

**Dissipative Quantum Dynamics of
Elementary Chemical Processes
at Metal Surfaces**

INAUGURAL - DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Lorenzo Pesce
aus Alessandria

1998

Betreuer der Arbeit: Priv.-Doz. Dr. P. Saalfrank

Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr. P. Saalfrank

Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Manz

Tag der Disputation: 22 July 1998

Publications

Wave packet simulations of the physisorption of molecular hydrogen on the (001) surface of copper

L. Pesce and G.F. Tantardini

Vuoto Scienza e Tecnologia, Vol. 25, 111-114 (1996)

“Free” nuclear density matrix propagation in two dimensions: The coupled channel density matrix method and its application to inelastic molecule-surface scattering

L. Pesce and P. Saalfrank

Chemical Physics, Vol. 219, 43-55 (1997)

The coupled channel density matrix method for open quantum systems: Formulation and application to the vibrational relaxation of molecules scattering from nonrigid surfaces

L. Pesce and P. Saalfrank

Journal of Chemical Physics, Vol. 108, 3045-3056 (1998)

Variational wave packet method for dissipative photodesorption problems

L. Pesce , T. Gerdtts , U. Manthe, and P. Saalfrank

Chemical Physics Letters, Vol. 288, 383-390 (1998)

Abstract

Almost all important chemical reactions take place in the condensed phase, *e.g.*, in solution or at catalytic surfaces. Even the reactions between gases are often mediated by a surface, like the Haber-Bosch synthesis of ammonia. Our efforts were directed towards the extension of the models and tools used in gas phase quantum dynamics to condensed phases, in particular with regards to reactions on/with surfaces.

Quantum systems in the condensed phase are usually modeled within open system density matrix theory. This kind of calculations are very demanding and it is only very recently that they have been considered in computational chemistry. Consequently, a necessary step was to find and develop methods that allow for the efficient propagation of density matrices according to the Liouville–von Neumann equation. First, we worked on the implementation of polynomial integrators. Among them, we developed a new algorithm to compute absorption spectra for molecules in a condensed phase environment. We applied this method successfully to the computation of the infrared absorption spectrum of benzoic acid dimers in benzoic acid crystals.

Using polynomial integrators, we studied also the dynamics of H_2 and isotopomers scattering from metal surfaces. This is a prototype system to model an elementary step of surface catalysis: The molecules reach the surface and there change their state. We started simulating the scattering of a thermal gas from a rigid copper surface, where we found a marginal yet interesting inelastic deexcitation of vibrationally “hot” H_2 (D_2) impinging an inert surface. Then, we studied the scattering of vibrationally excited H_2 molecules and isotopomers from metal surfaces, this time with a surface that can exchange energy with the molecule. Here,

we have shown evidence that the large vibrational deexcitation of H_2 seen in the experiments done in the group of Sitz cannot be explained simply on the basis of a coupling to the surface electrons and/or phonons, and we conclude that also the other degrees of freedom of H_2 should be taken into account. The dissipation model we introduced implies interesting isotope effects and an almost complete independence of the results on the kinetic energy of the impinging H_2 molecule. This should stimulate interesting experimental comparisons. To compute the scattering of H_2 at metal surfaces that are not kept “frozen”, we had to develop a new method: The Coupled Channel Density Matrix (CCDM) method, which allows for the multi dimensional density matrix propagation including unbound modes.

We finally investigated NO photodesorption from Pt(111) surfaces using the scheme recently introduced by U. Manthe, called Variational Wave Packet (VWP) method. We investigated its performance with respect to dissociative problems (before it was applied only to bound models), for which we computed up to two dimensional systems, which are not tractable with direct density matrix calculations. This method is very promising for large scale calculations because of its generality and the efficient use of memory in computer simulations.

