

Kapitel 5

Rotationsanregung

Das Kapitel Rotationsanregung enthält theoretische Untersuchungen zum System CO/Cr₂O₃. In den folgenden Unterkapiteln werden zunächst einige experimentelle Details wiedergegeben, die für die theoretische Untersuchungen von Interesse sind. Danach wird auf mögliche, am Desorptionsprozeß beteiligte elektronische Potentialhyperflächen eingegangen. Auf den Potentialhyperflächen wird die CO-Kernbewegung berechnet, um abschließend Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen zu ermöglichen. Die Untersuchungen dieses Kapitels sind systematisch in drei Dimensionen durchgeführt worden. Es handelt sich um die Abstandskoordinate des Schwerpunkts des CO-Moleküls von der Oberfläche sowie den Polarwinkel θ und den Azimuthwinkel ϕ . Die beiden Winkelkoordinaten beschreiben vollständig die Ausrichtung des CO-Moleküls im Raum in Hinblick auf zu untersuchende stereodynamische Effekte. Darüber hinaus wird auf eine weitere kartesische Koordinate eingegangen, welche die Bewegung des CO-Moleküls auf der Cr-Cr Verbindungsachse entlang der Oberfläche beschreibt.

5.1 CO/Cr₂O₃: Experimentelle Untersuchungen

5.1.1 Struktur der reinen Cr₂O₃-Oberfläche

Die geometrische Struktur der polaren Cr₂O₃(0001)-Oberfläche wurde mit Hilfe von Elektronenbeugungsmethoden (LEED) untersucht [106–108]. Die Präparation erfolgte, indem zunächst ein entlang der [110]-Ebene geschnittener Chromeinkristall durch wiederholten Beschuss mit Argonionen sowie durch Erhitzen

des Kristalls auf 1000 K gereinigt wurde. Anschließend erfolgte eine Oxidation des Substrates durch lineares stufenweises Erhitzen des Kristalls in einer Sauerstoffumgebung von 300 L ($1\text{L} = 10^6 \text{ Torr} \cdot \text{s}$) auf 800 K. Der Heizvorgang erstreckte sich über einen Zeitraum von wenigen Minuten. Danach wurden Intensitäts-Energie-Kurven aufgenommen, das heißt, die mit der Elektronenenergie wandernden LEED-Reflexe wurden hinsichtlich ihrer Intensität analysiert. (Die $I(E)$ -Daten wurden mit einem Video-LEED-System aufgenommen.) Die Strukturbestimmung erfolgte über einen Vergleich der experimentell bestimmten Intensitäts-Energie-Kurven mit simulierten $I(E)$ -Kurven. Aufgrund thermodynamischer Überlegungen für polare Oxidoberflächen ist eine volumenterminierte $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ - Oberfläche instabil. Die thermodynamische Stabilität nimmt nach Reduktion der Oberflächenladung zu. Diese Reduktion kann unter anderem durch Entfernung der Hälfte aller Chromionen aus der terminierenden Schicht [109,110] erfolgen. Eine solche Oberfläche ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Beispiele für nicht von Chromionen besetzte Kationenpositionen in der äußersten Schicht sind durch die Pfeile angedeutet.

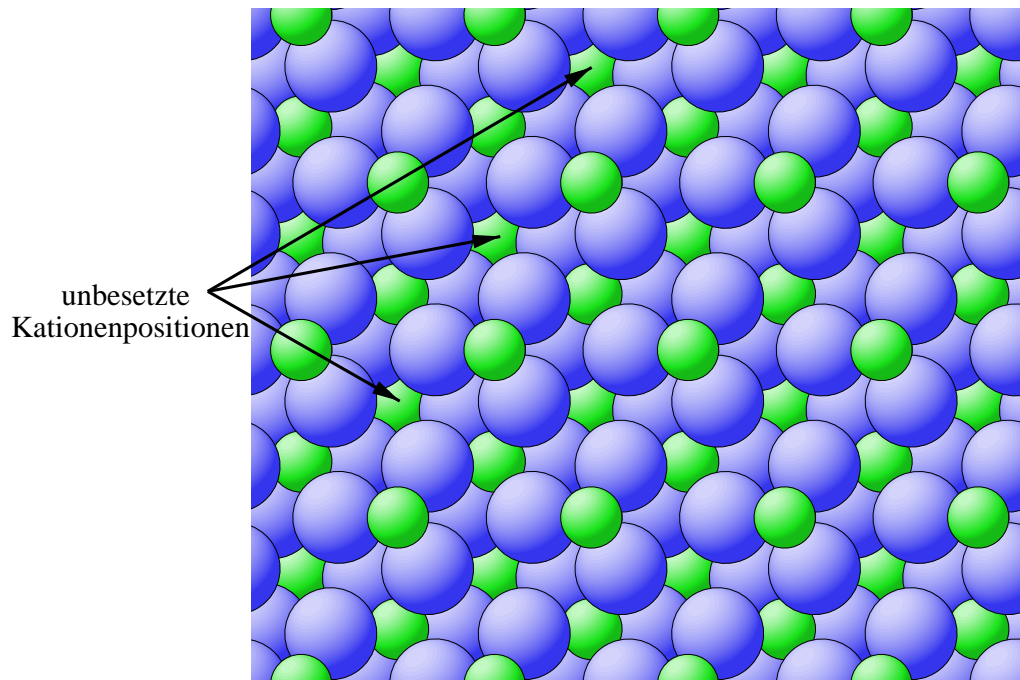


Abbildung 5.1: Chrom-halfterminierte $\text{Cr}_2\text{O}_3(0001)$ -Oberfläche

Die in Abbildung 5.1 dargestellte geometrische Struktur der chromterminierten Cr₂O₃(0001)-Schicht stimmt mit den Resultaten der LEED-Untersuchungen und den durchgeführten Simulationen überein. In den dynamischen Streurechnungen zur Simulation der I(E)-Kurven werden verschiedene Teststrukturen angenommen und die resultierenden I(E)-Kurven mit den experimentellen Daten verglichen. Die Teststrukturen unterscheiden sich dabei hauptsächlich in den Kationenpositionen, die in der terminierenden Schicht von den Chromionen eingenommen werden. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen Kurven und den experimentellen Daten hat sich für die in Abbildung 5.1 gezeigte geometrische Struktur einer halbterminierten Cr₂O₃(0001)-Oberfläche ergeben. Von dieser Struktur wurde bei der Berechnung der beteiligten elektronischen Potentialhyperflächen später ausgegangen [29–31].

5.1.2 Photodesorption am System CO/Cr₂O₃

Auf der wie im letzten Abschnitt beschrieben präparierten Cr₂O₃(0001)-Oberfläche chemisorbieren CO-Moleküle schwach. CO desorbiert thermisch bei einer Temperatur von 160 K, was einer Bindungsenergie von 43 kJ/mol entspricht [30,111]. In den durchgeführten Photodesorptionsexperimenten wurden CO-Moleküle durch 6.4 eV Laserpulse der Wellenlänge $\lambda=193$ nm und einer Dauer von etwa 15 ns desorbiert. Die desorbierenden Moleküle wurden nach einer definierten Zeitverzögerung zwischen Desorption und Detektion quantenzustandsaufgelöst detektiert [112]. Die Detektion erfolgte nach der im Kapitel 4 bereits erwähnten REMPI-Methode.

In Abbildung 5.2 sind links Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierenden CO-Moleküle gezeigt. Diese wurden bei bekannter Zeitverzögerung zwischen Desorption und Detektion bei konstanter Flugstrecke aus den gemessenen quantenzustandsaufgelösten Flugzeitspektren berechnet. Es sind Verteilungen für desorbierende Moleküle im Schwingungsgrundzustand bezüglich der internen C-O-Schwingung als Funktion des Rotationszustandes J dargestellt. Bei Verteilungen mit kleinen Rotationsquantenzahlen J sind bimodale Strukturen erkennbar, welche im detailliert untersuchten System NO/NiO(100) ebenfalls beobachtet und auf die Topologie der am Desorptionsmechanismus beteiligten Potentialhyperflächen zurückgeführt worden sind [22]. Im Gegensatz zum NO/NiO(100)-System erkennt man in den in Abbildung 5.2 gezeigten Verteilungen jedoch keine Ver-

schiebung des schnellen Kanals zu höheren Geschwindigkeiten mit wachsender Rotationsquantenzahl J . Das Hauptaugenmerk soll an dieser Stelle darauf gerichtet werden, daß die Verteilungen in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen 0-2000 m/s lokalisiert sind.

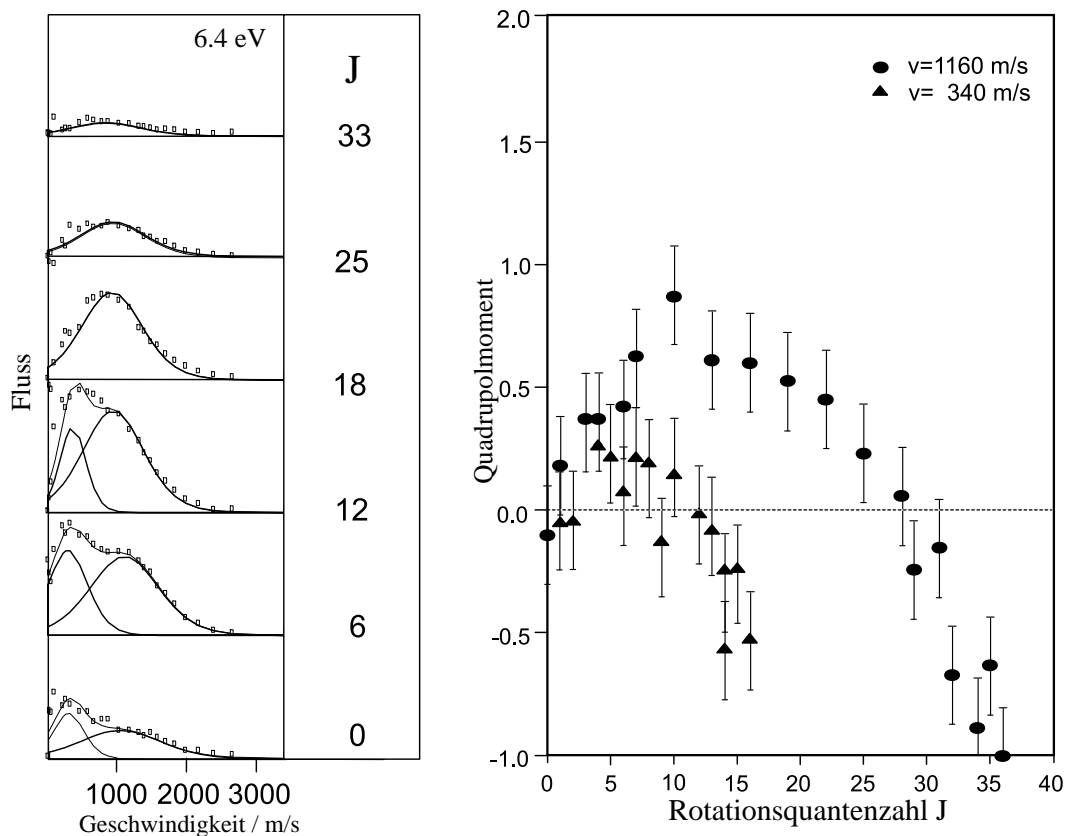


Abbildung 5.2: Experimentelle Resultate nach Photodesorption am System CO/Cr₂O₃ - *Links*: Geschwindigkeitsverteilungen als Funktion der Rotationsquantenzahl des Desorbates für den Vibrationsgrundzustand - *Rechts*: Quadrupolmomente für die Desorption des CO von Cr₂O₃(0001) als Funktion der Rotationsquantenzahl J des Desorbates [23, 113].

Mit Hilfe eines $\lambda/2$ -Plättchens konnte die Polarisation des Nachweislasers zwischen vertikaler und horizontaler Polarisation verändert werden. Die REMPI-Intensitäten nach Anregung des Desorbates durch den Detektionslaser wurden für Polarisationsebenen des Nachweislasers parallel und senkrecht zur Oberflächennormale gemessen. Da für die Übergänge im R-Zweig ($\Delta J=+1$) das Übergangs-

moment in der Rotationsebene liegt, kann aus den REMPI-Intensitäten die Ausrichtung des CO-Moleküls im Raum ermittelt werden [94]. Es hat sich ergeben, daß für eine niedrige Rotationsquantenzahl die Intensität bei senkrecht zur Oberflächennormalen polarisiertem Nachweislicht etwa zweimal höher ist als bei parallel zur Oberflächennormalen polarisiertem Nachweislicht. Das Gegenteil ist der Fall für eine hohe Rotationsquantenzahl. Dies bedeutet, daß Moleküle mit niedriger Rotationsanregung wie ein Helikopter desorbieren und daß Moleküle mit hoher Rotationsanregung wie ein Wagenrad desorbieren. Diese Effekte können quantifiziert werden, indem aus den REMPI-Intensitäten für senkrecht und parallel zur Oberflächennormalen polarisiertes Licht das Quadrupolmoment $A_0^{(2)}$ des desorbierenden CO-Moleküls berechnet wird. Die zugrundeliegende Ableitung wird hier nicht dargestellt und stattdessen auf die Literatur [114–117] verwiesen. Es soll nur erwähnt werden, daß ein Quadrupolmoment $A_0^{(2)}=2.0$ einem reinen Helikoptermolekül und $A_0^{(2)}=-1.0$ einem reinen Wagenradmolekül entspricht.

Abbildung 5.2 zeigt rechts die berechneten Quadrupolmomente $A_0^{(2)}$ als Funktion der Rotationsquantenzahl im Fall einer großen und einer kleinen Desorptionsgeschwindigkeit. Hervorgehoben werden soll an dieser Stelle das Verhalten des Quadrupolmomentes für die große Geschwindigkeit (ausgefüllte Punkte in Abbildung 5.2 rechts). Für Rotationsquantenzahlen $J < 20$ liegt das Quadrupolmoment im Bereich um 0.5. Die Interpretation der Experimentatoren ist, daß langsam rotierende CO-Moleküle einen Trend zu helikopterartiger Desorption zeigen, das heißt mit einer Ausrichtung des Gesamtdrehimpulsvektors entlang der Oberflächennormalen desorbieren [23]. Bei höheren Rotationsquantenzahlen J ändert sich die Ausrichtung zu einer Wagenradbewegung, das heißt, der Gesamtdrehimpuls ist entlang der Oberflächenebene ausgerichtet. Bei $J=35$ liegt ausschließlich eine Wagenradbewegung vor. Im Fall der kleinen Desorptionsgeschwindigkeit ist ein ähnlicher Trend erkennbar. Der Wechsel zu einer Wagenradbewegung findet bei kleineren Rotationsquantenzahlen statt, die Helikopterbewegung bei kleinen Rotationsquantenzahlen ist deutlich weniger ausgeprägt. Die Hauptaussage der Photodesorptionmessungen am System CO/Cr₂O₃ besteht darin, daß für das desorbierende CO-Molekül zwei verschiedene Bewegungsformen vorliegen. Langsam rotierende CO-Moleküle zeigen einen Trend zur Helikopterbewegung, schnell rotierende CO-Moleküle bewegen sich wagenradartig im Raum. Diese Messung von Vektoreigenschaften eines Desorbates stellt eine Erweiterung gegenüber dem

vorhandenen Wissen und Verständnis von skalaren Größen wie Desorptionswirkungsquerschnitt und Geschwindigkeitsverteilung dar, die intensiv am System NO/NiO studiert worden sind [22, 82, 118, 119]. Ein ähnlicher Trend im Sinne zweier verschiedener Bewegungsformen ist übrigens für das System CO/Si ebenfalls gefunden und mit zwei verschiedenen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche begründet worden [86].

5.2 CO/Cr₂O₃: Die beteiligten Potentialflächen

Die im vorhergehenden Unterkapitel dargestellten experimentellen Photodesorptionsuntersuchungen am System CO/Cr₂O₃ sollen innerhalb eines quantenmechanischen Bildes auf ab initio Basis simuliert und interpretiert werden. Wird die Lösung des elektronischen Problems von der Kernbewegung des CO-Moleküls im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung separiert, müssen zunächst Potentialhyperflächen als Funktion der System-Kernkoordinaten berechnet werden. Auf diesen Potentialhyperflächen muß anschließend die Zeitentwicklung der System-Kernwellenfunktion betrachtet werden.

Dieses Unterkapitel skizziert die Berechnung der Potentialhyperflächen. Die dazu erforderliche Modellierung erfolgte für den elektronischen Grundzustand des Adsorbat-Substrat-Systems im Rahmen der Dissertation [29] am Lehrstuhl für Theoretische Chemie der Ruhr-Universität Bochum und für den elektronisch angeregten Zustand in einem weiterführenden Projekt am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin [31].

5.2.1 Grundzustandseigenschaften des Adsorbat-Substrat-Systems

Die Adsorption des CO-Moleküls auf der chromterminierten (0001)-Oberfläche des Cr₂O₃ wurde mit quantenchemischen Clusterrechnungen theoretisch untersucht [29, 30]. Die Cr₂O₃(0001)- Oberfläche wird durch einen endlichen Cluster repräsentiert.

Um die Adsorption von CO an verschiedenen Adsorptionsplätzen über der Cr₂O₃(0001)-Oberfläche beschreiben zu können, sollte ein Cluster-Modell verwendet werden, welches zumindest zwei Cr³⁺-Ionen aus der obersten Kristall-

schicht mit seinen benachbarten O²⁻ in der darunter liegenden Schicht enthält. Ein derartiger Cluster ist notwendig, um auch Geometrien zu berücksichtigen, bei denen das CO-Molekül möglicherweise gekippt oder flach entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse adsorbiert. Für die in dieser Arbeit illustrierten ab initio Rechnungen wurde der in Abbildung 5.3 gezeigte neutrale Cr₄O₆-Cluster verwendet, welcher in ein Punktladungsfeld (Madelungfeld) eingebettet ist, das den Rest des Kristalls simulieren soll.

