

# Theoretische Untersuchungen zur laserinduzierten Desorption kleiner Moleküle von Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
eines Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

von  
**Stephan Thiel**  
aus Bochum

Berlin 2000

Erster Gutachter:

Prof. Dr. H.-J. Freund

Zweiter Gutachter:

Prof. Dr. J. Manz

Tag der Disputation: 7. November 2000

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von Juli 1997 bis September 2000 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin in der Abteilung Chemische Physik unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund erstellt.

## Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H.-J. Freund für die herausfordernde Themenstellung, die stetige Diskussionsbereitschaft und die Unterstützung in allen fachlichen Fragen bedanken.

Herrn Prof. Dr. V. Staemmler und Herrn Prof. Dr. J. Manz möchte ich gern für ihr Interesse an dieser Arbeit danken.

An dieser Stelle gilt mein Dank ebenfalls Herrn Dr. D. Lemoine und Herrn Prof. Dr. R. Kosloff für ihre konstruktive Unterstützung in numerisch-methodischen Fragestellungen. Meine Aufenthalte in Lille und Jerusalem waren sehr angenehme Erfahrungen und haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Für die umfassende fachliche Betreuung auch aus großer Entfernung und das Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich meinem Betreuer Dr. T. Klüner. Seine Ratschläge und sein Einsatz waren zu jeder Zeit in den vergangenen drei Jahren eine große Hilfe.

Herrn Reinhard Tisma danke ich für die Parallelisierung des Wellenpaketcodes am Rechenzentrum in München Garching, wodurch die Anfertigung hochdimensionaler Rechnungen ermöglicht worden ist.

Christiane Koch danke ich besonders für die vielen aufmunternden Worte in der Endphase dieser Arbeit, die mir über einige Barrieren hinweggeholfen haben. Ich verdanke ihr eine sehr schöne Zeit im gemeinsamen Büro während der beiden vergangenen Jahre.

Bei Michail Pykavy bedanke ich mich für die Berechnung der Potentialflächen und die Erstellung der analytischen Fits.

Allen Mitarbeitern der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts möchte ich hier für das hervorragende Arbeitsklima und ihre Hilfe danken.

Meinen Eltern und meinen Brüdern danke ich für das Verständnis und die Unterstützung, die sie im Studium und während der Erstellung dieser Arbeit für mich aufgebracht haben.

# Abstract

This thesis is concerned with the photodesorption process of diatomic molecules from oxide surfaces. As different systems are considered, it is divided with respect to the desorbate motional degree of freedom.

Stereodynamical effects of CO-molecules desorbing from a chromiumoxide surface are treated within the category of rotational excitation. A DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) process is simulated, taking into account a two state model which includes the electronic ground state and an electronically excited ( $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ ) state of the adsorbate-substrate system. The potential energy surfaces for the two states involved were obtained by ab initio calculations. A stochastic wavepacket approach is applied in three dimensions (one distance coordinate and two angular degrees of freedom) and yields mechanistic insight into the desorption process. The rotational alignment of the desorbing CO-molecules is understood by considering both the electronic ground and excited state topology. The wave packet calculations demonstrate the importance of a high-dimensional treatment of photodesorption from surfaces.

Within the category of vibrational excitation ab initio and wave packet calculations with the intention of simulating the vibrational excitation of NO desorbing from a NiO(100) surface after laser irradiation are reported. Quantitative agreement between experimental and theoretical vibrational state populations is obtained if the electrostatic field of the positively charged surface is taken into account. This field leads to a considerable shortening of the equilibrium bond length of the anionic intermediate, whereas the equilibrium distance of the neutral NO-molecule is nearly unaffected.

The role of the thermal population of the molecule-surface vibration is studied using a model potential adopted to the system NO on chromiumoxide. Calculations are performed concerning the temperature dependence of the desorption yield and of the velocity distributions after laser induced desorption.

Furthermore, the thesis includes a discussion of the numerical treatment of angular coordinates and a detailed description of the highdimensional wavepacket code.

# Zusammenfassung

Diese Arbeit enthält Untersuchungen zur Photodesorption zweiatomiger Moleküle von oxidischen Oberflächen. Da verschiedene Systeme betrachtet werden, ist der Anwendungsteil der Arbeit hinsichtlich des Bewegungsfreiheitsgrades des Desorbates gegliedert.

Im Bereich Rotationsanregung werden dreidimensionale quantendynamische Untersuchungen zur räumlichen Ausrichtung von CO-Molekülen nach Desorption von einer Chromoxidoberfläche vorgestellt. Die Simulation des zugrundeliegenden DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions)-Prozesses erfolgt in einem Zweizustandsmodell, das aus dem elektronischen Grundzustand und einem elektronisch angeregten ( $5\sigma \rightarrow 2\pi^*$ ) Zustand für das Adsorbat-Substrat System besteht. Die dreidimensionalen Potentialhyperflächen dieser beiden Zustände resultieren aus ab initio Rechnungen. Erstmals im Rahmen der Photodesorption in dieser Dimensionalität durchgeführte stochastische Wellenpaketrechnungen in einer Abstands- und zwei Winkelkoordinaten ermöglichen das mikroskopische Verständnis der im Experiment gefundenen stereodynamischen Effekte.