Zusammenfassung

Fast alle wichtigen chemischen Reaktionen finden in kondensierter Phase statt, z.B. in Lösung oder an katalytischen Oberflächen. Häufig werden die Reaktionen zwischen Gasen durch eine Oberfläche vermittelt, wie bei der Haber-Bosch-Synthese von Ammoniak. Unsere Bemühungen richteten sich auf die Erweiterung der Modelle und Werkzeuge der Gasphasen-Quantendynamik auf die kondensierte Phasen, insbesondere im Hinblick auf Reaktionen auf bzw. mit Oberflächen.

Quantensysteme in kondensierten Phase werden normalerweise mit Hilfe des Dichtematrixformalismus für offene Systeme beschrieben. Diese Art von Rechnungen sind sehr aufwendig, so daß sie erst seit kurzem Eingang in die Theorie der Molekulare Quantendynamik gefunden haben. Infolgedessen war es notwendig Methoden zu finden und zu entwickeln, die die effiziente Propagation von Dichtematrizen entsprechend der Liouville-von Neumann-Gleichung zulassen. Zuerst arbeiteten wir an der Implementierung der polynomiellen Integratoren. Wir entwickelten einen neuen Algorithmus, um Absorptionsspektren für Moleküle in kondensierter Phase zu berechnen. Diese Methode wurde erfolgreich auf die Berechnung des Infrarotabsorptionsspektrums des Benzoessäuredimers in Benzoessäurekristallen angewandt.

Mit polynomiellen Integratoren untersuchten wir auch die Streuung von H_2 und Isotopomeren auf Metalloberflächen. Dieses ist ein Prototypsystem, um einen Elementarschritt der Oberflächenkatalyse zum modellieren: die Moleküle erreichen die Oberfläche und ändern dort ihren Zustand. Wir begannen, die Streuung eines thermischen Gases auf einer starren Kupferoberfläche zu simulieren, wo wir eine interessante wenn auch geringe inelastische Abregung von schwingungsmäßig "heißen" H_2 (D_2) beim Stoß auf eine inerte Oberfläche fanden. Dann studierten wir die Streuung der schwingungsmäßig angeregten H_2 - bzw. D_2 -Moleküle und Isotopomere

auf Metalloberflächen, welche Energie mit dem Molekül austauschen können. Hier fanden wir Hinweise darauf, daß die große Schwingungsabregung von H_2 , die in Experimenten der Gruppe von Sitz beobachtet wurde, nicht einfach auf der Grundlage einer Kopplung von Oberflächenelektronen und/oder Phononen erklärt werden kann, daraus schlossen wir, daß auch die anderen Freiheitsgrade von H_2 in Betracht gezogen werden müssen. Nach dem von uns eingeführten Dissipationmodell gibt es interessante Isotopeneffekte und eine fast vollständige Unabhängigkeit der Resultate von der kinetischen Energie des H_2 -Moleküls. Dies sollte zu interessanten experimentellen Vergleichen anregen. Um die Streuung von H_2 an nicht "eingefrorenen" Metalloberflächen zu berechnen, mußten wir eine neue Methode entwickeln: das Coupled Channel Density Matrix (CCDM)-Verfahren, welches höherdimensionale Dichtematrixpropagation einschließlich ungebundener Moden zuläßt.

Schließlich untersuchten wir die NO-Photodesorption von einer Pt(111)-Oberfläche mit einer vor kurzem von U. Manthe eingeführten Methode, nämlich der Variational Wave Packet (VWP)-Methode. Wir untersuchten deren Leistungsfähigkeiten für dissoziative Probleme (vorher wurde sie nur auf gebundenen Modellen angewendet) und konnten mit ihr sogar zweidimensionale Systeme berechnen, die mit direkter Dichtematrixpropagation nicht handhabbar sind. Dieses Verfahren ist sehr vielversprechend für Computersimulationen sehr grosser Systeme wegen seiner Allgemeinheit und des geringen Bedarfs an Speicherplatz.

