanal des Experimentes (schwarze Punkte:  $v_{\text{des}} = 1160$  m/s).

Moleküle keine bevorzugte Ausrichtung. Um den Drehimpuls  $j = 15$  wird die Helikopterrotation beobachtet, die von den kleinen Residenzlebensdauern herrührt. Im Drehimpulsbereich  $j = 30 - 55$  tritt erneut Helikopterbewegung auf, die auf die großen Residenzlebensdauern zurückzuführen ist. Schließlich rotieren die CO-Moleküle für sehr große Drehimpulse oberhalb  $j = 55$  in einer Wagenradbewegung. Die 4D Beschreibung korrigiert die in der 3D Dynamik erhaltene Wagenradrotation für sehr kleine Drehimpulse und erreicht in diesem Bereich eine geringere Abweichung zu den experimentellen Daten. Die Helikopterbewegung im Drehimpulsbereich um  $j = 20$  für die 3D Simulation wird in der 4D Dynamik leicht geschwächt und zu kleineren Drehimpulsen verschoben. Während die zu der verschobenen Helikopterrotation gehörigen Drehimpulse besser mit den experimentellen Resultaten übereinstimmen, ist die Rotationsausrichtung weniger ausgeprägt. Der zweite Bereich mit Helikopterrotation bei größeren Drehimpulsen in der 4D Simulation steht in Diskrepanz zum Experiment. Ursache und Interpretation dieses widersprüchlichen Ergebnisses werden im Anschluß an die Datenanalyse diskutiert.

Zunächst wird eine charakteristische Lebensdauer  $t_{\text{char}}$  für die Rotationsdynamik bestimmt, um durch die Betrachtung von nur einer Quantentrajektorie die Datenanalyse zu erleichtern. Die Abhängigkeit des gemittelten Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand aus Abb. 4.18 wird für 4D als auch

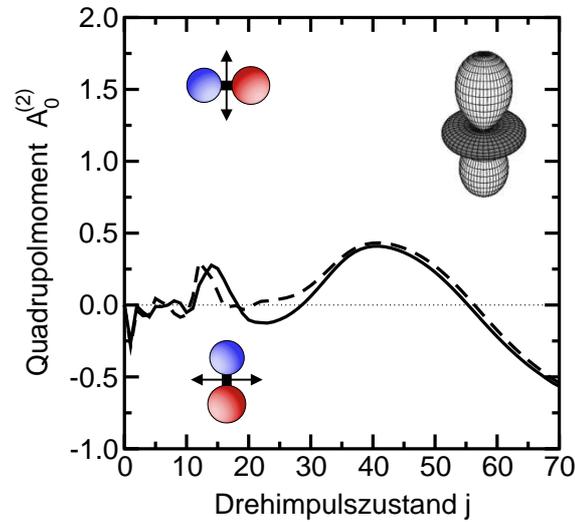


Abbildung 4.19: Quadrupolmoment  $A_0^{(2)}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$  für die charakteristische 4D Quantentrajektorie: Vergleich zwischen dem gesamten Desorbat (durchgezogen) und dem Desorbat innerhalb des  $\pm 30^\circ$ -Detektionskegels (gestrichelt).

3D Dynamik durch die Quantentrajektorie der charakteristischen Lebensdauer  $t_{\text{char}} = 36$  fs nahezu reproduziert. Daher wird die weitere Diskussion anhand dieser charakteristischen Quantentrajektorie geführt. In Abb. 4.19 ist für das gesamte und das detektierte CO-Desorbat das aus der charakteristischen 4D Quantentrajektorie resultierende Quadrupolmoment als Funktion des Drehimpulszustands dargestellt. Dazu wird die Integration über die Impulse in der Desorptions- und der lateralen Koordinate vollständig ausgeführt bzw. auf den Öffnungswinkel  $\pm 30^\circ$  des Detektionskegels eingeschränkt. Das gesamte und das detektierte CO-Desorbat weisen ein ganz ähnliches Verhalten des Quadrupolmoments auf. Offensichtlich unterscheidet sich die Rotationsausrichtung der desorbierenden CO-Moleküle in- und außerhalb des Detektionskegels nur unwesentlich. Deshalb wird in der noch folgenden Analyse der Rotationsbewegung wie bisher das gesamte CO-Desorbat betrachtet.

Für die charakteristische 4D Quantentrajektorie zeigt Abb. 4.20 die Abhängigkeit des Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand den zustandsaufgelösten Messungen entsprechend differentiell bezüglich der Desorptiongeschwindigkeit. Dabei wird der Impuls in der lateralen Koordinate abintegriert und die Abhängigkeit vom Impuls in der Desorptionskoordinate  $P_Z = Mv_{\text{des}}$  auf die Desorptiongeschwindigkeit skaliert. Wiederum sind zwei gelbgrüne Gebiete deutlicher Helikopterbewegung der desorbierenden CO-Moleküle erkennbar, die von einem blauen Gebiet der Wagenradbewegung umgeben sind.

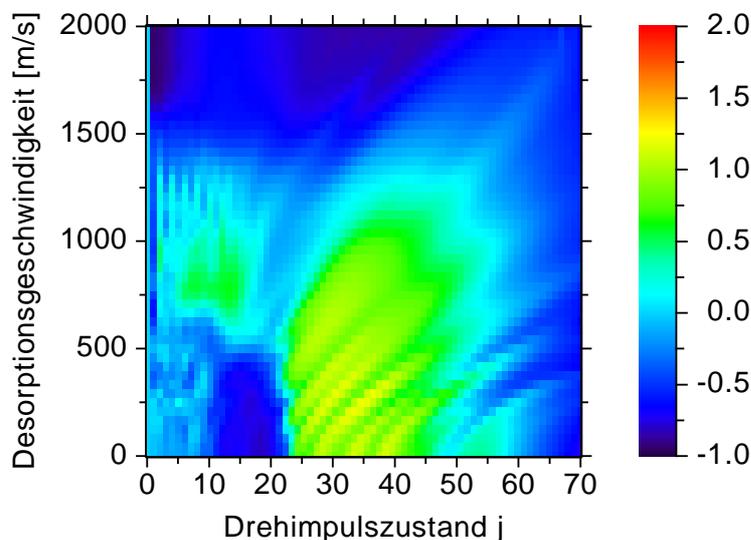


Abbildung 4.20: Quadrupolmoment  $A_0^{(2)}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$  für die charakteristische 4D Quantentrajektorie aufgelöst nach der Desorptiongeschwindigkeit (farbig).

Das eine Gebiet entspricht dem ersten positiven Bereich des integralen Quadrupolmoments in Abb. 4.19 und befindet sich bei mittleren Desorptiongeschwindigkeiten um  $v_{\text{des}} = 700$  m/s im Drehimpulsbereich  $j = 5-15$ , das andere korrespondiert mit dem zweiten positiven Bereich in Abb. 4.19 und liegt bei den Desorptiongeschwindigkeiten  $v_{\text{des}} = 0-1300$  m/s und den Drehimpulsen  $j = 20-55$ . In dieser Darstellung führt die Interpolation der experimentellen Daten aus Abb. 4.5 auf nur ein gelbgrünes Gebiet der Helikopterbewegung über einen weiten Desorptiongeschwindigkeitsbereich bei kleinen Drehimpulsen, das sich mit steigender Desorptiongeschwindigkeit im Drehimpuls leicht verbreitert. Entsprechend der Diskussion des integralen Quadrupolmoments in Abb. 4.18 stimmt auch in dieser differentiellen Darstellung nur das erste Gebiet der Helikopterrotation mit den experimentellen Daten überein.

