

*Ab initio* Berechnungen  
zur Anregung von Elektronen-Loch-Paaren  
durch Molekülschwingungen  
am Beispiel von  
HCl auf Al(111)

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Michael Karl Grotemeyer**

Kiel, 2016



Tag der Abgabe:.....05.07.2016  
Erster Gutachter:.....Prof. Dr. Eckhard Pehlke  
Zweiter Gutachter:..... Prof. Dr. Stefan Heinze

Tag der mündlichen Prüfung: ..... 02.09.2016  
Zum Druck genehmigt: .....06.10.2016

gez. Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin



# Zusammenfassung

Für das Verständnis von Molekül-Oberflächen-Interaktionen ist der Einfluss von elektronisch nicht-adiabatischen Prozessen vielfältig diskutiert worden [1–5]. Experimente haben gezeigt, dass die Bedeutung dieses Effekts stark von den beteiligten Komponenten abhängig ist. So zeigen sich bei der Streuung von  $\text{H}_2$  keine elektronisch nicht-adiabatischen Effekte [6]. Jedoch haben Messungen bei der Streuung von NO in hohen Vibrationszuständen die dominante Beteiligung von elektronisch nicht-adiabatischen Prozessen für die Dissipation der Vibrationsanregung gezeigt [7]. Die Messungen des Streuverhaltens von HCl an Goldoberflächen ergab, dass nicht-adiabatische Prozesse nur unter bestimmten Bedingungen, wie hoher Oberflächentemperatur, eine Rolle spielen [8, 9].

Die Beschreibung solcher elektronisch nicht-adiabatischen Prozesse mittels *ab initio* Methoden ist numerisch aufwendig. Die Tatsache, dass für das Verständnis von makroskopischen Größen, wie zum Beispiel Haftkoeffizienten, die Berechnung weiter Teile des Phasenraums erforderlich ist [2], macht die Entwicklung von Methoden zur einfachen Beschreibungen von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten notwendig. Dazu wird jedoch das Verständnis der Mechanismen des elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfers benötigt. Die Einschränkung auf verhältnismäßig einfache in der Geometrie eingeschränkte Systeme und die steigende Leistungsfähigkeit von Computern ermöglicht diese Prozesse im Detail zu untersuchen [10].

In dieser Dissertation wird zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie mit Ehrenfestdynamik verwendet, um den Energietransfer eines vibrationsangeregtem Chlorwasserstoffmoleküls bei der Streuung an einer Aluminium-Oberfläche zu untersuchen. Die Berechnung und Untersuchung des elektronischen Grundzustands mittels Dichtefunktionaltheorie zeigt bereits die für den Energietransfer entscheidenden Eigenschaften des Moleküls und seiner Interaktion mit der Oberfläche.

Die zeitabhängigen Rechnungen ergeben für das stark vibrationsangeregte Molekül große elektronisch nicht-adiabatische Effekte. Bei größerem Oberflächen-Molekül-Abstand kommt es zu einem stärkeren Energietransfer in das elektronische System. Es entsteht ein Maximum des Effekts bei einem Oberflächen-Molekül-Abstand, der größer ist als der Physisorptionsabstand des Moleküls. Unterschreitet die Vibrationsanregung eine von der Orientierung des Moleküls abhängige Grenze, so sind die nicht-adiabatischen Effekte nahezu Null.

Die genaue Analyse der zeitabhängigen Daten zeigt den Mechanismus dieses Energietransfers bei hoher Vibrationsanregung. Dieser basiert auf der periodischen Besetzung einer Resonanz des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals. Die energetische Position der Resonanz, die durch dieses Orbital gebildet wird, variiert in Abhängigkeit von dem Molekülbindungsabstand. Durch diese Variation ist sie in der Lage Anregung in energetisch hohe Zustände zu transportieren. Die Stärke der elektronisch nicht-adiabatischen Effekte ist dabei von der Lebensdauer und der energetischen Position dieser Resonanz abhängig.

Durch ein stark vereinfachtes „Tight-Binding“-Modell dieses Systems ist es möglich, diesen Mechanismus qualitativ wie quantitativ zu beschreiben und zu untersuchen. Die Rechnungen mit diesem Modellsystem ergeben dabei, dass die Position des Energietransfermaximums von dem Verhältnis aus der Lebensdauer der Resonanz und der Schwingungsfrequenz des Moleküls abhängig ist. Die Kopplung des Modellsystems an eine einfache

Molekulardynamik auf Basis der Grundzustandsrechnungen zeigt, dass das Modellsystem zur numerisch einfachen Beschreibung der elektronisch nicht-adiabatischen Effekte, die durch diesen Mechanismus entstehen, in der Lage ist.

## Abstract

In the course to understand molecular-surface interactions the effect of electronic non-adiabatic processes has been discussed multifacetedly [1–5]. Experiments have shown that the significance of that effect depends on the involved components. On one hand there is for example the scattering  $\text{H}_2$  which shows no non-adiabatic effects [6]. On the other hand scattering of vibrationally highly excited NO provides hard evidence that electronic non-adiabatic effects are dominant in the dissipation of vibrational excitation [7]. And as a third example measuring the system of HCl on gold show non-adiabatic effects only under certain conditions, like high surface temperature [8, 9].

The description of electronic non-adiabatic processes by *ab initio* methods is numerically expensive. The fact that for the understanding of macroscopic values, e.g. the sticking coefficient, the theoretical description of huge parts of the phase space is needed [2], makes the development of approximations of electronic non-adiabatic processes necessary. In order to establish such approximations, the understanding of the electronic non-adiabatic energy transfer mechanisms is needed. Due to the raising performance of computational power and under the restriction of simple systems with constrained geometries, it is possible to study those phenomenons with detailed calculations [10].

Time dependent density functional theory with Ehrenfest dynamics is used to calculate the energy transfer of vibrationally excited hydrogen chloride during the scattering on an aluminum surface. Using density functional theory to study the ground state of the two systems and their interaction reveals already the key properties for the energy transfer.

Time dependent calculations show strong electronic non-adiabatic effects. Enlargement of the molecular surface distance leads to stronger energy transfer into the electronic system. A maximum of the electronic non-adiabatic effect is found at a certain molecule surface distance larger than the position of the physisorption minimum. Depending on the orientation of the molecule, there is a lower limit to the vibrational excitation, under which the electronic non-adiabatic effects become negligible.

Detailed study of the time dependent data shows the mechanism of the energy transfer for the vibrationally highly excited molecule. This mechanism is based on the time depend occupation of the lowest unoccupied molecular orbital. The resonance of that orbital shifts its energy with the binding distance of the molecule. Due to that shift, electronic excitation is transported to high energy states. The amount of energy this electronic non-adiabatic effect can transfer to the electronic system depends on the lifetime and the energy position of that resonance.

A reduced „tight binding” model is capable of describing that mechanism, with qualitative and quantitative accuracy. These calculations reveal that the position of the maximum in front of the surface is defined by the ratio of lifetime of the resonance to the vibrational frequency of the molecule. The coupling of the model system to a simplified molecular dynamic calculation proves the possibility to describe these electronic non-adiabatic effects by means of a numerically less costly approximation.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungs-und Symboltabelle</b>	<b>XI</b>
<b>1. Elektronisch nicht-adiabatische Vorgänge an Oberflächen</b>	<b>1</b>
1.1. Messung des Chemostroms . . . . .	4
1.2. Die Streuung von Molekülen an Oberflächen . . . . .	6
1.2.1. NO auf Au(111) . . . . .	6
1.2.2. HCl auf Au(111) . . . . .	8
<b>2. <i>Ab initio</i> Berechnungen von nicht-adiabatischen Effekten</b>	<b>10</b>
2.1. Dynamik ohne mittlere Trajektoriennäherung: „Surface Hopping“ . . . . .	11
2.2. Dynamik mit mittlerer Trajektoriennäherung: Ehrenfest-Dynamik . . . . .	13
2.2.1. Molekulardynamik mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie . . . . .	14
2.2.2. Beschreibung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten durch Störungstheorie . . . . .	14
2.2.3. Molekulardynamik mit elektronischer Reibung . . . . .	15
2.2.4. Molekulardynamik mit zeitabhängigem Newns-Anderson Modell . . . . .	17
<b>3. Theoretische Grundlagen</b>	<b>18</b>
3.1. Theorie des Grundzustands: Dichtefunktionaltheorie . . . . .	19
3.2. Theorie der Zeitabhängigkeit: zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie . . . . .	20
3.2.1. Theorie der Dynamik: Ehrenfest-Näherung mit TDDFT . . . . .	23
<b>4. <i>Ab initio</i> Betrachtungen des Grundzustands</b>	<b>25</b>
4.1. Das HCl-Molekül . . . . .	25
4.2. Die Al(111)-Oberfläche . . . . .	29
4.3. Die Physisorption von HCl auf der Al(111)-Oberfläche in DFT . . . . .	30
4.3.1. Die Potentialfläche in der $C_{3v}$ -Symmetrie . . . . .	31
4.3.2. Van-der-Waals-Betrachtungen . . . . .	37
4.3.3. Der Ladungstransfer in den statischen Rechnungen . . . . .	39
4.3.4. Resonanzen der Molekülzustände mit den Metallzuständen bei der Annäherung an die Oberfläche . . . . .	43
<b>5. Analyse der <i>ab initio</i> Molekulardynamik-Simulationen</b>	<b>51</b>
5.1. Analyse der TDDFT-MD-Simulation . . . . .	52
5.1.1. Analyse der atomaren Bewegungen . . . . .	53
5.1.2. Untersuchung der zeitabhängigen Wellenfunktionen . . . . .	57
5.1.3. Abschätzung der Fehler durch die Ehrenfest-Dynamik und die Dis- sipation der Anregung . . . . .	69

5.2.	Der Mechanismus des elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfers aus der Vibrationsanregung eines HCl-Moleküls an einer Al(111)-Oberfläche . . .	71
5.3.	Konfigurationsabhängigkeit der Wirkungsweise des Mechanismus . . . . .	74
5.3.1.	Konfigurationsabhängigkeit der transferierten Energie . . . . .	74
5.3.2.	Abhängigkeit der transferierten Energie von der Resonanzbreite . . .	77
<b>6.</b>	<b>Der Mechanismus im Modell</b>	<b>81</b>
6.1.	Modellierung des „Tight-Binding“-Modells . . . . .	82
6.1.1.	Der Hamiltonoperator des Modells . . . . .	82
6.1.2.	Zeitentwicklung des Modellsystems . . . . .	86
6.2.	Eigenschaften des „Tight-Binding“-Modellsystems . . . . .	88
6.2.1.	Statische Betrachtungen innerhalb des Modellsystems . . . . .	88
6.2.2.	Eigenschaften der Zeitentwicklung des Modellsystems . . . . .	93
6.3.	Molekulardynamik-Rechnungen mit Kopplung an das Modellsystem . . . .	109
6.3.1.	Analytische Beschreibung der Kopplung des Modells an MD-Rechnungen . . . . .	109
6.3.2.	Quantitativer Vergleich der Modellmolekulardynamik mit TDDFT-Simulationen . . . . .	112
6.3.3.	Nicht-adiabatischer Energietransfer der Vibrationsenergie eines HCl-Moleküls an einer Al(111)-Oberfläche . . . . .	116
<b>7.</b>	<b>Fazit und Ausblick</b>	<b>118</b>
<b>Anhang A.</b>	<b>Numerische Konzepte und Programme</b>	<b>120</b>
A.1.	DFT mittels des Programms <code>fhi96md</code> . . . . .	120
A.2.	Das Integrationsverfahren der Zeitentwicklung . . . . .	121
<b>Anhang B.</b>	<b>Weitere Analysen der TDDFT-MD-Rechnungen</b>	<b>123</b>
B.1.	Abschätzung der Fehler durch die numerische Integration . . . . .	123
B.2.	Abschätzung des Konvergenzfehlers der Schichtgröße aus Modellrechnungen	125
B.3.	Konfigurationsabhängige Betrachtung des Ehrenfest-Fehlers . . . . .	127
<b>Anhang C.</b>	<b>Weitere Betrachtungen zur Konvergenz der Modellrechnungen</b>	<b>140</b>
C.1.	Konvergenz in Abhängigkeit der Zeitschrittweite der Integration . . . . .	140
C.2.	Konvergenz in Abhängigkeit von der Wahl des $k$ -Punktes . . . . .	142
<b>Anhang D.</b>	<b>Zusammenfassung der vorbereitenden Rechnungen</b>	<b>143</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>

# Abkürzungs- und Symboltabelle

Die Tabelle beschränkt sich auf die in dieser Arbeit verwendeten Symbole die eine eindeutige Bedeutung haben. Es werden nur die im Text verwendeten Symbole aufgelistet.

## Abkürzungen

„ <i>fcc</i> -Hollow“	Adsorptionsposition einer (111)-Oberfläche eines kubisch flächenzentrierten Kristallgitters oberhalb der Atompositionen der Atome der dritten Lage unterhalb der Oberfläche
HOMO	Höchstes besetzten Molekül Orbital
ZRB	Zyklische Randbedingungen
„DOWN“	Orientierung des HCl Moleküls so, dass das H-Atom näher an der Oberfläche ist
„UP“	Orientierung des HCl-Moleküls so, dass das Cl-Atom näher an der Oberfläche ist
BO	Born-Oppenheimer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EHP	Elektronen-Loch-Paar
GGA	Generalisierte-Gradienten-Näherung
IESH	Independent Electron Surface Hopping
LDA	Lokale-Dichte-Näherung
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekül Orbital
PDOS	Projizierte Zustandsdichte
PES	Potentielle Energiefläche
TDDFT	Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

## Symbole zur Beschreibung der Formeln der Literatur

$f_{dmp}$	Dämpfungsfunktion nach Grimme
$V_{\sigma}$	Kohn-Sham-Potential nach Trail <i>et al.</i>
$\chi$	Dichte-Dichte Antwort Kern nach Trail <i>et al.</i>
$\Delta(\epsilon)$	Halbwertsbreite der PDOS des Adsorbats nach Holloway und Norskov
$\eta$	Reibungskoeffizient nach Trail <i>et al.</i>
$\gamma(\vec{R})$	Überlapp der Elemente der nächsten Nachbarn nach Ashcroft und Mermin
$\hat{c}_{a\sigma}$	Erzeugungsoperator nach Mizielinski
$\hat{c}_{a\sigma}^{\dagger}$	Vernichtungsoperator nach Mizielinski
$\hat{n}$	Besetzungszahloperator nach Mizielinski
$\Lambda(\tau; z)$	Gedächtnisfunktion nach Trail <i>et al.</i>
$E_{disp}$	Dispersionsterm der Van-der-Waals-Wechselwirkung nach Grimme
$E_i$	Kinetische Energie des Strahls vor der Streuung bei den Experimenten von Wodtke <i>et al.</i>
$E_{MAX}^T$	Maximal gemessene Exoelektronenenergie in den Streuexperimenten von Wodtke <i>et al.</i>
$E_{non-ad}$	Nicht-adiabatische Energie nach Trail <i>et al.</i>
$F_r$	Reibungskraft nach Trail <i>et al.</i>
$I_{max}$	Anlaufstrom bei den Experimenten von Nienhaus <i>et al.</i>
$n_a(\epsilon)$	Projizierte Zustandsdichte nach Holloway und Norskov
$P_{ex}$	Anregungsspektrum nach Timmer <i>et al.</i>
$p_{ij}$	Transferamplitude nach Timmer <i>et al.</i>
$U$	Coulombabstoßungsenergie nach Mizielinski
$v$	Schwingungszustand des Moleküls in den Streuexperimenten von Wodtke <i>et al.</i>
$V_{ak}$	Transferelement zwischen Adsorbat und Metall nach Mizielinski
$C_6^{ij}$	Parameter der Funktion zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkung nach Grimme
$d$	Parameter der Funktion zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkung nach Grimme

## Abkürzungs- und Symboltabelle

---

$R_r$	Parameter der Funktion zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkung nach Grimme
$s_6$	Parameter der Funktion zur Berechnung der Van-der-Waals-Wechselwirkung nach Grimme

### Chemische Elemente und Verbindungen

---

Cs	Caesium
Ag	Silber
Al	Aluminium
Au	Gold
Cl	Chlor
H	Wasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
K	Kalium
LiF	Lithiumfluorid
Mg	Magnesium
n-Si	n-dotiertes Silizium
NO	Stickstoffmonoxid

### Einheiten

---

$ e $	Betrag der Elektronenladung - Ladung
$bohr$	Bohr - Länge
$cm^{-1}$	Wellenzahl
$D$	Debye - Elektrisches Dipolmoment
$eV$	Elektronenvolt - Energie
$fs$	Femtosekunde - Zeiteinheit
$J$	Joule - Energie
$mol$	Mol - Stoffmenge
$nm$	Nanometer - Länge
$Ry$	Rydberg - Energie
$\text{Å}$	Ångström - Länge

### Symbole

---

$\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$	Basisvektoren der dreidimensionalen Schicht des Modellsystems
$\bar{n}_{mad}(z, \tau)$	Über die $xy$ -Ebene integrierte nicht-adiabatische Ladungsdichte
$\Delta\epsilon_a$	Halbwertsbreite der PDOS des Adsorbatszustands im Modellsystem
$\Delta\epsilon_{LUMO}$	Breite der LUMO-PDOS
$\Delta\epsilon_{max}$	Maximaler Abstand zwischen zwei Eigenwerten im Modellsystem
$\Delta\tau_{Res}$	Lebensdauer der Anregung der Resonanz
$\epsilon(\vec{k})$	Dispersionsrelation
$\epsilon_i$	Eigenwert des $i$ -ten Zustands
$\epsilon_a(\tau)$	Atomarer Eigenzustand des Adsorbats innerhalb des Modellsystems
$\epsilon_{Grenz}$	Grenzenergie unterhalb der die Modellzustände zum Anfangszeitpunkt besetzt sind
$\epsilon_{LUMO}$	Eigenenergie des LUMO
$\epsilon_{max, LUMO}$	Maximum der LUMO-PDOS
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$\hat{H}_M$	Hamiltonoperator des Substrats innerhalb des Modellsystems
$\hat{S}_{aM}(\tau)$	Kopplungsmatrix des Adsorbats mit dem Substrat innerhalb des Modells
$\hat{T}_{el}$	Operator der kinetischen Energie der Elektronen
$\hat{T}_{kern}$	Operator der kinetischen Energie der Kerne
$\hat{U}(\tau, \tau_i)$	Zeitentwicklungsoperator
$\hat{V}_{el-el}$	Wechselwirkungsoperator zwischen Elektronen
$\hat{V}_{el-kern}$	Wechselwirkungsoperator zwischen Elektronen und Kernen
$\hat{V}_{kern-kern}$	Wechselwirkungsoperator zwischen Kernen
$\mathcal{R}$	Tupel der ionischen Positionsvektoren
$f_i$	Besetzung des $i$ -ten Zustands im Grundzustand des Modellsystems
$\mathfrak{B}(t', t, \omega)$	Skalierungsparameter: Verhältnis von Halbwertsbreite der Adsorbatesonanz zu Schwingungsfrequenz im Modellsystem
$f_i$	Besetzungszahl des $i$ -ten KS-Zustands
$\phi_i, \psi_i$	Einteilchen Wellenfunktionen

