

Kapitel 1

Einleitung

Die Desorption von Molekülen ist neben Adsorption, Diffusion und Reaktion einer der elementaren Prozesse bei chemischen Reaktionen an Festkörperoberflächen.

Sie wird entweder durch Zufuhr von Wärme an das System oder durch Bestrahlung des Systems mit Licht einer bestimmten Wellenlänge verursacht. Thermische Energie wird im Prinzip auf alle Freiheitsgrade des Systems verteilt, Licht einer bestimmten Wellenlänge regt dagegen ausgewählte Zustände und Freiheitsgrade des Systems gezielt an. Dieser Unterschied legt bereits nahe, daß bei der Modellierung von Photodesorptionsereignissen quantenmechanische Methoden notwendig sind.

Ein Beispiel stellt die CO-Oxidation auf der Ruthenium-Oberfläche dar [1]. Wird eine solche Oberfläche, auf der CO und O (oder O₂) nebeneinander adsorbiert sind, thermisch erhitzt, dann findet ausschließlich eine Desorption der CO-Moleküle statt. Anregung des Systems mit Femtosekunden-Laserpulsen im infraroten Wellenlängenbereich ermöglicht die Oxidation des CO, das heißt die Bildung und anschließende Desorption von CO₂. Damit wird deutlich, daß bei der Photodesorption Ladungs- und Energietransfer für das Verständnis des Prozesses wichtig sind. Dieses Beispiel betont die Bedeutung der Femtochemie [2], die durch die bahnbrechenden Arbeiten von Zewail begründet wurde [3].

Die bekanntesten theoretischen Modelle zum Verständnis und zur Interpretation experimenteller Photodesorptionsdaten sind Zweizustandsmodelle, bestehend aus einem elektronischen Grund- und einem elektronisch angeregten Zustand für das Adsorbat-Substrat-System. Die Desorption basiert in jenen Modellen auf einem DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions)-Prozess. Es

wird mit einer Änderung der Distanz des adsorbierten Moleküls von der Oberfläche argumentiert, während das Molekül angeregt ist. In einer Interpretation nach Menzel, Gomer und Redhead [4, 5] wird das adsorbierte Molekül durch den Laserbeschuß in einen Zustand versetzt, in dem es ein abstoßendes Potential erfährt. Wenn dieser Zustand lange genug bestehen bleibt, dann kann das adsorbierte Molekül genug von der Oberfläche abstoßende Energie gewinnen, um seine Bindung zur Oberfläche zu lösen und zu desorbieren. Dagegen besagt ein Modell von Antoniewicz [6], daß das Molekül nach Laseranregung eine zur Oberfläche hin beschleunigende Kraft erfährt. Wird diese Kraft lang genug auf das Molekül ausgeübt, dann findet ein Stoß an den Atomen der Oberfläche statt, der zur Desorption führt. In beiden Modellen entscheidet die Lebensdauer des durch den Laser erzeugten Zustands über Erfolg oder Mißerfolg der Desorption. Diese Lebensdauer liegt im Bereich von Femtosekunden.

Die beiden genannten Modelle sind eindimensional, das heißt, sie beschränken sich auf die Diskussion der Bewegung des Schwerpunkts des adsorbierten Moleküls. Eine weitere Vereinfachung liegt darin, daß die auf das Molekül wirkenden Kräfte auf empirischen Potentialen beruhen. Aus diesen beiden Einschränkungen ergeben sich zwei große Herausforderungen der theoretischen Oberflächenphysik, die im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit erfolgreich bewältigt werden:

- Möglichst viele Bewegungsfreiheitsgrade des adsorbierten Moleküls sollen berücksichtigt werden, das heißt, die quantendynamische Beschreibung der Bewegung des Moleküls während des Photodesorptionsprozesses soll hochdimensional sein.
- Die Kenntnis der beteiligten Potentialhyperflächen muß hinreichend theoretisch fundiert sein, das heißt, möglichst auf ab initio-Rechnungen beruhen. Vor allem das Wissen über die Topologie elektronisch angeregter Zustände, die meistens mittels semiempirischer Funktionen beschrieben werden, ist für eine realistische Modellierung der Photodesorption erforderlich.