## Diskussion

Für die Untersuchung des Reaktionsmechanismus, der in der 4D Simulation diesen zweiten Bereich der Helikopterbewegung bei größeren Drehimpulsen hervorruft, bildet die Formulierung des Quadrupolmoments (4.21) bzw. (4.22) den Ausgangspunkt. Im quantenmechanischen Bild sind bei einem positiven Quadrupolmoment für den Drehimpulszustand  $j$  vorzugswei-

se die betragsmäßig großen Projektionen  $|m| \approx j$  des Drehimpulses auf die Oberflächennormale besetzt, was einer Helikopterbewegung des Moleküls entspricht. Dagegen sind bei einem negativen Quadrupolmoment für den Zustand  $j$  vorzugsweise die betragsmäßig kleinen Projektionen  $|m| \approx 0$  besetzt, was mit einer Wagenradbewegung des Moleküls korrespondiert. Die Population der Projektionszustände wird durch das Verhältnis der Gradienten entlang der Winkel  $\vartheta$  und  $\varphi$  auf den Potentialflächen bestimmt. Ein kleines Verhältnis des Gradienten in  $\vartheta$  zum Gradienten in  $\varphi$  führt zur Anregung von Projektionen großen Betrags und verursacht eine vorzugsweise Helikopterrotation, ein großes Verhältnis hingegen bewirkt die Besetzung von Projektionen kleinen Betrags und bewirkt eine vorzugsweise Wagenradrotation des Moleküls. Der Betrag des Gradientenverhältnisses in  $\vartheta$  und  $\varphi$  ist somit ein Maß für die Rotationsausrichtung des Moleküls.

In der 3D Simulation wurde die Helikopterbewegung der desorbierenden CO-Moleküle durch entgegengesetzte Gradienten in  $\varphi$  erklärt [5, 6]. Im angeregten Zustand wird das CO-Molekül aus der Cr-Cr-Achse ausgelenkt, nach Relaxation in den Grundzustand wieder zu dieser Achse hingedreht (siehe Abb. 4.9). Dieser Bewegungsablauf bleibt in der 4D Simulation erhalten. Zur weiteren Argumentation muß nun zusätzlich der Einfluß der Gradienten in  $\vartheta$  berücksichtigt werden. Für die Bewegung des CO-Moleküls in  $\vartheta$  ergibt sich ein ähnlicher Auslenk- und Rückstellmechanismus. Nach der Aufrichtbewegung im angeregten Zustand wird das CO-Molekül nach Rückkehr zum Grundzustand wieder in eine stark geneigte Geometrie zurückgedrängt. Auch dieser Bewegungsablauf stimmt für 3D und 4D Simulation überein. Aus der Diskussion von Abb. 4.13 geht jedoch hervor, daß die Drehbewegung des CO-Moleküls durch die laterale Dynamik geschwächt wird. Im Vergleich der Änderungen der Erwartungswerte ist diese Schwächung in  $\vartheta$  deutlicher als in  $\varphi$ . Folglich wird mit der Betrachtung der lateralen Bewegung des CO-Moleküls in der 4D Simulation das Verhältnis der Gradienten in  $\vartheta$  zu denen in  $\varphi$  verkleinert, was zu einer stärkeren Helikopterbewegung des CO-Moleküls führt.

Das Auftreten dieser Helikopterrotation im Bereich größerer Drehimpulse kann ebenfalls mit der Kopplung von Lateral- und Rotationsbewegung erklärt werden. Abb. 4.17 ist zu entnehmen, daß das zweite Gebiet der Helikopterbewegung bei Residenzlebensdauern  $t_n \approx 40 - 50$  fs einsetzt. Abb. 4.13 zeigt in der Dynamik im angeregten Zustand für diese Residenzlebensdauern eine signifikante Drift  $\Delta X \approx 0.6$  a.u. in der lateralen Koordinate. Darüber hinaus beginnt bei diesen Residenzlebensdauern die Rückbewegung des CO-Moleküls nach der Aufrichtbewegung im Winkel  $\vartheta$  schon im angeregten Zustand. In Abb. 4.21 wird die  $\vartheta$ - $\varphi$ -Abhängigkeit des Grundzustands illustriert, der das Wellenpaket des CO-Moleküls vor der Anregung in der Gleichge-

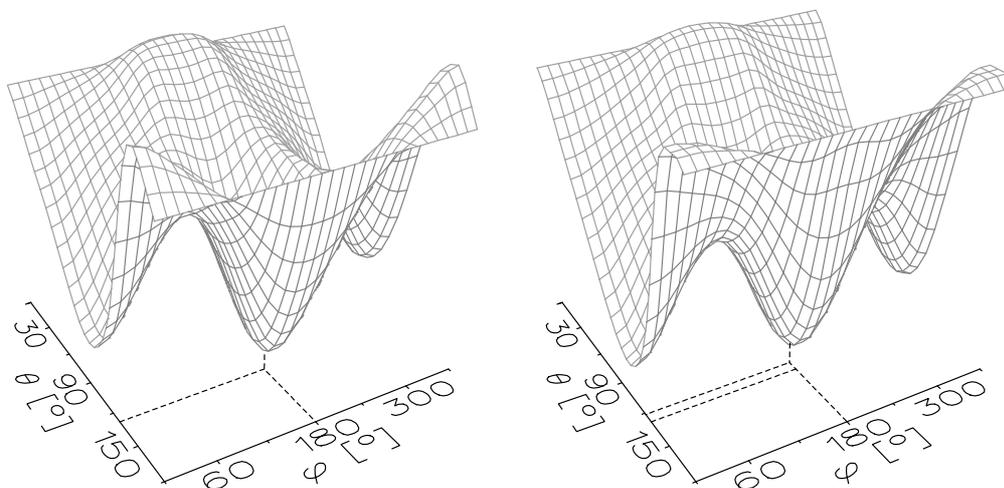


Abbildung 4.21: 4D Potentialfläche des  $X^1\Sigma^+$ -Grundzustands von CO auf  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ . Vergleich der  $\vartheta$ - $\varphi$ -Abhängigkeit in der Gleichgewichtskonfiguration der restlichen Koordinaten  $\{Z = 4.5 \text{ a.u.}, X = 3.9 \text{ a.u.}\}$  (links) und in der um  $\Delta X = 0.6 \text{ a.u.}$  verschobenen Konfiguration  $\{Z = 4.5 \text{ a.u.}, X = 4.5 \text{ a.u.}\}$  (rechts). Das globale Minimum verschiebt sich im polaren Winkel  $\vartheta$  von  $128^\circ$  nach  $121^\circ$ .

wichtskonfiguration (Abb. 4.21, links) und nach der Relaxation bei  $t_n \approx 40$ – $50 \text{ fs}$  (Abb. 4.21, rechts) ausgesetzt ist. Dabei wird in den nichtaufgelösten Koordinaten nur eine laterale Drift  $\Delta X = 0.6 \text{ a.u.}$  berücksichtigt, denn die Änderung der Desorptionskoordinate  $\Delta Z > 0$  bewirkt nur geringere Gradienten bei gleicher Abhängigkeit. Da der Grundzustand für beide Schnitte eine ganz ähnliche  $\varphi$ -Abhängigkeit aufweist, wird die Rückstellbewegung in  $\varphi$  nur unwesentlich durch die laterale Dynamik beeinflusst. Dagegen ist in der  $\vartheta$ -Abhängigkeit eine deutliche Änderung der Position des globalen Minimums zu kleineren Werten zu erkennen, was einer stärker geneigten Gleichgewichtsgeometrie des CO-Moleküls entspricht. Diese Verschiebung nimmt die einsetzende Rückbewegung des Wellenpaketes in  $\vartheta$  auf dem angeregten Zustand vorweg (vgl. Abb. 4.12 und 4.13). Folglich erfahren Wellenpaketanteile, die sich im angeregten Zustand schnell in  $\vartheta$  bewegen, nach der Relaxation in der Umgebung des verschobenen Minimums nur einen kleinen Gradienten in  $\vartheta$ . In Verbindung mit den nahezu unveränderten Gradienten in  $\varphi$  führt dies auf die erhaltene Helikopterbewegung bei größeren Drehimpulszuständen.

Anschaulich kann sowohl die Schwächung der Dynamik als auch das ver-

schobene globale Minimum des Grundzustands im Winkel  $\vartheta$  innerhalb des Bindungsmodells für das CO-Molekül auf der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche verstanden werden. Hinsichtlich Abb. 4.9 wird in der 4D-Simulation das O-Atom des CO-Moleküls durch die laterale Driftbewegung im angeregten Zustand aus dem Wechselwirkungsbereich der starken PAULI-Repulsion mit dem koaxialen O-Anions herausbewegt. Dies bewirkt die weniger ausgeprägte Aufricht- und Rückbewegung und die stärker geneigte Gleichgewichtsgeometrie des CO-Moleküls in  $\vartheta$ .