$\phi_i(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau))$	Kohn-Sham Grundzustand bei den Kern-Koordinaten $\mathcal{R}(\tau)$
$\Psi$	Vielteilchenwellenfunktion
$\rho_{m,g}$	Projizierte Zustandsdichte mit einer Gaußfunktion gefaltet
$\sigma_{abr}(\tau)$	Verhältnis zwischen nicht-adiabatischer Energie ohne Ehrenfest-Fehler mit Korrekturterm und nicht-adiabatischer Energie
$\sigma_{oE}(\tau)$	Verhältnis zwischen nicht-adiabatischer Energie ohne Ehrenfest-Fehler und nicht-adiabatischer Energie
$\tau_0$	Startzeitpunkt der Messung der transferierten Energie
$\tau_1$	Endzeitpunkt der Messung der transferierten Energie
$\tau_{init}$	Anfangszeitpunkt der Simulation
$\varphi_i(\vec{r}, \tau)$	Zeitabhängiger Kohn-Sham-Zustand
$\varphi_i$	Einteilchenzustand des zeitabhängigen Modellsystems
$A[n]$	Wirkungsintegral
$C_{3V}$	Symmetriegruppe der Supercelle (dreizählige Drehachse mit vertikalem Spiegel)
$d_m$	Entfernung des nächsten Molekülatoms zur Oberfläche
$d_s$	Schwerpunktsabstand
$D_a(\epsilon)$	Lokale Zustandsdichte pro Atom
$d_{H-Cl}$	Bindungsabstand des HCl-Moleküls
$E_A$	Austrittsarbeit des Metalls
$E_{BO}(\mathcal{R}(\tau))$	Energie des Grundzustands bei den Kern-Koordinaten $\mathcal{R}(\tau)$
$E_{cut}$	Abschneideenergie der Ebene-Wellen-Basis
$E_{diss,T}(\tau)$	Während einer Schwingung dissipierte Energie im Modellsystem
$E_d$	Dissipierte Energie pro Schwingung im Modellsystem
$E_{EA}$	Elektronenaffinität des Moleküls
$E_{ele}(\tau)$	Elektronenanteil der nicht-adiabatischen Energie
$E_E(\tau)$	Elektronenanteil der nicht-adiabatischen Energie im Modellsystem
$E_{Ges}(\tau)$	Gesamtenergie innerhalb der TDDFT-Rechnungen
$E_{hole}(\tau)$	Lochanteil der nicht-adiabatischen Energie
$E_H(\tau)$	Lochanteil der nicht-adiabatischen Energie im Modellsystem
$E_{kin,Al}$	Summe der kinetischen Energie aller Aluminiumatome
$E_{kin,Kern}(\tau)$	Kinetische Energie sämtlicher Kerne innerhalb der Simulation
$E_{kin,sp,init}$	Kinetische Energie des Schwerpunkts zum Anfang der zeitabhängigen Simulation
$E_{kin,sp}$	Kinetische Energie des Schwerpunkts des Moleküls
$E_{kin,sw}$	Kinetische Energie der Molekülatome innerhalb des Schwerpunktsystem des Moleküls
$E_{nad,abr}(\tau)$	Nicht-adiabatische Energie ohne Ehrenfest-Fehler mit Korrekturterm
$E_{nad,fBO}(\tau)$	Nicht-adiabatische Energie mit Hilfe der Näherungsfunktion $f_{PES}$ berechnet
$E_{nad,oE}(\tau)$	Nicht-adiabatische Energie ohne Ehrenfestfehler
$E_{nad}(\tau)$	Nicht-adiabatische Energie des elektronischen Systems
$E_{Schritt}(\Delta\tau)$	Verhältnis aus dissipierter Energie pro Schwingung berechnet bei Schrittweite $\Delta\tau$ und der bei einer Schrittweite von $\Delta\tau = 0,025 fs$
$E_{sw}$	Energie der Schwingung bei Frequenz $\omega$
$E_{TD}(\tau)$	Energie des zeitabhängigen elektronischen Systems
$E_{trans}$	Transferierte Energie innerhalb der TDDFT-Simulationen
$E_{vak}$	Vakuumenergie der Supercelle
$E_{vib,init}$	Vibrationsenergie des HCl-Moleküls zum Anfang der zeitabhängigen Simulation
$E_{vib}$	Vibrationsenergie des HCl-Moleküls
$E_{XC}[n]$	Austausch-Korrelations-Energie
$E_{XC}^{GGA}$	Austausch-Korrelations-Energie des GGA-Funktional
$F_{HK}$	Hohenberg-Kohn-Funktional
$f_j$	Besetzung des $i$ -ten zeitabhängigen Zustands im Modellsystem
$f_{LUMO,W}(d_{H-Cl}, d_m)$	Ausgleichsfunktion der LUMO-Breiten
$f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$	Ausgleichsfunktion der potentiellen Energiefläche
$f_q(d_s, d_{H-Cl})$	Ausgleichsfunktion der Ladung auf dem HCl-Molekül
$F_{RI}$	Kraft auf das $I$ -te Ion
$m_e$	Elektronenmasse
$m_I$	Masse des $I$ -ten Kerns
$n(\tau, \epsilon)$	Elektronen-Loch-Paar-Anregung
$n(\vec{r})$	Elektronendichte

## Abkürzungs- und Symboltabelle

---

$N_V$	Ladung innerhalb des Volumens $V$
$N_a(\epsilon)$	Anzahl der Zustände pro Atom
$N_{BO}(\mathcal{R}(\tau))$	Ladung auf dem HCl-Molekül im elektronischen Grundzustand bei den Kern-Koordinaten $\mathcal{R}$
$n_{BO}(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau))$	Ladungsdichte des Grundzustands bei den Kern-Koordinaten $\mathcal{R}(\tau)$
$N_E$	Anzahl der Elektronen innerhalb des Modellsystems
$N_{hole}$	Anzahl der angeregten Löcher bei TDDFT-Rechnungen
$N_{nad,HCl}(\tau)$	Nicht-adiabatische Ladung auf dem HCl-Molekül
$n_{nad}(\vec{r}, \tau)$	Nicht-adiabatische Ladungsdichte
$N_{TD}(\tau)$	Ladung auf dem HCl-Molekül im zeitabhängigen Zustand
$n_{TD}(\vec{r}, \tau)$	Ladungsdichte des zeitabhängigen Systems
$N_{xy}(z)$	Über die $xy$ -Ebene gemittelte Ladungsdichte
$p(\tau, \epsilon)$	Projektion der zeitabhängigen Zustände auf die Zustände des Grundzustands
$p_{HCl}$	Dipolmoment des HCl-Moleküls
$q_{a,tan}$	Ladung auf dem Adsorbat im Modellsystem nach analytischer Formel
$q_a$	Ladung auf dem Adsorbat im Modellsystem
$q_{nad}(\tau)$	Nicht-adiabatischer Ladungstransfer auf das Adsorbat
$q_{TD}(\tau)$	Zeitabhängige Ladung auf dem Adsorbat im Modellsystem
$R_I$	Vektor der Position des $I$ -ten Ions
$R_{diss,160}(t, n_z, \tau)$	Relation zwischen der während der Schwingung dissipierten Energie zum Zeitpunkt $\tau$ bei $n_z$ und der bei $n_z = 160$
$S(\tau, \epsilon)$	Nicht-adiabatisches Anregungsspektrum
$t$	Kopplung zwischen den nächsten Nachbarn des Metalls im Modellsystem
$t'(\tau)$	Kopplung des Adsorbats an das Substrat innerhalb des Modellsystems
$U(\epsilon, \tau)$	Spektrale nicht-adiabatische Energiedichte
$V(t, n_z)$	Verhältnis zwischen Schwingungsenergie und maximalem Eigenwertabstand
$V_H$	Hartree Potential
$V_{eff}$	Effektives Potential
$V_{ext}$	Externes Potential
$V_{ion}$	Ionisches Potential
$V_{nad}(\tau)$	Verhältnis zwischen der nicht-adiabatischen Energie zum Zeitpunkt $\tau$ und der nicht-adiabatischen Energie zum Zeitpunkt $\tau_1$
$V_{XC}$	Austausch-Korrelations-Potential
$V_{XC}^{adiabatisch}(\vec{r}, \tau)$	Adiabatische Näherung an das Grundzustands-XC-Potential der DFT

# 1. Elektronisch nicht-adiabatische Vorgänge an Oberflächen

Die Born-Oppenheimer-Näherung (BO-Näherung), welche Born und Oppenheimer im Jahre 1927 [11] aufstellten, ist bis heute die Grundlage vieler theoretischer Beschreibungen [12, 13]. Die BO-Näherung beruht auf dem Masse-Unterschied zwischen Elektronen und Atomkernen. Damit wird die getrennte Beschreibung von elektronischem und atomarem System möglich.

Innerhalb dieser Näherung verbleibt das elektronische System bei Bewegung der Kerne im Grundzustand, da sich die leichten Elektronen wesentlich schneller auf die Bewegung der Kerne einstellen können. Die BO-Näherung, auch elektronisch adiabatische Näherung genannt, erlaubt zusammen mit moderneren Theorien zur elektronischen Struktur die Beschreibung von vielen Effekten in der Oberflächenphysik [13].

Es gibt allerdings eine ganze Reihe von Phänomenen, die auf Basis der These des Grundzustands des elektronischen Systems nicht erklärbar sind. Als Beispiel sei hier der Effekt der Chemo- oder spezieller der Biolumineszenz genannt, deren bekanntester Vertreter wohl das Glühwürmchen darstellt, das ohne Anregung des elektronischen Systems zu dem namensgebenden Leuchteffekt nicht fähig wäre.

Im Sinne des Verbleibs im Grundzustand stellt Elektronenemission ebenfalls eine Verletzung dieser These dar, da es sich dabei um eine Anregung des elektronischen Systems handelt. Elektronische Anregungen, die durch die Bewegung der Atome ausgelöst werden, sind innerhalb der BO-Näherung ausgeschlossen. Die Frage, ob dieser Verzicht auf die Beschreibung dieses Teils der Korrelation zwischen atomarer Dynamik und elektronischer Dynamik, Einfluss auf makroskopische Effekte hat, muss in jedem Fall neu bewertet werden.

Im Bereich der Dynamik an Oberflächen ist die Frage nach der Gültigkeit der BO-Näherung ein kontrovers diskutiertes Forschungsgebiet [2–4, 14–16]. Dabei ist die Antwort auf diese Frage ebenfalls von dem untersuchten System abhängig. So kann zum Beispiel die Wahl des Materials der Oberfläche dafür sorgen, dass elektronisch nicht-adiabatische Effekte auftreten oder nicht [1, 14, 17–19]. Während es unstrittig ist, dass im Fall von Metallen elektronisch nicht-adiabatische Effekte bei einer Bewegung von Teilchen an der Oberfläche immer auftreten, ist ihr Einfluss auf makroskopische Eigenschaften von Molekül-Oberflächen-Reaktionen wie zum Beispiel Haftparametern umstritten. Gerade das Verständnis dieser Größen wäre aber für Anwendungsgebiete von Bedeutung, wie zum Beispiel dem Verständnis von katalytischen Fähigkeiten von Oberflächen [20]. Es zeigt sich, dass für makroskopische Größen neben der Stärke des elektronisch nicht-adiabatischen Effekts auch der Ort innerhalb einer Trajektorie von Bedeutung ist, an dem elektronisch nicht-adiabatische Effekte auftreten, da trotz der Existenz von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten andere Energietransferkanäle die dominierende Rolle spielen können.

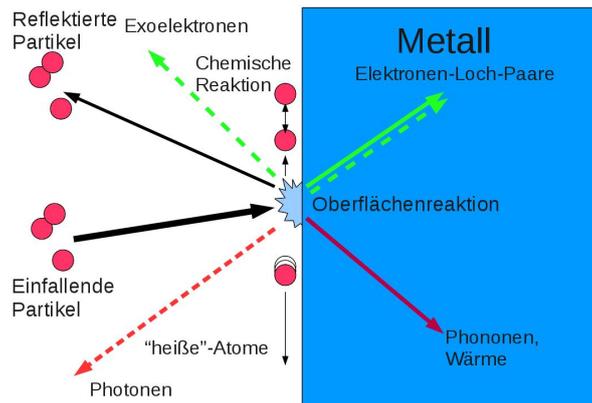
Diese zusätzlichen Energietransferoptionen, die bei derartigen Reaktionen auftreten können, sind die Herausforderung bei der Untersuchung dieser Vorgänge. Wie Abbildung 1.0.1 schematisch darstellt, sind die möglichen Energietransferkanäle an einer Oberfläche vielfältig. Anregungen, die innerhalb des atomaren Systems stattfinden, sind bereits auf Basis der BO-Näherung beschreibbar. So sind die direkte Anregung von Phononen im Festkörper [21] und die Identifizierung einiger relevanten Barrieren für chemische Reaktionen bereits durch die Annahme des elektronischen Grundzustands in guter Näherung berechenbar. Auch die Entstehung von sogenannten „heißen“-Atomen ist innerhalb dieser Näherung untersucht worden [22]. Diese Produkte der Oberflächenreaktion sind an die Oberfläche gebunden, tragen aber eine kinetische Energie, die oberhalb der thermischen Energie liegt. Sie können somit auch Energie aus dem Prozess abführen, bleiben aber anders als in der Gasphase an die Oberfläche gebunden.

Die Emission von elektromagnetischer Strahlung ist genauso wie die Anregung von Elektronen innerhalb der BO-Näherung ausgeschlossen. Die Anregung des elektronischen Systems kann dabei in zwei Richtungen erfolgen, zum einen in Form von Exoelektronen die an die Gasphase abgegeben werden, zum anderen in Elektronen-Loch-Paare (EHP: (E)lectron-(H)ole-(P)air) die sich innerhalb des Metalls aufhalten. Diese entstehen durch Anregungen des elektronischen Systems des Metalls über der Fermienergie des Systems, wodurch im Energiebereich unterhalb der Fermienergie ein sogenanntes Loch entsteht. Die Energie von Elektron und Loch werden über Streuprozesse letztendlich thermalisiert. Im Prinzip handelt es sich bei diesem Energietransferkanal um die Freisetzung eines Exoelektrons, welches aus der Gasphase bekannt ist, nur mit dem Unterschied, dass dieses Elektron im Festkörper verbleibt. Aus diesem Grund spricht man auch von „internen“ Exoelektronen. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Möglichkeit von excitonischen Effekten dieser Paare nicht diskutiert, weshalb im Weiteren mit einem EHP immer ein „internes“ Exoelektron gemeint ist. Die Bildung von EHPs ist auch bei geringen Energietransfers innerhalb der Oberflächeninteraktion möglich, da sie anders als die Exoelektronen in die Gasphase kein Bindungspotential überwinden müssen.

Vernachlässigt man die leicht festzustellende, aber doch verhältnismäßig selten auftretende Emission von Strahlung, bleibt für den elektronisch nicht-adiabatischen Energietransferkanal nur die Emission von Exoelektronen und die EHPs. Erstere sind experimentell relativ einfach zu messen (siehe Kapitel 1.2.1). Dadurch, dass sie allerdings nur bei Reaktionen auftreten, bei denen relativ hohe Energien frei werden, ist dieser Nachweis bislang nur auf wenige Systeme beschränkt. Der Nachweis von „internen“ Exoelektronen ist experimentell wesentlich schwieriger, was daran liegt, dass ihre Reichweite innerhalb des Festkörpers begrenzt ist. Der Nachweis von Elektronen-Loch-Paaren ist allerdings trotzdem möglich, wie Experimente von Nienhaus *et al.* zeigen, die in Kapitel 1.1 beschrieben sind. Auf indirektem Wege lassen sich elektronisch nicht-adiabatischen Effekte ebenfalls durch Messungen nachweisen. In Kapitel 1.2.2 wird dazu ein Beispiel vorgestellt, das auch die Motivation für die Durchführung dieser Arbeit darstellt.

Für theoretische Beschreibungen stellen elektronisch nicht-adiabatische Effekte eine Herausforderung dar, im Besonderen, wenn es sich um ausgedehnte Systeme handelt (siehe Kapitel 2). Während statische Rechnungen an Festkörperoberflächen zum Standardrepertoire der theoretischen Betrachtungen gehören, ist die Berechnung der Dynamik an Oberflächen im Grenzbereich des numerisch machbaren.

Ein wesentlicher Grund für den numerischen Aufwand der Rechnungen liegt in den



**Abbildung 1.0.1.:** Mögliche Energietransfer-Phänomene bei Oberflächenreaktionen von Gaspartikeln an einer Metalloberfläche. Die Energie kann also zum einen in die Gasphase in Form von Exoelektronen oder Photonen oder den reflektierten Partikeln verbleiben. An der Oberfläche kann die Energie in chemischen Reaktionen oder in Form von „heißen“-Atomen stecken. In das Metall tragen Phononen oder Elektronen-Loch-Paare die Energie.

unterschiedlichen Zeitskalen, in denen sich Elektronen und Atome bewegen. Während Elektronenbewegung im Bereich der Attosekunden ablaufen, finden die atomaren Bewegungen auf der Zeitskala von Femto bis Picosekunden statt. Für die Beschreibung von elektronisch nicht-adiabatischen Anregungen müssen entweder beide Systeme auf der Attosekundenskala betrachtet werden oder elektronisch nicht-adiabatischen Effekte wirken mittels Näherungen auf die atomare Dynamik.

Zur Berechnung dieser Effekte an ausgedehnten Systemen haben sich eine Reihe von Verfahren etabliert. In Kapitel 2 wird eine Auswahl dieser Methoden vorgestellt, welche Rechnungen *ab initio* durchführen können. *Ab initio* steht dabei für Rechnungen basierend auf der Theorie der Quantenmechanik und ohne die Anpassung von Parametern an experimentelle Ergebnisse.

Für diese Arbeit wurde die Methode der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie gewählt (siehe Kapitel 3), welche bereits innerhalb der Arbeitsgruppe erfolgreich angewendet wurde. So hat M. Lindenblatt *et al.* [10, 23, 24] mit diesem Verfahren die elektronisch nicht-adiabatischen Effekte bei der Chemisorption von atomarem Wasserstoff auf einer Aluminiumoberfläche untersucht (siehe Kapitel 2.2.1).

Dieses Verfahren wird für diese Arbeit auf das System HCl auf Al(111) angewandt. Der experimentell beobachtete Effekt, dass Chlorwasserstoff nur bei größeren Energien nicht-adiabatische Effekte zeigt [9], wird auch im Rahmen dieser Rechnungen beschrieben. Dazu wird der Mechanismus der elektronisch nicht-adiabatischen Kopplung identifiziert. Der Mechanismus des nicht-adiabatischen Energietransfers lässt sich im Weiteren durch ein einfaches Modellsystem abbilden, welches bei exakter Anpassung der Parameter an die *ab initio* Daten, die Ergebnisse der zeitabhängigen Simulationen quantitativ wiedergeben kann.

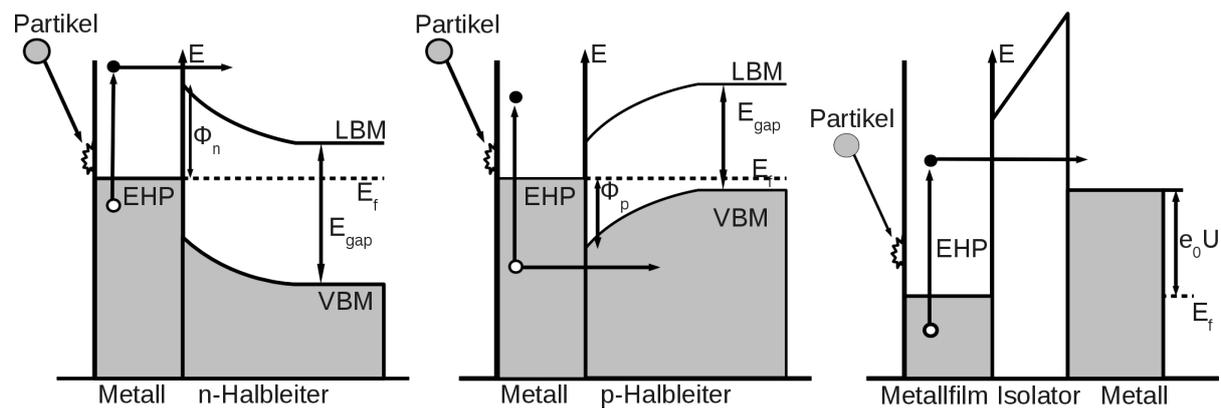
## 1.1. Messung des Chemostroms

Nienhaus *et al.* war es 1999 [25] zum ersten Mal möglich „interne“ Exoelektronen, also Elektronen-Loch-Paare, die durch Reaktionen an einer Oberfläche entstehen, direkt nachzuweisen und in einer Vielzahl von Systemen zu messen [26–28].