In den Bereich Schwingungsanregungen fallen zunächst ab initio und Wellenpaketrechnungen, die die Schwingungsanregung von NO-Molekülen simulieren, welche nach Laseranregung von einer NiO(100)-Oberfläche desorbieren. Berücksichtigt man den elektrostatischen Feldeffekt der einfach positiv geladenen Oberfläche, dann erhält man quantitative Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Vibrationstemperaturen. Das Feld führt zu einer beträchtlichen Verkürzung der internen Bindungslänge des anionischen Intermediates. Beim neutralen NO-Molekül werden dagegen keine Effekte beobachtet.

Die Rolle der thermischen Population der Schwingung des Moleküls gegen die Oberfläche wird anhand von Modellpotentialen für das System NO/Chromoxid untersucht. Es werden Rechnungen vorgestellt, die die experimentell beobachtete Temperaturabhängigkeit des Desorptionswirkungsquerschnittes und der Geschwindigkeitsverteilung des Desorbates simulieren.

Die Arbeit enthält weiterhin eine Diskussion der numerischen Behandlung von Winkelkoordinaten und eine Beschreibung des erstellten hochdimensionalen Wellenpaketprogramms.

# Publikationen

## **The role of the initial population of molecular vibrations in surface photochemistry**

S. Thiel, T. Klüner, M. Wilde, K. Al-Shamery, H.-J. Freund  
Chem. Phys., Vol. 228, 185-203 (1998)

## **Velocity distribution after laserinduced desorption of NO from NiO(100)- The role of the angular coordinate**

S. Thiel, T. Klüner, H.-J. Freund, R. Kosloff  
Isr. Jour. Chem., Vol. 38, 321-327 (1998)

## **The vibrational excitation of NO desorbing from NiO(100) after UV laser irradiation: is NO<sup>-</sup> a possible intermediate species ?**

T. Klüner, S. Thiel, H.-J. Freund, V. Staemmler  
Chem. Phys. Lett., Vol. 294, 413-418 (1998)

## **NO/NiO(100): Laserinduced Desorption**

S. Thiel

Kurztrickfilm (Dauer: 6 min)

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit den angegebenen Hilfsmitteln selbstständig angefertigt zu haben.

Berlin, 8. Oktober 2000



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Die Schrödinger-Gleichung der Kernbewegung</b>	<b>7</b>
2.1	Die Potentialfläche . . . . .	7
2.2	Allgemeine Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung . .	8
2.3	Numerische Behandlung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung	10
2.3.1	Fourier-Methode . . . . .	12
2.4	Behandlung der Winkelkoordinaten . . . . .	13
2.4.1	Discrete Variable Representation . . . . .	14
2.4.2	Generalized Discrete Variable Representation . . . . .	20
2.4.3	Finite Basis Representation . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Wellenpaketprogramm</b>	<b>27</b>
3.1	Der Hamiltonoperator . . . . .	27
3.2	Propagatoren . . . . .	30
3.2.1	Chebyshevpropagator . . . . .	30
3.2.2	Newtonpropagator . . . . .	32
3.2.3	Splitpropagator . . . . .	34
3.2.4	Split-Chebyshevpropagator . . . . .	35
3.3	Propagation in Imaginärzeit . . . . .	36
3.4	Propagation im diabatischen Bild . . . . .	38
3.5	Gitterwechsel . . . . .	39
3.6	Grid-Mapping . . . . .	44
3.7	Zeitabhängige äußere Felder . . . . .	50
3.8	Parallelisierung . . . . .	53

<b>4</b>	<b>Schwingungsanregungen</b>	<b>59</b>
4.1	Schwingungsanregung nach laserinduzierter Desorption am Beispiel des Systems NO/NiO . . . . .	59
4.1.1	Modellierung . . . . .	59
4.1.2	Quantenchemische Behandlung der internen Schwingungs- koordinate . . . . .	61
4.1.3	Simulation der Schwingungsanregung . . . . .	64
4.2	Die Rolle der Anfangspopulation der Adsorbatschwingung am Beispiel des Systems NO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	73
4.2.1	Experimentelle Resultate . . . . .	73
4.2.2	Quantenmechanische Simulationen . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Rotationsanregung</b>	<b>91</b>
5.1	CO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Experimentelle Untersuchungen . . . . .	91
5.1.1	Struktur der reinen Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Oberfläche . . . . .	91
5.1.2	Photodesorption am System CO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	93
5.2	CO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Die beteiligten Potentialflächen . . . . .	96
5.2.1	Grundzustandseigenschaften des Adsorbat-Substrat-Systems	96
5.2.2	Angeregter Zustand des Adsorbat-Substrat-Systems . . . .	103
5.3	CO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Wellenpaketdynamik . . . . .	109
5.3.1	Eigenfunktionen des 3D-Grundzustandspotentials . . . . .	109
5.3.2	Die Zeitentwicklung im elektronisch angeregten Zustand .	112
5.3.3	Desorptionswahrscheinlichkeit . . . . .	117
5.3.4	Rotationsausrichtung und Geschwindigkeitsverteilung . . .	125
5.3.5	Temperaturmittelung . . . . .	134
5.3.6	Resultat einer 4D-Rechnung . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>A</b>	<b>Parameter der 3D-Rechnungen</b>	<b>145</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>