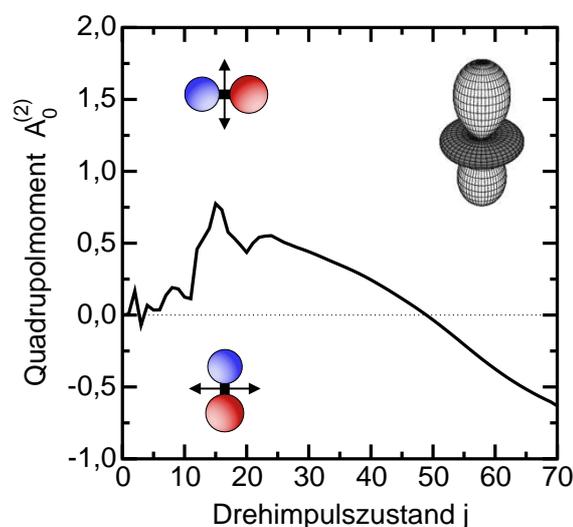


Abbildung 4.22: Quadrupolmoment  $A_0^{(2)}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$  für die charakteristische 4D Quantentrajektorie ohne lateralen Gradienten im angeregten Zustand.

Um den vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus zu unterstützen, wird eine charakteristische Quantentrajektorie berechnet, bei der während der Dynamik im angeregten Zustand der Gradient in der lateralen Koordinate  $X$  auf Null gesetzt wird. Folglich vollzieht das Wellenpaket des CO-Moleküls im angeregten Zustand keine laterale Driftbewegung, die Dynamik in  $X$  beschränkt sich lediglich auf das Zerlaufen des Wellenpaketes. Unter diesen Bedingungen wird der gerade diskutierte Bewegungsablauf unterbunden. Abb. 4.22 zeigt für die so bestimmte Quantentrajektorie die Abhängigkeit des Quadrupolmoments vom Drehimpulszustand. Der zweite ursprüngliche Bereich der Helikopterrotation der CO-Moleküle in Abb. 4.18 wird zu kleineren Drehimpulsen verschoben und verschmilzt mit dem ersten zu einem breiten Bereich ausgeprägter Helikopterbewegung bei Drehimpulsen  $j = 10 - 50$ . Diese Unterdrückung des zweiten Bereiches der Helikopterrotation bestätigt den zuvor beschriebenen Bewegungszusammenhang.

Dennoch stehen der experimentell und theoretisch erhaltene Verlauf des Quadrupolmoments bei größeren Drehimpulsen für die 4D-Simulation im Widerspruch. Zum einen sind in diesem Drehimpulsbereich die experimentellen Resultate aufgrund sehr geringer REMPI-Intensitäten wenig verlässlich. Zum anderen würde sich der theoretisch vorgeschlagene Reaktionsmechanismus durch die Betrachtung der zweiten lateralen Koordinate  $Y$  verändern, da die Bewegung des Schwerpunkts des CO-Moleküls nicht mehr auf die Cr-Cr-Achse eingeschränkt wäre. Im Abschnitt 4.8.4 werden in der Tat Hinweise auf einen artifiziellen Charakter der Rotationsbewegung der CO-Moleküle gefunden, die von der Einschränkung der lateralen Dynamik auf die einzelne Koordinate  $X$  herrühren. Daher kann erst im Ergebnis zusätzlicher experimenteller und theoretischer Untersuchungen entschieden werden, ob die in der 4D Simulation gefundene Helikopterbewegung der CO-Moleküle bei größeren Drehimpulsen einen realen physikalischen Effekt darstellt.

### 4.8.3 Orientierungs- und Ausrichtungparameter höherer Ordnung

Für die Betrachtung von weiteren Orientierungs- und Ausrichtungsparemtern wird zunächst deren Transformationsverhalten bezüglich der Symmetrie des CO-Desorbates untersucht. In Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß dem CO-Adsorbat die gesamte  $C_{3v}$  Punktsymmetrie der  $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche auferlegt ist. Diese Punktsymmetrie der CO-Moleküle wird weder durch die Photodesorption noch die nachfolgende Detektion reduziert. Der laserinduzierte Desorptionsprozess zeigt eine höhere Symmetrie, da der senkrecht zur Oberfläche einfallende unpolarisierte Desorptionslaser nur die Oberflächennormale auszeichnet. Der REMPI-Nachweis der desorbierenden CO-Moleküle innerhalb eines Detektionskegels um die Oberflächennormale zeigt ebenfalls die höhere kontinuierliche Drehsymmetrie. Deshalb unterliegt auch das CO-Desorbat der vollständigen  $C_{3v}$  Punktsymmetrie der Oxidoberfläche.

Das Transformationsverhalten der Orientierungs- und Ausrichtungparameter  $A_q^{(k)}$  infolge dieser Symmetrie wird allgemein in Anhang C abgeleitet. Dementsprechend werden alle Parameter zu Null, deren Komponente  $q$  nicht mit der Zähligkeit der Drehsymmetrie um die Oberflächennormale korrespondiert. Zudem führt Spiegelsymmetrie an Ebenen, die die Oberflächennormale enthalten, abhängig von der Geradzahligkeit des Ranges  $k$  zum Verschwinden des Real- bzw. Imaginärteils der Parameter. Werden diese Auswahlregeln auf die Drehimpulsverteilung des CO-Desorbates mit  $C_{3v}$  Punktsymmetrie angewandt, verbleiben aufgrund der Drehsymmetrie nur die Parameter mit dreizähliger Komponente  $q$ . Wegen der Spiegelsymmetrie in der gewähl-

ten Koordinatendarstellung aus Abb. 4.9 werden zusätzlich Real- und Imaginärteil der Parameter mit ungeradem bzw. geradem Rang  $k$  zu Null.

Mit diesen symmetriebedingten Forderungen ist die gemessene REMPI-Intensität allein wegen der Charakteristik des untersuchten Systems und des benutzten Nachweises exakt durch Monopolmoment  $A_0^{(0)}$  und Quadrupolmoment  $A_2^{(0)}$  der Drehimpulsverteilung (4.2) bestimmt. Die Entwicklung der Drehimpulsverteilung kann wegen des in der Ionisation gesättigten  $(1 + 1')$  REMPI-Nachweises auf den Rang  $k_{\max} = 2$  begrenzt werden, die lineare Polarisierung des Nachweislasers selektiert die Parameter geraden Ranges, und die dreizählige Drehsymmetrie des betrachteten Systems bringt die verbleibenden nichtaxialen Parameter zum Verschwinden. Für die experimentelle Auswertung ist somit die starke Vereinfachung der Annahme einer drehsymmetrischen Drehimpulsverteilung nicht notwendig (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Würde darüber hinaus für den Nachweis der desorbierenden CO-Moleküle ein echter Mehr-Photonen-Prozess wie  $(2+1)$  REMPI mit Sättigung in der Ionisation verwendet [131, 132], wären weitere Orientierungs- und Ausrichtungspareparameter bis zum Rang  $k_{\max} = 4$  zugänglich. Mit steigender Parameteranzahl wird jedoch die direkte Messung einzelner Parameter zunehmend schwieriger. Grundsätzlich ist der Polarisationsvektor des Nachweislasers auf die Fläche senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eingeschränkt. Die Basis aus Drehimpulstensenoren  $\hat{J}_q^{(k)}$  auf der Einheitskugel wird auf der Fläche des Polarisationsvektors linear abhängig. Folglich werden mit der Projektion der Drehimpulsverteilung auf diese Fläche nur Linearkombinationen der Parameter gemessen, die durch die Symmetrie der Messung festgelegt sind (Übergangszweig, Meßgeometrie, Laserpolarisation) [128, 129]. Während die in Abschnitt 4.1.2 beschriebene Messung aufgrund der Symmetrie des CO-Desorbates keine Linearkombination der wenigen Parameter zuläßt, ist die vorgeschlagene Messung über die Zwei-Photonen-Anregung mit größerem experimentellen Aufwand verbunden. Durch Messung unterschiedlicher Übergangszweige mit verschiedenen Messgeometrien bzw. Laserpolarisationen müssen die Linearkombinationen der Parameter aufgelöst werden.