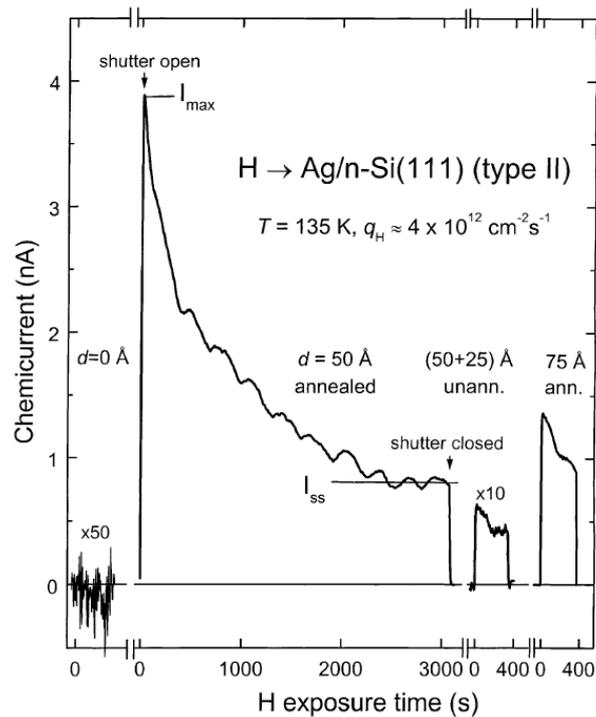
Möglich wurden diese Messungen durch die Herstellung von sogenannten Chemostromsensoren. Diese bestehen aus Metall-Halbleiter Kontakten, bei denen das Metall nur wenige Nanometer dick ist. Diese Dicke erreichten die Experimentatoren durch Aufdampfen des jeweiligen Metalls auf den Halbleiter. Wie jeder Halbleiter-Metall Kontakt formt dieser eine sogenannte Schottky-Barriere aus. Diese Barriere ist, je nachdem ob ein p- oder n-dotierter Halbleiter benutzt wird, sensitiv für den Loch- oder Elektronen Anteil der durch Reaktionen von Partikeln an der Oberfläche freigesetzten Elektronen-Loch-Paare. Die Sensitivität des Sensors ist dabei abhängig von der Dicke der Metallschicht, da die Reichweite der „internen“ Exoelektronen im Metall begrenzt ist. Elektronen-Loch-Paare, die durch die Metallschicht in den Halbleiter gelangen, erzeugen dann auf Grund des Potentialverlaufs einen messbaren Strom, welcher ohne eine angelegte Spannung fließt. Auf der selben Idee basierend ist der von Diesing *et al.* [29] entwickelte Metall-Isolator-Metall-Sensor, welcher die Schottky-Barriere durch eine einstellbare Energie-Barriere zwischen zwei durch einen Isolator getrennte Metallschichten ersetzt. Der schematische Aufbau dieser Sensoren ist in Abbildung 1.1 dargestellt.

Die Versuche zur Chemostrom-Messung laufen dabei nach folgendem Muster ab. Der Sensor wird unter Ultrahochvakuum-Bedingungen einem bestimmten Gas ausgesetzt. Die Messung des Stroms am Sensor erfolgt über die gesamte Zeit der Adsorption des Gases.

Die Form des Abfalls des Chemostroms lässt somit Rückschlüsse auf die Oberflächenbedeckung der Gasatome zu [31, 32]. Für die Theorie des nicht-adiabatischen Energietransfers ist in diesen Messungen der Anlaufstrom beim Öffnen der Gaszufuhr von Interesse,



**Abbildung 1.1.1.:** Darstellung der Funktionsweise von Chemostromsensoren anhand von Energiebandschemata. Dargestellt ist (a) für die Messung des elektronischen Anteils von EHPs mit Hilfe eines n-dotierten Halbleiters, (b) für die Messung des Loch Anteils von EHPs mit Hilfe eines p-dotierten Halbleiters sowie (c) die Wirkungsweise eines Metall-Isolator-Metall-Sensors, welcher durch Einstellung einer Spannung  $U$  sowohl Loch wie Elektronenanteil von EHPs messen kann. (Selbst erstellte Zeichnung nach [30])



**Abbildung 1.1.2.:** Messergebnis des Chemostromsensors in Abhängigkeit von der Zeit, die der Sensor Wasserstoff ausgesetzt ist. (Entnommen aus [30] ©Elsevier)

da diese Größe eine Aussage bezüglich der Stärke des nicht-adiabatischen Effekts zulässt.

Konkret seien hier die Messungen von Nienhaus aus dem Jahr 2002 [30] vorgestellt, die Motivation und Ausgangspunkt zahlreicher theoretischer Betrachtungen sind. Diese sind zum Beispiel die in Kapitel 2.2.3 und 2.2.4 vorgestellten Ergebnisse, sowie die mit dem selben Verfahren wie diese Arbeit durchgeführten Rechnungen von Lindenblatt *et al.* [10, 23, 24](siehe Kapitel 2.2.1). Diese Messungen, deren Ergebnis in Abbildung 1.1.2 gezeigt ist, basieren auf einem Ag/n-Si(111) Sensor. Dieser Ag/n-Si(111)-Sensor wird mit unterschiedlich dicken Silberschichten erzeugt. Anschließend wird dieser Sensor Wasserstoff ausgesetzt und der Strom am Sensor gemessen. Der Anlaufstrom  $I_{max}$  ist dabei entscheidend von der Dicke der Silberschicht und der Art ihrer Präparation abhängig. In weiteren Messungen konnten Krix *et al.* [33] zeigen, dass dieser Strom einem Isotopeneffekt unterliegt, in dem sie den Wasserstoff durch Deuterium ersetzen. Es zeigt sich, dass der Anlaufstrom im Fall von Wasserstoff dem 3,7-fachen des Stroms im Fall von Deuterium entspricht. Dieses Ergebnis konnte mit Hilfe von *ab initio* Rechnungen nachvollzogen werden (siehe Kapitel 2.2.1).

## 1.2. Die Streuung von Molekülen an Oberflächen

Im Gegensatz zu den zuvor vorgestellten Experimenten, bietet die Messung der Streuung von Molekülstrahlen an Oberflächen meistens keinen direkten Einblick in elektronisch nicht-adiabatische Prozesse an der Oberfläche. Die exakte Präparation von Molekülstrahlen im Ultrahochvakuum ermöglicht zusammen mit der Messung der ausfallenden Produkte der Streuung allerdings eine Aussage über den Energietransfer auf die Oberfläche. Während Messungen bei Oberflächen mit reduzierter Austrittsarbeit, wie zum Beispiel eine mit Caesium bedeckte Goldoberfläche, einen direkten Beleg von nicht-adiabatischen Effekten in Form von Exoelektronen zulassen, liefern die Messungen bei unterschiedlicher Präparation des Systems, wie zum Beispiel unterschiedliche Anregung des Molekülstrahls oder unterschiedliches Material der Oberfläche, nur Hinweise auf mögliche nicht-adiabatische Prozesse.

Die Details des Aufbau dieser Experimente werden zum Beispiel in den Veröffentlichungen von Ran *et al.* [34] ausführlich beschrieben.

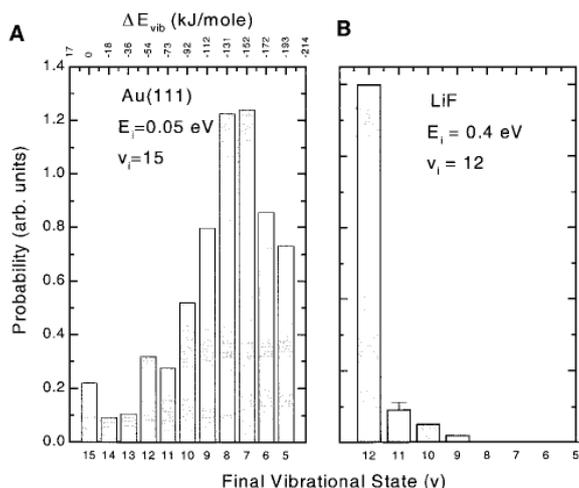
Ähnliche Messungen führen mehrere Gruppen weltweit durch [35, 36]. Im Folgenden sind dazu die Messungen bei der Streuung auf Gold der Gruppe um Alec Wodtke [5, 7, 14, 17, 18, 37–41] zusammengefasst. Das ist zum einen die Messung von Exoelektronen bei der Streuung von Stickstoffmonooxid auf Gold (siehe 1.2.1), zum anderen die Streuung von Chlorwasserstoff auf Gold (siehe 1.2.2), deren inhaltliche theoretische Beschreibung die Motivation dieser Arbeit darstellt.

Theoretische Modelle sind wichtig für die Auswertung der Ergebnisse und das Bewerten in wie weit elektronisch nicht-adiabatische Prozesse eine Rolle spielen in den Fällen, in denen keine Exoelektronen gemessen werden konnten. Insbesondere deshalb, da zu der wünschenswerten Kombination der Streuexperimente mit den Chemostromsensoren bislang keine experimentellen Veröffentlichungen bekannt sind.

### 1.2.1. NO auf Au(111)

Messungen der Streuung von NO-Molekülen an unterschiedlichen Metalloberflächen haben nicht-adiabatische Effekte beim Energietransfer von und auf die Oberfläche offenbart [18, 39, 43–45]. Im Speziellen sollen hier die Streuung von vibrational hoch angeregtem NO an einer Goldoberfläche vorgestellt werden [19, 46–48]. Die Experimentatoren haben dabei den Molekülstrahl so präpariert, dass die NO-Moleküle im Schwingungszustand  $v = 15$  auf die Oberfläche treffen [44]. Die Messung des ausfallenden Strahls ergibt, dass ein sehr effektiver Energietransfermechanismus im Fall von Metalloberflächen für eine Abregung der Molekülschwingung sorgt. Die Analyse der Streudaten zeigt, dass dieser Energietransfer auf die Oberfläche erfolgt sein muss, da im ausfallenden Strahl keine Anregung in Form von Rotations- oder Translationsenergie festzustellen ist. In Abbildung 1.2.1 ist die Verteilung der Schwingungszustände des Moleküls nach der Streuung an der Goldoberfläche und einer LiF-Oberfläche dargestellt. Der klare Unterschied zwischen Metall- und Isolatoroberfläche ist für die Experimentatoren ein klarer Hinweis auf einen elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfermechanismus.

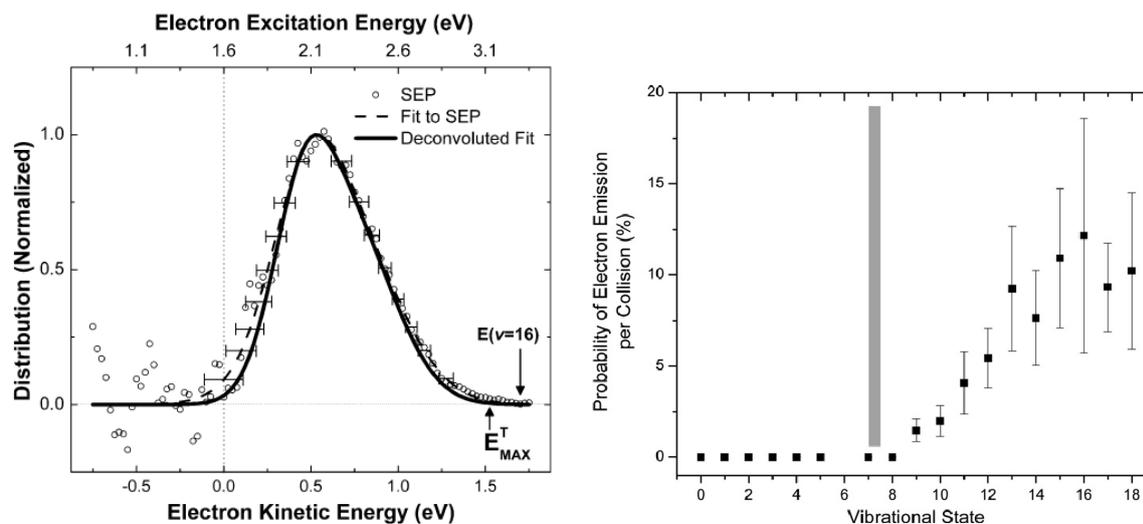
Durch den Einsatz einer Cs-bedeckten Goldoberfläche, welche eine reduzierte Austrittsarbeit aufweist, können bei der Streuung von vibrational hoch angeregtem NO-Molekülen auch Exoelektronen gemessen werden. Das Ergebnis der Exoelektronen-Messung wird in



**Abbildung 1.2.1.:** Verteilung der Schwingungszustände im ausfallenden NO-Molekülstrahl nach der Streuung an einer (A) Gold(111)-Oberfläche bei Eingangsparemtern des Strahls von  $v = 15$  und  $E_i = 0,05 \text{ eV}$ , (B) an einer LiF-Oberfläche bei Eingangsparemtern des Strahls von  $v = 12$  und  $E_i = 0,4 \text{ eV}$ . (Entnommen aus [42] ©Royal Society of Chemistry)

Abbildung 1.2.2 zeigt. Diese Messung entstand bei der Streuung eines NO-Molekülstrahls mit dem Schwingungszustand  $v = 16$ . In ihrer Veröffentlichung stellen LaRue *et al.* [19] dar, dass die maximal gemessene Exoelektronenenergie ( $E_{MAX}^T$ ) etwa (Faktor  $0,95 \pm 0,03$ ) der Schwingungsanregung des Molekül ( $E(v = 16)$ ) entspricht. Die wahrscheinlichste Exoelektronenanregung stimmt mit einem Verhältnis zur Schwingungsanregung von 0,64, mit den Messungen für die Abregung der Schwingung aus der Abbildung 1.2.1 überein. Es zeigt sich, dass die Wahrscheinlichkeit der Emission von Exoelektronen auf über 10% steigen kann (siehe Abbildung 1.2.2).

Auf Grund dieses klar elektronisch nicht-adiabatischen Vorgangs haben die Experimentatoren den sogenannten „Vibrational Autodetachment“-Mechanismus vorgeschlagen [48], der sich folgendermaßen darstellt: Bei der Annäherung des vibrationsangeregten Moleküls an die Oberfläche kommt es beim äußeren Umkehrpunkt der Molekülschwingung zu einem Elektronentransfer auf das Molekül. Wird dieses Elektron im Bereich des inneren Umkehrpunkts der Vibrationsschwingung wieder an das Substrat abgegeben, findet auf Grund der unterschiedlichen Bindungspotentiale von Molekül und Molekülion ein Energietransfer statt. Die dabei transferierte Energie kann dafür sorgen, dass das Elektron als Exoelektron frei wird. Die Rechnungen der Experimentatoren legen nahe, dass dieser Mechanismus im Bereich von  $10 \text{ \AA}$  vor der Oberfläche stattfinden wird. Das System NO/Au(111) wurde bereits durch Shenvi *et al.* [49, 50] mit *ab initio* Methoden untersucht, wobei für die verwendete Methode auf Kapitel 2.1 verwiesen sei. Die in den Veröffentlichungen von Shenvi *et al.* [49, 50] vorgestellten Ergebnissen legen allerdings einen Mechanismus nahe, der oberflächennah stattfindet. Weitere Untersuchungen zu diesem Thema wurden von Krüger *et al.* [51] durchgeführt.



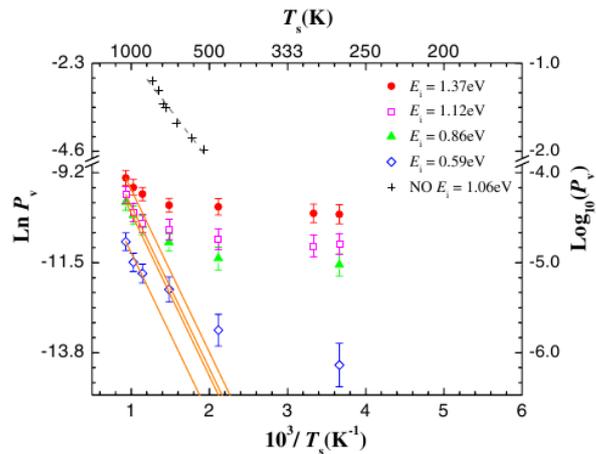
**Abbildung 1.2.2.:** Links: Wahrscheinlichkeit von Exoelektronen bei der Streuung von schwingungsangeregtem NO an einer Cs-bedeckten Gold(111)-Oberfläche in Abhängigkeit von ihrer kinetischen Energie oberhalb der Austrittsarbeit der Oberfläche, welche die Messgröße des Experiments ist. Die obere Skala der x-Achse stellt die aus der kinetischen Energie der Exoelektronen folgenden Anregungsenergie (Electron Excitation Energy) der Elektronen dar. (Entnommen aus [19] ©Royal Society of Chemistry). Rechts: Wahrscheinlichkeit der Exoelektronenmessung in Abhängigkeit der Vibrationsanregung des NO-Moleküls. Der graue Balken stellt die Austrittsarbeit der Oberfläche dar. (Entnommen aus [7] ©Elsevier)

## 1.2.2. HCl auf Au(111)

Der Energietransfer von stark schwingungsangeregtem HCl an einer Metalloberfläche ist Fokus dieser Arbeit. Zur Streuung von vibrational hoch angeregtem HCl liegen nach Wissen des Autors keine experimentellen Ergebnisse vor. Allerdings liegen für die Streuung des Moleküls in niedrigen Schwingungszuständen experimentelle Messungen vor. Deshalb sollen im Folgenden die Arbeiten von Wodtke *et al.* [8, 9] vorgestellt werden. Der experimentelle Aufbau ist ähnlich zu den Streuexperimenten mit NO aus dem vorherigen Abschnitt. Bei der Streuung von HCl an einer Au(111)-Oberfläche wurde die vibrationale Anregung ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) des Moleküls während der Streuung bei unterschiedlicher Oberflächentemperatur untersucht. Ran *et al.* [8] vermuten in der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) einen Übergang von elektronisch adiabatischem Energietransfer bei kleinen Temperaturen zu einem elektronisch nicht-adiabatischen Effekt bei großen Temperaturen. Sie beobachten im Weiteren, dass der Effekt im Fall von HCl um zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist, als die Messungen für NO auf Au(111) ergeben haben (siehe Abbildung 1.2.3).<sup>1</sup>

Des Weiteren wurde die Abregung der Vibration ( $v = 2$ ) bei der Streuung an einer Au(111)-Oberfläche gemessen [9]. Den Unterschied zu Messungen bei der Streuung von

<sup>1</sup>Für eine nach der Abgabe dieser Dissertation veröffentlichten Korrektur dieser experimentellen Ergebnisse siehe: J. Chem. Phys. 145, 054709 (2016).



