

Kapitel 6

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit enthält Untersuchungen zur Photodesorption zweiatomiger Moleküle von oxidischen Oberflächen. Da verschiedene Adsorbat-Substrat-Systeme betrachtet worden sind, wurde eine auf dem Bewegungsfreiheitsgrad der zweiatomigen Moleküle basierende Gliederung der Arbeit vollzogen.

In die Rubrik Schwingungsanregungen fallen die interne Vibration des desorbierten Moleküls sowie die Schwingung des adsorbierten Moleküls gegen die Oberfläche. Stereodynamische Effekte, also die Ausrichtung des photodesorbierten Moleküls im Raum, lassen sich unter dem Begriff Rotationsanregung zusammenfassen.

Schwingungsanregung

Die quantendynamischen Studien am System NO/NiO(100) sind gegenüber den bisherigen Arbeiten zu diesem System erweitert worden. Dazu wurde der interne Schwingungsfreiheitsgrad des NO-Moleküls von den restlichen Freiheitsgraden entkoppelt und in einer eindimensionalen Studie betrachtet. Mittels dieser Studie und den Resultaten aus vorangehenden Arbeiten konnte mit Sicherheit ein anionisches NO⁻ als Intermediat der laserinduzierten Desorption im System NO/NiO(100) bestätigt werden. Zusätzlich zu den Eigenschaften Geschwindigkeitsverteilung, Rotations-Translations-Kopplung und Desorptionswirkungsquerschnitt aus jenen Untersuchungen konnte in dieser Arbeit eine quantitativ mit dem Experiment übereinstimmende Vibrationstemperatur des Desorbates im Bereich 2000 K erhalten werden. Sämtliche Observablen sind mit einem NO⁻ als

Intemediat und einer Lebensdauer des Intermediates von 25 fs vereinbar. Dem in der Literatur dargelegten Zweifel an einem aus einem vollständigem Ladungstransfer resultierenden anionischen Intermediat konnte zumindest für das studierte oxidische System mit den in dieser Arbeit angefertigten quantendynamischen Untersuchungen zur internen Schwingungsanregung des Desorbates widersprochen werden.

Die mit dem experimentellen Wert übereinstimmende Vibrationstemperatur des Desorbates konnte erhalten werden, nachdem ein auf die relative Lage der beiden Zustände bezüglich der internen Schwingungskordinate wirkender elektrostatischer Feldeffekt berücksichtigt wurde. Dieser Effekt bewirkt bei für die Desorptionsdynamik relevanten Abständen des Moleküls von der Oberfläche eine interne Bindungslängenkontraktion beim NO^- -Molekül. In einem An- und Abregungsmechanismus hat diese Kontraktion eine geringere Auslenkung des internen Bindungsabstands aus der Gleichgewichtslage zur Folge, so daß eine nur geringe Schwingungsanregung erfolgt. Ohne Berücksichtigung des Feldeffektes wird sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit eine im Vergleich zum Experiment deutlich zu hohe Vibrationstemperatur des Desorbates erhalten.

In einer Modellstudie für das System $\text{NO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde der Einfluß der Schwingung des adsorbierten Moleküls gegen die Oberfläche auf die Größen Desorptionswirkungsquerschnitt und Geschwindigkeit untersucht. Die Temperatur T wurde als Parameter eingebracht, indem angenommen wurde, daß die Populationen der Schwingungsniveaus einer Boltzmann-Verteilung unterliegen. Die im Experiment beobachtete Zunahme des Desorptionswirkungsquerschnittes und die Verschiebung der Geschwindigkeitsverteilung des Desorbates zu höheren mittleren Geschwindigkeiten mit steigender Oberflächentemperatur konnten innerhalb eines quantenmechanischen Bildes in ihrer Tendenz verstanden werden. Die Ergebnisse dieser Modellstudie lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Grundlage des Temperatureffektes ist die mit steigender Schwingungsquantenzahl wachsende Ausdehnung der Wellenfunktion im Ortsraum. Bis zu einer Residenzlebensdauer des Wellenpaketes im elektronisch angeregten Zustand von etwa 70 fs wirkt sich diese Ausdehnung positiv auf die Desorptionswahrscheinlichkeit aus. Lebensdauern oberhalb dieses Wertes tragen in einer Mittelung bezüglich der Resonanzlebensdauer τ nicht mehr entscheidend zum Endergebnis bei.