Aber auch hier ist die Berücksichtigung der Symmetrie der detektierten CO-Moleküle sehr hilfreich, da aufgrund der vielen verschwindenden Parameter die auftretenden Linearkombinationen wesentlich vereinfacht werden. Dadurch wird der experimentelle Mehraufwand zur Messung von Parametern höherer Ordnung stark reduziert. In der Messung via Zwei-Photonen-Anregung verbleiben gemäß den Auswahlregeln für die  $C_{3v}$  Symmetrie des CO-Desorbates nur die Parameter  $A_0^{(0)}$ ,  $A_0^{(2)}$ ,  $\text{Im}(A_3^{(3)})$ ,  $A_0^{(4)}$ ,  $\text{Re}(A_3^{(4)})$ . Dabei sind Parameter mit negativer Komponente nicht aufgeführt, da sie direkt aus den aufgeführten Parametern resultieren (siehe Gl. (C.15)). Wegen der

Renormierung der Parameter auf die Besetzung des Drehimpulszustands ist das Monopolmoment  $A_0^{(0)} = 1$  trivial. Abb. 4.23 zeigt für die charakteristische Quantentrajektorie die Abhängigkeit der verbleibenden Parameter  $A_0^{(2)}$ ,  $\text{Im}(A_3^{(3)})$ ,  $A_0^{(4)}$ ,  $\text{Re}(A_3^{(4)})$  vom Drehimpulszustand im Vergleich von 4D und 3D Simulation. Die Darstellung der einzelnen Parameter bildet deren gesamten Wertebereich

$$\begin{aligned} -1 &\leq A_0^{(2)} \leq 2 \\ -\sqrt{5}/4 &\leq \text{Im}(A_3^{(3)}) \leq \sqrt{5}/4 \\ -3/7 &\leq A_0^{(4)} \leq 1 \\ -3\sqrt{105}/64 &\leq \text{Re}(A_3^{(4)}) \leq 3\sqrt{105}/64 \end{aligned} \quad (4.23)$$

im klassischen Grenzfall ab. Das Verhalten des Quadrupolmoments  $A_0^{(2)}$  wurde im Abschnitt 4.8.2 schon eingehend analysiert. Deshalb werden hier nur das Hexadekapolmoment  $A_0^{(4)}$  und die zwei nichtaxialen Parameter  $\text{Im}(A_3^{(3)})$  und  $\text{Re}(A_3^{(4)})$  diskutiert.

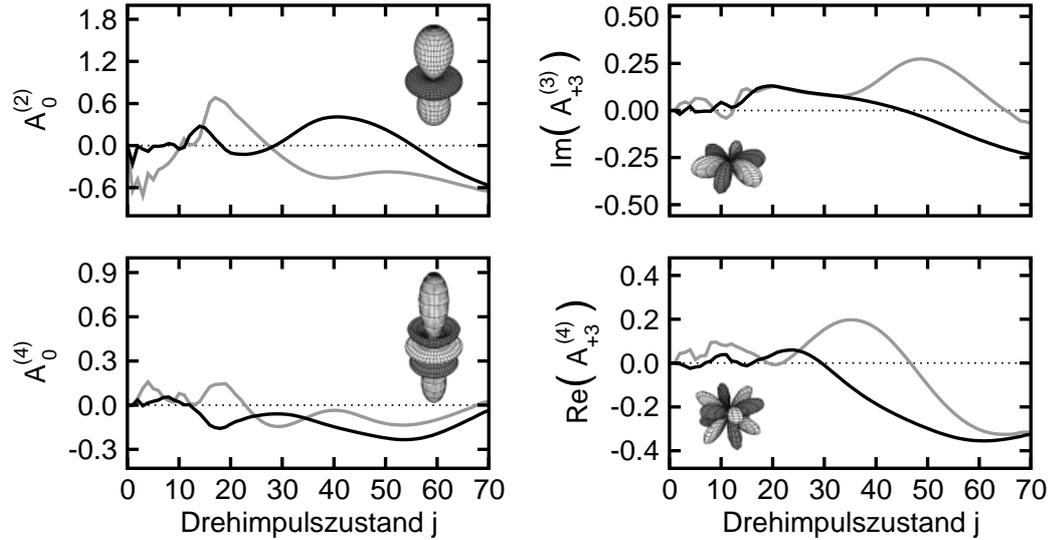


Abbildung 4.23: Nichtverschwindende Orientierungs- und Ausrichtungparameter  $A_q^{(k)}$  mit Rang  $k = \{1, 2, 3, 4\}$  in Abhängigkeit vom Drehimpulszustand  $j$  für die charakteristische Quantentrajektorie unter Berücksichtigung der Symmetrie des CO-Desorbates: 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (schwarz) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (grau) Simulation.

Unabhängig von der Berücksichtigung der lateralen Bewegung zeigt die Rotation der desorbierenden CO-Moleküle über den gesamten Drehimpulsbereich keine wesentliche Ausrichtung bezüglich des Hexadekapols. Dies bestä-

tigt die Annahme eines nur geringen Beitrags vom Hexadekapol in den experimentellen Studien [77]. Ebenso weisen die nichtaxialen Parameter bei kleinen Drehimpulsen  $j = 0-30$  für 4D und 3D Dynamik nur einen kleinen Betrag auf. Erst bei größeren Drehimpulsen wird eine zunehmende Orientierung bzw. Ausrichtung der Rotation der CO-Moleküle beobachtet. Ähnlich wie beim Quadrupolmoment unterscheidet sich jedoch diese Polarisierung für 4D und 3D Simulation. Auch hier kann als Ursache ein Artefakt infolge der Betrachtung nur einer lateralen Koordinate nicht ausgeschlossen werden. Ein Photodesorptionsexperiment mit dem vorgeschlagenen (2+1) REMPI-Nachweis und eine in der lateralen Dynamik vollständige 5D Simulation würden Aufschluß darüber geben, ob dieses Verhalten der nichtaxialen Parameter in der 4D Beschreibung die physikalische Realität widerspiegelt.

#### 4.8.4 Polarisationspeaks der Multipolmomente

Für die Untersuchung der Relevanz von Termen mit Rang  $k > 4$  in der Drehimpulsverteilung der desorbierenden CO-Moleküle wird abschließend ein Größenvergleich der Multipolmomente  $\rho_q^{(k)}$  angestellt. Die Orientierungs- und Ausrichtungsparameter erweisen sich für diese Analyse als ungeeignet, da die vom Rang  $k$  und Drehimpulszustand  $j$  abhängige Normierung den relativen Vergleich zwischen den Parametern erschwert (siehe Gl. (4.18)). Deshalb werden im folgenden die Multipolmomente (4.14) mit ihrer einfachen Normierungskonvention betrachtet. Um die Größe der Multipolmomente für die gesamte Drehimpulsverteilung zu quantifizieren, werden Polarisationspeaks

$$\pi_q^{(k)} = \max_j |\rho_q^{(k)}(j)|^2 \quad (4.24)$$

über alle besetzten Drehimpulszustände gebildet. Diese Größen sind ein Maß für die maximale Polarisierung der Drehimpulsverteilung in den einzelnen Multipolen. In Abb. 4.24 sind für die charakteristische Quantentrajektorie die Polarisationspeaks im Vergleich von 4D und 3D Dynamik illustriert. Dabei sind die Resultate der Drehimpulsverteilung eines einzelnen desorbierenden CO-Moleküls sowie des gesamten CO-Desorbates dargestellt. Um die Polarisationspeaks über mehrere Größenordnungen bis zu sehr kleinen Werten auflösen zu können, wird eine logarithmische Skalierung mit dem trivialen Peak des Monopolmoments  $\pi_0^{(0)} = 1$  als obere Grenze verwendet. Die Polarisationspeaks sind bis zum Rang  $k = 12$  abgebildet, an dem ihre Beiträge auf eine vernachlässigbare Größenordnung von ungefähr  $10^{-3}$  abgefallen sind.