**Abbildung 1.2.3.:** Abhängigkeit der Anregungswahrscheinlichkeit des  $v = 1$  Vibrationszustands des Moleküls nach der Streuung von der inversen Temperatur der Oberfläche bei unterschiedlichen kinetischen Energien  $E_i$  des Eingangsstrahls. (Entnommen aus [8] ©American Physical Society)

HCl an Isolatoroberflächen wie Magnesiumoxid, an denen keine Abregung der Vibration des HCl-Moleküls nach der Streuung festzustellen war [52], nutzen die Autoren der Veröffentlichung [9] um zu der Vermutung zu kommen, dass ein elektronisch nicht-adiabatischer Effekt wie im Fall von NO involviert sein muss.

Wodtke *et al.* stellen in ihrem Übersichtsartikel aus dem Jahr 2008 [7] dar, dass die elektronisch nicht-adiabatische Kopplung bei HCl einen Übergangsbereich zwischen dem elektronisch nicht-adiabatischen Bereich des Energietransfers, wie er zum Beispiel bei der NO-Streuung auftritt, und dem adiabatischen Bereich darstellt, wie bei der Streuung von molekularem Wasserstoff.

Jüngste Messergebnisse von Shirhatti *et al.* [53] zeigen, dass die Dissoziationswahrscheinlichkeit bei der Streuung von HCl an Gold nicht mit adiabatischen Molekulardynamik-Simulationen beschreibbar ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ebenfalls der Übergang zwischen elektronisch adiabatischen zu elektronisch nicht-adiabatischen Verhalten des HCl-Moleküls vor einer Metalloberfläche festgestellt, auch wenn die direkte Vergleichbarkeit der *ab initio* Rechnungen dieser Arbeit mit den hier vorgestellten Experimenten nicht gegeben ist.

## 2. *Ab initio* Berechnungen zu elektronisch nicht-adiabatischen Effekten bei Streu- und Adsorptionsprozessen an Oberflächen

Zur Berechnung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten sind, wie bereits erwähnt, Näherungen erforderlich, die die Abhängigkeit zwischen der Bewegung der Kerne und der Anregung des elektronischen Systems nicht so vereinfacht beschreiben, wie das innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung erfolgt. Diese Abhängigkeit ist ein Teil der Korrelation zwischen dem elektronischen und atomaren System.

Allgemein ist die Beschreibung von Korrelationen in quantenmechanischen Systemen numerisch höchst aufwendig. So rechnen E.K.U. Gross und N. T. Maitra [54] zum Beispiel für eine einfache Beschreibung des zeitunabhängigen Grundzustands der Vielteilchenwellenfunktion eines Sauerstoffatoms mit einem Speicherbedarf von  $10^{14}$  DVDs. Da für die Beschreibung von physikalischen Größen jedoch nicht das Wissen über die gesamte Vielteilchenwellenfunktion notwendig ist, gibt es eine Reihe von Methoden, die dieses Problem lösen.

Für den Grundzustand ist die Dichtefunktionaltheorie<sup>2</sup> (siehe Kapitel 3.1) eines der Standardwerkzeuge. Für Betrachtungen von dynamischen Effekten sind eine Reihe von Verfahren verbreitet. Der Fokus des folgenden Kapitels liegt dabei auf Methoden, die elektronisch nicht-adiabatische Effekte direkt untersuchen. Dies hat zur Folge, dass Untersuchungen der kompletten Dynamik von Molekülen und Atomen an der Oberfläche, auf Grund des numerischen Aufwands, meist nur auf eingeschränkten Trajektorien durchgeführt werden können.

Für die Beantwortung der Frage nach der Bedeutung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten für makroskopische Größen, wie zum Beispiel Haftparameter von Molekülen, hat sich gezeigt, dass die volle Dimensionalität der Potentialfläche in bestimmten Systemen eine große Rolle spielt und den Effekt der Nicht-Adiabatizität überwiegen. Diese Rechnungen, wie sie zum Beispiel von Muñ $\acute{o}$  *et al.* [2, 4, 55] durchgeführt werden, nutzen zu diesem Zweck numerisch weniger aufwendige Methoden zur Beschreibung der

---

<sup>2</sup>Im Rahmen dieser Arbeit wird Dichtefunktionaltheorie als eine *ab initio* Theorie angesehen. Die zugrunde liegende Theorie erfüllt die Kriterien dazu immer, in der Anwendung werden jedoch häufig angepasste Potentiale verwendet, so dass eine Unabhängigkeit von experimentellen Ergebnissen nicht immer gegeben ist. Bei der Art, wie das Verfahren zur numerischen Berechnung von Systemen innerhalb dieser Arbeit angewendet worden ist, erfüllen auch die numerischen Rechnungen die Bedingung der Unabhängigkeit von experimentellen Ergebnissen.

nicht-adiabatischen Effekte. Diese kontrovers diskutierte Fragestellung [2–4], ist deshalb nicht Teil dieser Arbeit.

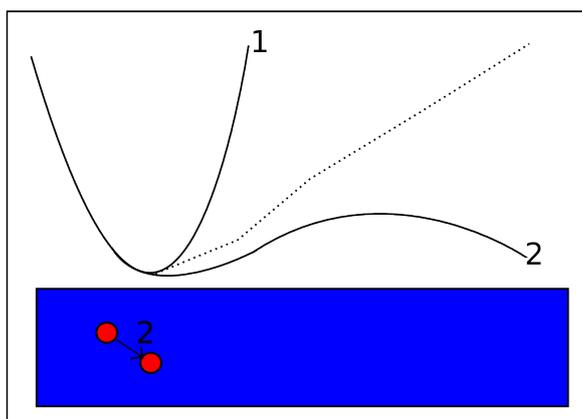
Die Auswahl der im Folgendem vorgestellten Methoden beruht neben dem Fokus auf elektronisch nicht-adiabatischen Effekten an Oberflächen darauf, dass es sogenannte *ab initio* Methoden sind. Zunächst wird nach der Art der Beschreibung der Abhängigkeit des atomaren vom elektronischen System unterschieden. Das ist zum einen der sogenannte „Surface Hopping“-Algorithmus und zum anderen die Ehrenfest-Dynamik. Der numerisch aufwendigere Algorithmus des „Surface Hopping“ (siehe Kapitel 2.1) ist dabei in der Lage Problemstellungen zu beschreiben, die innerhalb der Ehrenfest-Dynamik unzureichend dargestellt werden.

Daneben gibt es eine Reihe von Methoden zur Beschreibung der Zeitentwicklung des elektronischen Systems, welche im Rahmen der Ehrenfest-Dynamik beschrieben werden. Die in dieser Übersicht numerisch aufwendigste Methode ist dabei die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (siehe Kapitel 3.2), die bereits in der Arbeitsgruppe erfolgreich an der Beschreibung von nicht-adiabatischen Effekten an Oberflächen verwendet wurde (siehe Kapitel 2.2.1). Diese lässt sich allerdings nur im Zusammenhang mit der Ehrenfest-Theorie durchführen. Daneben werden noch störungstheoretische Methoden vorgestellt (Kapitel 2.2.2) sowie Rechnungen, welche nicht-adiabatische Effekte in Form von Reibungsmodellen auf die atomare Dynamik übertragen (Kapitel 2.2.3). Abschließend werden noch Untersuchungen von Mizielinski *et al.* (Kapitel 2.2.4) vorgestellt, die innerhalb eines Modellsystems eine Bewertung der Genauigkeit der unterschiedlichen Methoden möglich macht.

## 2.1. Dynamik ohne mittlere Trajektoriennäherung: „Surface Hopping“

Das Prinzip des „Surface Hopping“ wurde bereits 1971 von Tully und Preston [56] zur Berechnung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten vorgeschlagen. Es wurde entwickelt, um ein zentrales Problem der Näherungen zu lösen, die auf einer mittleren Trajektorie der Atomrümpfe basieren. Diese mittleren Trajektorien liefern physikalisch falsche Aussagen, wenn die quantenmechanische Natur der elektronisch nicht-adiabatische Effekte zu stark unterschiedlichen Trajektorien führen. Verdeutlicht durch das Problem der Streuung von Teilchen an Oberflächen (siehe Abbildung 2.1.1) kann die quantenmechanische Natur des elektronisch nicht-adiabatischen Effekts zu einer makroskopischen Änderung des Resultats hinsichtlich der Reflexion oder der Adsorption des Teilchens führen. Würde man in solch einem Fall eine mittlere Trajektorie definieren, so würde diese zu physikalisch sinnlosen Ergebnissen führen.

Aus diesem Grund wird in den „Surface Hopping“ Methoden keine mittlere Trajektorie definiert. Die Dynamik der Atome folgt dabei den Kräften der Zeitentwicklung von diabatischen Zuständen des elektronischen Systems. In jedem Integrationsschritt wird anhand der Übergangswahrscheinlichkeiten entschieden, ob ein Sprung auf eine andere diabatische elektronische Energiefläche erfolgt, auf der dann die Dynamik weiter entwickelt wird. Dabei wird die Energie des ionischen Systems entsprechend angepasst. Für die exakte Formulierung des Problems sei hier auf die Veröffentlichung von Tully [57] verwiesen, welches die Details der Methode darstellt. Der numerische Aufwand dieser Methode ergibt sich im Wesentlichen durch die Anzahl der verwendeten diabatischen Energieflächen. Da



**Abbildung 2.1.1.:** Schematische Darstellung einer Oberflächenreaktion mit zwei möglichen Pfaden. Kein elektronisch nicht-adiabatischer Effekt hat stattgefunden und das Teilchen reflektiert von der Oberfläche (Pfad 1) oder (Pfad 2) der Energieverlust durch die Erzeugung einer EHPs sorgt dafür das das Teilchen auf der Oberfläche verbleibt . Die mittlere Trajektorie ist durch die gestrichelte Linie angedeutet, und kann weder den einen noch den anderen Pfad sinnvoll beschreiben. (Frei nach [57])

dies für Berechnungen von ausgedehnten Systemen numerisch nicht machbar ist, gibt es eine Reihe von Methoden, welche die Anzahl der notwendigen Energieflächen einschränkt [58–65].

Als ein Beispiel dieser Methoden sei hier auf die ebenfalls von Tully *et al.* [49] entwickelte Methode des sogenannten IESH ((I)ndependent (E)lectron (S)urface (H)opping) kurz eingegangen, da diese Methode von Shenvi *et al.* [50] verwendet wurde, um die Ergebnisse der Messungen von Wodtke (siehe Kapitel 1.2) an dem System NO/Au(111) mittels *ab initio* Methoden nachzuvollziehen. Damit dieses Methode numerisch berechenbar wird, benötigen Shenvi *et al.* [49, 50] drei Schritte:

1. *ab initio* Rechnungen des Grundzustands für eine Vielzahl von Konfigurationen,
2. das Anpassen eines Newns-Anderson-Modells an die Grundzustandsrechnungen,
3. die eigentliche Berechnung der Dynamik auf Basis dieses Newns-Anderson-Modells mittels der IESH-Methode.

Shenvi *et al.* stellen in [49] die Modifikationen des ursprünglichen „Surface Hopping“ - Algorithmus für die IESH-Methode im Detail dar.

Mittels dieser Methode wurde die Dissipation der Molekülschwingung von NO an einer Gold-Oberfläche simuliert. Das Ergebnis zeigt, dass für die Erklärung der Schwingungsdissipation nicht-adiabatische Effekte berücksichtigt werden müssen.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die Methode des „Surface Hopping“ durch ihren Verzicht auf eine mittlere Trajektorie fähig ist, die gesamte Bandbreite von Oberflächenreaktionen zu beschreiben. Um diese Methode berechenbar zu halten, ist es allerdings

entweder notwendig, die berechneten Energieflächen auf einige wenige zu beschränken, wodurch Grenzfälle wie die elektronische Reibung nicht enthalten sind, die Anzahl der simulierten Atome zu beschränken oder die elektronische Zeitentwicklung auf eine einfachere Basis zu stellen [49, 66].

## 2.2. Dynamik mit mittlerer Trajektoriennäherung: Ehrenfest-Dynamik

Die Definition einer mittleren Trajektorie hat sich für die Beschreibung von dynamischen Effekten bei einer Vielzahl von Systemen als erfolgreich erwiesen [2, 55, 67–71]. Die dazu notwendige Beschränkung auf eine elektronische Potentialfläche ermöglicht Rechnungen bei großen Systemen. Rechnungen auf Basis der Grundzustandspotentialfläche geben als sogenannte „Born-Oppenheimer“-Dynamik einen tieferen Einblick in Reaktionsdynamiken, als dies die Betrachtung der statischen Energiefläche zulassen. Sie gehören zu den Standardwerkzeugen heutiger theoretischer Betrachtungen [13]. Eine Erweiterung dieser adiabatischen Untersuchungen auf elektronisch nicht-adiabatische Effekte stellt die „Ehrenfest-Dynamik“ dar. Dabei werden die klassischen Bewegungsgleichungen der Ionen an die Kräfte gekoppelt, die aus der elektronischen Dynamik folgen. Dazu werden Verfahren für die Zeitentwicklung der Wellenfunktion der Elektronen  $\Psi(t)$  aus der Schrödingergleichung abgeleitet:

$$\hat{H}(\mathcal{R}(t))\Psi(t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(t), \quad (2.2.1)$$

wobei der Hamiltonoperator durch die Position der Ionen  $\mathcal{R}(t)$  zum Zeitpunkt  $t$  parametrisiert ist. Die Ionen folgen dabei der Form der Kräfte die sich aus dem Hellmann-Feynman-Theorem [72] ergibt, so dass für die Kraft auf das Ion  $I$  an der Stelle  $R_I$  folgenden Ausdruck gilt:

$$F_{R_I} = -\frac{\partial E}{\partial R_I} = -\langle \Psi | \nabla_{R_I} \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.2.2)$$

Angewendet auf die zeitabhängige Wellenfunktion und dem zeitabhängigen Hamiltonoperator ergibt sich damit zusammen mit den newtonschen Bewegungsgleichungen:

$$m_I \ddot{R}_I(t) = -\left\langle \Psi(t) \left| \nabla_{R_I} \hat{H}(R_I(t)) \right| \Psi(t) \right\rangle. \quad (2.2.3)$$

Auf Basis einer so gegebenen mittleren Trajektorie werden im Folgenden Ergebnisse einiger Verfahren vorgestellt, die elektronisch nicht-adiabatische Effekte untersuchen. Die Ordnung der folgenden Kapitel orientiert sich an dem numerischen Aufwand des angewendeten Verfahrens, beginnend mit der aufwändigsten Methode. Die vorgestellten Verfahren wurden auf Systeme angewandt, an welchen mit Hilfe des Chemoströmsensors Elektronen-Loch-Paaranregungen experimentell festgestellt worden sind.

### 2.2.1. Molekulardynamik mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie

Die auch in dieser Arbeit angewendete Kombination von Ehrenfest-Dynamik mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie (TDDFT: (T)ime (D)ependent (D)ensity (F)unctional (T)heory) stellt eine Methode dar, die Zeitentwicklung der Elektronen innerhalb einer *ab initio* Theorie darzustellen. Dieser Ansatz ist für die Betrachtung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten an Oberflächen sehr erfolgreich und wurde bereits auf eine Reihe von Fragestellungen angewendet [10, 23, 73, 74].

Während die Theorie der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie in Kapitel 3.2 erläutert wird, soll hier auf die Anwendungen dieser Methode eingegangen werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden eine Reihe von Systemen untersucht, die elektronisch nicht-adiabatische Effekte zeigen. So haben zum Beispiel Isborn *et al.* [74] die Streuung von Sauerstoff an einem Graphencluster untersucht. Innerhalb der Arbeitsgruppe wurde durch M. Lindenblatt die Methode bereits auf das System von Wasserstoff an einer Aluminiumoberfläche (H/Al(111)) angewendet. Die dabei verwendete Numerik (siehe Anhang A) macht die Simulation von Oberflächen in einer Superzelle<sup>3</sup> möglich. Dadurch wird die Simulation von realen Metalloberflächen möglich und erlaubt somit ein Nachempfinden der experimentellen Gegebenheiten bei Versuchen mit Chemostromsensoren (siehe Kapitel 1.1).

Die Implementierung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie in einen DFT-Programm des Fritz-Haber-Instituts [75] wurde innerhalb der Arbeitsgruppe vorgenommen [76]. Dieses Programm kann sowohl auf spin-unpolarisierte Systeme wie auch auf spinpolarisierte Systeme angewendet werden. Simulationen mit spin-unpolarisierten Wasserstoff an einer Aluminiumoberfläche zeigen einen Isotopeneffekt des Anregungsspektrums [24]. Die festgestellte Abhängigkeit der Anregung stimmt dabei mit dem experimentell gemessenen Faktor von 3,7 zwischen Wasserstoff und Deuterium überein.

Die Untersuchung des Spinübergangs in dem System H/Al(111) wurden von M. Lindenblatt und E. Pehlke [10] mittels spinpolarisierter zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie durchgeführt. Die starke Nicht-Adiabatizität im Bereich des Spinübergangs, welche bereits von Mizielski und Bird (siehe Kapitel 2.2.4) berechnet wurde, konnte hiermit bestätigt werden.

### 2.2.2. Beschreibung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten durch Störungstheorie

In Rechnungen, die Timmer *et al.* [32, 77–79] durchgeführt haben, wird die Zeitabhängigkeit des elektronischen Systems als Störung des Grundzustands aufgefasst. Ausgehend vom Hamiltonoperator der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie (näheres zu TDDFT in Kapitel 3.2)

$$\hat{H}(t) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(t) \quad (2.2.4)$$

<sup>3</sup>Die Superzelle ist der simulierte Raum innerhalb der Rechnungen, der aus mehreren Elementarzellen des Festkörpers bestehen kann. An ihren Rändern gelten die Born-von-Kármán-Randbedingungen (siehe Anhang A.1).

beziehungsweise dessen effektives Potential

$$V_{eff}(t) = V_H(t) + V_{XC}(t) + V_{ion}(t) \quad (2.2.5)$$

basiert dieser Ansatz darauf, dass die gesamte Zeitabhängigkeit als Störung eben dieses Potentials aufgefasst wird. Diese Idee wird von Timmer *et al.* dazu benutzt die Anregungsspektren zu simulieren, die bei der Adsorption oder Streuung eines Partikels an einer Oberfläche erzeugt werden. Dies entspricht den experimentellen Gegebenheiten der Chemostrom-Messungen von Nienhaus *et al.* [27] (siehe Kapitel 1.1). Durch Anwenden von zeitabhängiger Störungstheorie erhalten Timmer *et al.* dann den Ausdruck

$$P_{ex}(\omega) = \sum_{ij} \left| \int_{-\tau}^{\tau} \frac{dt}{\hbar} p_{ij}(t) \right|^2 \delta(\omega - (\epsilon_j - \epsilon_i)) \quad (2.2.6)$$

für das Anregungsspektrum. Dabei ist  $\omega$  die Energie,  $\epsilon_i$  die Eigenenergien des besetzten Zustands  $i$  und  $\epsilon_j$  die Eigenenergien des unbesetzten Zustands  $j$ . Die Transferamplitude  $p_{ij}$  für eine Anregung von Zustand  $i$  in Zustand  $j$  wird dabei folgendermaßen gebildet:

$$p_{ij}(t) = \langle \epsilon_j | V(Q(t)) | \epsilon_i \rangle \cdot e^{[i(\epsilon_j - \epsilon_i)t/\hbar]} \quad (2.2.7)$$

mit dem Störpotential  $V(Q(t))$ . Mit  $Q(t)$  wurde von Timmer *et al.* die Koordinate des adsorbierenden Partikels bezeichnet.