2. Ein Anstieg des Desorptionswirkungsquerschnittes und der mittleren Geschwindigkeit als Funktion der Temperatur T ist auch nach zwei Wichtungspeduren (Lebendauerermittlung nach Gadzuk, Boltzmann-Wichtung) mit den beiden Parametern Resonanzlebensdauer τ und Temperatur T sichtbar.
3. Kurze Resonanzlebensdauern haben ausgeprägtere Effekte auf die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Observablen als längere, aber immer noch realistische Resonanzlebensdauern.
4. Für metallische Substrate werden größere Temperatureffekte vorhergesagt, weil für derartige Systeme die Lebensdauern des Intermediates kürzer angenommen werden.
5. Der experimentelle Temperatureffekt läßt sich ohne die Berücksichtigung von Oberflächenphononen erklären.

Rotationsanregung

Die Photodesorption am System $\text{CO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ wurde ausführlich studiert. Mittels dreidimensionaler Wellenpaketrechnungen konnte die im Experiment gefundene Ausrichtung des desorbierenden CO -Moleküls als Funktion seines Rotationszustandes bestätigt werden. Die Simulation des Photodesorptionereignisses wurde auf ab initio-Basis durchgeführt. Die Lösung der zeitabhängigen Schrödingergleichung für die CO -Kernwellenfunktion erfolgte in einem Zweizustandssystem, bestehend aus zwei ab initio Potentialhyperflächen. Es handelt sich um den elektronischen Grundzustand des Adsorbat-Substrat-Systems und einen elektronisch angeregten Zustand, der auf einem elektronischen Übergang innerhalb des CO -Moleküls basiert ($5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ -Anregung). Die Wellenpaketrechnungen erfolgten systematisch in einer Schwerpunktsabstandskoordinate Z , die den Abstand des Moleküls von der Oberfläche beschreibt, und zwei Winkelkoordinaten θ und ϕ , die die Rotation des CO -Moleküls in den Ebenen senkrecht und parallel zur Oberfläche erfassen. Die aus den quantendynamischen Rechnungen gewonnenen Erkenntnisse lauten folgendermaßen:

1. Bei der experimentellen Temperatur von 100 K sind im wesentlichen Schwingungsniveaus des Moleküls gegen die Oberfläche besetzt. Die relativen Populationen der frustrierten Rotationsniveaus sind dagegen sehr gering.

2. Das CO-Molekül richtet sich im elektronisch angeregten Zustand aus der stark gekippten Adsorptionsgeometrie des elektronischen Grundzustands auf.
3. Eine häufig durchgeführte eindimensionale Behandlung von Photodesorptionsprozessen an Oberflächen mittels der Schwerpunktsabstandscoordinate Z reicht für das System CO/Cr₂O₃ auf keinen Fall aus. Die Desorption ist sehr stark an die Winkelcoordinate θ gekoppelt, deren Berücksichtigung die Desorptionseffizienz dramatisch gegenüber der eindimensionalen Behandlung erhöht. Mechanistisch bedeutet dies, daß die Aufrichtung des CO-Moleküls im elektronisch angeregten Zustand entscheidend für das Desorptionsereignis ist.
4. Eine Zuordnung des vorliegenden an die Winkelkoordinaten gekoppelten Desorptionsmechanismus zu einem der beiden in der Literatur bekannten Grenzfälle (MGR, Antoniewicz) ist für dieses System nicht möglich. Die Bedeutungslosigkeit der Schwerpunktsabstandscoordinate Z im elektronisch angeregten Zustand gegenüber der Winkelcoordinate θ erlaubt vielmehr den Schluß, daß jene bekannten eindimensionalen Standard-Desorptionsmodelle auch unrealistisch sein können.
5. Die Resonanzlebensdauer des CO*-Intermediates beträgt 6 - 14 fs. Das ist eine kürzere Resonanzlebensdauer als der für das ebenfalls oxidische System NO/NiO gewonnene Wert von 20 - 30 fs.
6. Der als Anfangszustand im An- und Abregungszyklus gewählte Eigenzustand des elektronischen Grundzustandspotentials wirkt sich nur im Fall der frustrierten Rotationszustände auf die Desorptionswahrscheinlichkeit aus. Grund dafür ist deren Knotenstruktur in Verbindung mit ihrer räumliche Ausdehnung in den Winkelkoordinaten. Die Eigenzustände bezüglich der Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche wirken sich aufgrund der Bedeutungslosigkeit der Schwerpunktsabstandscoordinate des angeregten Zustands nicht auf die Desorptionswahrscheinlichkeit aus.
7. Unter Annahme einer Resonanzlebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von 10 fs wird der experimentelle Trend einer Rotationsausrichtung