Allgemein sind die Polarisationspeaks gerade bezüglich der Parität in der Komponente  $q \rightarrow -q$ , da die Multipolmomente sich ebenso transformieren wie die Orientierungs- und Ausrichtungsparameter (siehe Gl. (C.15)).

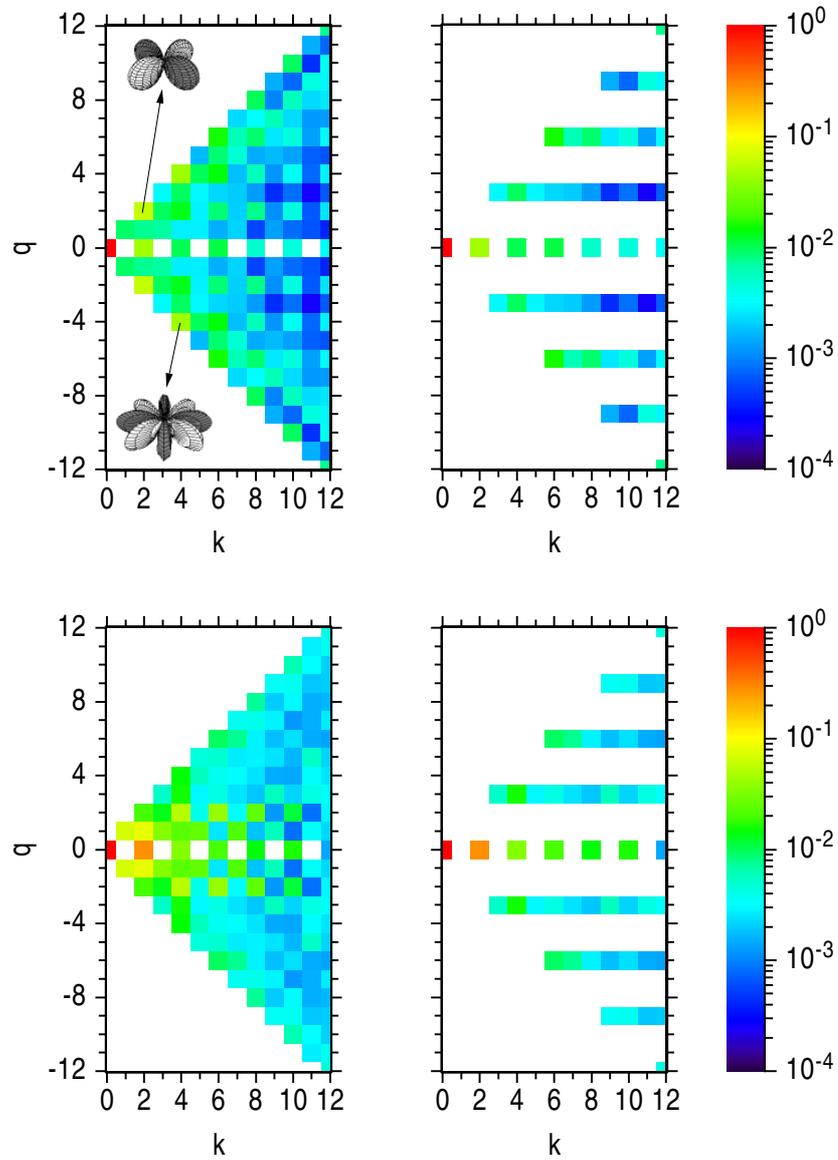


Abbildung 4.24: Polarisationspeaks  $\pi_q^{(k)}$  der Drehimpulsverteilung für die charakteristische Quantenrajektorie der 4D  $\{Z, X, \vartheta, \varphi\}$  (oben) und 3D  $\{Z, \vartheta, \varphi\}$  (unten) Simulation: Einzelnes Molekül (links) und dreizähliges Molekülensemble (rechts) (alle farbig).

Die konkrete Symmetrie der Drehimpulsverteilung führt zu weiteren Vereinfachungen der Polarisationspeaks. Dabei sind wegen des gleichen Transformationsverhaltens die Auswahlregeln für die Parameter aus Abschnitt 4.8.3 auch auf die Multipolmomente anzuwenden. Für das einzelne CO-Molekül transformiert sich die Drehimpulsverteilung nach der lokalen  $C_s^{(1)}$  Symmetrie. Deshalb verschwinden die Peaks der reellen axialen Multipolmomente mit ungeradem Rang (Abb. 4.24, links). Wird das Molekülensemble betrachtet, kommt die  $C_3$  Ensemblesymmetrie hinzu, und die Drehimpulsverteilung unterliegt somit der  $C_{3v}$  Symmetrie. Daher verschwinden für das gesamte CO-Desorbat zusätzlich alle nichtaxialen Peaks, deren Komponente  $q$  nicht der dreizähligen Drehsymmetrie entspricht (Abb. 4.24, rechts).

Bei Vernachlässigung der lateralen Dynamik zeigt die Drehimpulsverteilung des einzelnen CO-Moleküls neben dem trivialen Monopolpeak  $\pi_0^{(0)} = 1$  einen dominierenden Quadrupolpeak  $\pi_0^{(2)} = 0.274$  (Abb. 4.24, links unten). Die Beiträge der folgenden Peaks  $\pi_1^{(1)}$ ,  $\pi_1^{(2)}$ ,  $\pi_1^{(3)}$ ,  $\pi_0^{(4)}$ ,  $\pi_2^{(4)}$ ,  $\pi_2^{(6)}$  sind drei bis acht mal kleiner als der Quadrupolpeak, alle weiteren Peaks sind um mindestens eine Größenordnung kleiner. Bei Betrachtung der Drehimpulsverteilung des Molekülensembles werden zudem die nichtaxialen Peaks  $\pi_1^{(1)}$ ,  $\pi_1^{(2)}$ ,  $\pi_1^{(3)}$ ,  $\pi_2^{(4)}$ ,  $\pi_2^{(6)}$  zu Null (Abb. 4.24, rechts unten). Folglich wird in der 3D Dynamik die Drehimpulsverteilung des CO-Desorbates durch die axialen Multipolmomente  $\rho_0^{(0)}$ ,  $\rho_0^{(2)}$ ,  $\rho_0^{(4)}$  und die nichtaxialen Korrekturen  $\text{Im}(\rho_3^{(3)})$ ,  $\text{Re}(\rho_3^{(4)})$  hinreichend beschrieben. Die Diskussion der entsprechenden Orientierungs- und Ausrichtungsparameter im Abschnitt 4.8.3 stellt daher eine nahezu vollständige Charakterisierung der Rotation der desorbierenden CO-Moleküle dar.

Wird der laterale Freiheitsgrad hingegen berücksichtigt, weisen die nicht-axialen Peaks  $\pi_2^{(2)} = 0.061$  und  $\pi_4^{(4)} = 0.044$  in der Drehimpulsverteilung des einzelnen CO-Moleküls einen größeren bzw. gleichen Betrag auf wie der Quadrupolpeak  $\pi_0^{(2)} = 0.045$  (Abb. 4.24, links oben). Die nächstfolgenden Peaks  $\pi_0^{(4)}$ ,  $\pi_2^{(4)}$ ,  $\pi_0^{(6)}$ ,  $\pi_2^{(6)}$ ,  $\pi_4^{(6)}$ ,  $\pi_6^{(6)}$  sind um vier bis sechs mal kleiner als der größte nichttriviale Peak  $\pi_2^{(2)}$ . Insgesamt zeigt die Drehimpulsverteilung ein langsames Konvergenzverhalten, da selbst Peaks mit großem Rang  $k$  wie  $\pi_{10}^{(10)}$  und  $\pi_{12}^{(12)}$  noch signifikant sind. Hinsichtlich des Molekülensembles erlaubt also das Verschwinden der Peaks  $\pi_2^{(2)}$ ,  $\pi_2^{(4)}$ ,  $\pi_4^{(4)}$ ,  $\pi_2^{(6)}$ ,  $\pi_4^{(6)}$ ,  $\pi_{10}^{(10)}$  keine einfache Beschreibung der Drehimpulsverteilung durch Multipole beschränkter Rangs  $k$  (Abb. 4.24, rechts oben). In Bezug auf den Abschnitt 4.8.3 sind somit Orientierungs- und Ausrichtungsparameter höheren Rangs notwendig, um in der 4D Dynamik die Rotation der desorbierenden CO-Moleküle hinreichend zu kennzeichnen.