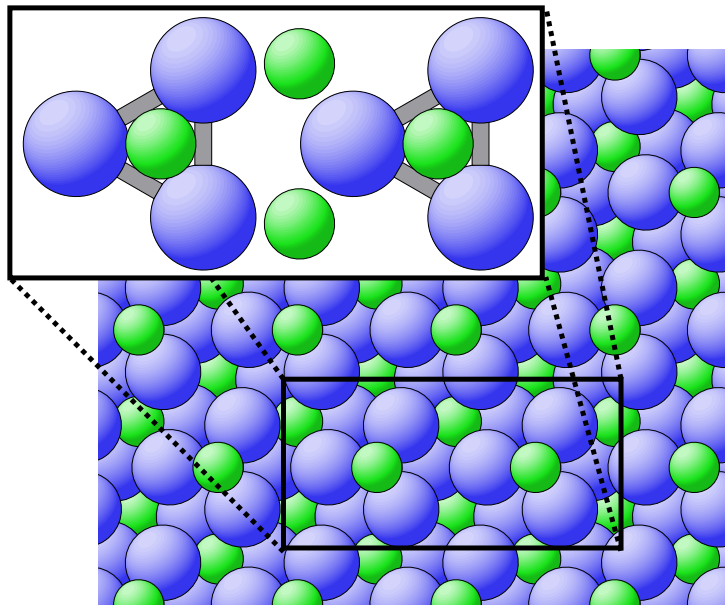


Abbildung 5.3: Cr₄O₆-Cluster als Modell für die chromterminierte Cr₂O₃(0001)-Oberfläche

Da sich die Sauerstoffanionen des Clusters in direkter Nachbarschaft von positiven Punktladungen (+3) des Madelungfeldes befinden, kann eine artifizielle Polarisierung der Sauerstoffelektronendichte stattfinden. Zur Unterdrückung solcher Effekte werden die dem Cluster benachbarten positiven Ladungen mit elektro-nenfreien Aluminium-Pseudopotentialen versehen, die einen abstoßenden Rumpf imitieren. Die Verwendung eines solchen relativ kleinen Modells der Oberfläche hat sich insbesondere für stark ionische Metalloxide (als welches Chromoxid identifiziert wurde [120]) als gut geeignet erwiesen [121, 122].

Die Position des CO-Moleküls über der Oberfläche wird durch Variation innerhalb der in Abbildung 5.4 gezeigten Koordinaten verändert. Die Schwerpunkts-

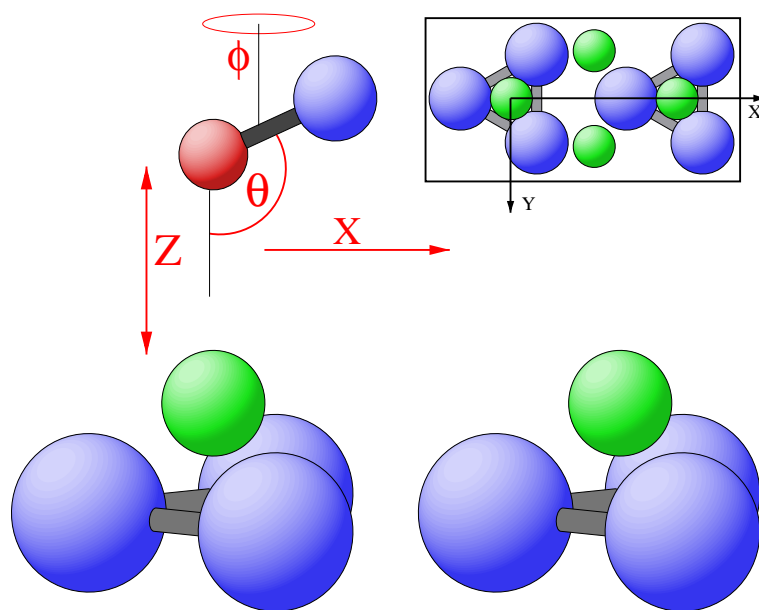


Abbildung 5.4: Darstellung der variierten Koordinaten; im Kasten befindet sich noch einmal der für die elektronischen Strukturrechnungen verwendete Cr_4O_6 -Cluster. Die Y-Koordinate wurde vernachlässigt.

skoordinate Z, die den Abstand des CO-Schwerpunktes von der Oberfläche beschreibt, ist unerlässlich, da in den folgenden Rechnungen zur CO-Kernbewegung ein Desorptionsereignis betrachtet werden soll. Um zwischen den im Experiment gefundenen und im letzten Unterkapitel dargestellten Helikopter- und Wagenradbewegungen unterscheiden zu können, werden der Polarwinkel θ und der Azimutwinkel ϕ benötigt. Der Polarwinkel beschreibt dabei die Rotation des CO-Moleküls in der Ebene parallel zur Oberflächennormalen und hat einen Definitionsbereich von $0-180^\circ$. Der Azimutwinkel ϕ erstreckt sich von $0-360^\circ$ und beschreibt die Rotation des Moleküls in einer Ebene senkrecht zur Oberflächennormalen. Weiterhin ist in den quantenchemischen Rechnungen eine laterale Oberflächenkoordinate X betrachtet worden, welche die Bewegung des Schwerpunktes des CO-Moleküls entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse beschreibt. Eine weitere Oberflächenkoordinate, die die Schwerpunktsbewegung senkrecht zu dieser Cr-Cr-Achse berücksichtigt (Y), wurde ebenfalls in systematischen Studien zur Adsorptionsgeometrie untersucht. Es hat sich aber ergeben, daß eine Abweichung der Position des CO-Schwerpunktes von der X-Achse in Y-Richtung zu einem Verlust

an Bindungsenergie führt. Aus diesem Grund wird die Y-Koordinate im weiteren vernachlässigt. Auf die Betrachtung der internen CO-Schwingungskordinate wird an dieser Stelle ebenfalls verzichtet.

Sämtliche elektronischen Strukturrechnungen wurden mit dem Bochumer open-shell ab initio-Programmpaket durchgeführt [123–126]. Die CO-Bindungsenergien wurden im Rahmen der ROHF (restricted open shell Hartree-Fock)-Näherung erhalten. Die verwendeten Basissätze waren mindestens von TZ-Qualität [29, 30], die BSSE (Basis Set Superposition Error)-Korrektur erfolgte nach dem Schema von Boys-Bernadi [127]. Korrelationseffekte wurden für ausgewählte Adsorptionsgeometrien durch MCCEPA (multiconfiguration coupled electron pair approximation)-Rechnungen berücksichtigt. Die Analyse der Korrelationsbeiträge zur Bindungsenergie hat jedoch gezeigt, daß die wichtigsten Bindungskomponenten (elektrostatische Anziehung von CO durch das Feld der Oberfläche, Pauli-Repulsion) nur unwesentlich durch die Berücksichtigung der Elektronenkorrelation verändert werden. Aus diesem Grund wurde die vierdimensionale Potentialhyperfläche auf dem ROHF-Niveau berechnet.

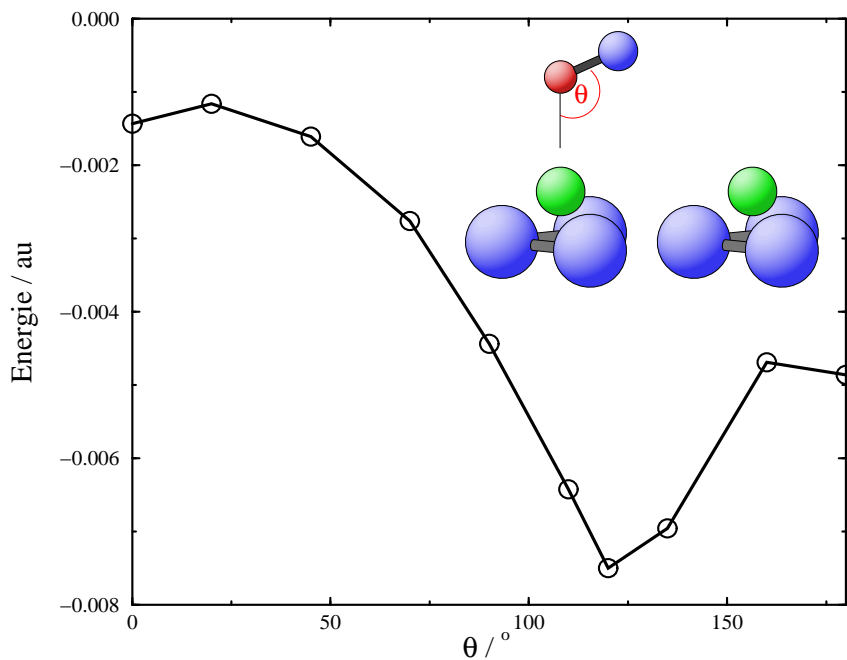


Abbildung 5.5: Bindungsenergie als Funktion des Polarwinkels θ , die anderen Bewegungsfreiheitsgrade Z , ϕ , X sind jeweils optimiert

Bezüglich des Grundzustandes ist vor allem das absolute Minimum der vierdimensionalen Potentialhyperfläche von Interesse. Abbildung 5.5 zeigt deswegen die berechneten Bindungsenergien als Funktion des Polarwinkels θ , wobei die anderen drei Bewegungsfreiheitsgrade Z , ϕ und X jeweils optimiert sind. Das absolute Minimum liegt bei einem Polarwinkel $\theta=120^\circ$, was einem bezüglich der Oberflächennormalen sehr stark gekippten CO-Molekül entspricht. Bezüglich der lateralen Oberflächenkoordinate X befindet sich das adsorbierte CO-Molekül etwa in der Mitte zwischen zwei benachbarten Cr-Ionen. Diese Adsorptionsposition widerspricht den Erfahrungen mit metalloxidischen Systemen wie dem kürzlich studierten NO/NiO(100)-System, bei denen eine Adsorption auf dem Metallatom gefunden wird. Außerdem widerspricht sie dem Blyholder-Modell für die CO-Adsorption auf Metallen [128]. Der berechnete CO-Kippwinkel ist kleiner als der für NO auf NiO(100) gefundene Wert $\theta=135^\circ$ [90, 104]. Bezüglich des Azimuthwinkels liegt das absolute Minimum der vierdimensionalen Potentialfläche bei $\phi=180^\circ$. Dieser Wert besagt, daß das CO-Molekül mit seiner Kernverbindungsachse entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse adsorbiert. Das C-Atom des CO-Moleküls liegt über dem Freiraum zwischen den beiden CrO₃-Einheiten (sogenannte O₃-hollow Position), das O-Atom liegt über demjenigen Sauerstoffatom des Clusters, das auf der Cr-Cr-Achse positioniert ist. Diese Adsorptionsgeometrie ist in Abbildung 5.6 als Aufsicht dargestellt.

Für die dreidimensionalen Untersuchungen in den Koordinaten Z , θ und ϕ ist am Minimum in X , also in der Mitte der Cr-Cr-Verbindungsachse eine Potentialfläche analytisch an die berechneten Energien angepaßt worden. Da die Visualisierung einer dreidimensionalen Potentialfläche bereits schwierig ist, werden an dieser Stelle zweidimensionale Schnitte für einen festen Wert der jeweiligen dritten Koordinate dargestellt.

Abbildung 5.7 zeigt die Z - θ -Abhängigkeit für die Minimumkonfiguration bezüglich des Azimuthwinkels ($\phi=180^\circ$). Es ist ein attraktives Verhalten im Schwerpunktsabstand Z mit der Minimumsposition bei gekippter Adsorptionsgeometrie in θ erkennbar. Die unter Berücksichtigung von Korrelationseffekten tiefste berechnete Bindungsenergie (27 kJ/mol) (MCCEPA) gibt den experimentellen Wert von 45 kJ/mol nicht richtig wieder. Dies ist ein generelles Problem bei der theoretischen Behandlung von Adsorption an Oxidoberflächen und Gegenstand weiterer Untersuchungen [121].

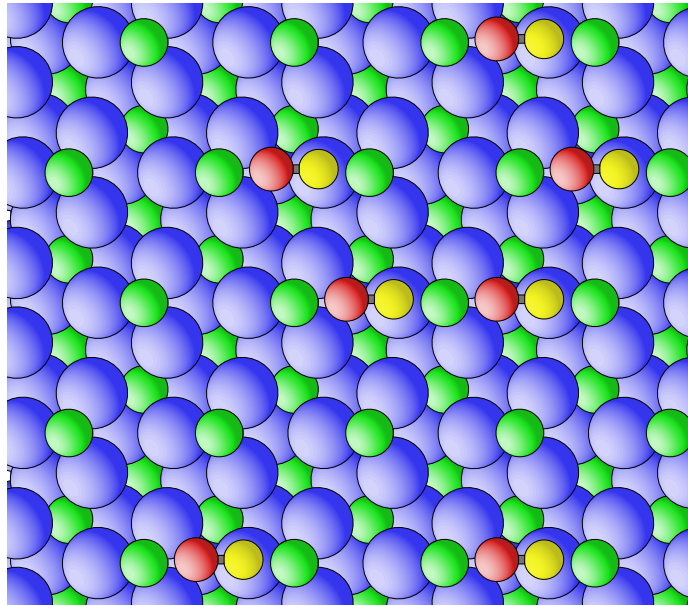


Abbildung 5.6: Chromterminierte Cr₂O₃(0001)-Oberfläche mit adsorbierten CO-Molekülen

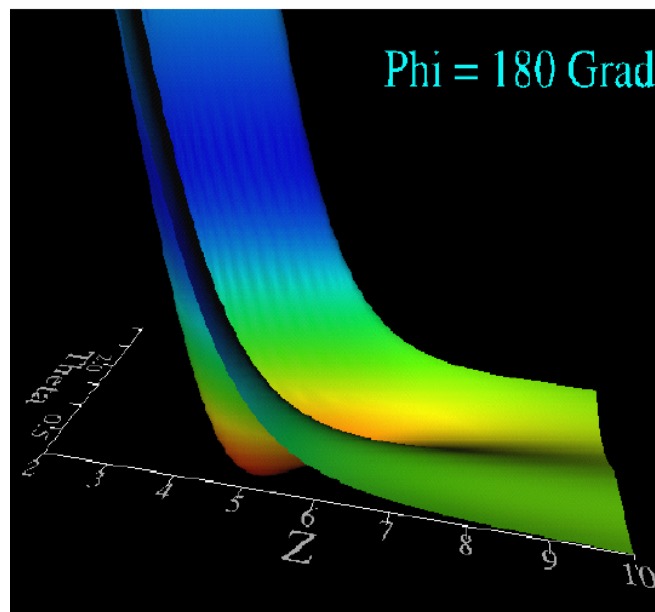


Abbildung 5.7: Schnitt durch die 3D-Grundzustandspotentialfläche: Z- θ -Abhängigkeit für die Minimumkonfiguration bezüglich des Azimuthwinkels ($\phi=180^\circ$)

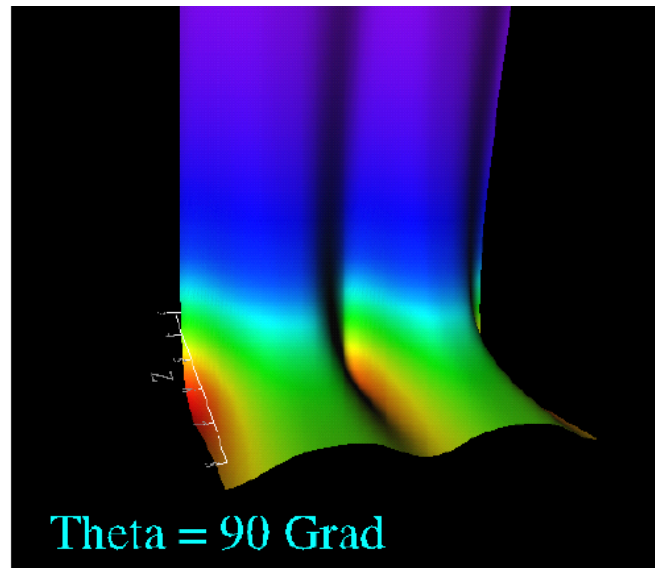


Abbildung 5.8: Schnitt durch die 3D-Grundzustandspotentialfläche: Z - ϕ -Abhängigkeit bei einer festgehaltenen Konfiguration bezüglich des Polarwinkels ($\theta=90^\circ$)

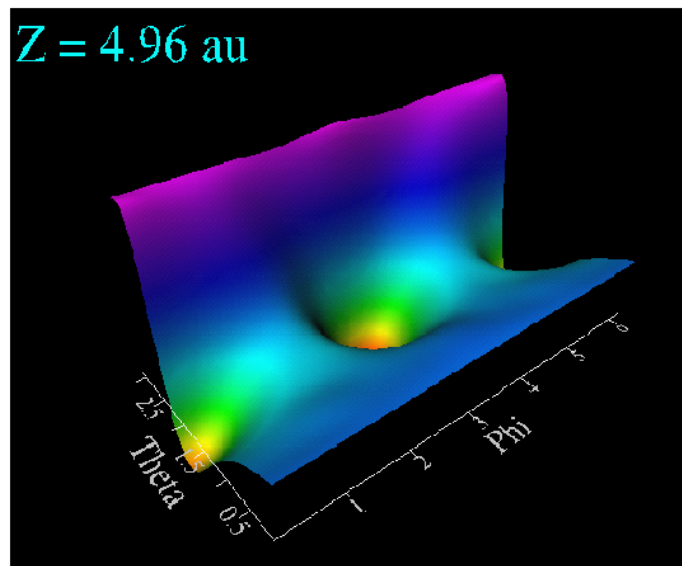


Abbildung 5.9: Schnitt durch die 3D-Grundzustandspotentialfläche: ϕ - θ -Abhängigkeit für einen festgehaltenen Wert des Schwerpunktsabstands ($Z=4.96$ au)

Eine Z - ϕ -Abhängigkeit der potentiellen Energie ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Der Polarwinkel wird bei einem Wert von $\theta=90^\circ$ festgehalten, da bei flacher Adsorptionsgeometrie die größten sichtbaren energetischen Effekte während einer Drehung in ϕ auftreten sollten. Man erkennt wiederum das attraktive Verhalten in der Z -Koordinate sowie das Bestreben des CO-Moleküls, mit der internen C-O-Achse entlang der Cr-Cr-Achse zu adsorbieren. Die Minima in der periodischen Azimutwinkelkoordinate entsprechen der $\phi=180^\circ$ und der $\phi=0^\circ$ -Konfiguration, wobei die $\phi=0^\circ$ -Position mit der $\phi=360^\circ$ -Position identisch ist. Deutlicher ist diese Korrugation bezüglich des Azimutwinkels in der in Abbildung 5.9 dargestellten θ - ϕ -Abhängigkeit erkennbar. Das absolute Minimum befindet sich bei der $\phi=180^\circ$ -Konfiguration und einem Kippwinkel θ von 120° . Eine Drehung in ϕ um 180° führt nach Überwindung einer Energiebarriere von etwa 40 kJ/mol zu einem Nebenminimum mit schwächerer Bindungsenergie (15 kJ/mol) und einem geringeren Kippwinkel in θ von 110° . Die Besetzung dieses Nebenminimums würde zu einem noch flacher auf der Oberfläche liegenden CO-Molekül führen.

