

## System / Problemstellung

### Multidimensionale IR-Anregung : CO/Cu(100)

Ziele:

- Modenselektive IR-Anregung von Adsorbaten in hoher Dimensionalität und dissipativer Umgebung
- Temperatureffekte

Mode				
$\omega$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	4	357	372	2179
$\tau_{\text{vib}}$ ( $\text{ps}$ )	108	2.3	8.2	3.3

6 Moden:

- Frustrierte Translation (entartet)
- Frustrierte Rotation (entartet)
- CO-Metall-Schwingung
- C-O Streckmode

6-D Potentialfläche von J.C. Tully<sup>2</sup>

MCTDH-Form der Grundzustands-PES liegt vor<sup>3</sup>

<sup>1</sup> M. Head-Gordon, J.C. Tully, J. Chem. Phys. **96**, 3939 (1992)

<sup>2</sup> J.C. Tully, J. Chem. Phys. **73**, 1975 (1980)

<sup>3</sup> C. Cattarius, H.-D. Meyer, in Vorbereitung

## Arbeitsplan/Methodik I

1.)

Nicht-dissipativer Fall:

- 6-D Wellenpaketpropagation
- Multi Configurational Time Dependent Hartree (MCTDH) Methode<sup>4</sup> für Wellenpakete
- "Optimal Control Theory" (oder iteratives Verfahren) zur Optimierung des IR-Pulses<sup>5</sup>

2.)

Dissipativer Fall:

- Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme
- MCTDH-Methode für Dichteoperatoren<sup>6</sup>
- Iterative Optimierung des IR-Pulses
- Vibrationsrelaxation modelliert durch Lindblad-Funktional mit approximativen Leiteroperatoren<sup>7</sup>

<sup>4</sup> M.H. Beck, A. Jäckle, G.A. Worth, H.-D. Meyer, Phys. Rep. **324**, 1 (2000)

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

<sup>6</sup> H.-D. Meyer, G.A. Worth, Theor. Chem. Acc. **109**, 251 (2003)

<sup>7</sup> M. Nest, P. Saalfrank, Chem. Phys. **268**, 65 (2001)

## Arbeitsplan / Methodik II

MCTDH: Wellenpakete<sup>4</sup>

$$\Psi(q_1, \dots, q_N, t) = \sum_J A_J(t) \Phi_J(t) \quad \Phi_J(t) = \prod_{\kappa=1}^f \phi_{j_K}^\kappa(q_\kappa, t)$$

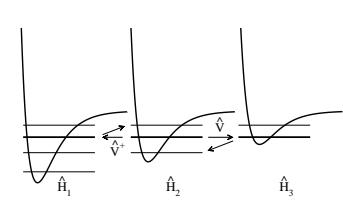
MCTDH: Dichtematrizen<sup>6</sup>

$$\hat{\rho}(q_1, \dots, q_N; q'_1, \dots, q'_N, t) = \sum_{(J,L)} B_{(J,L)}(t) \hat{\sigma}_{(J,L)}(t)$$

$$\hat{\sigma}_{(J,L)}(t) = |\Phi_J\rangle \langle \Phi_L|$$

Lindblad-Dissipation: Verallgemeinerte Erzeuger/Vernichter<sup>7,8</sup>

$$\begin{aligned} \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}] + \sum_j \Gamma_{01,j}^{\text{vib}} \left( \hat{V}_j \hat{\rho} \hat{V}_j^\dagger - \frac{1}{2} [\hat{V}_j^\dagger \hat{V}_j, \hat{\rho}] \right) \\ \hat{V}_j &= \sqrt{\frac{m_j \omega_j}{2\hbar}} \cdot f(q_j) + \frac{i}{\sqrt{2m_j \omega_j \hbar}} \hat{p}_j \end{aligned}$$



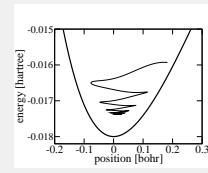
<sup>8</sup> M. Nest, Chem. Phys. Lett. **379**, 113 (2003)

## Vorarbeiten

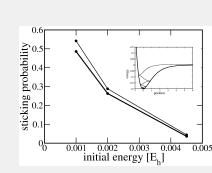
Hochdimensionale WP-Propagationen mit MCTDH:<sup>9,10</sup>

60 + 1 dimensionales Modell der inelastischen Streuung:

$$\hat{H} = \frac{\hat{P}^2}{2M} + D (e^{-2az} - 2e^{-az}) + \sum_{i=1}^N c_i \frac{1 - e^{-\alpha z}}{\alpha} x_i + \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{m\omega_i^2}{2} x_i^2$$



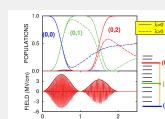
Schwingungsrelaxation in einem Morsepotential.



Vergleich von Haftwahrscheinlichkeiten: Wellenpaket (dicke Linie) vs. Lindblad Dichtematrix (dünne Linie).

IR-Anregung von NH<sub>3</sub>/Cu(111):<sup>11</sup> Dichtematrixtheorie

- Zwei räumliche Freiheitsgrade: Desorptionskoordinate, Inversionsschwingung  $\nu_2$
- Direkte Dipolkopplung
- Dissipation (Kopplungsparameter  $\lambda$ )
- Zustandselective Vibrationsanregung:



<sup>9</sup> M. Nest, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **119**, 24 (2003)

<sup>10</sup> M. Nest, H.-D. Meyer, J. Chem. Phys. **117**, 10499 (2002)

<sup>11</sup> G.K. Paramonov, P. Saalfrank, J. Chem. Phys. **110**, 6500 (1999)