Dieser Ansatz erlaubt auf Grund seines geringen numerischen Aufwands die Analyse vielfältiger Systeme, die trotzdem systemspezifische Details liefern können. So wurden Anregungsspektren zu den Systemen H/Al(111) [77], H/K(110) [78], Mg/Mg(0001) [32] und Cl<sub>2</sub>/K(110) [79] berechnet. Dabei konnte wieder die Isotopenabhängigkeit des Chemostroms berechnet werden, sowie Unterschiede im Loch und Elektronenspektrum im Fall von H/K(110) festgestellt werden. Da der störungstheoretische Ansatz nur in erster Ordnung berechnet wird, ist dieses Verfahren weniger aufwendig zu berechnen. Für die Übereinstimmung mit vollständig nicht-adiabatischen Rechnungen wären jedoch sehr viel höhere Ordnungen (>10. Ordnung) [80] der Störungstheorie notwendig.

### 2.2.3. Molekulardynamik mit elektronischer Reibung

Die grösste hier vorgestellte Näherung zur Beschreibung von nicht-adiabatischen Effekten, ist die Modifikation der Dynamik auf der BO-Fläche durch einen Reibungskoeffizienten. In niedrigster Ordnung resultiert dieser Ansatz in einer Kraft, die proportional zu der Geschwindigkeit der Partikel auf diese wirkt. Diese Abhängigkeit bedingt einen reibungsähnlichen Charakter dieser Kraft, so dass man von elektronischer Reibung spricht. Dieser Ansatz ist zuerst 1975 von E. G. d'Agliano *et al.* [81] zur Beschreibung des Energietransfers in das elektronische System aus der Bewegung von Adsorbaten an einer Metalloberfläche eingeführt worden. Diese Idee wurde auch von Trail *et al.* [82–84] als Näherung für die nicht-adiabatischen Effekte benutzt, die durch ein Adsorbat an einer Oberfläche entstehen.

Unter der Voraussetzung, dass auf ein sich änderndes Potential eine lineare Antwort durch das elektronische System erfolgt, wurde durch Trail *et al.* folgender Ausdruck für die Änderung der nicht-adiabatischen Energie aufgestellt:

$$\dot{E}_{non-ad}(t) = \dot{z}(t) \int_{-\infty}^t dt' \Lambda(t-t'; z(t)) z(t') \quad (2.2.8)$$

wobei  $z$  der Abstand des Adsorbats von der Oberfläche, und  $\Lambda$  die sogenannte Gedächtnisfunktion des Systems ist, welche die Information der Zeitentwicklung des Systems bis zum Zeitpunkt  $t$  enthält. Diese Funktion ist dabei durch folgendes Integral definiert:

$$\Lambda(\tau; z) = \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{dV_{ext}(\vec{r}, z)}{dz} \left( \chi(\vec{r}, \vec{r}', \tau; z) - \delta(\tau) \int_0^\infty d\tau' \chi(\vec{r}, \vec{r}', \tau'; z) \right) \frac{dV_{ext}(\vec{r}', z)}{dz}. \quad (2.2.9)$$

Dabei steht  $V_{ext}(\vec{r}, z)$  für das Potential, welches auf ein Elektron am Ort  $\vec{r}$  wirkt, und  $\chi(\vec{r}, \vec{r}', \tau; z)$  für den sogenannten Dichte-Dichte Antwort Kern. Dieser wird implizit definiert über die Dichteänderung  $\delta n(\vec{r}, t)$  bei der Potentialstörung  $\delta V(\vec{r}, t)$ :

$$\delta n(\vec{r}, t) = \int_{-\infty}^t dt' \int d\vec{r}' \chi(\vec{r}, \vec{r}', t - t'; z) \delta V(\vec{r}', z). \quad (2.2.10)$$

Im Grenzwert kleiner Variationen konnten Trail *et al.* [82] zeigen, dass diese Gedächtnisfunktion im Fourierraum durch folgenden Ausdruck zu approximieren ist:

$$\tilde{\Lambda}(\omega, z(t)) = -i \eta(z(t)) \omega \quad (2.2.11)$$

wobei  $\eta(z)$  eine reellwertige Funktion ist. Auf diese Weise ergibt sich für die Änderungsrate der nicht-adiabatischen Energie der Ausdruck:

$$\dot{E}_{non-ad}(t) = \dot{z}(t)^2 \eta(z(t)). \quad (2.2.12)$$

Damit lässt sich dann leicht zeigen, dass diese Näherung einer Definition einer Reibungskraft  $F_r$  entspricht:

$$F_r(t) = -\eta(z(t)) \cdot \dot{z}(t). \quad (2.2.13)$$

Hierbei wird die Funktion  $\eta(z(t))$  als Reibungskoeffizient bezeichnet. Da diese Funktion nur noch von der aktuellen Position des Adsorbats abhängt, kann mit dieser Theorie kein System beschrieben werden, bei der die Entwicklung bis zum Zeitpunkt  $t$  relevant ist. Diese Theorie ist damit gedächtnislos.

Durch zeitabhängige DFT-Rechnungen im adiabatischen Limes ist es dann möglich diesen Reibungskoeffizienten mit folgender Formel zu berechnen:

$$\eta(z) = \pi \hbar \sum_{\sigma} \sum_{\alpha, \alpha'} \left| \left\langle \epsilon_{F\alpha, \sigma} \left| \frac{\partial V_{\sigma}}{\partial z} \right| \epsilon_{F\alpha', \sigma} \right\rangle \right|^2 \quad (2.2.14)$$

wobei  $\alpha$  und  $\alpha'$  für die entsprechenden Quantenzahlen an der Fermifläche stehen, und  $V_{\sigma}$  für das Kohn-Sham-Potential bei Spin  $\sigma$ . Mit diesem Verfahren haben Trail *et al.* [82–84] Rechnungen für den Isotopeneffekt bei der Erzeugung von Elektronen-Loch-Paaren im Fall von Wasserstoff oder Deuterium an einer Metalloberfläche durchführen können, die mit den Messungen an Chemostrom-Experimenten von Nienhaus *et al.* [85] (siehe Kapitel 1.1) übereinstimmen. Für den Fall eines Spinübergangs zeigt sich jedoch, dass die Definition des Reibungskoeffizienten zu einer Singularität führt [82, 84]. Durch weitere Näherungen ist es zwar möglich, in diesem Fall trotzdem zu einem physikalischen Ergebnis zu kommen, diese ist jedoch eher willkürlich [86], womit eine genauere Theorie notwendig ist.

## 2.2.4. Molekulardynamik mit zeitabhängigem Newns-Anderson Modell

Eine exakte Zeitentwicklung des elektronischen Systems, allerdings basierend auf dem numerisch weniger aufwändigen Newns-Anderson-Modell, wurde von Mizielinski und Bird [80, 87–89] benutzt, um das Verhalten von nicht-adiabatischen Effekten bei Oberflächenreaktionen zu studieren.

Das Newns-Anderson Modell gehört zu den Standardmodellen der Oberflächenphysik und wurde ursprünglich von Anderson [90] entwickelt, um magnetische Störungen in einem Metall zu untersuchen. Die Weiterentwicklung auf die Beschreibung von Adsorbat-Metall-Systemen erfolgte dann durch Newns [91]. Die Zeitabhängigkeit dieses Modells ist in diesen frühen Arbeiten nicht beachtet worden, da das Modell nur zu Aussagen über den elektronischen Grundzustand diente. Mizielinski und Bird [80, 87–89] haben nun die Zeitabhängigkeit dieses Modells untersucht. Der Vorteil dieser Art der Beschreibung ist, dass sie teilweise sogar analytische Aussagen liefern kann. In diesem Modell wird für das Adsorbat nur ein einziges Orbital angenommen. Das Substrat wird durch eine endliche Anzahl von Metallzuständen beschrieben. Das Modell ignoriert also sämtliche Atombewegungen im Material ebenso wie weitere Effekte, zum Beispiel die Kopplung zwischen Elektronen innerhalb des Metalls.

Das zeitabhängige Newns-Anderson-Modell basiert auf einem Hamiltonoperator der in seiner Heisenbergdarstellung folgendermaßen aussieht (nach [86]):

$$\hat{H}(t) = \sum_{\sigma} \epsilon_a(t) \hat{n}_{a\sigma}(t) + \sum_{k\sigma} \epsilon_{k\sigma} \hat{n}_{k\sigma}(t) + \sum_{k\sigma} (V_{ak}(t) \hat{c}_{a\sigma}^{\dagger}(t) \hat{c}_{k\sigma}(t) + H.c.) + U \hat{n}_{a\sigma}(t) \hat{n}_{a-\sigma}(t), \quad (2.2.15)$$

dabei stellt  $a$  den Adsorbatzustand dar,  $k$  nummeriert die Metallzustände und  $\sigma$  steht für den Spin.  $\hat{c}_{a\sigma}^{\dagger}$  und  $\hat{c}_{k\sigma}$  stehen für die Erzeugungs- beziehungsweise Vernichtungsoperatoren. Aus diesen lassen sich die Besetzungszahloperatoren  $\hat{n}$  erzeugen, während die Energien  $\epsilon$  für die Eigenenergien des Adsorbats oder des Metalls stehen.  $V_{ak}$  ist das Transferelement zwischen dem Metallzustand  $k$  und dem Adsorbatzustand. Abschließend wird noch die Coulombabstoßungsenergie  $U$  für das zweite Adsorbatelektron in den Operator eingefügt. Dieser Operator wird anschließend durch eine Molekularfeldnäherung vereinfacht, und eine Zeitentwicklung durchgeführt.

Mit Hilfe dieses Modells haben Mizielinski und Bird [80, 87–89] Anregungsspektren und Isotopeneffekte errechnet. Ebenfalls wurden die starken elektronisch nicht-adiabatischen Effekte während des Spinübergangs im Fall von H/Al(111) untersucht.

Innerhalb dieses Modells ist es auf Grund des geringeren numerischen Aufwands auch möglich einen Vergleich zwischen störungstheoretischen Betrachtungen der Zeitentwicklung und der exakten Zeitentwicklung des elektronischen Systems aufzustellen. Dabei konnten Mizielinski und Bird [80, 87–89] zeigen, dass für die Berechnung des Energietransfers im Fall von kleinen nicht-adiabatischen Effekten sowohl störungstheoretische Ansätze wie auch die Näherung durch lineare Reibung zu akzeptablen Ergebnissen führen. Diese Aussage gilt jedoch nicht für das Anregungsspektrum oder Fällen, in denen starke nicht-adiabatische Effekte auftreten. Aus diesem Grund empfehlen Mizielinski und Bird [80] TDDFT als den besten allgemeinen Ansatz, um quantitativ korrekte nicht-adiabatische Effekte zu berechnen.

### 3. Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten *ab initio* Rechnungen vorgestellt. Das ist, für die Berechnung von elektronisch nicht-adiabatischen Vorgängen, die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie mit ihrem Anschluss an die Ehrenfest-Dynamik. Zur notwendigen Berechnung des Grundzustands wird zuerst die Dichtefunktionaltheorie vorgestellt.

Als *ab initio* Theorie stellt die Schrödingergleichung<sup>4</sup>

$$\hat{H} \Psi((\tilde{R}_I)_{I=1,\dots,N_i}, (\tilde{r}_i)_{i=1,\dots,N_e}, \tau) = i \frac{\partial}{\partial \tau} \Psi((\tilde{R}_I)_{I=1,\dots,N_i}, (\tilde{r}_i)_{i=1,\dots,N_e}, \tau)$$

die Basis der verschiedenen Methoden dar. Diese ist hier zunächst für das Gesamtsystem von  $N_i$  Kerne (an den Orten  $\tilde{R}_I$ ) sowie  $N_e$  Elektronen (an den Orten  $\tilde{r}_i$ ) aufgestellt. Der Hamiltonoperator des Gesamtsystems

$$\hat{H} = \hat{T}_{el} + \hat{T}_{kern} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{kern-kern} + \hat{V}_{el-kern} \quad (3.0.1)$$

besteht aus den kinetischen Energieoperatoren für Kerne  $\hat{T}_{kern}$  und Elektronen  $\hat{T}_{el}$ , den Wechselwirkungsoperatoren zwischen Elektronen  $\hat{V}_{el-el}$ , zwischen Kernen  $\hat{V}_{kern-kern}$  und zwischen Elektronen und Kernen  $\hat{V}_{el-kern}$ . Da diese Gleichung, wie bereits in Kapitel 2 dargestellt, für Festkörper und Oberflächen direkt nicht lösbar ist, wird die von Born und Oppenheimer vorgeschlagene Trennung von Elektronen und Kernen auch im Folgenden verwendet. Die vorgestellten Umformungen betreffen somit nur die Schrödingergleichung der Elektronen:

$$\hat{H}_{\mathcal{R}} \Psi_{\mathcal{R}}((\vec{r}_i)_{i=1,\dots,N_e}, \tau) = i \frac{\partial}{\partial \tau} \Psi_{\mathcal{R}}((\vec{r}_i)_{i=1,\dots,N_e}, \tau), \quad (3.0.2)$$

welche durch die Position sämtlicher Kerne  $\mathcal{R} = (\vec{R}_I)_{I=1,\dots,N_i}$  parametrisiert ist. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}_{\mathcal{R}}$  stellt sich dann als Summe aus den Operatoren der kinetischen Energie  $\hat{T}_{el}$  der Elektronen, der Wechselwirkung  $\hat{V}_{el-el}$  zwischen den Elektronen sowie zwischen den Kernen  $\hat{V}_{kern-kern}$  und zwischen den Elektronen und den Kernen  $\hat{V}_{el-kern}$  dar. Die folgenden Methoden sind zunächst Umformungen dieser Gleichungen, die dann im zweiten Schritt Näherungen zulassen, die diese Methoden numerisch berechenbar machen.

---

<sup>4</sup>Im Folgenden werden sämtliche Gleichungen sofern nicht anders angegeben in atomaren Einheiten notiert:  $m_e = \hbar = |e| = 1$ . Des Weiteren wird die Zeitvariable im Folgenden mit  $\tau$  statt  $t$  bezeichnet.

## 3.1. Theorie des Grundzustands: Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie ist ein Ansatz für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung, die von Hohenberg und Kohn 1964 [92] formuliert worden ist. Diese Theorie ist, obwohl schon über 50 Jahre alt, eine der erfolgreichsten und meist benutzten theoretischen Beschreibungen von Vielteilchensystemen.

Diese Theorie basiert auf den beiden Hohenberg-Kohn Theoremen. Diese lauten für nicht entartete Systeme:

- Sind zwei elektronische Systeme in den Potentialen  $v_1(\vec{r})$  und  $v_2(\vec{r})$  gefangen, und haben die selbe Grundzustandsdichte  $n(\vec{r})$ , so unterscheiden sich die Potentiale nur durch eine Konstante  $c$ .
- Bei einem gegebenen externen Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  ist die Grundzustandsenergie des Systems das globale Minimum des Energiefunktionals  $E[n]$  und die Dichte, die dieses Funktional minimiert, die Grundzustandsdichte  $n_0(\vec{r})$ .

Das Energiefunktional  $E[n]$  lautet dann bei gegebenem externen Potential  $V_{ext}(\vec{r})$ :

$$E_{V_{ext}}[n] := F_{HK}[n] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d^3\vec{r}, \quad (3.1.1)$$

wobei  $F_{HK}[n]$  das sogenannte Hohenberg-Kohn-Funktional ist, dessen Definition wie folgt lautet

$$F_{HK}[n] := T[n] + W[n] \quad (3.1.2)$$

und stellt damit die Summe aus den Funktionalen der kinetischen Energie  $T[n]$  und der Wechselwirkungsenergie  $W[n]$  dar.

Die Schwierigkeit der Beschreibung des Vielteilchensystems ist somit lediglich auf die Definition des Hohenberg-Kohn-Funktional verlagert. Allerdings sorgt die Verwendung der Dichte als relevante Größe für eine Reduktion des numerischen Aufwands im Gegensatz zur Vielteilchenwellenfunktion.

Die numerisch anwendbare Theorie liefert die Weiterentwicklung durch Kohn und Sham [93], welche zeigen konnten, dass die Grundzustandsdichte des wechselwirkenden Systems sich als selbst konsistente Lösung eines nicht wechselwirkenden Einteilchen-Pseudosystems darstellen lässt. Dieses im Folgenden Kohn-Sham(KS)-System genannte System basiert auf folgender Schrödingergleichung

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\phi_i(\vec{r}) + V_{eff}([n],\vec{r})\phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\phi_i(\vec{r}), \quad (3.1.3)$$

in der die Dichte durch eine Summe der Produkte der Besetzungszahlen  $f_i$  und des Betragsquadrats der Wellenfunktionen der zugehörigen Kohn-Sham-Orbitale  $\phi_i$  errechnet wird:

$$n(\vec{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (3.1.4)$$

Summiert man über alle Besetzungszahlen  $f_i$ , so erhält man die Gesamtzahl der Elektronen des Vielteilchensystems. Das effektive Potential  $V_{eff}$  kann man dann in folgende Beiträge aufteilen:

$$V_{eff} = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}). \quad (3.1.5)$$

Neben dem externen Potential  $V_{ext}(\vec{r})$  des Vielteilchensystems wird die Wechselwirkung der Elektronen untereinander durch zwei Komponenten beschrieben. Die eine ist das Hartree-Potential  $V_H(\vec{r})$ , das man folgendermaßen darstellen kann:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' . \quad (3.1.6)$$

Die andere ist das Austausch- und Korrelationspotential  $V_{XC}(\vec{r})$ , in dem nun die gesamte Problematik des Vielteilchensystems steckt. Formal stellt sich das Austausch-Korrelations-Potential durch den Ausdruck

$$V_{XC}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{XC}[n]}{\partial n(\vec{r})} \quad (3.1.7)$$

dar, wobei  $E_{XC}[n]$  die Austausch-Korrelations-Energie ist. Bis zu diesem Punkt wäre eine Lösung des Systems noch exakt. Da die exakte Lösung allerdings auch für diesen Ansatz nur für einfachste Systeme möglich ist, muss an diesem Punkt eine Näherung für die Austausch-Korrelations-Energie durchgeführt werden.

Die einfachste Näherung ist dabei die Lokale-Dichte-Näherung (LDA: (L)ocal (D)ensity (A)pproximation) [94], die bereits eine sehr gute Näherung darstellt, obwohl sie auf dem Modell eines homogenen Elektronengases beruht.

Die Näherung, die in vorliegender Arbeit benutzt wird, ist die Generalisierte-Gradienten-Näherung (GGA: (G)eneral (G)radient (A)pproximation) in ihrer Form nach Perdew, Burke und Ernzerhof [95]. Diese benutzt zur Berechnung der Austausch-Korrelations-Energie nicht nur die Dichte  $n(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$ , sondern außerdem auch den Gradienten der Dichte:

$$E_{XC}^{GGA} = \int f_{XC}^{GGA}(n(\vec{r}), |\nabla(n(\vec{r}))|) d^3\vec{r} . \quad (3.1.8)$$

Der funktionale Zusammenhang  $f_{XC}^{GGA}$  wird dabei ausschließlich durch *ab initio* Betrachtungsweisen bestimmt, und berechnet sich aus störungstheoretischen Überlegungen für geringe Veränderungen eines homogenen Elektronengases. Darüber hinaus gibt es noch andere Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional, welche zum Beispiel Beschreibungen von Van-der-Waals-Beziehungen ermöglichen [96].