5.2.2 Angeregter Zustand des Adsorbat-Substrat-Systems

Für die Simulation eines Photodesorptionsereignisses auf ab initio-Basis ist die Berechnung eines elektronisch angeregten Zustandes erforderlich. In dem System NO/NiO(100) ist dazu ein durch Photonenbeschuss hervorgerufener vollständiger Ladungstransfer von der Oberfläche auf das adsorbierte Molekül postuliert worden [22]. Das resultierende anionische Intermediat war mit einer Lebensdauer von 25 fs Grundlage für die Simulation und Interpretation experimenteller Observablen wie der Schwingungsanregung der desorbierenden Spezies, die ausführlich in Kapitel 4 am System NO/NiO(100) diskutiert worden ist. Im Gegensatz zu jenem System konnte für das auf Cr₂O₃ adsorbierte CO kein stabiler Ladungstransferzustand gefunden werden, der aus einem Elektronenübergang von der Oberfläche auf das CO-Molekül hervorgeht. Dieser Sachverhalt ist aufgrund der bekannten Instabilität des CO-Anions in der Gasphase erwartet worden (die Elektronenaffinität von CO in der Gasphase beträgt 1.4 eV [88]). Weitere in Betracht gezogene mögliche elektronische Anregungen sind interne dd-Anregungen innerhalb der Chromionen der terminierenden Oberflächenschicht sowie Sauerstoff-Chrom-Ladungstransfers innerhalb der Oberfläche. Die Beteiligung dieser beiden Klassen von Zuständen an der CO-Desorption wird zunächst als unwahrscheinlich

betrachtet. Dagegen sind die energetisch stabilen Zustände, die sich aus einer internen elektronischen $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ Anregung innerhalb des adsorbierten CO-Moleküls ergeben, eher als Desorptionsintermediat in Betracht zu ziehen. Der tiefste angeregte Zustand dieser Art ist ein $a^3\Pi$, dessen energetische Lage gut mit der experimentellen Laserenergie von 6.4 eV vereinbar ist. Der Übergang von dem Singulett-Grundzustand ($X^1\Sigma^+$) zu dem angeregten Triplett-Zustand ist dipolverboten. Laserinduzierte Desorption ist jedoch ein sehr komplizierter Prozeß, an welchem nicht nur die direkte Anregung, sondern auch Begleitprozesse beteiligt sind. In diesem Fall kann man nicht mehr ohne weiteres behaupten, daß die Dipol-Auswahlregeln streng gelten. Aus diesem Grund wird der $a^3\Pi$ -Zustand als Desorptionsintermediat betrachtet und systematisch in vier Dimensionen im Rahmen der CASSCF-Methode (complete active space SCF) berechnet. Der aktive Raum enthielt neben den an der internen CO-Anregung beteiligten 5σ - und $2\pi^*$ -Orbitalen auch noch die einfach besetzten 3d-Orbitale der beiden Cr-Ionen des in Abbildung 5.3 dargestellten Clusters. Die beiden Chromionen der unteren Schicht wurden in diesem Fall durch Pseudopotentiale ersetzt, um den aktiven Raum zu reduzieren. (Es hat sich gezeigt, daß die CO-Bindungsenergie sowohl im Grundzustand als auch im angeregten Zustand davon unabhängig ist, wie die Cr-Ionen der unteren Schicht beschrieben werden.)

Bezüglich der lateralen Oberflächenkoordinate X wurde auch für den elektronisch angeregten Zustand eine dreidimensionale Potentialfläche für die Adsorptionsposition in der Mitte der Cr-Cr-Verbindungsachse analytisch an die berechneten Energiewerte angepasst. Die Abbildungen 5.10, 5.11 und 5.12 zeigen für diesen Zustand wiederum zweidimensionale Schnitte bei einem festen Wert der dritten Koordinate.

Die Z- θ -Abhängigkeit in Abbildung 5.10 und die θ - ϕ -Abhängigkeit in Abbildung 5.12 weisen auf ein Bestreben des CO-Moleküls hin, sich nach der elektronischen Anregung aufzurichten. Das ist rein qualitativ aus den Gradienten im Polarwinkel θ ersichtlich, beide gezeigten Potentialhyperflächen weisen bezüglich θ ein Minimum bei $\theta=180^\circ$ auf.

Weiterhin soll das Augenmerk auf die Korrugation im Azimutwinkel ϕ im Vergleich zum elektronischen Grundzustand gerichtet werden. In den Abbildungen 5.11 (ϕ -Z-Abhängigkeit) und 5.12 (ϕ - θ -Abhängigkeit) wird deutlich, daß bezüglich ϕ eine im Vergleich zum Grundzustand (Abbildungen 5.8 und 5.9)

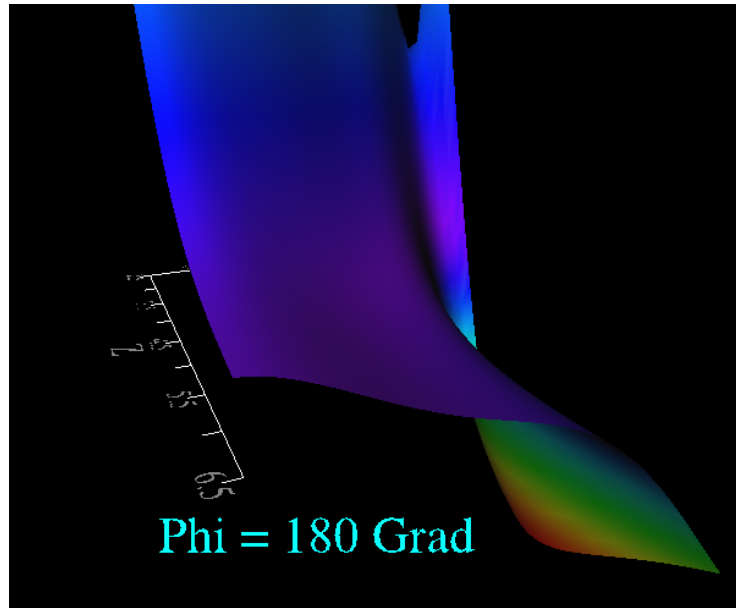


Abbildung 5.10: Schnitt durch die 3D-Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands: Z- θ -Abhängigkeit für die Minimumkonfiguration bezüglich des Azimuthwinkels ($\phi=180^\circ$)

schwächer ausgeprägte Korrugation vorliegt. Diese Korrugation ist gegenüber dem Grundzustand jedoch invertiert, das heißt, nach elektronischer Anregung wird das CO-Molekül leicht im Azimuthwinkel ϕ beschleunigt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 5.13 mittels eindimensionaler Schnitte sowohl durch die elektronische Grundzustandspotentialfläche als auch durch die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands dargestellt. Die Abbildung zeigt die Azimuthalkorrugation an der Position des Minimums der Grundzustandsfläche, das heißt bei den Werten $\theta=120^\circ$ und bei $Z=4.5$ au. Eine mit dem Pfeil angedeutete instantane Anregung würde das Grundzustandswellenpaket in einen Bereich des elektronisch angeregten Zustands befördern, in dem es eine nur kleine Beschleunigung in ϕ erfahren wird. Die Invertierung der Azimuthalkorrugation im elektronisch angeregten Zustand wird durch veränderte elektrostatische Eigenschaften des angeregten CO-Moleküls bewirkt.

Zwecks Darstellung des Gradienten im Polarwinkel θ sind die entsprechenden eindimensionalen Schnitte in Abbildung 5.14 gezeigt. Der Schnitt erfolgte ebenfalls an der Position des Minimums der Grundzustandspotentialfläche, also

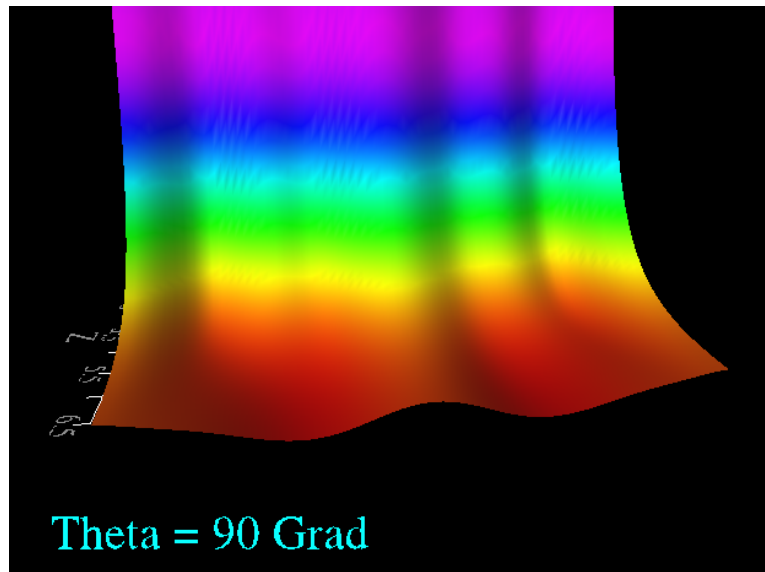


Abbildung 5.11: Schnitt durch die 3D-Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands: Z - ϕ -Abhängigkeit bei einer festgehaltenen Konfiguration bezüglich des Polarwinkels ($\theta=90^\circ$)

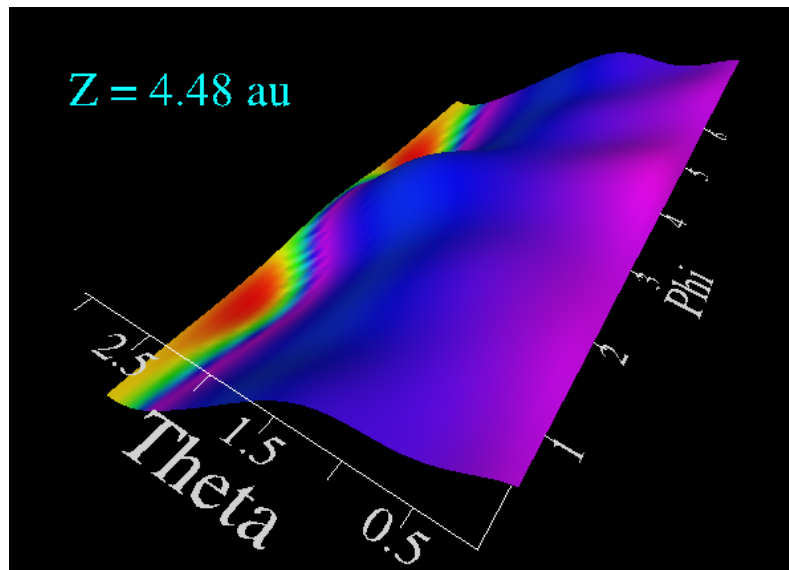


Abbildung 5.12: Schnitt durch die 3D-Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands: ϕ - θ -Abhängigkeit für einen festgehaltenen Wert des Schwerpunktsabstands ($Z=4.48$ au)

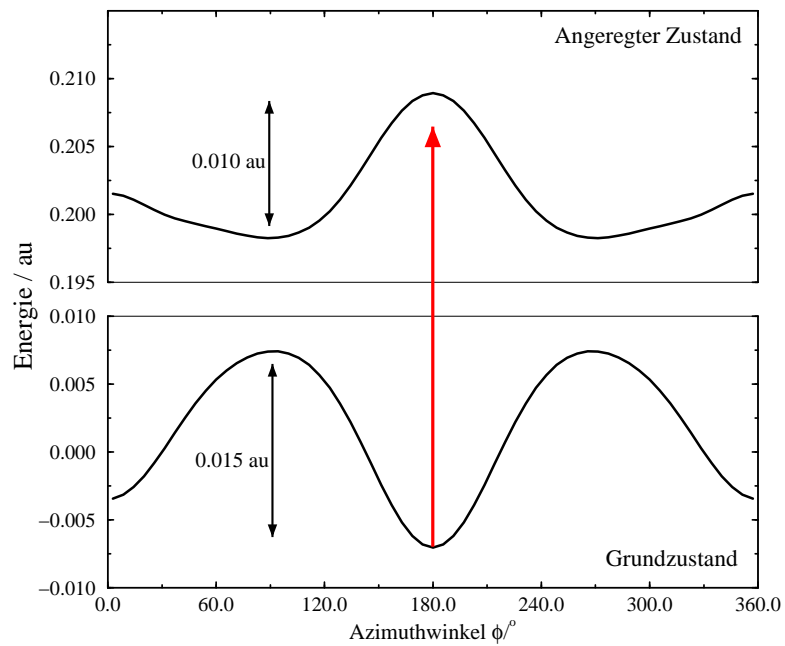


Abbildung 5.13: Eindimensionale Schnitte durch die Potentialflächen bei $\theta=120^\circ$ und $Z=4.5$ au.

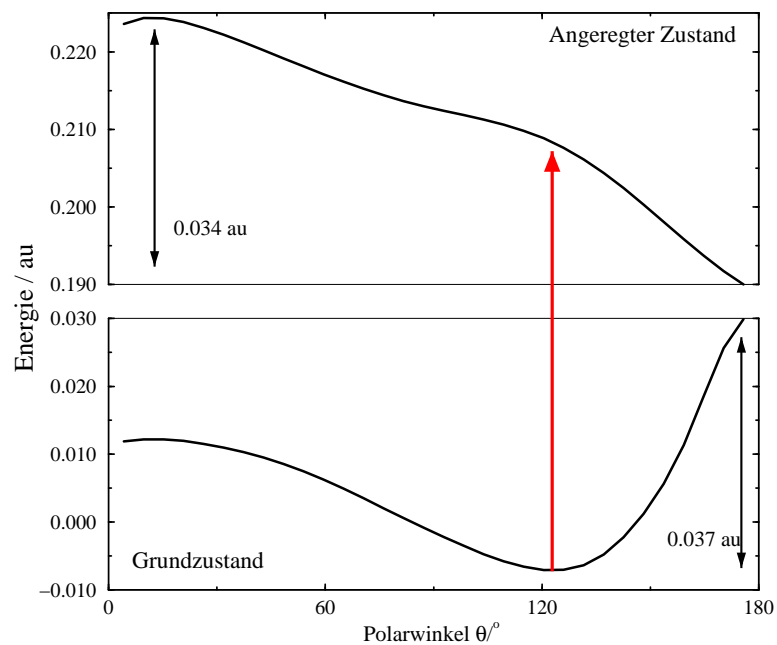


Abbildung 5.14: Eindimensionale Schnitte durch die Potentialflächen bei $\phi=180^\circ$ und $Z=4.5$ au.

bei $\phi=180^\circ$ und $Z=4.5$ au. Im vereinfachten eindimensionalen Bild wird das CO-Molekül nach instantaner Anregung zu größeren Winkeln beschleunigt, das heißt, es wird sich aufrichten. Am Franck-Condon-Punkt abgeschätzte Gradienten der potentiellen Energie betragen $-3.4 \cdot 10^{-4}$ Hartree pro Grad für den Polarwinkel θ und $-1.5 \cdot 10^{-4}$ Hartree pro Grad für den Azimuthwinkel ϕ . Der nach instantaner Anregung für das CO-Molekül resultierende Gradient im Polarwinkel ist also größer als derjenige im Azimuthwinkel.

Die in diesem Unterkapitel dargestellte Beschreibung der Berechnung der am Photodesorptionsprozeß im System CO/Cr₂O₃ beteiligten Potentialflächen war hauptsächlich illustrativ. Die ab initio Potentialhyperflächen sind Bestandteil des Hamiltonoperators in den nun folgenden Untersuchungen zur zeitabhängigen CO-Kerndynamik.

5.3 CO/Cr₂O₃: Wellenpaketdynamik

Im vorhergehenden Unterkapitel wurde die Berechnung zweier am Photodesorptionsprozeß im System CO/Cr₂O₃ beteiligten Potentialflächen skizziert. Dieses Unterkapitel vervollständigt nun das Photodesorptionsbild dieses Systems, indem quantendynamische Wellenpaketrechnungen auf den berechneten Potentialflächen dargestellt werden. Diese Wellenpaketrechnungen basieren auf den in den einleitenden Kapiteln dieser Arbeit dargestellten Methoden zur Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die System-Kernwellenfunktion. Sie erfordern weiterhin die in Kapitel 2 dargestellte Methode zur Beschreibung der Winkelkoordinaten θ und ϕ . Diese vollständige quantenmechanische Behandlung unter Benutzung berechneter Potentialhyperflächen erlaubt abschließend einen Vergleich mit den im Experiment erhaltenen Photodesorptionsdaten, die im Abschnitt 5.1.2 illustriert worden sind.

5.3.1 Eigenfunktionen des 3D-Grundzustandspotentials

Mittels der in Kapitel 3 beschriebenen Methode der Propagation in Imaginärzeit wurden die sieben energetisch tieflegendsten Eigenzustände des dreidimensionalen Grundzustandspotentials berechnet. Die energetische Lage dieser Zustände ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Es sind zunächst fünf Zustände mit etwa konstanten Energieabständen erkennbar. Es handelt sich dabei um Energieniveaus von Schwingungen des Schwerpunktes des adsorbierten CO-Moleküls gegen die Oberfläche. Die quadrierten Wellenfunktionen der ersten vier dieser frustrierten Translationsniveaus sind in Abbildung 5.16 auf der linken Seite als Kontourlinien-diagramme gezeigt. Diese Wellenfunktionen sind zweidimensional in diesem Fall als Funktion des Schwerpunktsabstandes Z und des Polarwinkels θ dargestellt worden. Bezüglich des Azimuthwinkels wurden die Werte der Wellenfunktion für den Erwartungswert $\phi=180^\circ$, der sich für die ersten vier Zustände ergeben hat, verwendet. Die steigende Anregung der Schwingung des CO-Moleküls gegen die Oberfläche ist anhand der wachsenden Anzahl an Knoten in der Schwerpunktsabstandscoordinate Z erkennbar.