Im Vergleich der signifikanten Polarisationspeaks für 3D und 4D Simula-

tion fällt auf, daß die Drehimpulsverteilung des einzelnen CO-Moleküls durch die Einbeziehung der lateralen Dynamik stark in den Multipolmomenten  $\rho_2^{(2)}$  und  $\rho_4^{(4)}$  polarisiert wird. In Abb. 4.24 links oben sind die zugehörigen Kugelflächenfunktionen illustriert. Das Multipolmoment  $\rho_2^{(2)}$  steht für eine Polarisation der Achse  $x$  gegen die Achse  $y$  im Koordinatensystem der rotierenden reduzierten Masse des CO-Moleküls. Das Multipolmoment  $\rho_4^{(4)}$  gibt eine Polarisation der Achsen  $x$  und  $y$  gegen die Diagonalachsen der  $x$ - $y$ -Ebene an. Diese Polarisationen können mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die Berücksichtigung von nur einer lateralen Koordinate  $X$  im Koordinatensystem des Schwerpunkts des CO-Moleküls zurückgeführt werden. Die Auszeichnung der  $X$ -Achse gegenüber der  $Y$ -Achse wird durch die dynamische Kopplung des Operators der potentiellen Energie in die Bewegung der reduzierten Masse eingeführt. Dies verursacht in der Drehimpulsverteilung des CO-Moleküls ein artifizielles Verhalten der Multipolmomente  $\rho_2^{(2)}$  und  $\rho_4^{(4)}$ , die eine Ausrichtung entlang der  $x$ -Achse gegenüber anderen Achsen in der  $x$ - $y$ -Ebene beschreiben.

### Zusammenfassung

Die experimentell beobachtete Helikopterbewegung der desorbierenden CO-Moleküle bei kleinen Drehimpulszuständen wird in den theoretischen Ergebnissen qualitativ gut nachvollzogen. Durch die Einbeziehung der lateralen Dynamik der CO-Moleküle wird dabei eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Resultaten erreicht. Weiterhin führt die Berücksichtigung des lateralen Freiheitsgrades auf einen zweiten Bereich der Helikopterrotation bei größeren Drehimpulszuständen. Diese Helikopterbewegung wird durch die Kopplung der lateralen Driftbewegung während der Anregung an die Drehbewegung im polaren Winkel verursacht. Der entsprechende Drehimpulsbereich wird im Experiment aufgrund zu geringer REMPI-Intensitäten nur im Ansatz erfaßt, liefert in den Messungen jedoch eine Wagenradbewegung der CO-Moleküle.

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

Polarisation wird durch die Betrachtung von nur einer lateralen Koordinate  $X$  in der Schwerpunktsbewegung verursacht.

Um abschließend zu bewerten, ob die mit der lateralen Dynamik eingeführten Eigenschaften der Drehimpulsverteilung des CO-Desorbates einen realen physikalischen Effekt darstellen, wird weiterführend eine 5D Simulation vorgeschlagen, in der die laterale Dynamik mit den Freiheitsgraden  $\{X, Y\}$  vollständig behandelt wird. Für die einfache Ausnutzung der Drehsymmetrie um die Oberflächennormale ist dabei eine Beschreibung in Polarkoordinaten  $\{X, Y\} \rightarrow \{R, \Phi\}$  geeignet. Insbesondere ermöglicht eine solche Darstellung eine 4D Simulation in den Koordinaten  $\{Z, R, \vartheta, \varphi\}$  unter Voraussetzung einer kontinuierlichen Drehsymmetrie in der Schwerpunktsbewegung. Eine solche Simulation mit der einfachen Substitution  $X \rightarrow R$  konnte nicht durchgeführt werden, da die Potentialflächen in  $X$  nicht die Randbedingungen einer Radialkoordinate erfüllen.

## 4.9 Lateraldynamik

Der folgende letzte Abschnitt beinhaltet die Diskussion der lateralen Bewegung der desorbierenden CO-Moleküle. Zuerst wird die theoretische Berechnung lateraler Geschwindigkeitsverteilungen der experimentellen Bestimmung entsprechender DOPPLER-Profilen gegenübergestellt. Danach wird die Lateralgeschwindigkeitsverteilung des CO-Desorbates detailliert analysiert. In einer differentiellen Betrachtung werden im besonderen Kopplungen an die Rotations- und Desorptionsbewegung untersucht.

Für eine Quantentrajektorie der Residenzlebensdauer  $t_n$  ergibt sich die Lateralgeschwindigkeitsverteilung  $p(Mv_X, t_n) = \langle \psi_A | \psi_A \rangle_{P_{Zjm}}$  der CO-Moleküle, indem die Dichte der asymptotischen Wellenfunktion bis auf den Impuls in der lateralen Koordinate  $P_X = Mv_X$  abintegriert wird. Um mit den experimentellen DOPPLER-Profilen vergleichen zu können, wird die mit der Resonanzlebensdauer  $t_{\text{res}} = 9$  fs gemittelte Lateralgeschwindigkeitsverteilung

$$I(v_X, t_{\text{res}}) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right) p(Mv_X, t_n)}{\sum_{n=1}^{n_{\text{tra}}} \exp\left(-\frac{t_n}{t_{\text{res}}}\right)} \quad (4.25)$$

zunächst mit einem GAUSS-Profil der Halbwertsbreite  $\Delta v_X = 138$  m/s gefaltet, die der Auflösung des Nachweislasers  $\Delta \bar{\nu} = 0.04$  cm<sup>-1</sup> entspricht.

Weiterhin wird eine Mittelung über die Beiträge der unterschiedlich orientierten Molekülensembles durchgeführt. Abb. 4.25 illustriert die Projektion der Lateralgeschwindigkeiten der CO-Moleküle auf die Ausbreitungsrichtung des Nachweislasers. Der über die Oberfläche verlaufende Nachweislaser ist

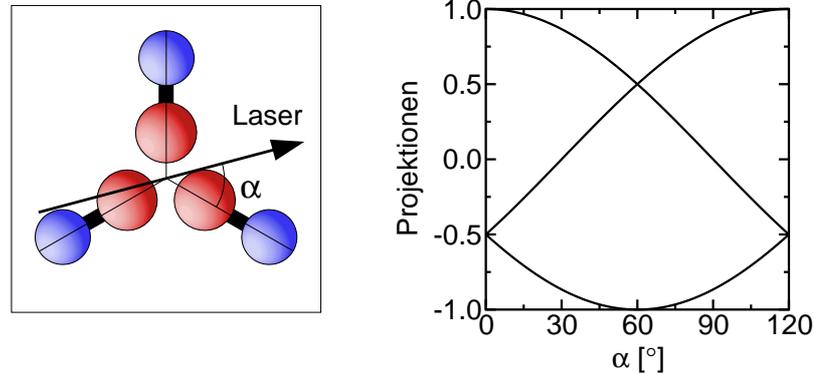


Abbildung 4.25: Azimuthaler Winkel  $\alpha$  des Nachweislasers zu den unterschiedlich orientierten Molekülen des CO-Adsorbates (links). Normierte Projektionen der zugehörigen Lateralgeschwindigkeiten aus Gl. (4.26) als Funktion des azimuthalen Winkels  $\alpha$  (rechts).

durch einen azimuthalen Winkel  $\alpha$  zu den unterschiedlich orientierten CO-Molekülen gekennzeichnet, der sich entsprechend der dreizähligen Drehsymmetrie jeweils um  $120^\circ$  unterscheidet (Abb. 4.25, links). Dementsprechend resultiert die endgültige Lateralgeschwindigkeitsverteilung

$$I(v_{\text{lat}}) = \frac{I_1(v_X \cos \alpha) + I_2(v_X \cos(120^\circ + \alpha)) + I_3(v_X \cos(240^\circ + \alpha))}{3} \quad (4.26)$$

als Summe aus den einzelnen Intensitätsbeiträgen, deren Argumente die Projektionen der Lateralgeschwindigkeiten sind. Abhängig vom Winkel  $\alpha$  des Nachweislasers haben diese Projektionen ein unterschiedliches Verhältnis zueinander (Abb. 4.25, rechts). Der verwendete experimentelle Aufbau läßt jedoch eine Drehung der Probe zum Nachweislaser nicht zu [133]. Daher werden die DOPPLER-Profile unter Annahme kontinuierlicher Drehsymmetrie um die Oberflächennormale mit einem festen Winkel  $\alpha_0$  bestimmt, der leider nicht dokumentiert ist.