## 3.2. Theorie der Zeitabhängigkeit: zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie ist eine durch Runge und Gross 1984 [97] entwickelte Theorie, die analog wie die Dichtefunktionaltheorie die Dichte als relevante und einfacher zu beschreibende Größe nutzt. Sie basiert allerdings nicht auf den Theoremen von Hohenberg und Kohn. Stattdessen ist die Grundlage der TDDFT das sogenannte Runge-Gross-Theorem. Wie auch bei der DFT wird in der TDDFT ein Kohn-Sham-Ersatzsystem verwendet, womit eine konstruktive Vorgabe für die Rechnungen gegeben ist. TDDFT ist wie DFT ein wichtiges Werkzeug der Theorie, das bereits in vielfältiger Weise benutzt und beschrieben worden ist. Aus diesem Grund werden zur TDDFT in dieser Arbeit nur die Grundlagen dargestellt, dem interessierten Leser wird für weitergehende Aussagen zur TDDFT das Buch von Marques [54] nahegelegt.

Die Fragestellung, die die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie zu lösen versucht, ist ein Anfangswertproblem der zeitabhängigen Schrödingergleichung des gekoppelten Vielteilchensystems der Elektronen:

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} \Psi_i(\vec{r}, \tau) = \hat{H}(\tau) \cdot \Psi_i(\vec{r}, \tau). \quad (3.2.1)$$

Der Hamilton-Operator setzt sich dabei aus den Operatoren der kinetischen Energie  $\hat{T}(\tau)$ , dem externen Potential  $\hat{V}_{ext}(\tau)$  und der Wechselwirkungsenergie zwischen den Elektronen  $\hat{V}_{ee}(\tau)$  zusammen:

$$\hat{H}(\tau) = \hat{T} + \hat{V}_{ext}(\tau) + \hat{V}_{ee}. \quad (3.2.2)$$

Grundlage der TDDFT ist, wie schon dargestellt, das Runge-Gross-Theorem. Dieses besagt, dass eine bijektive Abbildung zwischen dem zeitabhängigen externen Potential  $\hat{V}_{ext}(\tau)$  und der zeitabhängigen Einteilchendichte des Systems  $n(\vec{r}, \tau)$  besteht. Diese Abbildung ist, bis auf eine zeitabhängige Konstante  $c(\tau)$  des Potentials, eindeutig. Die in diesem Zusammenhang zu definierende Größe  $n(\vec{r}, \tau)$  ist als die Summe der Quadrate der zeitabhängigen Vielteilchen Wellenfunktionen  $\Psi$  für einen Spin  $\sigma$  zu schreiben:

$$n(\vec{r}, \tau) = N \sum_{\sigma, \sigma_2, \dots, \sigma_N} \int d^3\vec{r}_2 \dots \int d^3\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}\sigma, \vec{r}_2\sigma_2, \dots, \vec{r}_N\sigma_N, \tau)|^2. \quad (3.2.3)$$

Der Beweis dieses Theorems ist im Gegensatz zum Hohenberg-Kohn-Theorem nicht aus dem Ritzschen-Prinzip herleitbar. Der Beweis soll hier nicht durchgeführt werden, auch hier sei der Leser auf das Kapitel 4 im Buch von Marques [54] verwiesen, in dem dieser im Detail durchgeführt wird. Er basiert auf einer Taylorentwicklung des Potentials nach dem Anfangszeitpunkt  $\tau_{init}$ , womit dann der bijektive Zusammenhang zwischen Dichte und Potential bewiesen werden kann. Allerdings wird in diesem Beweis die Existenz eines zu einer Dichte zugehörigem Potential nicht bewiesen, sondern vorausgesetzt. Ein anderer Beweis des Runge-Gross-Theorems, der einem Variationsprinzip folgt, führt ein Wirkungsintegral ein:

$$A[\phi] = \int_{\tau_0}^{\tau_1} \langle \phi(\tau) | i \frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}(\tau) | \phi(\tau) \rangle d\tau \quad (3.2.4)$$

beziehungsweise in Abhängigkeit von der Dichte:

$$A[n] = \int_{\tau_a}^{\tau_b} \langle \phi[n](\tau) | i \frac{\partial}{\partial \tau} - \hat{H}(\tau) | \phi[n](\tau) \rangle d\tau. \quad (3.2.5)$$

Dieses Wirkungsintegral besitzt einen stationären Punkt bei der wahren Elektronendichte des Vielteilchensystems. Dies stellt an dieser Stelle jedoch einen Widerspruch an die Kausalität dar, da ein über diese Wirkung definiertes Potential

$$V_{ext}(\vec{r}, \tau) = \frac{\partial A[n]}{\partial n(\vec{r}, \tau)} \quad (3.2.6)$$

zum Zeitpunkt  $\tau_a$  von späteren Zeiten  $\tau_b > \tau_a$  abhängig wäre. Dieses Problem wurde von Vignale [98] durch einen Zusatzterm gelöst:

$$V_{ext}(\vec{r}, \tau) = \frac{\partial A[n]}{\partial n(\vec{r}, \tau)} - i \left\langle \Psi[n](\tau_b) \left| \frac{\partial \Psi[n](\tau_b)}{\partial n(\vec{r}, \tau)} \right. \right\rangle. \quad (3.2.7)$$

Dieser Gesamtausdruck hat nun nicht mehr das Problem einer Nichtkausalität. Für weitere Details und dem Zusammenhang zur Keldysh-Kontur sei wieder auf das Buch von Marques [54] hingewiesen.

Den Erfolg der TDDFT verdankt, wie auch schon die DFT, der Beschreibung der Dichte durch ein Kohn-Sham-Ersatzsystem. Dieses ist wiederum ein nicht-wechselwirkendes Einteilchen-System und gehorcht der folgenden Schrödingergleichung:

$$i \frac{\partial}{\partial \tau} \varphi_i(\vec{r}, \tau) = \left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}[n; \Phi_{init}](\vec{r}, \tau) \right) \varphi_i(\vec{r}, \tau) = \hat{H}_{KS}(\tau) \varphi_i(\vec{r}, \tau), \quad (3.2.8)$$

wobei das effektive Kohn-Sham Potential  $V_{KS}[n; \Phi_{init}]$  ein Funktional der Dichte  $n(\vec{r}, \tau)$  und dem Startzustand  $\Phi_{init}$  ist. Diese Abhängigkeit vom Startzustand ist im Fall von nicht-entarteten Grundzustand-Startzuständen für das KS-System  $\Phi_{init}$  und das wahre Vielteilchensystem  $\Psi_{init}$  nicht gegeben, wodurch das KS-Potential wie in der DFT zu einem reinen Dichtefunktional wird:

$$V_{KS}[n](\vec{r}, \tau) = V_{ext}(\vec{r}, \tau) + \int \frac{n(\vec{r}', \tau)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 r' + V_{XC}[n](\vec{r}, \tau) \quad (3.2.9)$$

Die zeitabhängige Dichte kann somit aus den KS-Wellenfunktionen  $\varphi_i(\vec{r}, \tau)$  gebildet werden:

$$n(\vec{r}, \tau) = \sum_i^{\varphi_{i, \tau=0} \text{ besetzt}} |\varphi_i(\vec{r}, \tau)|^2. \quad (3.2.10)$$

Diese wiederum können durch eine einfache Zeitpropagation aus den Startzuständen errechnet werden, in dem auf diese der Zeitentwicklungsoperator

$$\hat{U}(\tau, \tau_i) = \hat{T} \left[ e^{-i \int_{\tau_i}^{\tau} \hat{H}_{KS}(\tau') d\tau'} \right] \quad (3.2.11)$$

angewendet wird, wobei mit  $\hat{T}$  der Zeitordnungsoperator bezeichnet wird. Da dieser für das Potential  $V_{KS}[n](\vec{r}, \tau)$  nicht ohne weiteres berechenbar ist, kann dieser im Limes kleiner Zeitintervalle  $\Delta\tau$  näherungsweise weggelassen werden [99]:

$$\hat{U}(\tau + \Delta\tau, \tau) = e^{-i \int_{\tau}^{\tau + \Delta\tau} \hat{H}_{KS}(\tau') d\tau'}, \quad (3.2.12)$$

so dass für die Zeitentwicklung nur noch die Berechnung des zeitabhängigen Austausch-Korrelations-Potentials (XC-Potential: e(X)change (C)orrelation potential) problematisch ist. Für dieses werden, wie in der DFT auch, Näherungen verwendet, die nach wie vor ein sehr aktives Feld der aktuellen Forschung sind [100–103].

Die in dieser Arbeit verwendete Näherung ergibt sich als adiabatische Näherung an das Grundzustands-XC-Potential der DFT:

$$V_{XC}^{adiabatisch}(\vec{r}, \tau) = V_{XC}^{DFT}([n], \vec{r})|_{n(\vec{r}, \tau)} \quad (3.2.13)$$

Zeitabhängige Effekte in Austausch und Korrelation werden damit zwar nicht beschrieben, jedoch sollte der Fehler bei Systemen die sich in der „Nähe“ des Grundzustands bewegen

klein sein. Das aus der Generalisierten-Gradienten-Approximation der DFT nach Perdew, Burke und Ernzerhof [95] entwickelte Potential wurde in dieser Arbeit verwendet. Für die numerische Methode der Integration der Wellenfunktionen mittels eines Programms sei auf Anhang A.2 verwiesen. Die Beschreibung der Dynamik der Ionen ist neben den TDDFT-Berechnungen der elektronischen Wellenfunktionen notwendig, was im folgenden Kapitel beschrieben wird.

### 3.2.1. Theorie der Dynamik: Ehrenfest-Näherung mit TDDFT

Das bereits in Kapitel 2.2 eingeführte Prinzip der mittleren Trajektorie und das damit einhergehende Prinzip der Ehrenfest-Dynamik soll im Weiteren an die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie gekoppelt werden. Dazu wird die Gleichung der Ehrenfest-Näherung, welche die Kraft auf die Trajektorien  $\vec{R}_I$  der Ionen bestimmt,

$$m_I \ddot{\vec{R}}_I(\tau) = - \left\langle \Phi(\tau) \left| \nabla_{R_I} \hat{H}(\vec{R}_I(\tau), \tau) \right| \Phi(\tau) \right\rangle \quad (3.2.14)$$

mit Hilfe der zeitabhängigen Dichte zu dem Ausdruck umgestellt:

$$m_I \ddot{\vec{R}}_I(\tau) = - \int d^3\vec{r} \cdot n(\vec{r}, \tau) \cdot \nabla_{R_I} V_0(\vec{r}, \vec{R}_I). \quad (3.2.15)$$

Dabei wird das Potential  $V_0(\vec{r}, \vec{R}_I)$  der Wechselwirkungsenergie verwendet, welches neben der elektronischen Wechselwirkung auch die ionische umfasst:

$$V_0(\vec{r}, \vec{R}_I) = - \sum_I \frac{Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} + \frac{1}{N} \sum_{J < I} \frac{Z_J \cdot Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \quad (3.2.16)$$

Für die numerische Integration der Zeitentwicklung ist somit das ionische mit dem elektronischen System gekoppelt.

In Kapitel 2.1 wurden bereits die Grenzen der Dynamik auf einer mittleren Trajektorie dargestellt und einige Lösungen dieser Probleme diskutiert. Ein weiteres Problem, das sich durch die Kopplung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie mit der Ehrenfest-Dynamik ergibt, ist eine Frage des Energieerhalts, wenn es um die Interpretation der Ergebnisse geht. Die Kopplung der Trajektorien an das elektronische System bedingt, dass die Gesamtenergie des Systems erhalten bleiben muss. Die Gesamtenergie wird dabei als Summe aus der Energie des elektronischen Systems und der kinetischen Energie der Ionen aufgefasst. Dieser Gesamtenergieerhalt kann als Test für die Richtigkeit der numerischen Integration herangezogen werden.

Bei der Interpretation der Anregungen des elektronischen Systems ergeben sich auf Grund der Darstellung des KS-Systems partiell besetzte Zustände. Die gängige Interpretation von gebrochenen Besetzungszahlen ist nach Engel und Dreizler [104], dass Anregungen in diesen Zustand mit einer Wahrscheinlichkeit auftreten, die der Besetzungszahl entspricht. Die Kopplung der Trajektorien an die zeitabhängige Dichte kann jedoch zur Folge haben, dass Anregungen im elektronischen System induziert werden, welche Zustände hoher Energie partiell besetzten. Die Energie dieser Zustände kann so hoch sein, dass sie über der in dem System verfügbaren Anregungsenergie liegt. Eine Interpretation als

Anregung mit geringer Wahrscheinlichkeit würde damit zu einer Verletzung des Energieerhalts führen<sup>5</sup>. Wie auch schon im Fall der Problematik der mittleren Trajektorien liefert die Methode des „Surface Hopping“ die Lösung für dieses Problem. Denn innerhalb eines „Surface Hopping“-Algorithmus würden solche elektronischen Anregungen ausgeschlossen sein. Im Rahmen der Ehrenfest-Dynamik ist somit zu überprüfen, dass diese Effekte nicht die dominierenden sind.

Die im Folgenden vorgestellten DFT-Rechnungen und TDDFT-Rechnungen wurden mit Hilfe des Programms des Fritz-Haber-Instituts [75] und einer in der Arbeitsgruppe erstellten Erweiterung dieses Programms [76] durchgeführt (siehe Anhang A).

---

<sup>5</sup>Die durch diese Anregung erzeugten nicht-adiabatischen Effekte werden im Weiteren als Ehrenfest-Fehler bezeichnet.

## 4. *Ab initio* Betrachtungen des Grundzustands

Zum Verständnis der dynamischen Vorgänge an der Oberfläche ist zunächst eine detaillierte Betrachtung der statischen Ergebnisse notwendig. Das folgende Kapitel gibt dazu einen Überblick über Eigenschaften des Grundzustands des HCl-Moleküls und der Al-(111)-Oberfläche, die einen Einfluss auf einen nicht-adiabatischen Energietransfermechanismus haben können. Der Fokus liegt dabei auf dem elektronischen System des HCl-Moleküls und dessen Verhalten beim Kontakt mit der Oberfläche.

Da auf Grund des numerischen Aufwands der Dynamik die Abschneideenergie der Rechnungen auf 10 Rydberg begrenzt werden musste, wurden die statischen Rechnungen ebenfalls bei dieser Abschneideenergie durchgeführt. Zur Abschätzung des sich daraus ergebenden Fehlers wurden ausgewählte Konfigurationen mit höherer Abschneideenergie berechnet.

Da das System HCl auf Al(111)-Oberfläche bereits durch den Autor in seiner Diplomarbeit [105] mit Hilfe des `fh96md`-Programms [75] untersucht worden ist, sind eine Reihe von Ergebnissen bereits dort dargestellt worden. Zum besseren Verständnis der hier vorgestellten Ergebnisse sind die wichtigsten Resultate der Diplomarbeit in Anhang D zusammengefasst. Wo es notwendig ist, wird auf diesen Anhang Bezug genommen, sie stellen jedoch keinen Teil dieser Dissertation dar.

Die Daten und Ergebnisse dieses Kapitels und des folgenden Kapitels wurden in Teilen bereits in den Veröffentlichungen des Autors [106] und [107] verwendet.

### 4.1. Das HCl-Molekül

Das HCl-Molekül stellt ein heterogenes zweiatomiges Molekül mit einer abgeschlossenen Elektronenschale dar. Damit liegt zum einen keine Spinpolarisierung des Moleküls vor, zum anderen wird ein Ladungsübertrag von der Oberfläche auf das Molekül im Grundzustand nicht bevorzugt (siehe Kapitel 4.3.3).

Aufbauend auf den im Rahmen der Diplomarbeit des Autors behandelten Konvergenzuntersuchungen des Moleküls (siehe Anhang D), wurde das Verhalten des HCl-Moleküls in DFT-Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit weitergehend untersucht. Abbildung 4.1.1 zeigt die Ergebnisse dieser Rechnungen. Die Konvergenz wird ebenfalls bei einer Abschneideenergie von 30 *Ry* erreicht. Die Rechnungen mit 10 *Ry* Abschneideenergie der Ebene-Wellen-Basis zeigt ein flacheres Bindungspotential des Moleküls. Das hat zur Folge, dass die Positionen der klassischen Umkehrpunkte einer Molekülschwingung verschoben sind. Für die im Rahmen der TDDFT-Molekulardynamik-Rechnungen betrachteten Energien beträgt diese Verschiebung bis zu 0,2 *bohr*. Das bedeutet, dass die Schwingungsdauer bei einer Vibrationsenergie  $E_{vib}$  von 2,5 eV und 10 *Ry* Abschneideenergie um 8% von dem konvergierten Wert bei 30 *Ry* und bei der selben Vibrationsenergie abweicht.

Das Dipolmoment des Moleküls  $p_{HCl} = \|\vec{p}_{HCl}\|$  in der Gleichgewichtsposition weicht bei 10 *Ry* Abschneideenergie noch um 15% von dem konvergierten Wert ab (bei 30 *Ry* Abschneideenergie:  $p_{HCl} = 1,092 D$ ; Literaturwert(experimentell): 1,1086 *D* [108]). Diese Abweichung stellt sich jedoch als Verstärkung des Dipolmoments dar. Der Einfluss auf den elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfer sollte deshalb, wenn dieser auf dem Dipolmoment beruht, ebenso verstärkt sein. Der Variationsbereich des Dipolmoments während der Schwingung ist bei geringerer Abschneideenergie ebenfalls größer als bei 30 *Ry*. Die Berechnung des Dipolmoments erfolgt dabei innerhalb des `fhi96md` Programms im Rahmen der Dipolkorrektur für die nicht symmetrische Zelle in Bindungsachsenrichtung.

Für die Identifikation der Molekülzustände wurde die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Kohn-Sham-Zustände berechnet. Zur Darstellung wurden dann die Konturflächen bei einem bestimmten Wert genommen. Diese Konturflächen sind in Abbildung 4.1.2 für fünf Kohn-Sham-Molekülorbitale präsentiert.

Die besetzten Molekülorbitale bestehen aus den Chlor-Orbitalen  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  sowie dem Bindungspotential  $sp_z$ , das als Kombination aus dem Wasserstoff  $s$ -Orbital und dem  $p_z$ -Orbital des Chloratoms gebildet worden ist. In Abbildung 4.1.2 ist zusätzlich die Konturfläche des niedrigsten unbesetzten Zustands (LUMO: (L)owest (U)noccupied (M)olecular (O)rbital) dargestellt. Dieses entspricht einem  $sp_z^*$ -antibindendem Molekülorbital.

Die zugehörigen Eigenwerte der KS-Orbitale sind als Funktion der Bindungslänge in Abbildung 4.1.1 präsentiert. Sie werden dabei relativ zur Vakuumenergie  $E_{vak}$  der Superzelle bei der entsprechenden Abschneideenergie dargestellt. Die Eigenenergien der  $p_x$  und  $p_y$ -artigen Orbitale sind nahezu unabhängig von der Bindungslänge  $d_{H-Cl}$  und der Abschneideenergie. Das  $sp_z$ - und  $s$ -Orbital werden durch eine höhere Abschneideenergie um bis zu 200 *meV* in ihrer Eigenenergie abgesenkt. Die Eigenenergie dieser beiden Orbitale variiert durch die Änderung der Bindungslänge um etwa 3,5 *eV*.

Die stärkste Abhängigkeit von der Bindungslänge zeigt das niedrigste unbesetzte Orbital des Moleküls. Die Eigenenergie dieses Zustands variiert dabei um über 5 *eV* innerhalb der klassischen Umkehrpunkte bei einer Vibrationsanregung mit 2,5 *eV*. Während die Eigenenergie dieses Zustands beim Gleichgewichtsbindungsabstand und einer Abschneideenergie von 10 *Ry* etwa 75 *meV* niedriger als bei einer Abschneideenergie von 30 *Ry* ist, liegt die Energie dieses Zustands bei einem Bindungsabstand von 4 *bohr* und 10 *Ry* Abschneideenergie um 200 *meV* höher als in der bezüglich der Abschneideenergie konvergierten Rechnung. Wie in Kapitel 5 noch gezeigt wird, bedingt die Variation dieses Zustands den elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfermechanismus und folglich ist die Abweichung der Eigenenergie dieses Zustands für die Konvergenz dieser Rechnungen von Bedeutung. Da diese Energie für den Mechanismus jedoch relativ zur Fermienergie des Metalls zu betrachten ist, wird dies in Kapitel 4.3.4 weiter untersucht.