Innerhalb dieser frustrierten Schwingungsniveauleiter befinden sich im Energiebereich zwischen dem vierten und fünften Schwingungsniveau des Moleküls gegen die Oberfläche zwei nahezu entartete Rotationsniveaus. Es handelt sich dabei

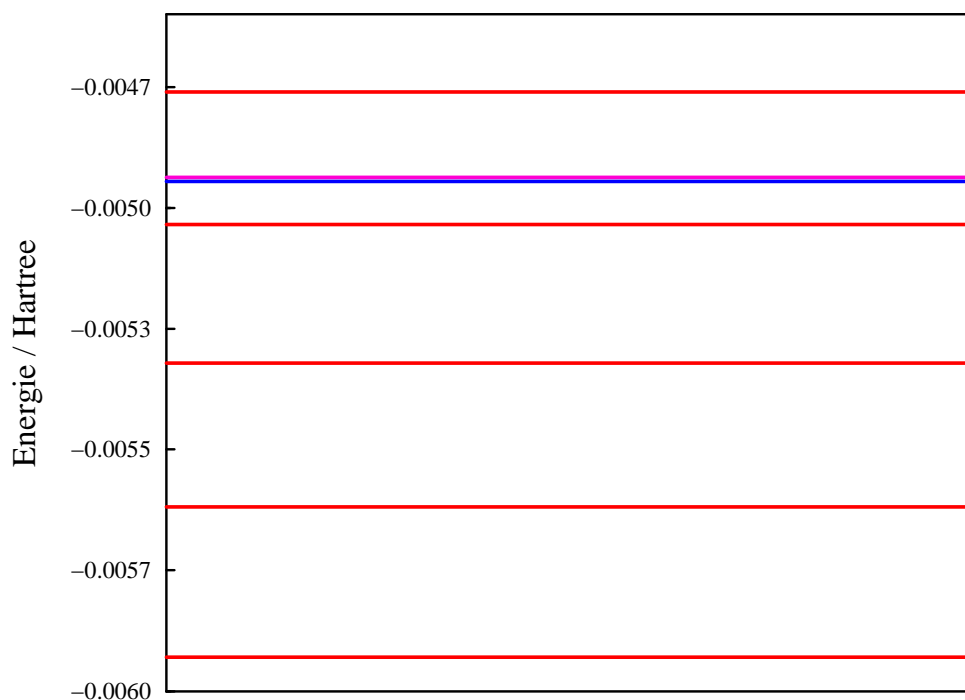


Abbildung 5.15: Energieniveaus des dreidimensionalen Grundzustandspotentials

um frustrierte oder auch gehinderte Rotationsniveaus, die nicht mit einer freien Rotation des CO-Moleküls in der Gasphase vergleichbar sind. Eine bildhafte Vorstellung dieser gehinderten Rotation kann bei Betrachtung der Abbildung 5.9 erhalten werden. Die Rotation des CO-Moleküls in den Ebenen senkrecht und parallel zur Oberfläche wird im adsorbierten Zustand dadurch eingeschränkt, daß die Grundzustandspotentialfläche bei Verlassen eines bestimmten Winkelbereichs sowohl im Azimuthwinkel ϕ als auch im Polarwinkel θ stark repulsiv wird. In der Gasphase gilt für das CO-Molekül natürlich $V(\theta, \phi)=0$. Die beiden nahezu entarteten frustrierten Rotationsniveaus sind mittels ihrer quadrierten Wellenfunktionen in Abbildung 5.16 (rechts) dargestellt. Bezüglich des Schwerpunktsabstandes Z ist ein Schnitt am Erwartungswert $\langle Z \rangle = 4.53$ au des Grundzustandes erfolgt. Die beiden Zustände unterscheiden sich dadurch, daß sie einen Knoten im Polarwinkel θ bzw. im Azimuthwinkel ϕ haben. Es liegt keine vollkommene Entartung vor, da die Korrugation der Grundzustandspotentialfläche bezüglich θ und ϕ nicht gleich groß ist.

Die in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen zu den Eigenzuständen des Grundzustandes des Adsorbat-Substrat-Systems spielen eine Rolle bei der

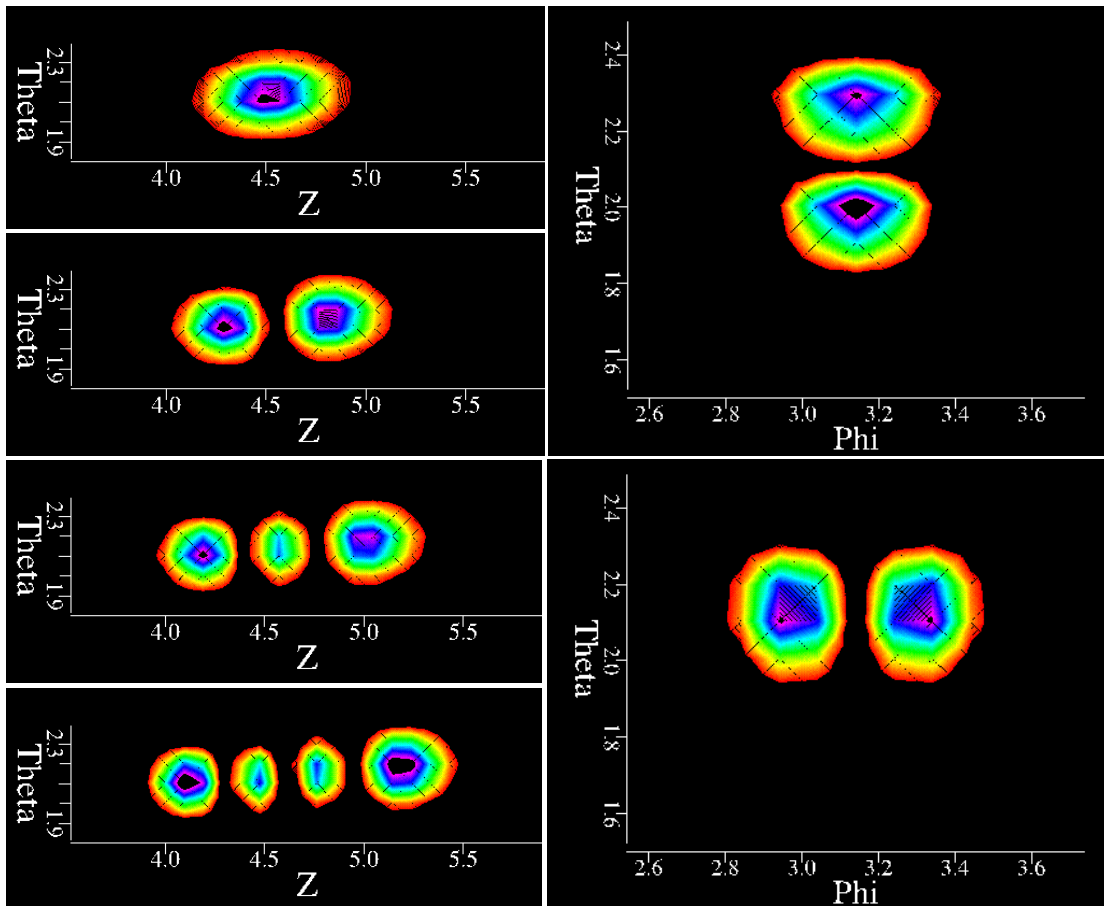


Abbildung 5.16: Eigenzustände des dreidimensionalen Grundzustandspotentials. *Links*: Anregung der Schwingung des adsorbierten Moleküls gegen die Oberfläche, dargestellt als Z - θ -Schnitte durch die Wellenfunktion bei $\phi=180^\circ$. Diese Zustände entsprechen den vier energetisch tiefstliegenden Niveaus in Abbildung 5.15. *Rechts*: Anregung der frustrierten Rotation, dargestellt als θ - ϕ -Schnitte bei $Z=4.5$ au. Es handelt sich um nahezu entartete Zustände, die dem fünften und sechsten Niveau in Abbildung 5.15 entsprechen.

n	Zuordnung	Energie (Hartree)	P(n)/P(0)
0	(Grundzustand)	-0.00593	1.00
1	(Schwingung)	-0.00562	0.38
2	(Schwingung)	-0.00532	0.15
3	(Schwingung)	-0.00503	0.06
4	(frust. Rot.)	-0.00495	0.04
5	(frust. Rot.)	-0.00494	0.04
6	(Schwingung)	-0.00476	0.02

Tabelle 5.1: Thermische Besetzung der Eigenzustände für T=100 K

thermischen Betrachtung des Photodesorptionsprozesses. Die experimentellen Untersuchungen sind bei einer Temperatur von etwa 100 K durchgeführt worden. Wie aus Tabelle 5.1 ersichtlich ist, sind bei dieser Temperatur nur die ersten drei Schwingungsniveaus des Moleküls gegen die Oberfläche merklich besetzt. Die tabellierten Populationen sind unter Annahme einer Boltzmann-Verteilung der Besetzungen gemäß

$$\frac{P_i}{P_0} = e^{-\frac{E_i - E_0}{k \cdot T}} \quad (5.1)$$

berechnet worden, wobei k die Boltzmann-Konstante ist. Trotz der nur sehr geringen thermischen Besetzung der frustrierten Rotationsniveaus wird später auf das Verhalten der entsprechenden Kernwellenfunktion innerhalb eines An- und Abregungszyklus zur Simulation der laserinduzierten Desorption im System CO/Cr₂O₃ eingegangen. Einerseits wird dadurch mechanistischer Einblick in den Photodesorptionsprozeß des vorliegenden Systems gewonnen, andererseits können die frustrierten Rotationsniveaus bei höheren Temperaturen eine Rolle spielen.

5.3.2 Die Zeitentwicklung im elektronisch angeregten Zustand

Innerhalb der jumping wave packet-Methode nach Gadzuk [78, 79] wird zunächst eine plötzliche Anregung der energetisch niedrigsten Eigenfunktion des elektronischen Grundzustandes $\Psi(0)$ auf einen elektronisch angeregten Zustand angenommen. Bei diesem Prozeß wird eine Oberflächentemperatur von 0 K angenommen, die Anregung erfolgt ohne ein Auseinanderlaufen der Anfangswellenfunktion. Die

se Anfangswellenfunktion $\Psi(0)$ ist in dem hier betrachteten dreidimensionalen System der Schwingungsrotationsgrundzustand der dreidimensionalen elektronischen Grundzustandspotentialfläche. Auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands ist $\Psi(0)$ kein Eigenzustand und unterliegt einer Zeitentwicklung, die eine Veränderung der beobachtbaren Größen wie der räumlichen Erwartungswerte zur Folge hat. Gemäß Gleichung (5.2),

$$\Psi(t_n) = e^{-i\hat{H}_{ex}t_n}|e\rangle\langle g|\Psi(0)\rangle, \quad (5.2)$$

evolviert die Anfangswellenfunktion also über den Zeitraum der Residenzlebensdauer t_n auf dem elektronisch angeregten Zustand mit dem Hamiltonoperator \hat{H}_{ex} . Der Ausdruck $|e\rangle\langle g|$ ist der schon angedeutete instantane Anregungsoperator, welcher die Grundzustandswellenfunktion senkrecht auf den elektronisch angeregten Zustand transferiert.

Abbildung 5.17 zeigt die zeitliche Entwicklung der Kernwellenfunktion auf dem elektronisch angeregten Zustand anhand zweidimensionaler Schnitte für den jeweiligen (zeitabhängigen) Erwartungswert der Schwerpunktsabstandsordinate Z . Dargestellt ist also die Zeitenwicklung mit besonderem Augenmerk auf die Winkelkoordinaten θ und ϕ . Im oberen Teil der Abbildung 5.17 befindet sich das Franck-Condon-artig auf den elektronisch angeregten Zustand transferierte Grundzustandswellenpaket zum Zeitpunkt $t_n=0$ fs. Die weiteren Teile der Abbildung 5.17 sollen dann die Zeitentwicklung der System-Kernwellenfunktion bis zu einer Residenzlebensdauer $t_n=75$ fs veranschaulichen. Die in Abschnitt 5.2.2 bereits qualitativ angedeutete Tendenz des CO-Moleküls, sich im elektronisch angeregten Zustand aus der stark gekippten Adsorptionsgeometrie des elektronischen Grundzustandes aufzurichten, wird an dieser Stelle anhand der Propagation der Grundzustands-Kernwellenfunktion quantitativ deutlich. Im wesentlichen entwickelt sich die Kernwellenfunktion entlang des Gradienten im Polarwinkel θ , wobei das CO-Molekül Rotationsenergie gewinnt. Begleitet wird diese Aufrichtung von einer Verbreiterung des Wellenpaketes in Bezug auf den Azimuthwinkel ϕ . Aufgrund des kleineren Gradienten in ϕ im Vergleich zum Gradienten in θ kann in dieser Koordinate näherungsweise von einem Zerlaufen des Wellenpaketes gesprochen werden. Dies ist vergleichbar mit der Zeitentwicklung eines freien Teilchens, wo im Ortsraum eine Verbreiterung des entsprechenden Wellenpaketes beobachtbar ist, sich die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Impulsraum jedoch nicht ändert.

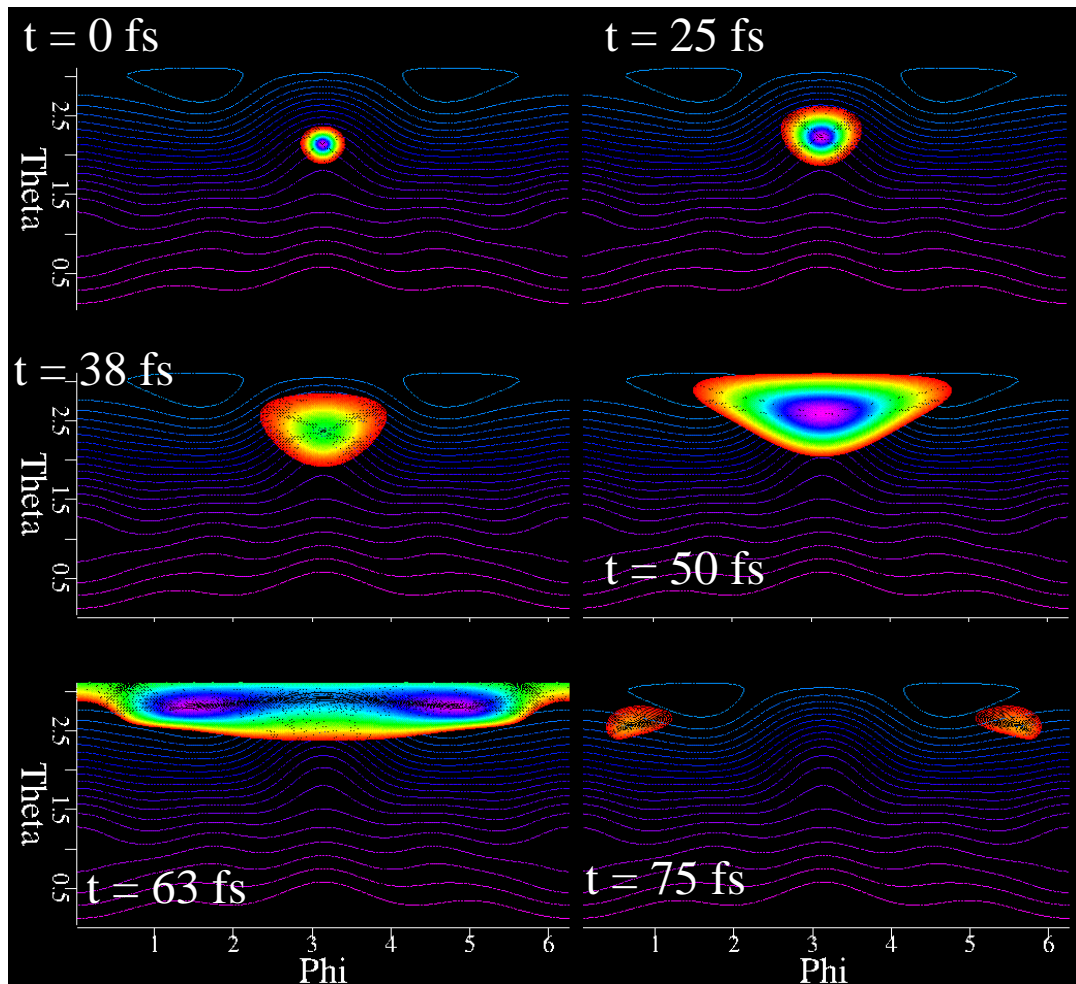


Abbildung 5.17: Momentaufnahmen der θ - ϕ -Wellenfunktion während der Propagation auf dem ab initio angeregten Zustand. Zum Zeitpunkt $t=0$ (oben links) befindet sich der Schwingungs-Rotations-Grundzustand des elektronischen Grundzustandspotentials als Startwellenpaket am Franck-Condon-Punkt auf dem elektronisch angeregten Zustand. In Abschnitt 5.2.2 wurde gezeigt, daß am Franck-Condon-Punkt der Gradient in θ mehr als doppelt so groß ist wie in ϕ .

Abbildung 5.18 zeigt die Erwartungswerte $\langle\theta\rangle$, $\langle\phi\rangle$, $\langle Z\rangle$ und $\langle\hat{H}\rangle$ als Funktion der Residenzlebensdauer t_n im elektronisch angeregten Zustand. Der Verlauf von $\langle\theta\rangle$ zeigt zunächst bis zu einer Residenzlebensdauer von etwa 50 fs die mehrfach erwähnte und in Abbildung 5.17 visualisierte Aufrichtung des CO-Moleküls. Betrachtet man einen längeren Zeitraum von etwa 100 fs, dann ist eine frustrierte Rotation des angeregten CO-Moleküls im adsorbierten Zustand erkennbar.

