

**Quantum dynamics of  
atoms and electrons  
at non rigid solid surfaces**

**INAUGURAL – DISSERTATION**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Freien Universität Berlin  
Fachbereich Chemie, Biologie, Pharmazie

vorgelegt von  
Tillmann Klamroth  
aus Salzgitter

2000



1. Gutachter: Prof. Dr. P. Saalfrank
2. Gutachter: Prof. Dr. J. Manz

Tag der mündlichen Prüfung: 27.10.2000



## Publications

**“Quantum Theory of Photodesorption of Neutrals from Metals: Ab Initio Calculations and Active Control”** P. Saalfrank, T. Klamroth, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 99 (1995) 1347-1352

**“A tight-binding Green’s function approach to adsorbate electronic ground and excited states and their lifetimes”** Tillmann Klamroth, Peter Saalfrank, Surface Science 410 (1998) 21–38

**“Atomic-scale chemistry: Desorption of ammonia from Cu(111) induced by tunneling electrons”** L. Bartels, M. Wolf, T. Klamroth, P. Saalfrank, A. Kühnle, G. Meyer, K.-H. Rieder, Chemical Physics Letters, 313 (1999) 544–552

**“Effect of substrate vibrations on the sticking of atoms at surfaces: A critical comparison of different propagation methods for the H/Cu(100) system”** Tillmann Klamroth, Peter Saalfrank, Journal of Chemical Physics, 112 (2000) 10571–10581



## **Abstract**

The dynamical interaction of atoms, electrons, or molecules with solid surfaces is not only of practical importance (heterogeneous catalysis, microstructuring of materials), but also of fundamental and methodological interest. In particular when the "adsorbate" is treated quantum mechanically, the problem arises of how to couple it to the practically infinitely many vibrations (phonons) and / or electronic degrees of freedom of the surface. In this thesis the focus will be on two examples where an atom's or an electron's quantum dynamics is influenced by the internal substrate degrees of freedom; in particular, various methods to treat this kind of "system plus bath" problems efficiently within time-dependent quantum mechanics will be described.

In the first example the influence of phonons is studied for the scattering of atomic hydrogen at a Cu(100) surface. Three different propagation techniques, namely reduced-dimensionality but "exact" wave packet propagation, the Time-Dependent-Self-Consistent-Field (TDSCF) method, and the "mean-field" (Ehrenfest) mixed Quantum-Classical-Molecular-Dynamics scheme (QCMD), are tested against each other and compared with classical trajectory results, and with rigid surface calculations.

In the second example the dynamics and spectroscopy of electrons at surfaces, created by laser excitation of metal electrons into empty, so-called "image charge" states will be outlined. The latter are coupled to the electron reservoir of the metal surface, which therefore cannot simply be considered as inert, or rigid. Again for the example system Cu(100), recently measured time and energy resolved Two-Photon-Photoemission (2PPE) spectra will be calculated, now with the help of open system density matrix theory.

## **Zusammenfassung**

Die Dynamik von Atomen, Elektronen oder Molekülen an Festkörperoberflächen ist nicht nur von praktischer Bedeutung (heterogene Katalyse, Mikrostrukturierung von Materialien), sondern auch von fundamentalem Interesse unter einem theoretischen Blickwinkel. Insbesondere wenn das „Adsorbat“ quantenmechanisch behandelt wird, ergibt sich das Problem, wie die praktisch unendlich vielen vibratorischen (Phononen) und elektronischen Freiheitsgrade der Oberfläche in einem geeigneten Modell repräsentiert werden können. In dieser Arbeit werden zwei Beispiele behandelt, in denen die (Quanten-) Dynamik eines Atoms bzw. eines Elektrons durch die inneren Freiheitsgrade der Oberfläche beeinflusst wird. Dabei wird insbesondere eine Reihe von Methoden vorgestellt, um diese Art von „System-Bad“ Problemen effektiv innerhalb einer zeitabhängigen quantenmechanischen Beschreibung zu modellieren.

Im ersten Beispiel wird der Einfluß von Phononen auf die Streuung von atomarem Wasserstoff an einer Cu(100) Oberfläche behandelt. Drei verschiedene Propagationstechniken werden getestet und untereinander und mit Ergebnissen aus klassischen Trajektorienrechnungen und Rechnungen für eine rigide Oberfläche verglichen. Diese Propagationstechniken sind „exakte“ Wellenpaketpropagation in reduzierter Dimensionalität, der Time-Dependent-Self-Consistent-Field (TDSCF) Ansatz und das “mean-field” (Ehrenfest) gemischt quanten-klassische Quantum-Classical-Molecular-Dynamics (QCMD) Schema.

Im zweiten Beispiel wird die Dynamik und Spektroskopie von Elektronen an Oberflächen beschrieben. Diese Elektronen werden durch einen Laserplus aus der Metalloberfläche in sogenannte Bildladungszustände angeregt. Die Oberfläche ist hier wiederum Cu(100). Die Bildladungszustände sind an das Elektronenreservoir der Metalloberfläche gekoppelt, welche deshalb nicht als inert oder rigide angesehen werden kann. Es werden kürzlich gemessene, energie- und zeitaufgelöste 2-Photonen-Photo-Emissions-Spektren (2PPE) mit Hilfe der Dichtematrixtheorie offener Quantensysteme berechnet.



# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>H scattering at Cu(100) [19]</b>	<b>7</b>
2.1	Introduction . . . . .	7
2.2	Models and potential . . . . .	11
2.2.1	Models . . . . .	11
2.2.2	Potentials . . . . .	14
2.3	Propagation methods . . . . .	20
2.3.1	Quantum mechanical (QM) wave packet methods . . .	20
2.3.2	The mixed Quantum-Classical-Molecular-Dynamics (QCMD) method . . . . .	30
2.3.3	The Time-Dependent-Self-Consistent-Field method (TDSCF) . . . . .	32
2.3.4	Classical Molecular Dynamics (MD) calculations . . . .	36
2.3.5	Reliability of the propagators . . . . .	37
2.4	Results and discussion . . . . .	41
2.4.1	Rigid surface and single oscillator calculations . . . . .	41
2.4.2	Multiple-oscillator and other calculations . . . . .	51
2.5	Conclusions . . . . .	57
<b>3</b>	<b>Image potential state dynamics of electrons at Cu(100)</b>	<b>59</b>
3.1	Introduction . . . . .	59
3.2	Model and eigenstates . . . . .	65
3.2.1	Model and potential . . . . .	65

3.2.2	Evaluation of eigenstates: The mapped Fourier grid method . . . . .	69
3.2.3	Evaluation of eigenstates: Results . . . . .	74
3.3	Propagation methods . . . . .	84
3.3.1	Wave packet dynamics . . . . .	84
3.3.2	Open system density matrix theory . . . . .	86
3.4	Results and discussion . . . . .	91
3.4.1	Energy resolved spectra . . . . .	91
3.4.2	Time resolved spectra . . . . .	94
3.4.3	Comparison between different basis sets . . . . .	107
3.5	Summary and conclusions . . . . .	109
<b>4</b>	<b>Summary and conclusions</b>	<b>111</b>
<b>A</b>	<b>Numerical methods</b>	<b>115</b>
A.1	The fast Fourier transform [58] . . . . .	115
A.1.1	The discrete Fourier transform . . . . .	116
A.1.2	The fast Fourier transform algorithm . . . . .	117
A.2	The split operator technique . . . . .	118
A.3	The Euler integration method [58] . . . . .	119
A.4	The Runge Kutta 4th order method [58] . . . . .	119

## **Acknowledgement**

The work presented in this thesis has been done from October 1997 to August 2000 at the Institute of Chemistry, Department of Physical and Theoretical Chemistry of the Freie Universität Berlin and the Chemistry Department & Center of Theoretical and Computational Chemistry of the University College London.

First I wish to thank my supervisor Priv. Doz. Dr. P. Saalfrank for his excellent support and for giving me the opportunity to work with him in London at the UCL. I also want to express my gratitude to Prof. Dr. J. Manz for giving me the chance to work in his group in Berlin, his great support, and fruitful discussions.

I thank Prof. U. Höfer (Marburg) who kindly made the experimental 2PPE spectra shown in section 3.4 available to me, and Prof. T. Uzer (Atlanta) for his hospitality during my stay at the Georgia Institute of Technology and fruitful discussions.

I want to thank Dr. H. Busse (Berlin), Dr. M. Oppel (Berlin) and Mr. C. Willbourghy (London) for excellent advice and support in computer management.

I am very grateful to all members of the AG Manz and the Theoretical Chemistry Group at the UCL for a very pleasant working atmosphere and fruitful cooperation. In particular I want to thank Mathias Nest for a very instructive introduction in the Mapped Fourier Method, Priv. Doz. B. Schmidt for his advise in the field of quantum classical molecular dynamics, and Dr. O. Kühn for explanations of the Density Matrix Theory.

I gratefully acknowledge financial support by the Freie Universität Berlin, the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Project No. Sa 547/3) and the DAAD.

Last but not least, I want to thank all the people who supported me through the last years, especially my family and my friends.



## Lebenslauf

Geburtsdatum/-ort: 04.06.1972 in Salzgitter

Familienstand: ledig

Staatsangehörigkeit: deutsch

## Ausbildung

1978-1982 Grundschule Hohenassel

1982-1984 Orientierungsstufe Badeckenstedt

1984-1991 Gymnasium Salzgitter-Bad

29.05.1991 Abitur

ab WS 1991 Studium der Chemie mit dem Studienziel

Diplom an der Freien Universität Berlin

03.11.1993 Vordiplom in Chemie (Note: sehr gut)

03.07.1997 Diplom in Chemie (Note: sehr gut)

Diplomarbeit bei Prof. Dr. J. Manz am

Institut für Physikalische und Theoretische

Chemie der FU-Berlin mit dem Thema

„Beiträge zu einer Theorie zur Berechnung  
elektronisch angeregter Adsorbatzustände“

10. 1997 - 08.2000 Promotion bei

Prof. Dr. J. Manz am Institut

für Physikalische und Theoretische Chemie

der FU-Berlin. Thema: Quantendynamik von

Atomen und Elektronen an nicht-rigiden

Festkörperoberflächen.

## **Auslandsaufenthalte**

- Jun. 1998 Vierwöchiger Gastaufenthalt bei  
Prof. Dr. T. Uzer am Georgia Institute  
of Technology (Atlanta, Georgia, USA)
- Okt.1998 - Feb. 2000 Honorary Research Assistant  
am University College London,  
Department of Chemistry (Großbritannien)
- Feb. 1999 Dreiwöchiger Gastaufenthalt bei  
Prof. Dr. T. Uzer am Georgia Institute  
of Technology

## **Berufstätigkeit**

- Mai 1995 - Sept. 1997 Studentische Hilfskraft an der FU-Berlin  
in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Manz.  
Aufgaben: Computersimulation und  
- visualisierung zur Theorie der  
molekularen Reaktionsdynamik
- Okt. 1997 - Sept. 2000 Privatarbeitsvertrag mit  
Priv. Doz. P. Saalfrank bzw.  
Prof. Dr. J. Manz an der FU-Berlin  
aus Mitteln der DFG zur Durchführung  
der Promotion

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

Berlin, den 10.08.2000