Zur Simulation der Photodesorptionsereignisse in einem quantenmechanischen Bild müssen zunächst Methoden verwendet werden, die auf der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zur Berechnung von Potentialhyperflächen basieren. Zur Simulation der Bewegung des Moleküls wird dann die zeitabhängige Schrödingergleichung gelöst (Wellenpaketdynamik). Die Separation der Kernbe-

wegung von der Elektronenbewegung im Sinne der Born-Oppenheimer-Näherung wird vorausgesetzt. Die genannten Methoden sind bezüglich der Rechenzeit um so aufwendiger, je mehr Bewegungsfreiheitsgrade des Moleküls berücksichtigt werden.

Hinsichtlich der Bewegungsfreiheitsgrade beschränkt man sich in der Literatur bei Untersuchungen zur Photodesorption meist auf eine oder zwei Dimensionen [7]. Bei dem zweiten Bewegungsfreiheitsgrad handelt es sich oft um die interne Molekülschwingung [8–12]. Zweidimensionale Untersuchungen waren ebenfalls erforderlich, um Isotopeneffekte bei der photonen- oder elektronenstimulierten Desorption des NH_3 -Moleküls von verschiedenen Oberflächen zu verstehen [13–16]. Die verwendeten elektronischen Potentialflächen sind jedoch in häufigen Fällen empirisch. Stattdessen gehen Bestrebungen in die Richtung der Methodenentwicklung und des Methodenvergleichs. Stochastische Wellenpaketanwendungen werden dabei zum Beispiel direkten Methoden zur numerischen Lösung der Liouville-von Neumann Gleichungen für ein offenes System gegenübergestellt [17]. Dabei wurde intensiv das System $\text{NO}/\text{Pt}(111)$ studiert. Bei der Methodenentwicklung spielt die Behandlung von Energietransfer eine wichtige Rolle [18]. Für eine gute Modellierung der Photodesorption ist es erforderlich, den Relaxationsmechanismus, der den Zerfall des durch die Wirkung des Lasers populierten elektronisch angeregten Zustands erfasst, mikroskopisch zu beschreiben. In diesem Zusammenhang stellt die Idee eines 'surrogate Hamiltonian' einen interessanten Ansatz dar, um die dissipative Dynamik eines Adsorbates in der Nähe der Oberfläche zu beschreiben [19, 20]. Methoden zur Beschreibung der Wechselwirkung des Systems mit der Umgebung bei gleichzeitiger Anwesenheit äußerer Laserfelder sind ebenfalls Bestandteil aktueller Arbeiten [21].

Ein erstes Beispiel für die Modellierung eines Photodesorptionsereignisses unter Verwendung nicht-empirischer Potentialhyperflächen ist die Photodesorption von NO -Molekülen von der Nickeloxid-Oberfläche. Experimentelle Observable wie die Desorptionseffizienz oder die Geschwindigkeit der desorbierenden NO -Moleküle konnten richtig wiedergegeben werden. Grundlage war dabei eine ohne Näherungen berechnete zweidimensionale Potentialfläche für den elektronisch angeregten anionischen Ladungstransfer-Zustand des NO -Moleküls auf der Oberfläche. Die betrachteten Bewegungsfreiheitsgrade waren in jener Studie der Abstand des Moleküls von der Oberfläche und sein Kippwinkel bezüglich der

Oberflächennormale [22]. Für die Betrachtung der skalaren Observablen des Systems NO/NiO genügt eine zweidimensionale Behandlung. Zum mechanistischen Verständnis vektorieller Größen und Effekte ist jedoch die Berücksichtigung von mehr als zwei Bewegungsfreiheitsgraden erforderlich. Eine vektorielle Größe ist in der vorliegenden Arbeit die experimentell gemessene räumliche Ausrichtung von CO-Molekülen, die von einer Chromoxidoberfläche desorbieren [23]. Ein ein- oder zweidimensionales Modell reicht zur Beschreibung solcher Effekte auf keinen Fall aus.

In der vorliegenden Arbeit erfolgt deshalb erstmals eine systematische dreidimensionale Untersuchung eines laserinduzierten Desorptionseignisses. Zukünftige Arbeiten werden vierdimensional sein, ein erster Schritt in diese Richtung erfolgt mittels der Berechnung einer einzelnen Quantentrajektorie schon in dieser Arbeit.