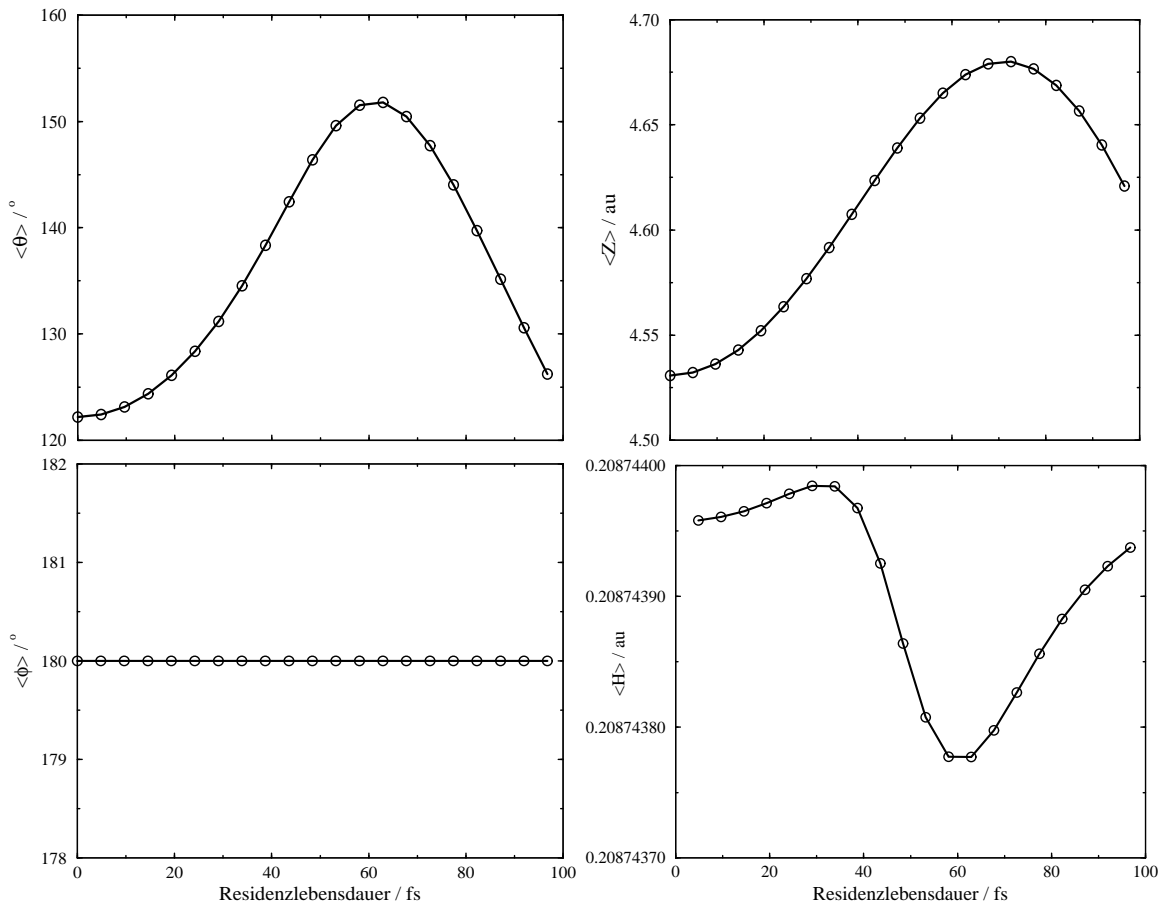


Abbildung 5.18: Erwartungswerte für die Propagation auf dem angeregten Zustand als Funktion der Propagationszeit

Der Verlauf des Erwartungswertes θ kennzeichnet die Schwingung des Wellenpaketes bezüglich des Polarwinkels, der einen Definitionsbereich zwischen 0 und 180° hat. Das Pendeln des angeregten Moleküls bezüglich θ wird dabei vom Zerlaufen des Wellenpaketes im Azimutwinkel ϕ begleitet. Für die senkrechte Adsorptionsgeometrie ist die Potentialfläche bezüglich ϕ isotrop. Das wird beson-

ders in Abbildung 5.17 links unten beim Zeitpunkt $t_n=63$ fs deutlich. Etwa bei diesem Zeitpunkt durchläuft der Erwartungswert θ in Abbildung 5.18 ein Maximum. Die Abnahme dieses Erwartungswertes wird durch die θ - ϕ -Kopplung der Potentialfläche bewirkt.

Der Erwartungswert $\langle Z \rangle$ zeigt zunächst ebenfalls ein ansteigendes Verhalten, was für dieses System auf einen MGR-Mechanismus bezüglich der Abstandskoordinate Z hinweist. Dieses Ansteigen ist darin begründet, daß am Franck-Condon-Punkt, also am Minimum des elektronischen Grundzustandspotentials die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands repulsiv ist. Für aufgerichtete Geometrien wird die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands jedoch attraktiv, weswegen der Erwartungswert $\langle Z \rangle$ für große Residenzlebensdauern t_n abnimmt. Eine drastische Unterscheidung zwischen den beiden Extremfällen eines MGR-Mechanismus und eines Antoniewicz-Mechanismus ist deshalb an diesem System nicht möglich. Wie später gezeigt wird, ist die Desorption in diesem System hauptsächlich an die beiden Winkelkoordinaten gekoppelt. Bei der Betrachtung der Zeitentwicklung des Grundzustandswellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand wird bereits deutlich, daß die in der Einleitung dieser Arbeit erwähnten einfachen eindimensionalen Desorptionsmodelle unrealistisch sein können. Eine hochdimensionale Behandlung des Photodesorptionsprozesses ist dringend erforderlich.

Wie im Unterkapitel 5.2 bei der qualitativen Beschreibung der beteiligten Potentialflächen bereits erwähnt worden ist, sind diese symmetrisch in Bezug auf den Azimutwinkel ϕ . Grund dafür ist die Spiegelebene in dem für die quantenchemischen Rechnungen verwendeten Cr_4O_6 -Cluster (siehe Abbildung 5.3). Diese verläuft senkrecht zur Oberfläche durch die Cr-Cr-Verbindungsachse. Aus diesem Grund ist der zeitliche Verlauf des Erwartungswertes für den Azimutwinkel $\langle \phi \rangle$ während der Propagation auf der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes konstant. Der Wert $\langle \phi \rangle = 180^\circ$ ist die energetischen Minimumkonfiguration des elektronischen Grundzustandes und entspricht derjenigen Konfiguration, bei der das CO-Molekül entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse ausgerichtet ist.

Der Verlauf des Gesamtenergieerwartungswertes $\langle \hat{H} \rangle$ zeigt ein oszillierendes Verhalten. Die Energieschwankungen liegen jedoch in einem kleinen Energiebereich und sind auf die endliche Zeitschrittgröße ($\Delta t = 10$ au) bei Verwendung des Splitpropagators zurückzuführen. Eine weitere Verkleinerung dieser Zeitschritt-

größe würde zu einer Verringerung des Energiebereichs dieser sichtbaren Oszillationen führen. Die in dieser Abbildung 5.18 auftretenden Oszillationen wurden als tolerierbar erachtet. Die Verwendung eines Propagators, der auf einer Polynomentwicklung des Zeitenwicklungsoperators beruht, wie der in Kapitel 3 vorgestellte Chebychevpropagator, würde zu einem konstanten Verlauf des Gesamtenergieerwartungswertes $\langle \hat{H} \rangle$ als Funktion der Residenzlebensdauer t_n führen. Der Chebychevpropagator ist jedoch aufgrund seiner Reihenentwicklung um ein Vielfaches numerisch aufwendiger. In diesem Beispiel der Berechnung der Zeitentwicklung auf dem angeregten Zustand sind die Simulationen mit dem Splitpropagator etwa mit einem zwanzigfach geringeren numerischen Aufwand verbunden. Für hochdimensionale Rechnungen ist daher die Verwendung des Chebychevpropagators impraktikabel.

5.3.3 Desorptionswahrscheinlichkeit

Die gemäß Gleichung (5.2) für eine Residenzlebensdauer t_n auf dem elektronisch angeregten Zustand propagierte Kernwellenfunktion wird instantan auf den elektronischen Grundzustand transferiert, wo sie sich unter Einfluß des Hamiltonoperators \hat{H}_{gr} bis zu einem Zeitpunkt t entwickelt. Zu diesem Zeitpunkt t , der in den vorliegenden Untersuchungen bei $t=1.5$ ps liegt, wird das Photodesorptionsereignis aufgrund der Konvergenz der berechneten Observablen als beendet betrachtet.

$$\Psi(t; t_n) = e^{-i\hat{H}_{gr}(t-t_n)}|g\rangle\langle e|e^{-i\hat{H}_{es}t_n}|e\rangle\langle g|\Psi(0)\rangle \quad (5.3)$$

Der Ausdruck $|g\rangle\langle e|$ ist in diesem Fall ein Operator, der die im angeregten Zustand propagierte Wellenfunktion senkrecht auf den elektronischen Grundzustand zurücktransferiert.

Feste Residenzlebensdauern im angeregten Zustand

Abbildung 5.19 zeigt die nach einem derartigen An- und Abregungszyklus resultierende asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n im elektronisch angeregten Zustand. Die asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit ist dabei als die Norm desjenigen Teils der Wellenfunktion definiert, der anhand der in Kapitel 3 beschriebenen Gitterwechsellmethode während der Propagation im elektronischen Grundzustand auf das asymptotische

Gitter transferiert worden ist:

$$P_{des}(t; t_n) = \langle \Psi_{asym}^*(t, t_n) | \Psi_{asym}(t, t_n) \rangle \quad (5.4)$$

Um den Einfluß der verschiedenen Koordinaten auf diese Observable zu überprüfen, wurde die Anzahl der Dimensionen schrittweise erhöht. Zunächst wurden eindimensionale Rechnungen durchgeführt, wobei die Bewegung in θ und ϕ eingefroren worden ist. Es wurden aus den analytischen Fits gewonnene eindimensionale Potentialkurven an den Gleichgewichtswerten für $\theta=120^\circ$ und $\phi=180^\circ$ des elektronischen Grundzustandes verwendet.

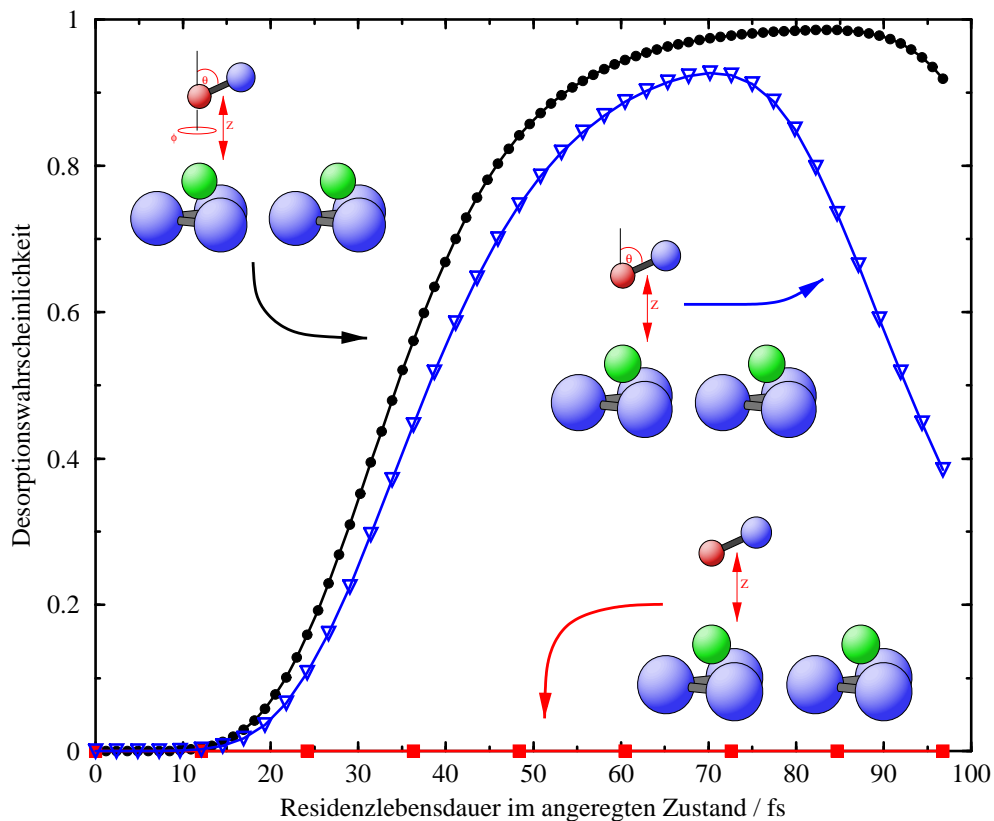


Abbildung 5.19: Asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n im angeregten Zustand

In Abbildung 5.19 ist für diese eindimensionale Behandlung keine Desorption erkennbar, da die Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n des elektronisch angeregten Zustands annähernd 0 bleibt. Zum Beispiel

für die Residenzlebensdauer t_n des angeregten Zustandes von 50 fs beträgt die Desorptionswahrscheinlichkeit nur $P_{des} = 1.25 \cdot 10^{-10}$. Daraus kann geschlossen werden, daß für das in dieser Arbeit untersuchte System eine eindimensionale Behandlung, auf welche sich in methodischen Arbeiten zur Photodesorption häufig beschränkt wird [7], nicht ausreichend ist.

Abbildung 5.19 zeigt weiterhin die asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit nach zweidimensionaler Behandlung des Systems. Dabei wurden nur die Abstandskoordinate Z und der Polarwinkel θ betrachtet, wie es in einer vorangegangenen Arbeit für das System NO/NiO(100) geschehen ist [22]. Der Azimutwinkel ϕ war dabei weiterhin an seinem Gleichgewichtswert $\phi=180^\circ$ eingefroren. Das entspricht der räumlichen Konfiguration, bei der das CO-Molekül mit seiner Kernverbindungsachse entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse ausgerichtet ist. Aus dem gegenüber der eindimensionalen Behandlung stark veränderten Verlauf des Desorptionswirkungsquerschnittes geht hervor, daß die laserinduzierte Desorption in diesem System stark an die Winkelkoordinaten gekoppelt ist. Die Topologie der verwendeten ab initio Potentialflächen erlaubt eine erfolgreiche Desorption nur, wenn sich das CO-Molekül nach Laseranregung aufrichtet.

Die Berücksichtigung des Azimutwinkels ϕ führt ebenfalls noch zu einer Änderung der Desorptionswahrscheinlichkeit. Diese Koordinate wird unbedingt benötigt, um zwischen den beiden im Experiment gefundenen Bewegungsformen unterscheiden zu können. Es soll noch einmal betont werden, daß der Gradient in θ des angeregten Zustandes von großer Bedeutung für eine erfolgreiche Desorption ist und eine eindimensionale Behandlung zumindest für das vorliegende System nicht ausreicht. Abbildung 5.19 demonstriert die Bedeutung möglichst vieler Bewegungsfreiheitsgrade bei der theoretischen Betrachtung der Photodesorption.

Lebensdauerermittlung

Anstelle der Annahme einer einzelnen festen Residenzlebensdauer t_n des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand ist es physikalisch notwendig, viele verschiedene Residenzlebensdauern zu betrachten und eine Lebensdauerermittlung durchzuführen. Eine solche Mittelung wurde für die dreidimensionalen Simulationen in Z , θ und ϕ vollzogen. Es soll an dieser Stelle festgestellt werden, daß eine dreidimensionale Lebensdauerermittlung zur Beschreibung eines Photodesorptionsprozesses einen sehr hohen rechentechnischen Aufwand erfordert und

in noch keiner vergleichbaren quantendynamischen Studie durchgeführt worden ist. Gegenüber der Betrachtung einer festen Residenzlebensdauer des elektronisch angeregten Zustands ist die Behandlung des Photodesorptionsereignisses anhand von gemittelten Lebensdauern um den Faktor 50-100 numerisch aufwendiger. Das ist ein Grund dafür, daß die Rechnungen auf einem massivparallelen Rechner (Cray T3E) durchgeführt werden mußten. Auf diesen Sachverhalt wurde schon in Kapitel 3 eingegangen.

In einem sehr populären Schema, das auf Arbeiten von Gadzuk zurückgeht, werden die Observablen, die aus den Quantentrajektorien für die verschiedenen Residenzlebensdauern resultieren, inkohärent mit einem exponentiellen Wichtungsfaktor $e^{-t_n/\tau}$ gemittelt [78,79]. Als externer Parameter tritt dabei die Resonanzlebensdauer τ auf, die als physikalische, spektroskopische Lebensdauer des Intermediates bezeichnet werden kann. Es ist gezeigt worden, daß im Fall von DIET mit abstandsunabhängiger Zerfallsrate des angeregten Zustands die jumping wavepacket-Methode nach Gadzuk einem Dichtematrixansatz für ein offenes System äquivalent ist [17]. Für eine nicht zustandsaufgelöste Gesamtdesorptionswahrscheinlichkeit $P_{des}(t, \tau)$ gilt dementsprechend für die Mittelung:

$$P_{des}(t; \tau) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} P_{des}(t, t_n) \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)}{\sum_{n=1}^{n_{max}} \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right)} \quad (5.5)$$

Für das in dieser Arbeit betrachtete System reichten 80 Quantentrajektorien aus (das heißt $n_{max} = 80$ in Gleichung (5.5)), um gemäß Gleichung (5.5) konvergierte Resultate für die Desorptionswahrscheinlichkeit zu erhalten. Die Größe $P_{des}(t, t_n)$ ist dabei die nach Gleichung (5.4) berechnete und in Abbildung 5.19 dargestellte asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n nach Propagation der einzelnen Quantentrajektorien zum gemeinsamen Endzeitpunkt t . Die Verwendung eines Bereiches für die festen Residenzlebensdauern t_n zwischen 0 und 100 fs ermöglicht bei Beachtung der schon erwähnten Konvergenzeigenschaften der Gleichung (5.5) die Betrachtung eines Bereichs von 0 bis 15 fs für die gemittelte Resonanzlebensdauer τ .