Für die dadurch erschwerte Auswertung der theoretischen Daten erfaßt die Mittelung bei den Winkeln  $\alpha = 0^\circ$ ,  $60^\circ$  oder  $120^\circ$  die Beiträge der größten Lateralgeschwindigkeiten, da die Ausbreitungsrichtung des Nachweislasers entlang bzw. entgegen der Orientierung eines Molekülensembles verläuft (siehe Abb. 4.25). Da die Koordinate  $X$  die stärkste laterale Dynamik erfaßt, realisiert eine solche Mittelung die maximal zu messenden Breiten der Lateralgeschwindigkeitsverteilung (vgl. Abschnitt 4.4). Aufgrund der Betrachtung von nur einer lateralen Koordinate ist jedoch die resultierende Lateralgeschwindigkeitsverteilung nicht symmetrisch. Daher wird nur die größte Projektion berücksichtigt und die Verteilung entsprechend symmetrisiert.

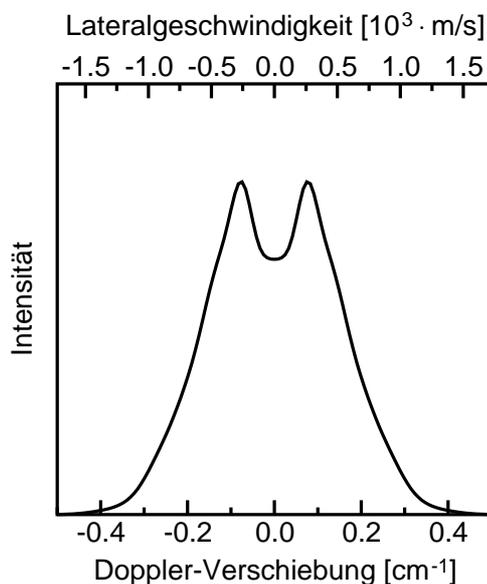


Abbildung 4.26: Lebensdauer-gemittelte Lateralgeschwindigkeitsverteilung  $I(v_{\text{lat}})$  für die 4D Simulation. Neben der Lateralgeschwindigkeit ist auch die zugehörige DOPPLER-Verschiebung angegeben.

Abb. 4.26 zeigt die so gebildete Lateralgeschwindigkeitsverteilung des gesamten CO-Desorbates. Bezüglich der Peakform zeigt die Verteilung bei Lateralgeschwindigkeiten um  $v_{\text{lat}} \approx 270 \text{ m/s}$  ein Maximum, was zu einer Doppelpeakstruktur mit verminderter Intensität im Zentrum des Peaks führt. Aus Photodissoziationsexperimenten in der Gasphase ist eine solche Peakform als *Doppler-split profile* bekannt [134, 135]. Die Halbwertsbreite und Gesamtbreite der Verteilung entsprechen einer durchschnittlichen und maximalen Lateralgeschwindigkeit von  $v_{\text{lat}}^{\text{ave}} = 620 \text{ m/s}$  bzw.  $v_{\text{lat}}^{\text{max}} = 1380 \text{ m/s}$ . Da CO-Moleküle mit der maximalen Lateralgeschwindigkeit  $v_{\text{lat}}^{\text{max}} = 1380 \text{ m/s}$  selbst für sehr hohe Desorptionsgeschwindigkeiten außerhalb des Detektionskegels desorbieren und somit nicht nachgewiesen werden, muß für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen die Betrachtung auf das detektierte CO-Desorbat eingeschränkt werden.

Auch für die Lateral-dynamik wird zunächst eine charakteristische Lebensdauer  $t_{\text{char}}$  bestimmt, an deren Quantentrajektorie die weitere Analyse erfolgt. Halbwertsbreite und Peakform der Lateralgeschwindigkeitsverteilung aus Abb. 4.26 werden durch die Quantentrajektorie der charakteristischen Lebensdauer  $t_{\text{char}} = 27 \text{ fs}$  sehr gut nachvollzogen, lediglich die Gesamtbreite ist etwas geringer. In Abb. 4.27 ist für diese charakteristische 4D Quantentrajektorie die Lateralgeschwindigkeitsverteilung des gesamten und des detektierten CO-Desorbates illustriert. Bei der Beschränkung auf die nach-

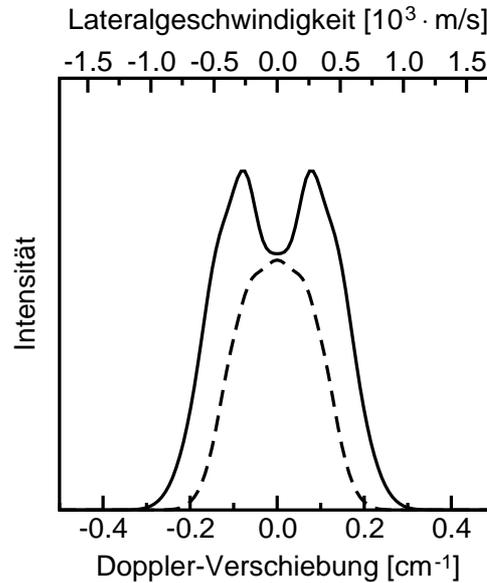


Abbildung 4.27: Lateralgeschwindigkeitsverteilung  $I(v_{\text{lat}})$  für die charakteristische 4D Quantentrajektorie: Vergleich zwischen dem gesamten Desorbat (durchgezogen) und dem Desorbat innerhalb des  $\pm 30^\circ$ -Detektionskegels (gestrichelt).

gewiesenen CO-Moleküle wird die Integration über den Impuls in der Desorptionskoordinate entsprechend der Lateralgeschwindigkeit begrenzt. Dadurch wird die Intensität für große Lateralgeschwindigkeiten stark verringert, was die Breite der Verteilung reduziert. Aus Halbwertsbreite und Gesamtbreite für die Lateralgeschwindigkeitsverteilung des detektierten CO-Desorbates resultieren eine durchschnittliche und maximale Lateralgeschwindigkeit von  $v_{\text{lat}}^{\text{ave}} = 410$  m/s bzw.  $v_{\text{lat}}^{\text{max}} = 860$  m/s. Diese theoretisch berechneten Ergebnisse stehen in hervorragender quantitativer Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Resultaten von  $v_{\text{lat}}^{\text{ave}} = 430$  m/s bzw.  $v_{\text{lat}}^{\text{max}} = 900$  m/s. Neben der Verringerung der Breite der Verteilung wird durch die Beschränkung auf das detektierte CO-Desorbat zudem die Doppelpeakstruktur unterdrückt. Folglich ist bevorzugt für CO-Moleküle außerhalb des Detektionskegels die am häufigsten auftretende Lateralgeschwindigkeit ungleich Null.