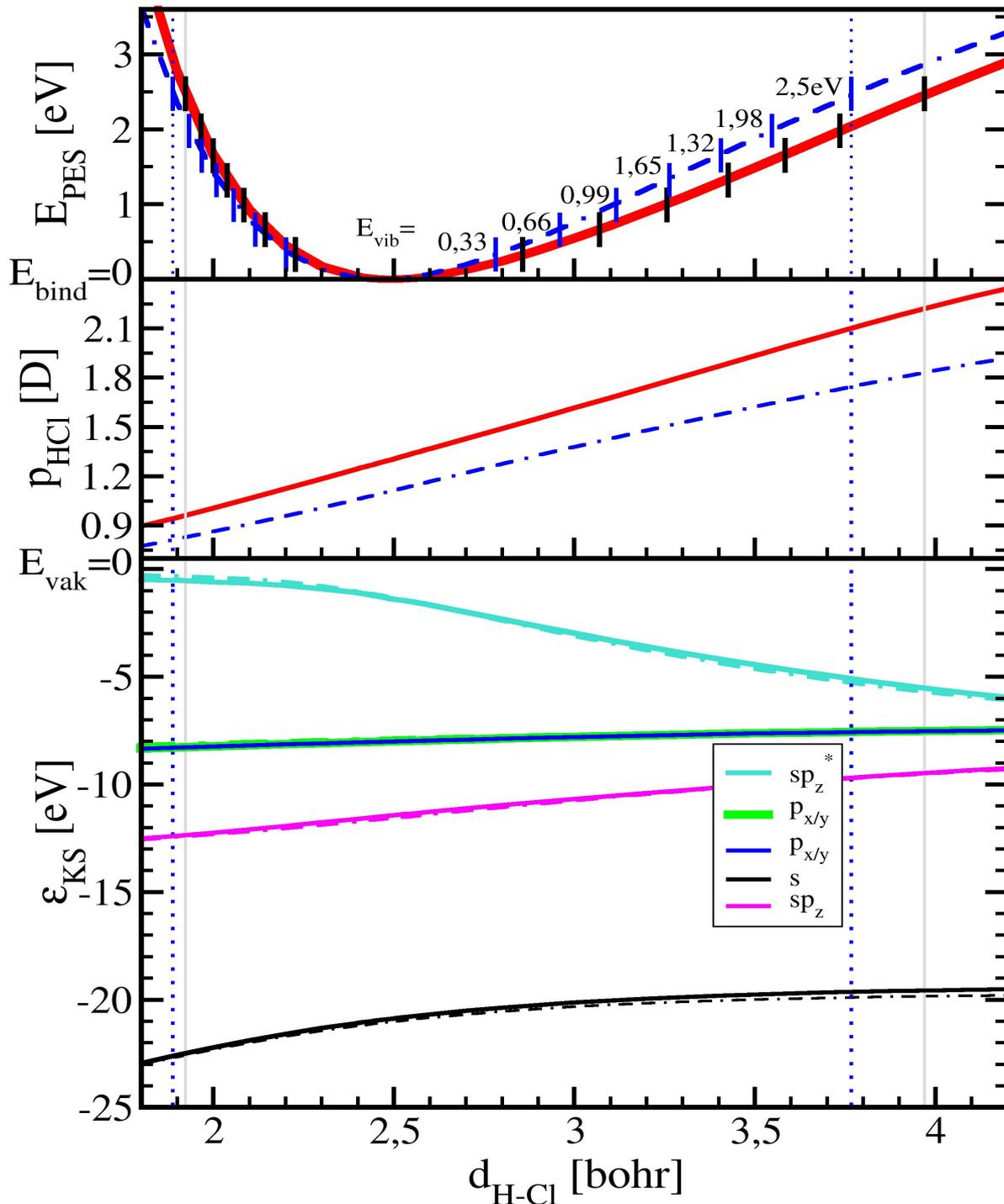
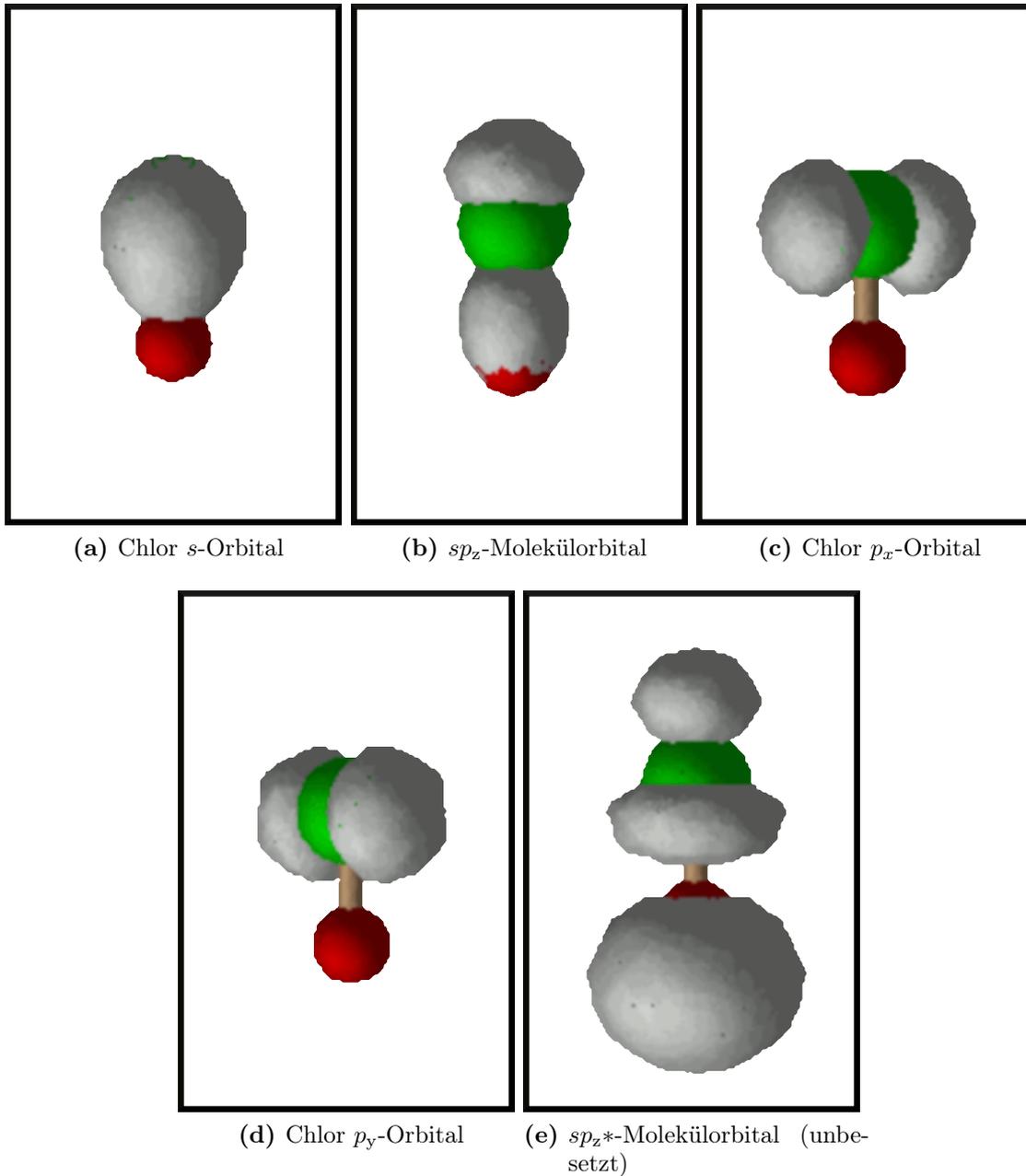


Abbildung 4.1.1.: Die Kohn-Sham-Eigenenergien  $\epsilon_{KS}$  relativ zur Vakuumenergie der Superzelle  $E_{vak}$  (unten), das Dipolmoment  $p_{HCl}$  (mitte) sowie das Bindungspotential  $E_{pot}$  relativ zur Bindungsenergie des Moleküls  $E_{bind}$  (oben) sind als Funktion des Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$  dargestellt. Durchgezogene Linien stehen für die Daten der Berechnungen bei  $10 Ry$  Abschneideenergie, gestrichelte Linien für die Berechnungen bei  $30 Ry$  Abschneideenergie. Die Umkehrpunkte der Molekülschwingung bei Vibrationsenergien  $E_{vib}$  der MD-Simulationen (siehe Kapitel 5) sind durch senkrechte Linien markiert.



**Abbildung 4.1.2.:** Konturflächen der KS-Orbitale des HCl-Moleküls im DFT-Gleichgewichtsabstand bei  $10 R_y$  Abschneideenergie, einem  $k$ -Punkt in einer kubischen Superzelle mit  $20 bohr$  Seitenlänge. Der Konturwert entspricht  $0,004 \frac{|e|}{bohr^3}$ .

## 4.2. Die Al(111)-Oberfläche

Wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, benutzen die Experimentatoren eine Goldoberfläche für die Streuexperimente mit HCl. Für die Exoelektronen-Messungen mit NO (siehe Kapitel 1.2.1) wird diese außerdem noch partiell mit Caesium bedeckt. Eine Beschreibung dieser Oberfläche ist durch die verwendeten Dichtefunktional-Methoden numerisch höchst aufwendig. Das liegt im Wesentlichen an Gold, welches zum einen mit elf Valenzelektronen die Anzahl der Elektronen in der Superzelle schnell ansteigen lässt. Zum anderen benötigt Gold im Rahmen der verwendeten numerischen Methoden (siehe Anhang A) sehr hohe Abschneideenergien für die Konvergenz. Sollte zusätzlich die Caesiumbedeckung beschrieben werden, müsste dazu die Frage der Konfiguration dieser Atome auf der Oberfläche geklärt werden. Dieser Fragestellung soll jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen werden.

Im Sinne eines Modellsystems für ein Metall wird eine Aluminiumoberfläche statt einer Goldoberfläche verwendet. Dabei ist allerdings zu beachten, dass Aluminium im Gegensatz zu Gold reaktiver ist. Es kommt in der Natur nahezu nur in chemisch gebundener Form vor, obwohl es das dritthäufigste Element der Erdkruste ist [109]. Durch Einschränkungen der Trajektorien lassen sich jedoch Oberflächenreaktionen verhindern. Damit ist die Verwendung von Aluminium als Modellsystem für die Untersuchung der Streuung eines Moleküls an der Oberfläche möglich.

Aluminium ist als Element der dritten Hauptgruppe und der Ordnungszahl 13, in DFT-Simulationen mit relativ geringem Aufwand berechenbar. Das liegt zum einen daran, dass mit den verwendeten Pseudopotentialen eine relativ geringe Abschneideenergie für die Konvergenz verwendet werden kann (siehe Anhang D). Zum anderen sorgen die drei Valenzelektronen pro Atom dafür, dass die Anzahl der zu berechnenden Elektronen den numerischen Aufwand nur moderat steigert.

Als Oberfläche wurde die (111)-Orientierung in Analogie zu dem Experiment mit Gold [34] gewählt. Diese Orientierung zeigt bei Aluminium keine Rekonstruktion [110].

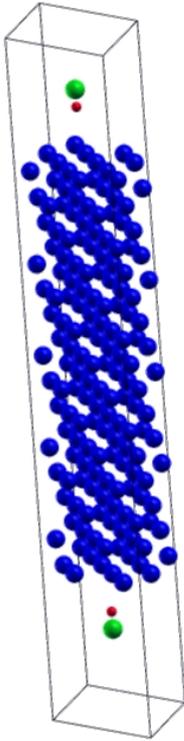
Für die Oberflächen-Elektronendichte und die Interaktion mit einem Molekül sind die Valenzorbitale und die lokale Zustandsdichte an der Fermienergie ausschlaggebend. Diese Parameter der Molekül-Metall-Interaktionen müssten für einen Transfer der Ergebnisse auf ein anderes Metall dementsprechend angepasst werden.

Konkret wird eine 14 Lagen Aluminiumschicht verwendet. Die Oberfläche innerhalb der Superzelle entspricht einer  $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$  Oberflächenzelle. Die so gebildete Schicht hat zum einen eine  $C_{3V}$ -Symmetrie über der „fcc-Hollow“ Position<sup>6</sup> der Oberfläche, sowie eine ausreichende Ausdehnung in Oberflächenrichtung, um Wechselwirkungen zwischen den periodisch fortgesetzten Adsorptionspositionen des Moleküls zu vermeiden (siehe Abbildung 4.2.1). Tests für andere hoch-symmetrische Adsorptionspositionen wurden in vorbereitenden Rechnungen im Rahmen der Diplomarbeit des Autors [105] durchgeführt (siehe Anhang D).

---

<sup>6</sup>Diese Position befindet sich an den  $xy$ -Koordinaten der Aluminiumatome der von der Oberfläche aus gezählt dritten Kristalllage.

### 4.3. Die Physisorption von HCl auf der Al(111)-Oberfläche in DFT



**Abbildung 4.2.1.:**  
Aufbau der Superzelle

Im folgenden Abschnitt wird die Interaktion des HCl-Moleküls mit der Aluminium-Oberfläche auf der Born-Oppenheimer-Fläche untersucht. Es ist dabei zu beachten, dass die Interaktion eines Moleküls mit zwei Atomen durch eine 6-dimensionale Energiefläche beschrieben werden muss, da sich beide Atome des Moleküls im dreidimensionalen Raum vor der Oberfläche bewegen.

Die kartesischen Koordinaten beider Atome  $(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$  geben die Tatsache, dass es sich um ein Molekül handelt, nicht wieder. In der Literatur ist es üblich, hierfür auf die Koordinaten des Schwerpunkts  $(x_{sp}, y_{sp}, z_{sp})$  des Moleküls zusammen mit dem Bindungsabstand  $d_{1-2}$  und der Orientierung der Bindungsachse im Raum  $(\theta, \vartheta)$  überzugehen:

$$(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) \rightarrow (x_{sp}, y_{sp}, z_{sp}, d_{1-2}, \theta, \vartheta) \quad (4.3.1)$$

Indem der Bindungsabstand beschränkt wird, ist sicher gestellt, dass die Interaktion eines Moleküls mit der Oberfläche und nicht die zweier einzelner Atome beschrieben wird. Für die in dieser Arbeit behandelten Simulationen der Moleküldynamik ist es notwendig, diesen 6-dimensionalen Raum weiter einzuschränken, wie in Kapitel 5 erörtert wird. Die Wichtigkeit der vollständigen 6-dimensionalen Potentialfläche ist im Bezug auf Größen, wie zum Beispiel dem Haftkoeffizient in den Systemen wie  $N_2$  auf Eisen oder Wismut [111, 112], für die Dynamik des Moleküls entscheidend. Auch für das System HCl auf Al(111) ist der volle Konfigurationsraum von grundlegender Bedeutung, wenn es um Aussagen über die Dissoziation des Moleküls an der Oberfläche geht (siehe Anhang D).

Zur Einschränkung des 6-dimensionalen Konfigurationsraums wird die Symmetrie der Gitterstruktur der Al(111)-Oberfläche berücksichtigt. Damit diese Symmetrie für die gesamte Superzelle gilt, müssen die Molekül-Konfigurationen diese Symmetrie erhalten. Das folgende Kapitel untersucht nun die Potentialfläche unter dieser Einschränkung. Da die fehlende Beschreibung der Van-der-Waals-Wechselwirkung ein bekanntes Problem des GGA-Austausch-Korrelationsfunktionals ist, wird eine Näherung zur Abschätzung dieses Effekts auf der Potentialfläche verwendet. Des Weiteren werden Effekte diskutiert, die Einfluss auf die im folgenden Kapitel beschriebene Dynamik haben können, die allerdings schon auf der Grundzustandsfläche auftreten.

Für die im weiteren Verlauf durchgeführten DFT- und TDDFT-Rechnungen gelten im Allgemeinen die Parameter, die in Tabelle 4.3.1 angegeben sind. Die Konfigurationen für die präsentierten Ergebnisse ergaben sich dabei mit wenigen Ausnahmen aus den Trajektorien der Dynamik. Die für die Ermittlung der nicht-adiabatischen Effekte notwendigen Grundzustandsrechnungen eignen sich getrennt von der Dynamik zur Darstellung der statischen Eigenschaften der Molekül-Oberflächen-Interaktion. Da in diesen Rechnungen jedoch reine Zustände dargestellt werden, ist die numerische Konvergenz schwierig.

Parameter	Wert
Al-Lagen	14 (111)-Oberfläche
Oberflächenzelle	$2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$
Abschneideenergie	10 <i>Rydberg</i>
k-Punkte	1(Wahl nach Anhang A)
XC-Potential	PBE [95]
Pseudopotentiale	Kleinman Bylander [113]
Vakuum zwischen den HCl Molekülen	$> 10 \text{ bohr}$
Ausdehnung der Superzelle senkrecht zur Oberfläche	97,09 <i>bohr</i>

Tabelle 4.3.1.: Parameter der (TD)DFT-Rechnungen

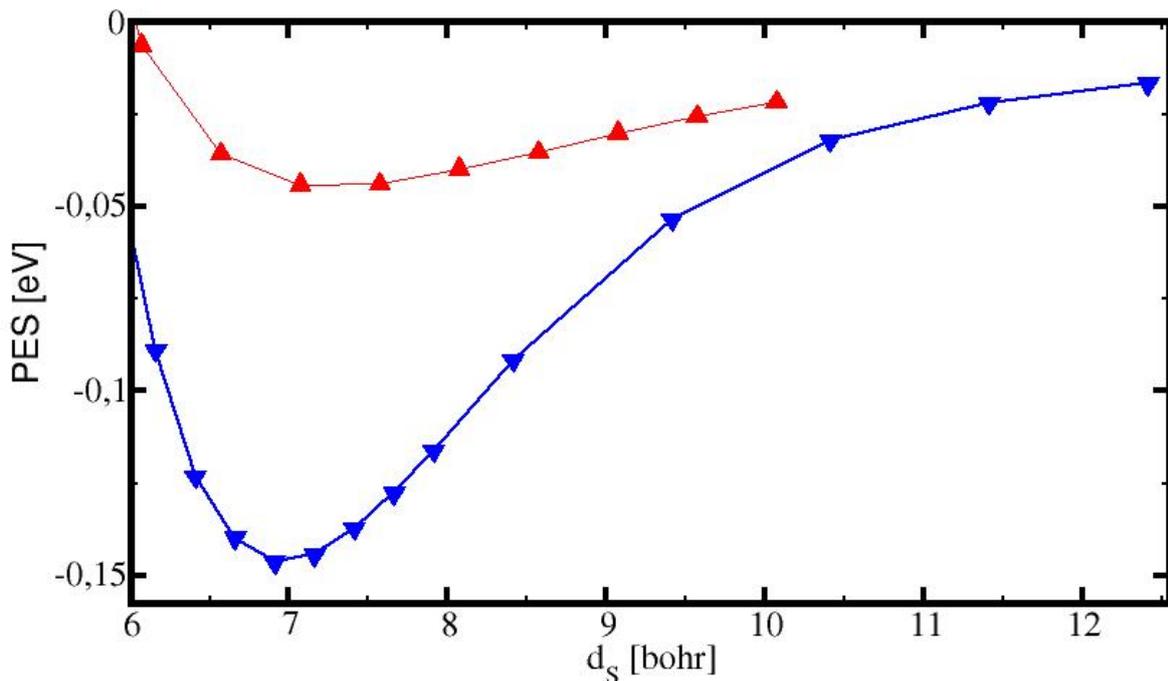
### 4.3.1. Die Potentialfläche in der $C_{3v}$ -Symmetrie

Die Interaktion zwischen der Oberfläche und dem Molekül ist innerhalb der DFT schwach. Für die Berechnung der Dynamik des Moleküls vor der Oberfläche (siehe Kapitel 5) ist die Einschränkung der Konfigurationen auf solche, die eine  $C_{3v}$ -Symmetrie enthalten sinnvoll, da die Dissoziation des Moleküls auf diesen Trajektorien bei geringen Anregungsenergien vermieden wird. Die Ausrichtung des Moleküls wird damit so eingeschränkt, dass die Symmetrieachse des Moleküls senkrecht auf der Oberfläche steht. Im Folgenden wird nur die Physisorption über der „*fcc*-Hollow“-Position der Oberfläche untersucht, da sie sich in Vorüberlegungen (siehe Anhang D) als die energetisch günstigste Position ergab. Innerhalb dieser Einschränkung gibt es nur zwei mögliche Konfigurationen für das Molekül. Es kann entweder mit dem Wasserstoffatom näher zur Oberfläche stehen (im Folgenden „DOWN“-Konfiguration) oder mit dem Chloratom (im Folgenden „UP“-Konfiguration). Da für die Position des Moleküls in dieser hochsymmetrischen Position die Koordinaten  $(x_{sp}, y_{sp})$  parallel zur Oberfläche konstant sind, ist der Abstand des Schwerpunktes  $d_s = z_{sp} - z_{Al}$  zur Position der obersten Aluminiumlage  $z_{Al}$  die natürliche Koordinate, um die Position des Moleküls zu bestimmen.