Contents

Notations and conventions	1
Notations	1
Operators and operations	1
Density matrix norm and scalar product	2
Conventions and units	3
1 Introduction	5
1.1 General introduction	5
1.2 Structure of the thesis	7
2 Outline of density matrix theory	9
2.1 The concept of a density matrix	9
2.2 Equations of motion	13
3 Numerical methods to solve the Liouville–von Neumann equation	19

3.1	Integration of the Liouville–von Neumann equation: Direct and indirect approaches	19
3.2	Polynomial expansions	22
3.2.1	Overview on the polynomial integrators	22
3.2.2	Conformal mapping	24
3.2.3	The Faber approximation	25
3.2.4	The Newton interpolation at Lejá points	28
3.2.5	Numerical aspects	30
3.2.6	Spectral estimates, scaling and coefficients	34
3.2.7	Local error estimator	36
3.2.8	Comparison between Faber approximation and Newton interpolation	37
3.2.9	Calculation of absorption spectra by polynomial expansions	38
3.3	Infrared absorption spectrum of benzoic acid dimers	40
3.3.1	Preliminary numerical considerations	40
3.3.2	Absorption spectrum for the benzoic acid dimers	43
3.4	The Variational Wave Packet (VWP) method	48
3.4.1	Introduction	48
3.4.2	Derivation of the VWP equations of motion	48
3.4.3	Practical implementation of the VWP equations of motion	55

4 Photoinduced desorption of NO from Pt(111)	58
4.1 NO photodesorption and the Variational Wave Packet scheme	58
4.2 One dimensional model	62
4.3 Two dimensional model	71
5 H₂ scattering from noble metal surfaces	76
5.1 Introduction: The H ₂ /metal system	76
5.2 The Coupled Channel Density Matrix (CCDM) method	79
5.3 Numerical performance of the method	84
5.3.1 Numerical solution of the CCDM equations	84
5.3.2 Initial states	85
5.3.3 Scattering of D ₂ from a Cu surface at $\overline{E}_k = 0.3$ eV	86
5.3.4 Convergence with respect to the number of channels	88
5.3.5 Different reference Hamiltonians \hat{H}_{ref}	90
5.4 Inelastic molecule surface scattering	92
5.4.1 Different isotopomers and variation of impact energy	92
5.4.2 Thermal initial states	94
5.5 Dissipative dynamics with the CCDM method	97
5.5.1 The physical model	97

5.5.2	The CCDM dissipative equations of motion	100
5.6	Numerical implementation	104
5.6.1	Time propagation	104
5.6.2	The operation $\mathcal{L}\hat{\rho}$	104
5.6.3	Computational parameters	105
5.7	Dynamics of D_2 (H_2) ($m = 1$) at nondissociative, cold metal surfaces	106
5.7.1	Dissipative model and model parameters	106
5.7.2	Dissipative <i>vs.</i> nondissipative scattering dynamics	108
5.7.3	Variation of dissipative parameters	111
5.7.4	Variation of initial mean kinetic energies	115
5.7.5	Isotope effects	115
6	Conclusions and outlook	119
A	Kinetic energy evaluation	123
A.1	DVR and FFT methods	123
A.2	DVR versus FFT for CCDM calculations	124
B	Implementation of the dissipative CCDM equations	126
	Bibliography	129

Curriculum vitae

Lorenzo Pesce
Potsdamerstr. 16
12205 Berlin

1. Personal data

Date of birth: March 10th 1969
Place of birth: Alessandria
Nationality: Italian

2. Higher education

- 01.08.1988 Enrollment at the “Universita’ Statale di Milano” at the faculty of Chemistry.
- 8.7.1994 M.S. in Chemistry, oriented in theoretical and solid state chemistry with solid state chemical physics, and chemistry of crystals and surfaces.
Final Work:
“QUANTUM STUDY OF THE ADSORPTION OF H₂ ON THE CU(100) SURFACE”
- 01.08.1995 Start of Ph.D. studies at Freie Universität Berlin under the supervision of Priv.-Doz. Dr. P. Saalfrank in the group of Prof. Dr. J. Manz, with title:
“DISSIPATIVE QUANTUM DYNAMICS OF ELEMENTARY CHEMICAL PROCESSES AT METAL SURFACES“

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

Berlin, July 24, 1998