Abschließend werden für die charakteristische 4D Quantentrajektorie differentielle Lateralgeschwindigkeitsverteilungen des detektierten CO-Desorbates direkt mit den zustandsaufgelöst gemessenen DOPPLER-Profilen verglichen. Abb. 4.28 zeigt drehimpuls aufgelöste Lateralgeschwindigkeitsverteilungen für die Drehimpulszustände  $j = 12$  und  $j = 31$  im Vergleich mit den korrespondierenden DOPPLER-Profilen des schnellen Desorptionskanals ( $v_{\text{des}} =$

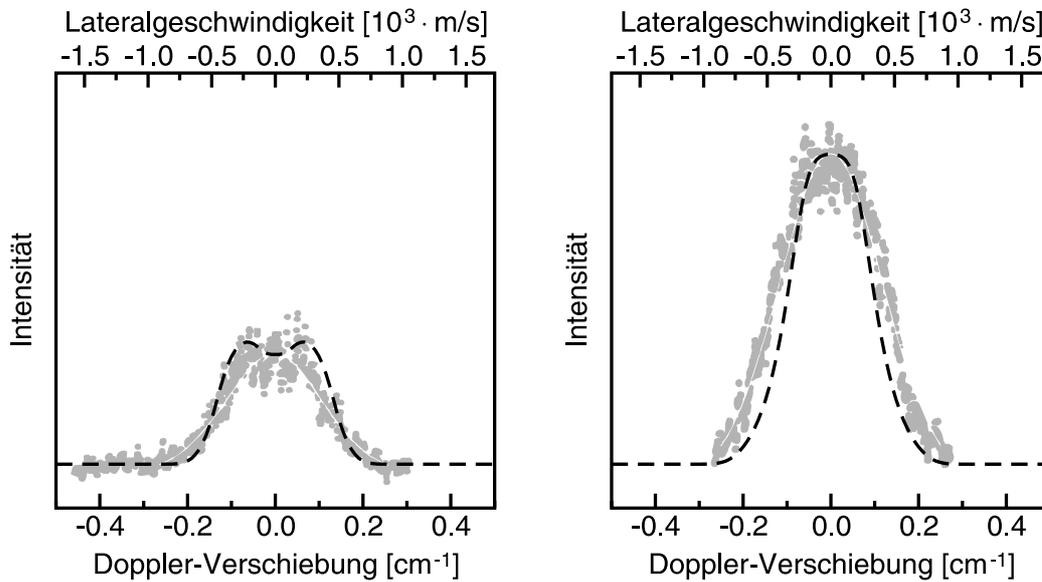


Abbildung 4.28: Drehimpuls aufgelöste Lateralgeschwindigkeitsverteilungen  $I(v_{\text{lat}})$  des detektierten Desorbates für die charakteristische 4D Quanten-trajektorie (gestrichelte, schwarze Kurven): Vergleich für die Drehimpuls-zustände  $j = 12$  (links) und  $j = 31$  (rechts) mit den zugehörigen DOPPLER-Profilen des schnellen Desorptionskanals (graue Punkte:  $v_{\text{des}} = 1160$  m/s).

1160 m/s). Auch bei den drehimpuls aufgelösten Verteilungen stimmen die theoretischen und experimentellen Ergebnisse für Halbwertsbreite und Gesamtbreite quantitativ sehr gut überein. Darüber hinaus zeigen die theoretischen Verteilungen eine leichte Doppelpeakstruktur und eine einfache Peakform für kleine bzw. große Drehimpulse. Eine solche Kopplung von Lateral- und Rotationsdynamik kann in der Messung aufgrund des kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses nicht aufgelöst werden.

Abb. 4.29 illustriert die Lateralgeschwindigkeitsverteilungen des langsamen ( $v_{\text{des}} = 340$  m/s) und schnellen ( $v_{\text{des}} = 1160$  m/s) Desorptionskanals im Vergleich zu den entsprechenden DOPPLER-Profilen des Drehimpulszustands  $j = 12$ . Für den schnellen Desorptionskanal stimmt die Gesamtbreite der berechneten Verteilung sehr gut mit dem entsprechenden Wert des gemessenen DOPPLER-Profiles überein, die Halbwertsbreite ist geringfügig größer. Dagegen unterscheiden sich theoretische und experimentelle Ergebnisse signifikant in den Breiten der Lateralgeschwindigkeitsverteilung des langsamen Desorptionskanals. Da für kleine Desorptionsgeschwindigkeiten die Breite der Verteilung hauptsächlich durch den *cut-off* der Meßgeometrie bestimmt wird, kann diese Diskrepanz auf das niedrige Signal-zu-Rausch-Verhältniss der Messung zurückgeführt werden. Der Nachweis von CO-Molekülen mit der Desorptions-

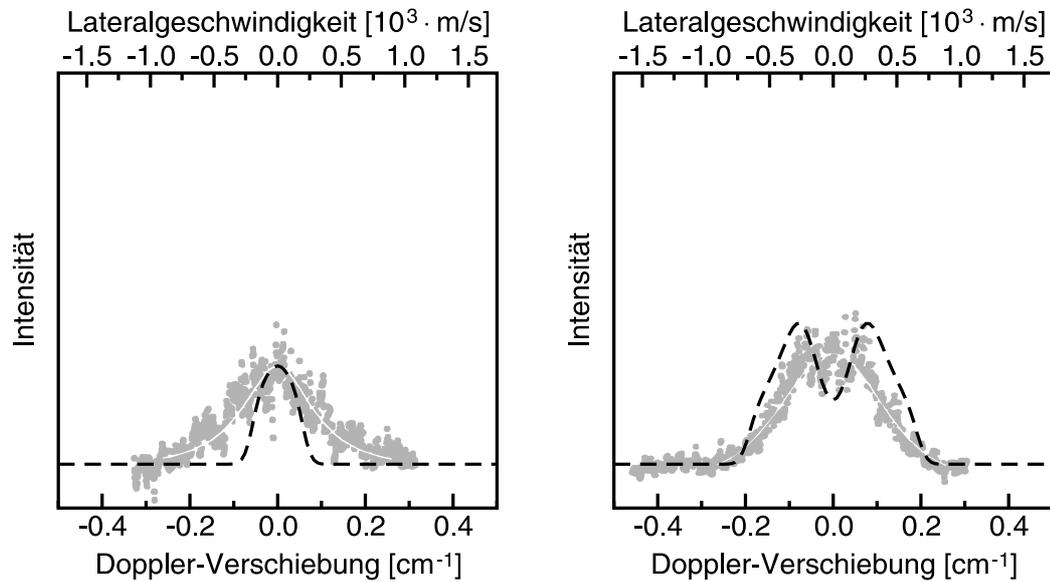


Abbildung 4.29: Lateralgeschwindigkeitsverteilungen  $I(v_{\text{lat}})$  des detektierten Desorbates für die charakteristische 4D Quantentrajektorie aufgelöst nach der Desorptionsgeschwindigkeit (gestrichelte, schwarze Kurven): Vergleich für den langsamen (links:  $v_{\text{des}} = 340$  m/s) und schnellen (rechts:  $v_{\text{des}} = 1160$  m/s) Desorptionskanal mit den zugehörigen DOPPLER-Profilen des Drehimpulszustands  $j = 12$  (graue Punkte).

geschwindigkeit  $v_{\text{des}} = 340$  m/s innerhalb des  $\pm 30^\circ$ -Detektionskegels sollte in eine Verteilung resultieren, die einen *cut-off* bei der Lateralgeschwindigkeit  $v_{\text{lat}} \approx 200$  m/s aufweist. Die Breiten des gemessenen DOPPLER-Profiles liegen jedoch deutlich oberhalb dieser Grenze und können daher nur mit der Ungenauigkeit des gemessenen Signals erklärt werden. Hinsichtlich der Peakform der berechneten Lateralgeschwindigkeitsverteilungen wird eine Kopplung von Lateral- und Desorptionsdynamik beobachtet. Während der langsame Desorptionskanal eine einfache Peakform aufweist, zeigt der schnelle Desorptionskanal eine ausgeprägte Doppelpeakstruktur.

Um die Kopplungen der Lateralbewegung an die Rotations- als auch die Desorptionsdynamik als physikalischen Effekt zu bestätigen, sind weitere theoretische und experimentelle Untersuchungen erforderlich. Die beobachteten Übergänge von der einfachen zur Doppelpeakstruktur sind stark von der verwendeten Mittelung über die Projektionen der Lateralgeschwindigkeiten abhängig, die nicht eindeutig festgelegt werden kann. Von theoretischer Seite wird in den berechneten Lateralgeschwindigkeiten der Intensitätsanteil der zweiten lateralen Koordinate  $Y$  vernachlässigt, der wenn auch nicht die Breiten so doch die Peakform der Verteilung signifikant beeinflussen kann.

Hier bietet die in Abschnitt 4.8 vorgeschlagene 5D Simulation eine Perspektive. Aus experimenteller Sicht wäre eine Messung mit verbessertem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufschlußreich, die bei definierter azimuthaler Ausrichtung des Nachweislasers bzw. im Rahmen einer Mittelung bei verschiedenen Ausrichtungen durchgeführt wird.

### Zusammenfassung

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