Der Verlauf der lebensdauer gemittelten und daher physikalisch aussagekräftigen Desorptionswahrscheinlichkeit ist in Abbildung 5.20 als Funktion der Resonanzlebensdauer τ aufgetragen. Obwohl die Korrelation zwischen den experimentellen Desorptionswirkungsquerschnitten und den hier berechneten Desorptionswahrscheinlichkeiten pro Anregungsereignis schwierig ist, kann aus den Experi-

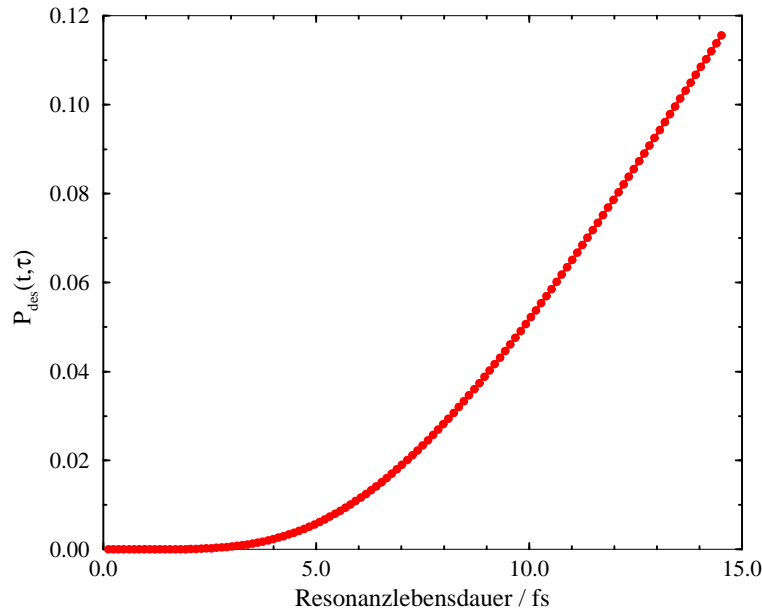


Abbildung 5.20: Gemittelte asymptotische Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Resonanzlebensdauer τ

menten am System CO/Cr₂O₃(0001) ein Wert für letztere Größe zwischen 1-10% grob abgeschätzt werden. Diese Abschätzung beruht auf Isotopenmessungen, die für metallische Systeme durchgeführt worden sind, wodurch die Kenntnis einer Photonen-Anregungseffizienz nicht mehr erforderlich ist [11, 78, 89]. Aufgrund dieser groben Abschätzung kann anhand der Abbildung 5.20 eine gemittelte Lebensdauer des Intermediates des in dieser Arbeit betrachteten Systems zwischen 6 und 14 fs angegeben werden. Dieser Bereich ist im Einklang mit einer Desorptionswahrscheinlichkeit zwischen 1-10%. Diese Lebensdauern sind kürzer als diejenigen, die für das untersuchte System NO/Ni(100) ermittelt wurden [22]. In jenem System führten die Untersuchungen zu einer mittleren Resonanzlebensdauer τ des anionischen Intermediates zwischen 20 und 30 fs.

Ein Erklärungsansatz für den Unterschied in den Resonanzlebensdauern dieser beiden untersuchten Systeme liegt in der Natur des elektronisch angeregten Zustands. Es handelt sich um unterschiedliche am Photodesorptionsprozeß beteiligte Intermediate (NO⁻ bzw. CO*), wodurch unterschiedliche Lebensdauern aufgrund der verschiedenen Topologien des jeweiligen angeregten Zustands wahrscheinlich werden. Die Desorption im NO/NiO(100)-System war deutlich stärker an die Abstandscoordinate Z gekoppelt, da bereits in einer eindimensionalen Be-

handlung in Z eine deutlich von 0 verschiedene Desorptionswahrscheinlichkeit gefunden wurde [129]. Es wurde bereits bei der Darstellung der Zeitentwicklung des Grundzustandswellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand gezeigt, daß im hier untersuchten System die Abstandsabhängigkeit (Koordinate Z) eine untergeordnete Rolle für die Desorption spielt, da der Gradient bezüglich des Schwerpunktabstands im angeregten Zustand sehr schwach ist. Die Desorption im System $\text{CO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ist sehr stark an die Polarwinkelkoordinate θ gekoppelt, die für dieses System sehr effektiv bezüglich erfolgreicher Desorption zu sein scheint und damit Grund für die kürzere Resonanzlebensdauer sein könnte. Ein überzeugenderes Argument für die gefundene kürzere Resonanzlebensdauer τ liegt aber in der Berücksichtigung eines dritten Bewegungsfreiheitsgrades (ϕ) in den Rechnungen dieser Arbeit. Jede Auslenkung des Wellenpaketes im Azimutwinkel ϕ während der Propagation im angeregten Zustand, sei es auch nur aufgrund eines Zerlaufens dieses Wellenpaketes, beeinflußt die Desorptionswahrscheinlichkeit sicher positiv. Grund dafür ist die schon im letzten Abschnitt diskutierte Tatsache, daß dieses in ϕ ausgelenkte Wellenpaket bei Rücktransfer in den elektronischen Grundzustand in einem repulsiven Bereich lokalisiert ist. Im System $\text{NO}/\text{NiO}(100)$ ist diese Azimutwinkelkoordinate dagegen gar nicht berücksichtigt worden.

Einfluß des Anfangszustands

Die in Abschnitt 5.3.1 betrachteten Eigenzustände des dreidimensionalen Grundzustandspotentials sollen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Größe Desorptionswahrscheinlichkeit untersucht werden. So zeigt Abbildung 5.21 die Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n des jeweiligen Anfangszustands im elektronisch angeregten Zustand. Es handelt sich um die zu Abbildung 5.19 analoge Auftragung. Es ist zu einer Betrachtung einzelner ungemittelter Residenzlebensdauern zurückgegangen worden, weil auf diese Weise genauer diskutiert werden kann, was die Effekte der einzelnen Eigenzustände während der Realzeitpropagation wirklich sind.

Ein Einfluß der Schwingungsanregung des Moleküls gegen die Oberfläche ist nicht erkennbar. Die vier Schwingungsniveaus zeigen keinen deutlichen Effekt auf die Desorptionseffizienz. Dieser Sachverhalt ist erwartet worden, da bereits gezeigt worden ist, daß für die Desorption die Topologie des elektronisch angeregten Zustands hinsichtlich des Polarwinkels θ entscheidend ist. Aus diesem

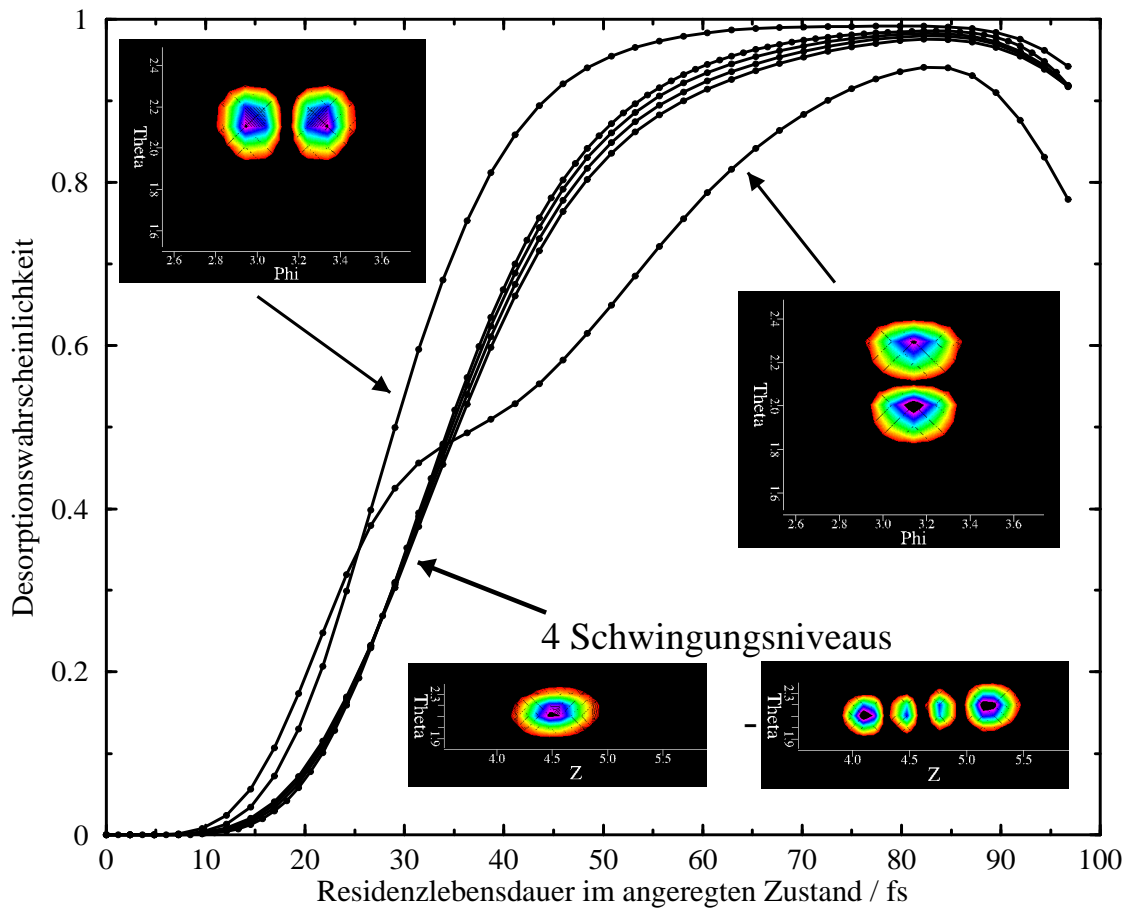


Abbildung 5.21: Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n für verschiedene Anfangszustände, die vier dicht benachbarten Kurven entsprechen den vier schwingungsangeregten Zuständen

Grund ist nicht zu erwarten, daß ein verändertes Aussehen der Startwellenfunktion im Sinne einer Ausdehnung innerhalb der Schwerpunktsabstandscoordinate zu einer merklichen Veränderung des Desorptionsverhaltens führt. Dieser Sachverhalt basiert auf der nur schwachen Abstandsabhängigkeit der Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustands am Franck-Condon-Punkt. Erkennbar ist diese schwache Abstandsabhängigkeit bereits am Verlauf des Ortserwartungswertes als Funktion der Residenzlebensdauer t_n während der Propagation des Wellenpaketes auf dem angeregten Zustand, die in Unterkapitel 5.3.2 behandelt wurde. In Abbildung 5.18 erkennt man beim Ortserwartungswert $\langle Z \rangle$ eine nur kleine Änderung während der Propagation.

Andererseits ist erkennbar, daß die Wellenfunktion mit dem Knoten im Azimutwinkel ϕ im gesamten Residenzlebensdauerbereich zu einer höheren Desorptionswahrscheinlichkeit führt als der Grundzustand oder die schwingungsangeregten Eigenzustände des elektronischen Grundzustandspotentials. Dies liegt an der durch den Knoten verursachten größeren Ausdehnung dieses Zustandes im Ortsraum im Vergleich zum gaußförmigen Grundzustand. Dadurch gelangen Anteile des Wellenpaketes früher in einen Bereich der Potentialflächen, der nach erfolgtem Transfer auf den elektronischen Grundzustand eine Desorption ermöglicht. Zur Illustration dieser Tatsache ist Abbildung 5.8 hilfreich. Dort ist ersichtlich, daß die elektronische Grundzustandsfläche bezüglich der Abstandskoordinate, über die die Desorption erfolgt, bei geringer Auslenkung des adsorbierten Moleküls bezüglich des Azimutwinkels sofort repulsiv wird.

Der Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer t_n des Startwellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand im Fall des Eigenzustandes mit dem Knoten im Polarwinkel θ ist ebenfalls verständlich. Die erhöhte Desorptionswahrscheinlichkeit im Vergleich zum gaußförmigen Grundzustand und den schwingungsangeregten Eigenzuständen bei kurzen Residenzlebensdauern liegt ebenfalls an der größeren räumlichen Ausdehnung dieses Zustandes, in diesem Fall bezüglich des Polarwinkels θ . Anteile des sich im elektronisch angeregten Zustand entwickelnden Wellenpaketes erreichen aufgrund dieser räumlichen Ausdehnung früher einen Bereich im Polarwinkel θ , der nach Rücktransfer auf den elektronischen Grundzustand Desorption erlaubt. Im Bereich $t_n=1500$ au nimmt die Steigung der Kurve kurzzeitig ab. Dies liegt in der Existenz des Knotens begründet, der bei Betrachtung der räumlichen Darstellung des Wellenpaketes einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 0 entspricht. Gelangt dieser Knoten in den bezüglich θ für Desorption kritischen Bereich, dann nimmt der Anstieg der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Residenzlebensdauer kurzfristig ab. Hat der Knoten in der Wahrscheinlichkeitsverteilung diesen kritischen Bereich überschritten, dann wird der Anstieg der Desorptionseffizienz wieder größer.

5.3.4 Rotationsausrichtung und Geschwindigkeitsverteilung

Rotationsausrichtung

Um Aussagen über die Ausrichtung des CO-Moleküls nach erfolgter Desorption im Raum machen zu können, muß die asymptotische Wellenfunktion hinsichtlich ihrer J-M-Verteilung untersucht werden. An dieser Stelle wird eine Analyse der desorbierten Anteile der Wellenfunktion bezüglich des Erwartungswertes $\langle |M| \rangle$ als Funktion der Rotationsquantenzahl J durchgeführt. Zuvor soll jedoch mit Hilfe der Abbildung 5.22 die Bedeutung der beiden Quantenzahlen J und M im Zusammenhang mit den experimentell gemessenen Bewegungsformen aufgezeigt werden.

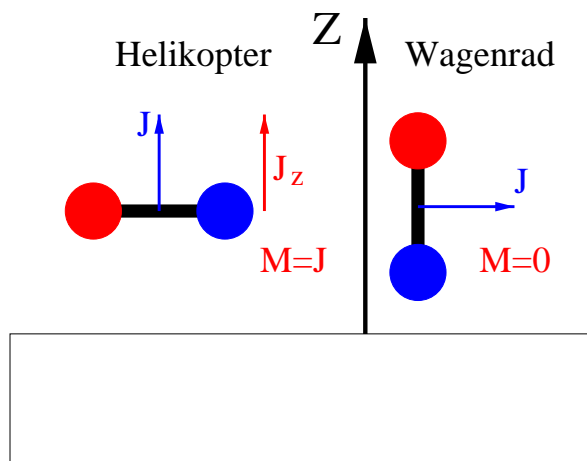


Abbildung 5.22: Helikopter- und Wagenradmolekül im quantenmechanischen Bild

Die Rotationsquantenzahl J gibt immer die Länge des Gesamtdrehimpulsvektors (blauer Vektor in Abbildung 5.22) an. Die Projektionsquantenzahl M steht für den Betrag des auf die Z-Achse projizierten Gesamtdrehimpulsvektors. M gibt also die Länge des J_z -Vektors an. Für ein ideales Helikopter-molekül ist der Gesamtdrehimpulsvektor, der immer senkrecht auf der Kernverbindungsachse steht, fast entlang der Oberflächennormalen (der Z-Achse) orientiert. Das bedeutet, daß die J_z -Komponente annähernd so groß ist wie der Gesamtdrehimpulsvektor J, und damit gilt $M=J$. Für ein ideales Wagenradmolekül ist der Gesamtdrehimpulsvektor J genau senkrecht zur Z-Achse orientiert und besitzt somit keine J_z -Komponente. Es gilt also $M=0$.

Da die Rotationsausrichtung der desorbierten CO-Moleküle von Interesse ist, wird der Erwartungswert des Betrages der Projektionsquantenzahl M als Funktion der Rotationsquantenzahl J berechnet. Das geschieht mit der in den Gauß-Legendre-Fourier-Raum transformierten asymptotischen Wellenfunktion, die mit Hilfe der in Kapitel 3 vorgestellten Methode des Gitterwechsels separiert worden ist. Dieser Erwartungswert lautet für eine feste Residenzlebensdauer t_n :

$$\langle |M| \rangle_J(t_n) = \frac{\int_{-J_{max}}^{J_{max}} |M| P_J(M, t_n) dM}{\int_{-J_{max}}^{J_{max}} P_J(M, t_n) dM} \quad (5.6)$$

Die Verteilungsfunktion $P_J(M, t_n)$ ist dabei die asymptotische Wahrscheinlichkeitsverteilung, wobei über die Geschwindigkeiten des desorbierenden CO-Moleküls gemittelt wird:

$$P_J(M, t_n) = \int_0^{\infty} \Psi_{asymp}^*(k_z, J, M) \Psi_{asymp}(k_z, J, M) dk_z \quad (5.7)$$

Einzelne feste Residenzlebensdauern t_n werden an dieser Stelle nicht mehr betrachtet. Es wird stattdessen direkt auf lebensdauer-gemittelte Resultate eingegangen. Gleichung (5.8) gibt an, wie der Erwartungswert des Betrages der Projektionsquantenzahl M als Funktion der Rotationsquantenzahl J einer Lebensdauer-mittelung bezüglich der Resonanzlebensdauer τ unterzogen wird.

$$\langle |M| \rangle_J(\tau) = \frac{\sum_{n=1}^{n_{max}} \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right) \int dM |M| P_J(M, t_n)}{\sum_{n=1}^{n_{max}} \exp\left(-\frac{t_n}{\tau}\right) \int dM P_J(M, t_n)} \quad (5.8)$$

In Abbildung 5.23 ist dieser gemittelte Erwartungswert für die Projektionsquantenzahl im Fall einer exemplarischen Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs als Funktion des Rotationszustands J dargestellt. Die Resonanzlebensdauer 10 fs wurde gewählt, weil sie genau in der Mitte des Lebensdauerbereiches liegt, der mit dem Experiment vereinbare Desorptionswahrscheinlichkeiten liefert. Die ebenfalls eingezeichnete Gerade ist die Funktion $\langle |M| \rangle = J$ und beschreibt den Fall eines idealen Helikoptermoleküls. Wie bereits oben dargestellt worden ist, wird für $\langle |M| \rangle = J$ die Projektion des Rotationsvektors auf die Oberflächennormale maximal und der Rotationsvektor ist somit nahezu entlang dieser Oberflächennormale orientiert. Da der Rotationsvektor senkrecht auf der Kernverbindungsachse