im Raum qualitativ richtig wiedergegeben: Für kleine Rotationsquantenzahlen J desorbiert das CO-Molekül helikopterartig, für wachsendes J weicht die Bewegung von einer Helikopterdesorption ab. Dieser Sachverhalt konnte mit der Topologie des elektronisch angeregten Zustands begründet werden: Der nur schwach ausgeprägte Gradient im Azimutwinkel ϕ dieses Zustands ermöglicht eine Helikopterbewegung nur für kleine J . Für große J wird die Projektionsquantenzahl m zur Bewegungskonstante. Ein konstant bleibendes m und ein gleichzeitig wegen des größeren θ -Gradienten im elektronisch angeregten Zustand wachsendes J sind nur mit dem Abweichen von einer Helikopterbewegung vereinbar.

8. Der Eigenzustand des elektronischen Grundzustandspotentials wirkt sich auch bei der Rotationsausrichtung nur im Fall der frustrierten Rotationsniveaus aus. Der Zustand mit einem Knoten im Azimutwinkel ϕ verstärkt den Helikoptercharakter des Desorbates im gesamten J -Bereich. Der Zustand mit einem Knoten im Polarwinkel θ hat den geringsten Helikoptercharakter des Desorbates im gesamten J -Bereich.
9. Nach einer Resonanzlebensdauer des elektronisch angeregten Zustands von 10 fs konnten Geschwindigkeitsverteilungen des Desorbates erhalten werden, die den experimentellen Geschwindigkeitsbereich richtig wiedergeben.
10. Für das mechanistische Verständnis der bei $T=100$ K durchgeführten Photodesorptionsexperimente reicht die Betrachtung des Schwingungs-Rotations-Grundzustands aus.
11. Die Berücksichtigung eines weiteren Bewegungsfreiheitsgrades ist möglich. Exemplarisch erfolgte für dieses System eine vierdimensionale Simulation des Photodesorptionseignisses unter Berücksichtigung der lateralen Oberflächenkoordinate X . Diese Simulation enthält eine einzige Residenzlebensdauer, da eine Lebensdauerermittlung zum Erhalt eines physikalisch interpretierbaren Ergebnisses auf Grund des großen Hauptspeicher- und CPU-Bedarfs noch nicht möglich war.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse sind ein Beispiel für ein erfolgreiches Zusammenspiel zwischen Theorie und Experiment. Es erfolgte eine parameterfreie Simulation von Photodesorptionsprozessen, die in der eigenen experi-

mentellen Abteilung realisiert worden sind. Erstmals gelang eine systematische dreidimensionale Studie eines DIET-Prozesses unter Verwendung von ab initio Potentialhyperflächen sowohl für den elektronischen Grundzustand als auch für den elektronisch angeregten Zustand des Adsorbat-Substrat-Systems. Die physikalisch notwendigen Lebensdauer- und Temperaturmittelungen sind in dieser dreidimensionalen Studie erfolgt. Ein erster Schritt in Richtung der Berücksichtigung eines vierten Bewegungsfreiheitsgrades wurde mittels der Berechnung einer einzelnen Quantentrajektorie getätigt.

Herausfordernd für zukünftige Untersuchungen ist eine Erhöhung der Dimensionalität der Untersuchungen. Ziel sollte eine parameterfreie Simulation der Phodesorptionereignisse des experimentell sehr ausführlich behandelten Systems NO/NiO(100) unter Berücksichtigung der sechs Bewegungsfreiheitsgrade des NO-Moleküls sein. Eine weitere Perspektive liegt in der quantenmechanischen Beschreibung der durch die Oberfläche bedingten Energiedissipationsprozesse und der expliziten Berücksichtigung von ultrakurzen Laserpulsen.