Als Beispiel für eine hochdimensionale quantendynamische Behandlung eines Systems außerhalb des Bereichs der Photodesorption soll an dieser Stelle die Untersuchung der Adsorption und Desorption von Wasserstoff auf der Palladium-Oberfläche genannt werden [24]. In dieser Studie erfolgte die quantenmolekulardynamische Behandlung des Wasserstoffmoleküls mittels einer berechneten Potentialhyperfläche in sechs Dimensionen. Der in Streuexperimenten gefundene Verlauf des Haftkoeffizienten des Wasserstoffs auf dieser Oberfläche als Funktion der kinetischen Energie der einfallenden Moleküle konnte in dieser Studie mikroskopisch verstanden werden. Eine derartige Studie in sechs Dimensionen ist allerdings wegen seines geringen Trägheitsmomentes auf Wasserstoff als Adsorbat beschränkt, weswegen die hohe Dimensionalität relativiert werden muß. Ebenfalls zu bemerken ist, daß im Gegensatz zur Photodesorption bei der Behandlung von Streuexperimenten die Kenntnis hochdimensionaler Potentialhyperflächen für elektromagnetisch angeregte Zustände nicht erforderlich ist.

Die vorliegende Arbeit stellt sich der Herausforderung einer hochdimensionalen quantendynamischen Behandlung eines in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführten Photodesorptionsexperimentes.

Dieser Einleitung folgen in Kapitel 2 und Kapitel 3 theoretische und numerische Grundlagen. Kapitel 2 beschreibt die Behandlung der zeitabhängigen Schrödingergleichung der Kernbewegung. Detailliert wird dabei auf die Behandlung der Winkelkoordinaten zur Beschreibung der Ausrichtung desorbierter Mo-

leküle im Raum und auf damit verbundene Probleme eingegangen. In Kapitel 3 findet sich die Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit erstellten Programms *dyn5d* zur Simulation von Photodesorptionsereignissen zweiatomiger Moleküle.

In den Kapiteln 4 und 5 ist eine Unterteilung in die Themenbereiche Schwingungsanregung (Kapitel 4) und Rotationsanregung (Kapitel 5) vorgenommen worden, um die Untersuchungen an verschiedenen Systemen hinsichtlich des betrachteten Bewegungsfreiheitsgrades zu gliedern.

In den Bereich Schwingungsanregung fallen Untersuchungen bezüglich des internen Schwingungsfreiheitsgrades des Desorbates im System NO/NiO(100). Die bisherigen Untersuchungen an diesem System [22] werden erweitert, indem auf die Rolle eines anionischen Intermediates im Zusammenhang mit der experimentell gemessenenen Vibrationstemperatur des desorbierenden NO-Moleküls eingegangen wird [25]. Motivation für eine erneute Betrachtung des Systems NO/NiO(100) ist der in der Literatur geäußerte Zweifel an der Existenz eines aus einem vollständigen Ladungstransfer resultierenden NO^- -artigen Intermediates während des Photodesorptionsprozesses [11].

Eine zweite Schwingungskordinate ist diejenige, die die Schwingung des adsorbierten Moleküls gegen die Oberfläche beschreibt. In einer Modellstudie für das System NO/Cr₂O₃ wird mit der Anregung dieser Schwingung argumentiert, um die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit der Observablen Desorptionseffizienzwirkungsquerschnitt und Geschwindigkeit des Desorbates zu diskutieren [26].

Die Rotationsanregung wird in Kapitel 5 behandelt. In hochdimensionalen Wellenpaketrechnungen auf ab initio Potentialflächen wird die Photodesorption am System CO/Cr₂O₃ simuliert. Damit soll auf mikroskopischer Ebene verstanden werden, warum im Experiment eine Veränderung der Ausrichtung des desorbierenden CO-Moleküls im Raum als Funktion der Rotationsquantenzahl beobachtet wird [23].

Kapitel 6 faßt die Arbeit zusammen.

Die in der vorliegenden Arbeit angefertigten Rechnungen wurden auf dem SGI-Workstationcluster des Fritz-Haber-Instituts der Max-Planck-Gesellschaft und auf der Cray T3E des Rechenzentrums Garching durchgeführt.

