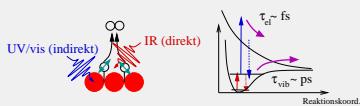


## System/Problemstellung

### Assoziative Photodesorption von H<sub>2</sub>/Ru(0001)

Ziele:

- Simulation der Experimente des TP A6<sup>1</sup>
  - Desorptionsdynamik
  - Zweipulskorrelationsrechnungen
  - Isotopeneffekte
- Kohärente Kontrolle durch IR-Vibrationspräparation



Schritte:

1. Modellentwicklung (Potentialflächen, Dipolflächen, Vibrationszustände)
2. Relaxation: vibratorisch, elektronisch
3. Desorptionsdynamik
4. Laserpulsoptimierung (iterativ<sup>2</sup>, OCT)

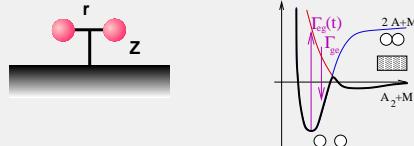
<sup>1</sup> D.N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf, G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (2003)

<sup>2</sup> G.K. Paramonov, P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **110**, 6500 (1999)

## Arbeitsplan/Methodik I

### 1.) Modellentwicklung:

- Zunächst 2D-Modell, wenige (2) elektronische Zustände



- Berechnung/Anfitten von Grund- und angeregten Zuständen

- Periodische DFT Rechnungen
- (TD)DFT und HF Clusterrechnungen
- Semiempirische Verfahren, z.B. EDIM<sup>3</sup>

$$\det |H - SV_{DIM}| = 0$$

- Berechnung von Dipolflächen für den Grundzustand
- Vibrationszustände des Grundzustands

### 2.) Relaxation:

- Elektronische Relaxation :  $\tau_{el} = \Gamma_{ge}^{-1}$ 
  - Empirische  $\tau_{el}$
  - Perspektive : Diabatisches Vielzustandsmodell

<sup>3</sup> T.N. Truong, D.G. Truhlar, B.C. Garrett, J. Phys. Chem. **93**, 8227 (1989)

<sup>4</sup> M. Head-Gordon, J.C. Tully, J. Chem. Phys. **96**, 3939 (1999)

## Arbeitsplan/Methodik II

- Vibrationsrelaxation :  $\tau_{vib}$ 
  - Tully-Modell<sup>4</sup> :  $\tau_{vib}^{-1} = \Gamma_{01}^{vib} = \frac{\pi\hbar}{\mu} \text{Sp} [\mathbf{P}(E_f) \mathbf{G} \mathbf{P}(E_F) \mathbf{G}]$
  - $\mathbf{G} = \mathbf{F}' - E_F \mathbf{S}'$
  - verbessertes Tully-Modell :  $\Gamma_{mn}^{vib} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_f |\langle m | e_f | T_{nuc} | n e_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i + \hbar\omega_{mn})$
  - ▷ Anharmonizitäten
  - ▷ Höhere Quantenzahlen  $m, n$
  - ▷ Statt Taylorentwicklung:  $T_{fi}^{(1)} = T_{fi}^{(1)}(Q) = \langle e_f | \partial e_i / \partial Q \rangle_L$
  - ▷ Wahl der  $|e_f\rangle$
- Perspektive: Diabatisches Vielzustandsmodell
- Phononische Beiträge



### 3.) Desorptionsdynamik<sup>6</sup>:

$$\frac{\partial \hat{\rho}_s}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_s^0 - \mu_{gg} E_z(t) |g\rangle\langle g|, \hat{\rho}_s] + \mathcal{L}_{D,vib}\hat{\rho}_s + \mathcal{L}_{D,el}\hat{\rho}_s$$

$\mathcal{L}_{D,el}, \mathcal{L}_{D,vib}$  : Lindblad-Funktionale

- elektronisch: Thermalisierungsfunktional mit zeitabhängiger Elektronentemperatur aus Zweittemperaturmodell:  $E(t) \rightarrow T_e(t), T_{ph}(t) \rightarrow \Gamma_{eg}(t) = \Gamma_{ge} e^{-\Delta/k_B T_e(t)}$
- vibratorisch: Relaxation (zeitunabhängig)

### 4.) Laserpulsoptimierung:

- Iterativ, bei vorgegebener Pulsform<sup>1</sup>
- Optimal Control Theory<sup>5</sup> → ohne Dissipation
  - mit Dissipation (Markov, Zustandsdarstellung)

Optimierung von  $J = \text{Sp} [\hat{W} \hat{\rho}(t_f)] + N.B.$

- ▷ Eigenzustandspräparation  $\hat{W} = |n\rangle\langle n|$
- ▷ Desorptionsausbeute  $\hat{W} = 1 - \sum_{b \in \text{bound}} |b\rangle\langle b|$

<sup>5</sup> Y. Ohtsuki, W. Zhu, H. Rabitz, J. Chem. Phys. **110**, 9825 (1999)

<sup>6</sup> H. Guo, P. Saalfrank, T. Seidemann, Prog. Surf. Science **62**, 239 (1999)

## Vorarbeiten

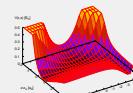
### 1.) Modellentwicklung:

Berechnung der Grundzustandspotentialfläche mit Ru<sub>12</sub>H<sub>2</sub>-Cluster-Modell (B3LYP, LANL2DZ)

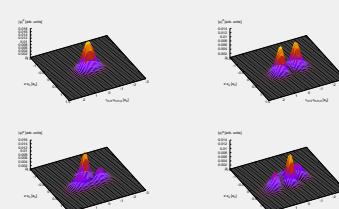
Geometrie:



Potentialfläche:



Schwingungsfunktionen:



$$\omega_{||} = 80 \text{ meV}$$

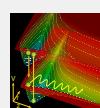
$$\omega_{\perp} = 135 \text{ meV}$$

### 2.) Lebensdauerberechnung:

$$\tau_{vib} : \text{H/Si}(100)^7 \quad \tau_{el} : \text{AB/Metall}^8$$

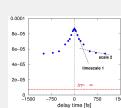
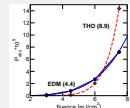
### 3.) Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions (DIMET)<sup>9</sup> :

NO/Pt



$$P_{des} = f(\text{fluence})$$

2-Puls-Korrelation



### 4.) IR-Anregung im dissipativen System:

siehe Poster 3 / Vorarbeiten

<sup>7</sup> I. Andrianov, P. Saalfrank, Chem. Phys. Lett. **350**, 191 (2001)

<sup>8</sup> T. Klamroth, P. Saalfrank, Surf. Sci. **410**, 21 (1998)

<sup>9</sup> M. Nest, P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **116**, 7189 (2002)