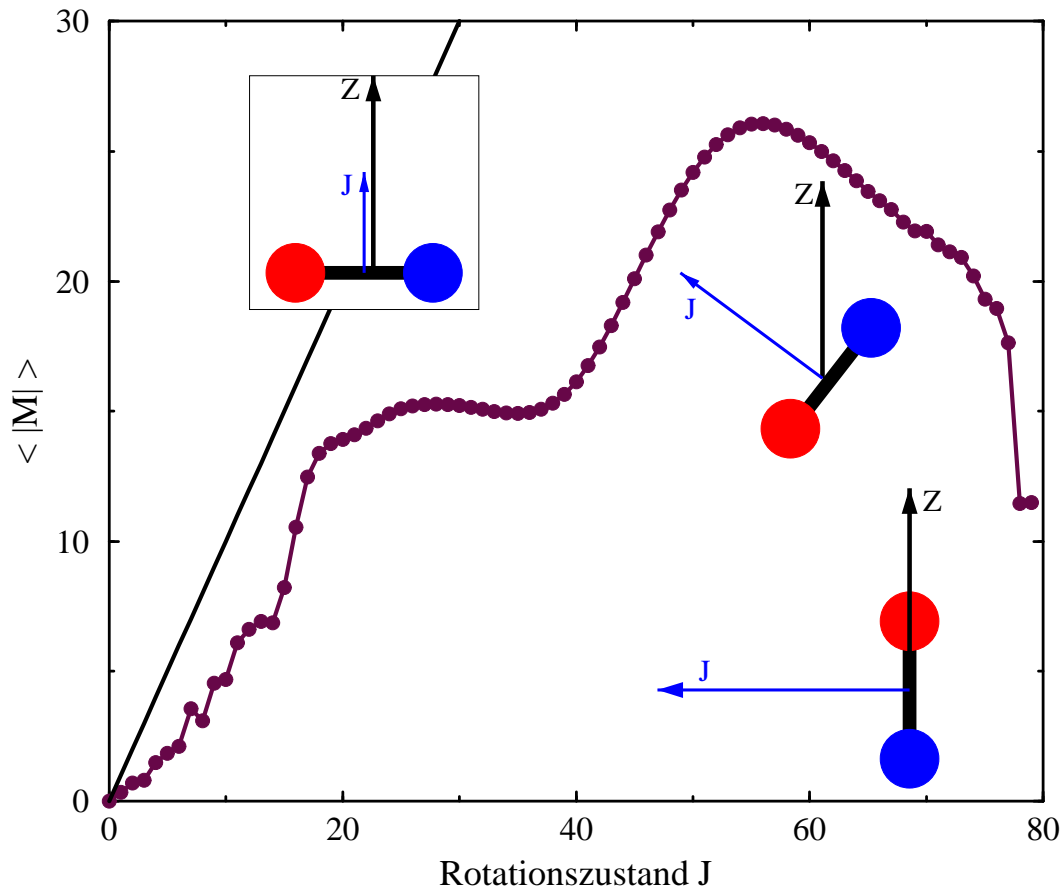


Abbildung 5.23: Gemittelter Erwartungswert $\langle |M| \rangle$ als Funktion der Rotationsquantenzahl J für eine Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs; der gezeigte Verlauf stammt aus einer asymptotischen Analyse der auf zwei berechneten ab initio Potentialflächen propagierten Kernwellenfunktion. Startwellenpaket: Schwingungs-Rotations-Grundzustand

des CO-Moleküls steht, liegt diese dann parallel zur Oberfläche, und es liegt ein perfektes Helikoptermolekül vor. Der Verlauf der Projektionsquantenzahl M liegt für kleine Rotationsquantenzahlen J im Bereich der Geraden, die ein perfektes Helikoptermolekül beschreibt. Mit wachsender Rotationsquantenzahl J verläßt der Kurvenverlauf dann die $\langle |M| \rangle = J$ -Gerade. Ein perfektes Wagenradmolekül würde vorliegen, wenn $\langle |M| \rangle = 0$ ist. Dies ist in den erfolgten dreidimensionalen Simulationen am System CO/Cr₂O₃ jedoch nicht der Fall. Aus dem in dieser Studie erhaltenen Verlauf folgt, daß für große Rotationsquantenzahlen eine Mischung aus Helikopter- und Wagenradbewegung vorliegt. Die Betrachtung des

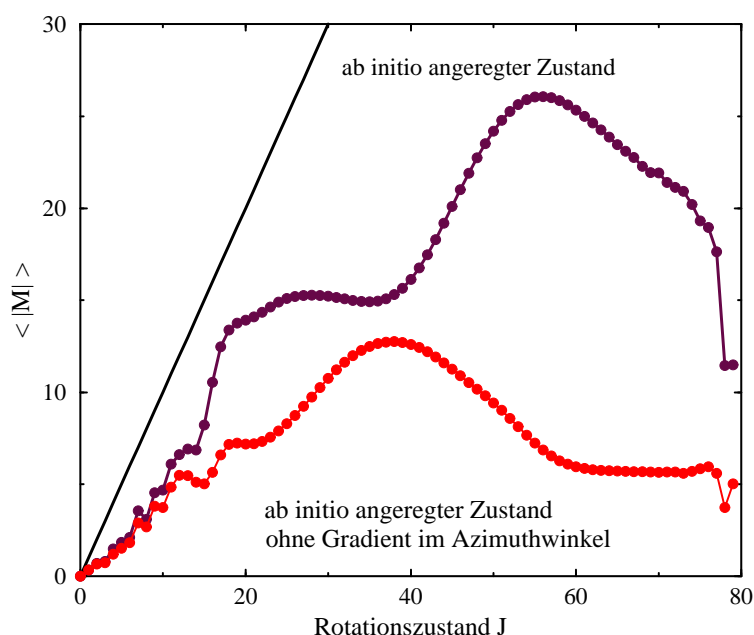


Abbildung 5.24: Gemittelter Erwartungswert $\langle |M| \rangle$ für eine Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs nach Vernachlässigung des Gradienten im Azimuthwinkel des ab initio angeregten Zustands im Vergleich zu den Daten der Abbildung 5.23

Schwingungs-Rotationsgrundzustands im Rahmen einer Propagation auf zwei ab initio-Potentialflächen inklusive einer physikalisch notwendigen Lebensdauermitteilung liefert bei der asymptotischen Analyse ein zufriedenstellendes Ergebnis: Für kleine Rotationsquantenzahlen ($J=0-20$) entspricht die erhaltene Bewegungsform durchaus einer Helikopterbewegung, da der Erwartungswert $\langle |M| \rangle_J$ nah an der den idealen Helikopter darstellenden $\langle |M| \rangle_J = J$ -Geraden liegt. Für größere Rotationsquantenzahlen $J > 20$ weicht die Bewegungsform von einer Helikopter-

bewegung ab.

In Abbildung 5.24 ist zusätzlich zu dem bereits in Abbildung 5.23 gezeigten Verlauf des Erwartungswertes $\langle |M| \rangle$ die analoge Kurve dargestellt, die für einen empirisch variierten angeregten Zustand resultiert. Als empirisch variiertes angeregter Zustand wurde die berechnete ab initio-Potentialfläche des $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ Zustands ohne den Gradienten im Azimuthwinkel ϕ verwendet. Die schwache Korrugation des ab initio angeregten Zustands bezüglich ϕ wurde aufgehoben, indem der Wert der potentiellen Energie am Franck-Condon-Punkt bezüglich ϕ (bei $\phi = 180^\circ$) für den gesamten Bereich der Potentialfläche in ϕ benutzt wurde. Daraus resultiert eine im Azimuthwinkel isotrope Potentialfläche für den angeregten Zustand. Der erhaltene Verlauf für $\langle |M| \rangle$ als Funktion der Rotationsquantenzahl J liegt im gesamten Bereich weiter von der $\langle |M| \rangle = J$ -Geraden, die den idealen Helikopter widerspiegelt, entfernt als die Kurve für den ϕ -abhängigen angeregten Zustand. Das Augenmerk soll an dieser Stelle darauf gerichtet werden, daß sich im Bereich $J=0-20$ die Kurve für den ab initio-Zustand über einen größeren Bereich an die Helikoptergerade schmiegt als im Fall des empirischen ϕ -unabhängigen angeregten Zustands.

Eine leichte Abhängigkeit der Rotationsausrichtung der desorbierenden CO-Moleküle vom Anfangszustand ist ebenfalls erkennbar. In Abbildung 5.25 ist der lebensdauergemittelte Erwartungswert $\langle |M| \rangle$ für verschiedene Anfangszustände dargestellt. Als exemplarische Resonanzlebensdauer τ wurde dabei ebenfalls $\tau=10$ fs gewählt. Der für den Schwingungs-Rotations-Grundzustand (GZ) resultierende Verlauf wurde schon in Abbildung 5.23 gezeigt. Oberhalb dieser Kurve für den Grundzustand befindet sich im gesamten Rotationsquantenzahlbereich das Resultat für den Anfangszustand mit dem Knoten in der Azimuthwinkelkoordinate ϕ . Dieses Ergebnis liegt in diesem Graph immer am nächsten an der Geraden, die den Verlauf für ein perfektes Helikopter-molekül darstellt. Es wird hier argumentiert, daß eine Anregung im Azimuthwinkel ϕ dem CO-Molekül von Beginn an mehr Helikoptercharakter verleiht, der dann in der asymptotischen Analyse immer noch sichtbar ist. Unterstützt wird diese Interpretation durch den Verlauf des lebensdauergemittelten Erwartungswertes für denjenigen Anfangszustand, der einen Knoten im Polarwinkel θ hat. Da ein Knoten einer erhöhten Anregung entspricht, kann argumentiert werden, daß diese Anregung in θ einem gegenüber dem Grundzustand erhöhten Wagenradcharakter entspricht. Dieser

Wagenradcharakter ist in der asymptotischen Analyse noch sichtbar, denn der entsprechende Kurvenverlauf liegt im gesamten Bereich am weitesten von der Helikoptergeraden entfernt.

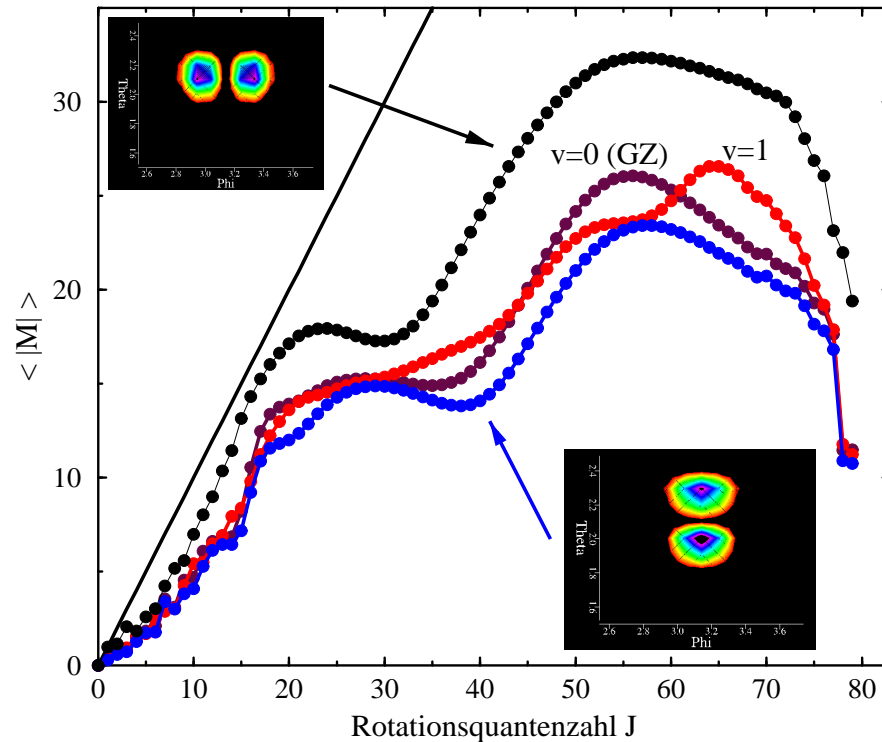


Abbildung 5.25: Gemittelter Erwartungswert $\langle |M| \rangle$ für eine Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs für verschiedene Anfangszustände

Die verbleibende in Abbildung 5.25 gezeigte (mit $v=1$ indizierte) Kurve stammt von einem Zustand, der bezüglich des Abstands des CO-Moleküls von der Oberfläche schwingungsangeregt ist. Der Verlauf entspricht etwa demjenigen des Grundzustands, was wiederum darauf hinweist, daß vorhandene Knoten und größere Ausdehnung in der Abstandskoordinate Z keinen merklichen Einfluß auf die asymptotischen Observablen haben. Dieser Trend ist bereits am Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit in Abbildung 5.21 festgestellt worden.

Interpretation

An dieser Stelle soll der beobachteten Trend des Abweichens von einer Helikopterbewegung bei steigender Rotationsquantenzahl erklärt werden. In Unter-

kapitel 5.2, das die beteiligten elektronischen Potentialflächen illustrierte, war bereits erwähnt worden, daß die Azimuthalkorrugation im angeregten Zustand sehr schwach ist. Dort wurde von einer nur leichten Beschleunigung des Franck-Condon-angeregten Grundzustandswellenpaketes bezüglich des Azimuthwinkels ϕ gesprochen, wohingegen die Beschleunigung im Polarwinkel θ groß ist. Abbildung

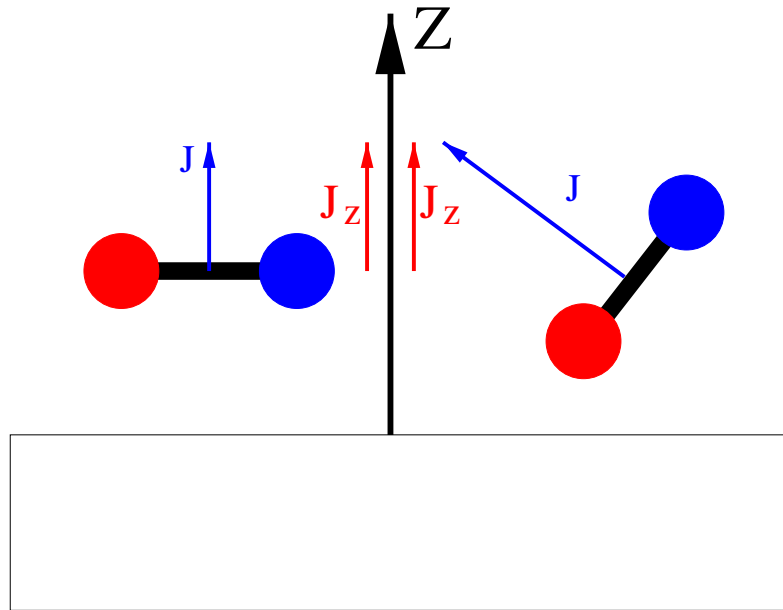


Abbildung 5.26: Interpretation der Rotationsausrichtung

5.26 zeigt einen Fall, bei dem eine Beschleunigung in θ , das heißt eine Verlängerung des senkrecht auf der Molekülachse stehenden Rotationsvektors J , erfolgt. Diese Beschleunigung kann beispielsweise durch den Gradienten in θ während der Propagation auf dem angeregten Zustand erfolgen. Es wird nun näherungsweise angenommen, daß kein Gradient im Azimuthwinkel ϕ vorhanden ist. Das hat zur Folge, daß keine Beschleunigung innerhalb der Winkelcoordinate ϕ erfolgt, so daß der ebenfalls im Schema eingezeichnete J_z -Vektor konstant bleibt. Ein solcher Fall ist bei der Rechnung mit dem empirischen angeregten Zustand, bei dem kein Gradient im Azimuthwinkel ϕ vorlag, konstruiert worden. Wie in Abbildung 5.24 ersichtlich ist, macht sich dieser fehlende Gradient im Verlauf des Erwartungswertes $\langle |M| \rangle_J$ für das desorbierte CO-Molekül bemerkbar. Im Vergleich zur ebenfalls in Abbildung 5.24 gezeigten Kurve für den ab initio angeregten Zustand liegt die Kurve für den empirischen Zustand deutlich weiter entfernt von der $\langle |M| \rangle_{J=J}$

Helikoptergeraden. Wie in Abbildung 5.26 angedeutet ist, bleibt der J_z -Vektor konstant, das heißt, J_z ist eine Bewegungskonstante, wenn im System keine beschleunigende Kraft bezüglich ϕ existiert. Wenn gleichzeitig eine Beschleunigung in θ stattfindet, dann erfährt das CO-Molekül Rotationsanregung und der (blau gezeichnete) J-Vektor wird länger. Eine Verlängerung des J-Vektors und zugleich ein konstant bleibender J_z -Vektor sind nur mit einer Wagenradbewegung vereinbar. Der nach Verwendung des empirischen angeregten Zustands ohne Azimutalkorrigation resultierende $\langle |M| \rangle_J$ -Verlauf für das desorbierte CO-Molekül liegt natürlich auch nicht genau auf der $\langle |M| \rangle_J = 0$ -Wagenradgerade. Ursache dafür sind die im Wellenpaket des Schwingungs-Rotationsgrundzustands vorhandenen J_z -Komponenten. Dieser Zustand wird innerhalb der DIET-Simulation Franck-Condon-artig auf den angeregten Zustand transferiert.

Der in der Potentialfläche des angeregten Zustands tatsächlich vorhandene schwache Gradient in ϕ sorgt nun dafür, daß bei kleinen Rotationsquantenzahlen J ($J=0-20$) der Erwartungswert $\langle |M| \rangle$ näher an die $\langle |M| \rangle = J$ -Gerade geschoben wird als dies für den empirischen angeregten Zustand ohne ϕ -Gradienten der Fall ist. Dies wird bei Betrachtung der Abbildung 5.24 deutlich, wenn man beide Kurven im Bereich $J=0-20$ miteinander vergleicht. Diese schwache Azimutalkorrigation des ab initio angeregten $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ Zustands reicht allerdings nicht aus, um die $\langle |M| \rangle$ -Kurve im gesamten J -Bereich an die $\langle |M| \rangle = J$ -Helikoptergerade zu zwingen. Ab einem bestimmten J -Bereich geht bei Verwendung der ab initio Potentialfläche des angeregten Zustands die Bewegungsform in eine Mischform aus Helikopter- und Wagenradbewegung über, da sich $\langle |M| \rangle$ von der $\langle |M| \rangle = J$ -Geraden entfernt.

Geschwindigkeitsverteilung

Einen Vergleich mit experimentellen Daten erlauben auch die in Abbildung 5.27 dargestellten asymptotischen Geschwindigkeitsverteilungen des desorbierenden CO-Moleküls. Als Geschwindigkeitsverteilung wird die Wahrscheinlichkeitsverteilung des per Gitterwechsel separierten asymptotischen Teils der Wellenfunktion im Gauß-Legendre-Fourier-Raum interpretiert. Die in Abbildung 5.27 dargestellten Verteilungen sind lebensdauergemittelt, auch hier unter Verwendung einer exemplarischen Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs, die eine mit experimentellen Wirkungsquerschnitten verträgliche Desorptionswahrscheinlichkeit pro Anre-

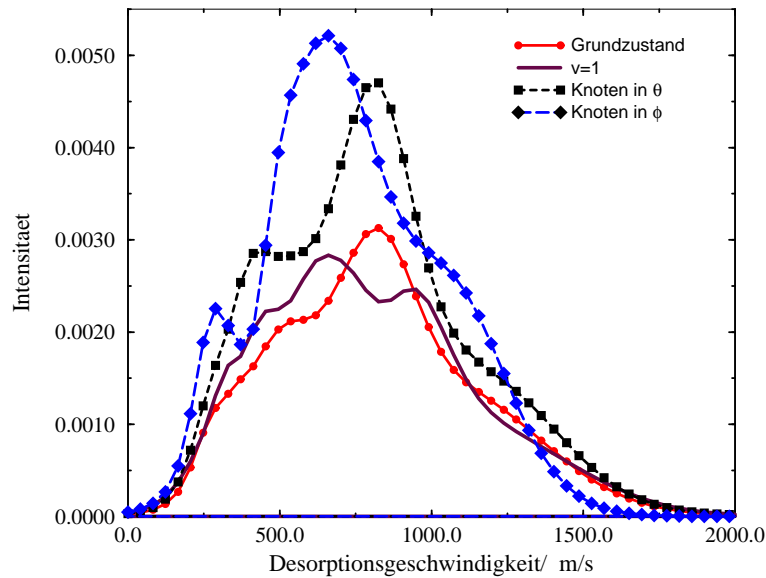


Abbildung 5.27: Asymptotische Geschwindigkeitsverteilungen für eine Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs; die verschiedenen Verteilungen resultieren aus den angegebenen Anfangszuständen und sind bezüglich des Rotationszustands des Desorbates gemittelt

gungsereignis liefert. Weiterhin sind die Geschwindigkeitsverteilungen bezüglich des Rotationszustands des desorbierten CO-Moleküls gemittelt.

Die in der Legende angegebenen Informationen beziehen sich auf die in Unterkapitel 5.3.1 vorgestellten Eigenzustände des Adsorbat-Substrat-Systems. Diese sind jeweils einzeln im An- und Abregungszyklus bei der Simulation des DIET-Prozesses propagiert worden.

Der Vergleich mit dem Experiment soll an dieser Stelle nur anhand des von den Verteilungen überstrichenen Geschwindigkeitsbereiches erfolgen. Dieser liegt wie bei den im Unterkapitel 5.1.2 gezeigten experimentellen Geschwindigkeitsverteilungen zwischen 0 und 2000 m/s. Dieser Sachverhalt weist darauf hin, daß die für die Lage der Geschwindigkeitsverteilung entscheidende relative Position der beiden elektronischen Potentialflächen bezüglich sämtlicher Bewegungsfreiheitsgrade zueinander durch die ab initio Rechnungen realistisch beschrieben wird. Die gefundene Struktur in den Verteilungen soll an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden. Möglichkeiten zur Interpretation strukturierter Geschwindigkeitsverteilungen nach einem An- und Abregungszyklus unter alleiniger Verwendung des

Schwingungs-Rotations-Grundzustandes sind ausführlich in [83] erörtert worden. Beispielhaft soll hier nur die Struktur der Geschwindigkeitsverteilung erwähnt werden, die für den ersten schwingungsangeregten Zustand ($v=1$ in der Legende) resultiert. Die bimodale Struktur liegt möglicherweise in der Knotenstruktur des verwendeten Eigenzustands (siehe Abbildung 5.16) bezüglich der Abstandskoordinate Z begründet. Für eine erfolgreiche Desorption ist die Bewegung des CO-Moleküls in den Winkelkoordinaten am wesentlichsten. Deswegen ist es vorstellbar, daß die Struktur des eingesetzten Anfangszustands bezüglich der Abstandskoordinate innerhalb des An- und Abregungszyklus erhalten bleibt.

5.3.5 Temperaturmittelung

Die dreidimensionalen Untersuchungen zur Photodesorption am System CO/Cr₂O₃ sollen mit einer Temperaturmittelung abgerundet werden. Die in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Photodesorptionsexperimente wurden bei einer Temperatur von $T=100$ K durchgeführt [23]. In den bisherigen Abschnitten sind nur einzelne Eigenzustände des elektronischen Grundzustandpotentials bezüglich ihrer Zeitentwicklung in einem An- und Abregungszyklus betrachtet worden. Zur Vervollständigung ist eine Mittelung der asymptotischen Resultate nötig, die von einer Boltzmann-Verteilung der Besetzungen der Energieniveaus des elektronischen Grundzustandpotentials ausgeht. Für den gemäß Gleichung (5.8) berechneten Erwartungswert des Betrages der Projektionsquantenzahl M als Funktion der Rotationsquantenzahl J gilt nach einer solchen Mittelung:

$$\langle |\bar{M}| \rangle_J(T, \tau) = \frac{\sum_{i=0}^N \langle |M| \rangle_J(\tau) \exp(-E_i/kT)}{\sum_{i=0}^N \exp(-E_i/kT)} \quad (5.9)$$

Die Werte E_i sind die in Abschnitt 5.3.1 tabellierten Energien der Eigenzustände des dreidimensionalen elektronischen Grundzustandpotentials. Der nach einer Temperaturmittelung für $T=100$ K resultierende Verlauf des Erwartungswertes $\langle |M| \rangle_J$ sowie eine ebenfalls temperaturgemittelte Geschwindigkeitsverteilung sind in Abbildung 5.28 dargestellt. Die Geschwindigkeitsverteilung ist über die Rotationszustände des Desorbates gemittelt worden.

Es wurde wiederum eine exemplarische Resonanzlebensdauer des CO*-Intermediates von $\tau=10$ fs zugrunde gelegt. Für die Mittelung bei einer Temperatur von $T=100$ K genügte die Berücksichtigung der sechs energetisch tiefstliegenden Eigenzustände des Adsorbat-Substratsystems. Die Abbildung 5.28 ist nach den zwei

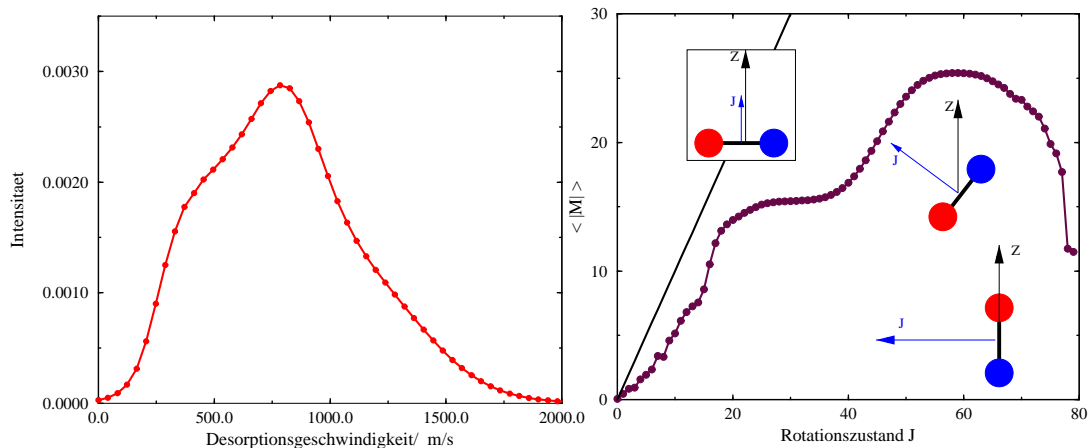


Abbildung 5.28: Temperaturmittelung für $T=100$ K und eine Resonanzlebensdauer $\tau=10$ fs, berücksichtigt wurden die sechs energetisch tiefstliegenden Eigenzustände des Adsorbat-Substratsystems. Links: Geschwindigkeitsverteilung (über Rotationszustände des Desorbates gemittelt; Rechts: Rotationsausrichtung

erfolgten physikalisch notwendigen Mittelungen direkt mit Abbildung 5.2, welche die experimentelle Auswertung enthält, vergleichbar.

Ein neuer mechanistischer Einblick gegenüber der in den letzten Abschnitten erfolgten Betrachtung einzelner Eigenzustände wird durch die Temperaturmittelung erwartungsgemäß nicht gewonnen. Aus den im Abschnitt 5.3.1 tabellierten relativen Populationen der Energieniveaus ist ersichtlich, daß bei $T=100$ K nur die ersten drei Zustände merklich besetzt sind. Diese Zustände entsprechen einer Schwingung des Adsorbatmoleküls gegen die Oberfläche. Es wurde in den letzten Abschnitten gezeigt, daß sie weder deutlichen Einfluß auf die Desorptionseffizienz noch auf die Ausrichtung der desorbierenden Moleküle im Raum haben. Aus diesem Grund unterscheidet sich Abbildung 5.28 (rechts) kaum von Abbildung 5.23, in der ausschließlich der Schwingungs-Rotations-Grundzustand berücksichtigt wurde. Die in Abbildung 5.28 (links) gezeigte Geschwindigkeitsverteilung entspricht etwa der erwarteten Mischung aus den Geschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 5.27 für den Grundzustand und den ersten schwingungsangeregten Zustand.

Es bleibt festzuhalten, daß für das mechanistische Verständnis der bei einer Temperatur von 100 K durchgeführten Photodesorptionsexperimente die Be-

trachtung des Schwingungs-Rotations-Grundzustands ausreicht.

Eine interessante Perspektive ist trotzdem die Berücksichtigung höherer rotationsangeregter Eigenzustände, begleitet durch experimentelle Messungen der Ausrichtung des Desorbates im Raum bei höheren Oberflächentemperaturen als $T=100$ K. Es ist in Abschnitt 5.3.4 gezeigt worden, daß die Betrachtung der frustrierten Rotationsniveaus Auswirkungen auf diese Ausrichtung hat. Der Zustand mit einem Knoten im Azimutwinkel lieferte bei der asymptotischen Analyse einen größeren Helikoptercharakter des Desorbates als der Schwingungs-Rotations-Grundzustand. Eine erhöhte Temperatur würde derartige Zustände stärker bevölkern. Der Zustand mit dem Knoten im Polarwinkel unterschied sich dagegen nicht drastisch vom Verhalten des Schwingungs-Rotations-Grundzustands.

Die ebenfalls interessante, aber rechentechnisch schwer zu realisierende Perspektive der Berücksichtigung eines weiteren Bewegungsfreiheitsgrades wird im folgenden Abschnitt angesprochen.

5.3.6 Resultat einer 4D-Rechnung

Als Abschluß der Untersuchungen zur laserinduzierten Desorption am System $\text{CO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ werden die ersten Resultate einer vierdimensionalen Simulation gezeigt. Außer den bisher berücksichtigten Koordinaten Z , θ und ϕ wurde die laterale Koordinate X berücksichtigt, die die Bewegung des CO-Moleküls entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse berücksichtigt. In den bisherigen dreidimensionalen Rechnungen war X in der Mitte der Verbindungsachse eingefroren. Wegen des hohen Rechenzeitbedarfs konnte im Rahmen dieser Arbeit nur eine einzelne exemplarische Residenzlebensdauer von $t_n = 35$ fs im elektronisch angeregten Zustand betrachtet werden. Eine für die physikalische Interpretierbarkeit notwendige Lebensdauerermittlung erfolgte noch nicht.

Die in Abbildung 5.29 gezeigten Ergebnisse stammen aus der asymptotischen Analyse nach einem einzelnen An- und Abregungszyklus. Die verwendete Gitterpunktzahl betrug $n_z = 256$, $n_\phi = 128$, $n_\theta = 64$ und $n_X = 128$. Der Verlauf der Desorptionswahrscheinlichkeit als Funktion der Propagationszeit weist darauf hin, daß das Desorptionseignis nach 2000 fs als beendet betrachtet werden kann. Für eine Propagation über diesen Zeitraum war eine Rechenzeit von 2700 Stunden nötig, die auf einer Cray T3E auf 128 Prozessoren verteilt wurde. Diese Rechnung auf einer Einprozessor-Maschine durchzuführen, würde eine Rechenzeit

von etwa 3 Monaten bei einem Hauptspeicherbedarf von 13 GB erfordern.

Die nach einer Propagation von 2000 fs erhaltene asymptotische Geschwindigkeitsverteilung ist in Abbildung 5.29 oben rechts gezeigt. Es soll nur bemerkt werden, daß die Verteilung im Vergleich zum Experiment in einem realistischen Geschwindigkeitsbereich liegt. Sie wurde erhalten, indem wie bei den 3D-Rechnungen über die Rotationszustände gemittelt wurde. Eine Mittelung erfolgte ebenfalls bezüglich der in den vierdimensionalen Rechnungen auftretenden lateralen Geschwindigkeit entlang der Cr-Cr-Verbindungsachse.

Der in Abbildung 5.29 unten dargestellte Verlauf des Erwartungswertes der Projektionsquantenzahl M als Funktion der Rotationsquantenzahl J wurde über die Geschwindigkeiten entlang der Z-Koordinate (Desorptionsgeschwindigkeit) und entlang der X-Koordinate gemittelt. Eine physikalische Interpretation ist auch wegen des Fehlens einer Mittelung über Lebensdauern noch nicht sinnvoll und soll als Abschluß dieses Kapitels als Perspektive für spätere Untersuchungen vorgeschlagen werden.

In diesem Kapitel wurde die Photodesorption am System CO/Cr₂O₃ in drei Dimensionen mittels berechneter Potentialhyperflächen systematisch untersucht. Die Untersuchungen wurden in dieser Dimensionalität erstmalig im Rahmen einer Lebensdauer- und Temperaturmittelung durchgeführt. Verschiedene Bewegungsformen des Desorbates konnten auch ohne die Annahme zwei verschiedener Adsorptionsplätze des CO-Moleküls auf der Oberfläche interpretiert werden.

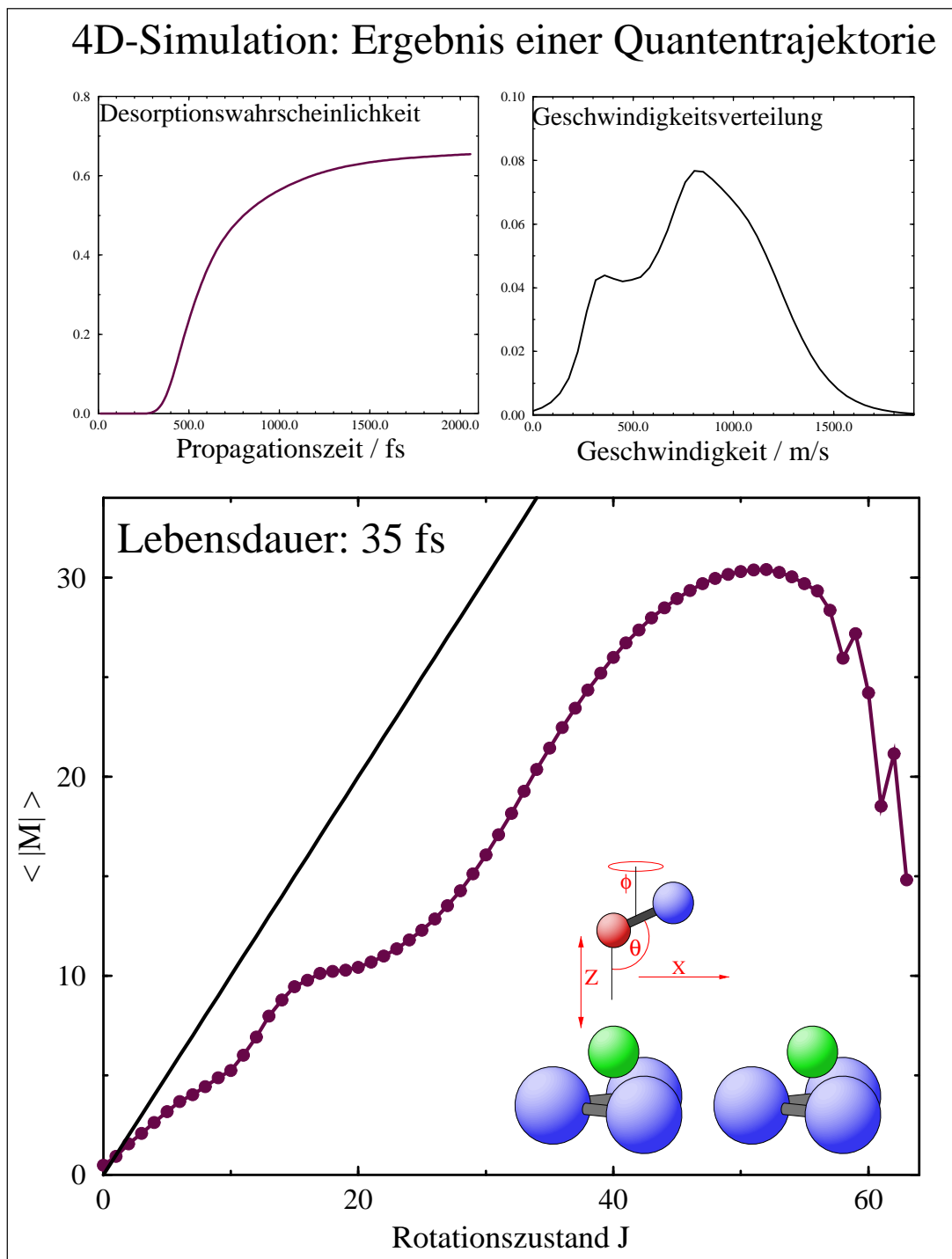


Abbildung 5.29: Erste Resultate aus einer vierdimensionalen Rechnung in Z , θ , ϕ und X mit $n_z = 256$, $n_\phi = 128$, $n_\theta = 64$, $n_X = 128$ Gitterpunkte. Es konnte nur eine einzelne Residenzlebensdauer $t_n = 35$ fs des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand betrachtet werden. Die Simulation erfolgte auf zwei vierdimensionalen ab initio Potentialflächen