Für die in Abbildung 4.3.1 gezeigte Potentialkurve (PES: (P)otential (E)nergy (S)urface) wird das Molekül bei konstantem Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  belassen. Der Wert des Bindungsabstands liegt dabei bei dem Gleichgewichtsbindungsabstand des freien Moleküls. Die Konvergenzuntersuchung dieser Kurve wurde bereits in vorbereitenden Rechnungen [105] durchgeführt (siehe Anhang D).

Die Physisorption des HCl-Moleküls ist unter diesen Nebenbedingungen näherungsweise einem Morsepotential unterworfen. Der Abstand des Molekülschwerpunkts  $d_s$  am Physisorptionsminimum unterscheidet sich in beiden Orientierungen nur gering, da er im Wesentlichen von dem abstoßendem Potential des Cl-Atoms beeinflusst ist. Die „DOWN“-Konfiguration ist, wie in Abbildung 4.3.1 gezeigt, 110 *meV* günstiger im Physisorptionsminimum als die „UP“-Konfiguration. Für thermodynamische Betrachtungen ist die „DOWN“-Konfiguration also die Entscheidende. Allerdings ist der Unterschied in 2,5 *bohr* Entfernung von dem Physisorptionsminimum nur noch im Bereich von wenigen *meV* und damit sind die Orientierungen in diesem Bereich gleichberechtigt. Im Fall eines streuenden Moleküls an der Oberfläche kommt zudem hinzu, dass die Rotationszeiten des Moleküls (Rotationskonstante(experimentell):  $B_{(v=0)} = 10,43552 \text{ cm}^{-1}$  [114]) für ein Drehen während des Streuvorgangs an der Oberfläche nicht ausreichen.

Um die Dynamik von schwingendem HCl vor der Oberfläche beschreiben zu können,



**Abbildung 4.3.1.:** Potentielle Energiefläche des elektronischen Grundzustands des HCl vor der „fcc-Hollow“-Position der Al(111)-Oberfläche in Abhängigkeit vom Oberflächen-Schwerpunkt Abstand  $d_s$  für die beiden Orientierungen. Rot für die „UP“-Konfiguration, Blau für die „DOWN“-Konfiguration.

benötigt man allerdings neben der Potentialfläche bei konstantem Bindungsabstand des Moleküls auch die Betrachtung bei variablem Bindungsabstand. Daraus ergibt sich dann eine zweidimensionale Potentialfläche. Da Schwingungsanregungen bis  $2,5 \text{ eV}$  betrachtet werden sollen, ist es notwendig die Potentialfläche ausgedehnt zu beschreiben.

Im Folgendem werden die Potentialflächen im Sinne einer besseren Darstellung nicht mehr gemeinsam abgebildet. Als Darstellungshilfe sowie zur späteren parametrisierten Modelldynamik (vergleiche Kapitel 6) wird nun eine Funktion eingeführt, die an die jeweiligen Datensätze für die beiden Orientierungen angepasst wird:

$$f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s) = D_0 \cdot (1 - e^{-D_1 \cdot (d_s - D_2)})^2 + D_3 + (A_0 + A_1 \cdot e^{A_2 \cdot d_s}) \cdot (1 - e^{(B_0 + B_1 \cdot \exp^{B_2 \cdot d_s}) \cdot (d_{H-Cl} - (C_0 + C_1 \cdot e^{C_2 \cdot d_s}))})^2 \quad (4.3.2)$$

Die Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  lässt sich als Summe der Morsepotentiale

$$p_1(d_s) = D_3 + D_0 \cdot (1 - \exp^{-D_1(d_s - D_2)})^2 \quad (4.3.3)$$

und

$$p_2(d_{H-Cl}) = A \cdot (1 - \exp^{B(d_{H-Cl} - C)})^2 \quad (4.3.4)$$

schreiben. Da das Bindungspotential des Moleküls durch die Elektronendichte des Metalls in dessen Nähe leicht verändert sein sollte, werden die Parameter des zweiten Morsepo-

tentials durch den Abstand zur Oberfläche angepasst. Weil die Elektronendichte näherungsweise exponentiell ins Vakuum hinein abfällt, wurden für die Veränderungen der Parameter  $A$ ,  $B$  und  $C$  die Funktionen

$$A(d_s) = A_0 + A_1 \cdot \exp^{A_2 \cdot d_s} \quad (4.3.5)$$

$$B(d_s) = B_0 + B_1 \cdot \exp^{B_2 \cdot d_s} \quad (4.3.6)$$

und

$$C(d_s) = C_0 + C_1 \cdot \exp^{C_2 \cdot d_s} \quad (4.3.7)$$

gewählt. Die Anpassung erfolgt dann über die Methode der kleinsten Quadrate.

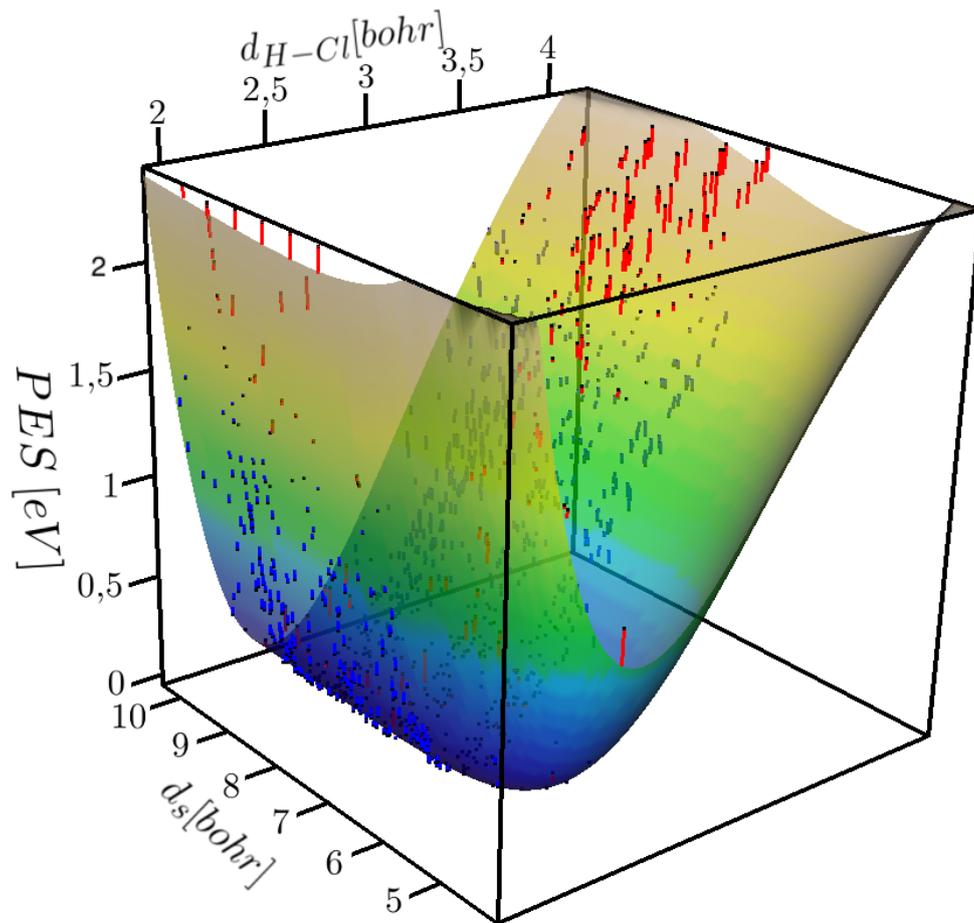
#### 4.3.1.1. Die „UP“-Orientierung

Das in Abbildung 4.3.2 dargestellte Potential für die „UP“-Konfiguration zeigt, dass das schwach bindende Potential bezüglich des Schwerpunkts auch bei variablem Bindungsabstand erhalten bleibt. Innerhalb der berechneten Konfigurationen zeigt sich kein dissoziatives Verhalten. Das ergibt sich in dieser Orientierung daraus, dass die Änderungen des Bindungsabstands bei gleichem Schwerpunktsabstand im Wesentlichen zu größeren Abständen des Wasserstoffatoms von der Oberfläche führen, während das Chloratom nur geringfügig näher an die Oberfläche kommt. Während die an diesen Datensatz angepasste Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  für alle Werte von  $d_s$  und  $d_{H-Cl}$  keine Dissoziation des Moleküls an der Oberfläche zulässt, kann die Barriere für eine Dissoziation in dieser Orientierung innerhalb der DFT im Bereich der zulässigen Energie von  $2,5 \text{ eV}$  liegen, da der Bereich kleiner Schwerpunktsabstände  $d_s$  und großer Molekülbindungsabstände  $d_{H-Cl}$  in dieser Orientierung nicht berechnet worden ist.

Die Anpassung der Funktion an den Datensatz ergab dabei die Parameter, die in Tabelle 4.3.2 angegeben sind. Die Ausgleichsfunktion stellt im Wesentlichen eine gute Näherung an das Potential dar. Im gesamten Bereich übersteigt der Fehler zwischen Ausgleichsfunktion und DFT-Ergebnissen nicht die  $100 \text{ meV}$  Marke. Systematisch ist zu sehen, dass die Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  durch das Morsepotential die schwach ansteigende Flanke im Molekülbindungspotential nicht exakt nachführen kann und als Ausgleich dafür die weiten Auslenkungen unterschätzt. Aus diesem Grund zeigt eine Dynamik auf der genäherten

Parameter	Ausgleichswert	Parameter	Ausgleichswert
$A_0$	$4,2988 \text{ eV}$	$C_0$	$2,4967 \text{ bohr}$
$A_1$	$-2,9424 \text{ eV}$	$C_1$	$0,5581 \text{ bohr}$
$A_2$	$-0,1685 \frac{1}{\text{bohr}}$	$C_2$	$-0,4524 \frac{1}{\text{bohr}}$
$B_0$	$-1,0211 \frac{1}{\text{bohr}}$	$D_0$	$0,0373 \text{ eV}$
$B_1$	$0,0014 \frac{1}{\text{bohr}}$	$D_1$	$0,5517 \frac{1}{\text{bohr}}$
$B_2$	$0,0723 \frac{1}{\text{bohr}}$	$D_2$	$7,2907 \text{ bohr}$
		$D_3$	$-0,0446 \text{ eV}$

**Tabelle 4.3.2.:** Die Parameter der Funktion 4.3.2 nach Näherung an die „UP“-Konfigurations-DFT-Ergebnisse.



**Abbildung 4.3.2.:** PES des HCl-Moleküls in „UP“-Konfiguration als Funktion des Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$  und des Schwerpunktsabstands  $d_S$  für die „UP“-Konfiguration. Schwarze Vierecke markieren die DFT-Werte, die viel-farbige Fläche wird durch die Näherungsfunktion in Formel 4.3.2 beschrieben. Linien von der Fläche zu den Vierecken verdeutlichen den Abstand der DFT-Werte von der Näherungsfunktion. Sie werden dabei im Falle des Werts oberhalb der Fläche rot dargestellt und blau für unterhalb der Fläche.

Potentialfläche geringfügig andere Auslenkungen und Schwingungsdauern einer Molekül-vibration als eine Dynamik auf der Basis der Potentialfläche der DFT-Rechnungen. Diese Abweichung kann durch eine einfache Simulation der Vibrationsdynamik bei festem Schwerpunktsabstand beziffert werden. Bei einem Schwerpunktsabstand von  $9 \text{ bohr}$  und einer Vibrationsenergie von  $2 \text{ eV}$  zeigt die Dynamik auf der Potentialfläche der Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  eine 10% längere Schwingungsdauer sowie eine Maximalauslenkung, die um  $0,1 \text{ bohr}$  weiter ist, als das eine Dynamik auf Basis der DFT-Rechnungen zeigen würde. Diese durch die geringen Anpassungsmöglichkeiten der Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  gegebenen Fehler werden in Kapitel 6.3.2 noch näher untersucht.

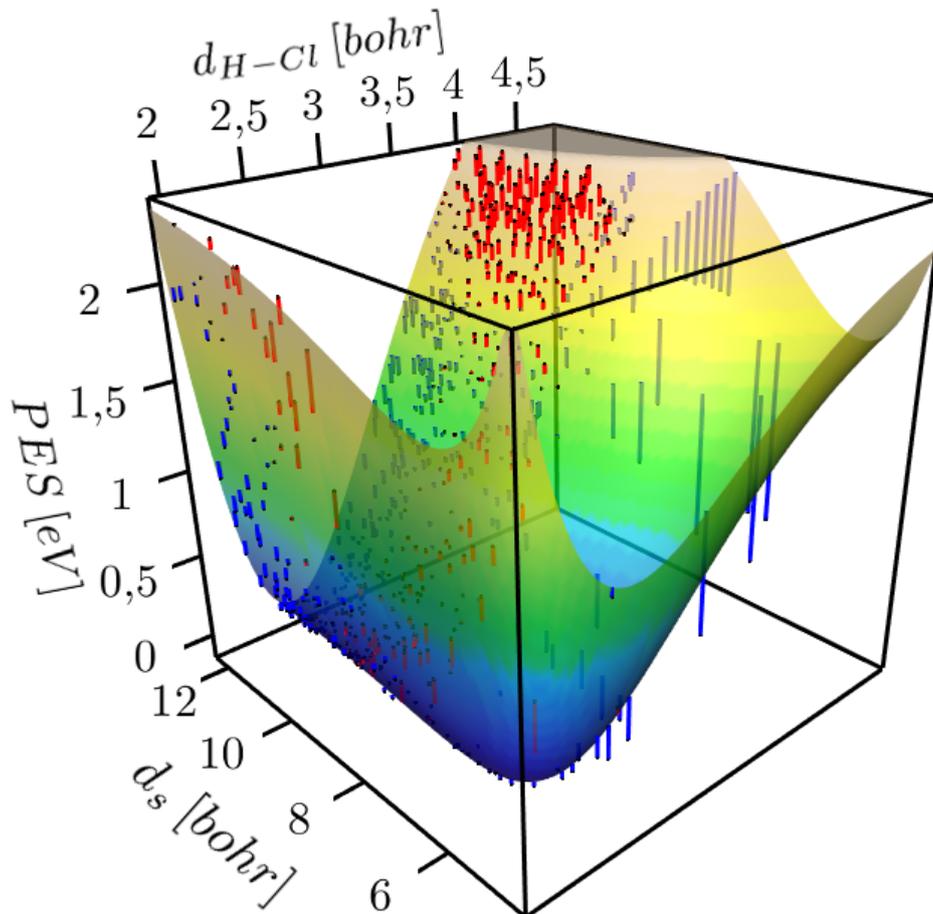
### 4.3.1.2. Die „DOWN“-Orientierung

Durch den großen Massenunterschied zwischen dem Wasserstoffatom und dem Chloratom ergibt sich in der „DOWN“-Konfiguration das Problem, dass bei kleinen Oberflächen-Schwerpunkt-Abständen  $d_s$  und großen Bindungsabständen  $d_{H-Cl}$  der Abstand des Wasserstoffatoms zur Oberfläche geringer sein kann als der Bindungsabstand. Damit ist das Molekül in der „DOWN“-Konfiguration dissoziiert. Weil die Barriere unterhalb der  $2,5\text{ eV}$  Energiemarke liegt, ist damit selbst innerhalb der  $C_{3v}$ -Symmetrie eine Dissoziation möglich.

Da im Rahmen der Molekulardynamik-Simulationen in Kapitel 6 keine Dissoziation untersucht werden soll, und die Funktion nach Formel 4.3.2 nicht variabel genug ist um ein solches Potential richtig darzustellen, wird der Bereich in dem der Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  größer ist als der Abstand zwischen Wasserstoff und Oberfläche in der Anpassung der Parameter der Funktion (siehe Tabelle 4.3.3) nicht berücksichtigt. Wie Abbildung 4.3.3 zeigt, ist die Potentialfläche, die durch die Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  dargestellt wird, immer bindend für das Molekül. Das bedeutet, dass die Abweichungen der Funktion von den DFT-Daten im Bereich kleiner Schwerpunktsabstände  $d_s$  und großer Bindungsabstände  $d_{H-Cl}$  nicht zu beachten sind. Im übrigen Bereich bleibt der Fehler zur Ausgleichsfunktion im Allgemeinen bei unter  $100\text{ meV}$ . Es ergibt sich allerdings wieder der selbe systematische Fehler wie bei der „UP“-Konfiguration, nämlich, dass die Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  das Potential bei großen Bindungsabständen überschätzt und bei kleinen eher unterschätzt. Die somit flacheren Potentiale für die Schwingungsbewegung sorgen in den Modell-Dynamikrechnungen (siehe Kapitel 6) für längere Schwingungszeiten und größere maximale Bindungsabstände. Diese Abweichungen sind dabei in den Bereichen in denen die Potentialflächen der Funktion  $f_{PES}(d_{H-Cl}, d_s)$  und die der DFT-Rechnungen vergleichbar sind, von der selben Größenordnung wie für die „UP“-Konfiguration.

Parameter	Ausgleichswert	Parameter	Ausgleichswert
$A_0$	$4,2988\text{ eV}$	$C_0$	$2,4967\text{ bohr}$
$A_1$	$-8,6917\text{ eV}$	$C_1$	$0,6680\text{ bohr}$
$A_2$	$-0,2355\frac{1}{\text{bohr}}$	$C_2$	$-0,3448\frac{1}{\text{bohr}}$
$B_0$	$-1,0211\frac{1}{\text{bohr}}$	$D_0$	$0,1550\text{ eV}$
$B_1$	$0,0009\frac{1}{\text{bohr}}$	$D_1$	$0,5153\frac{1}{\text{bohr}}$
$B_2$	$0,1118\frac{1}{\text{bohr}}$	$D_2$	$7,0722\text{ bohr}$
		$D_3$	$-0,1409\text{ eV}$

**Tabelle 4.3.3.:** Die Parameter der Funktion nach Näherung an die „DOWN“-Konfigurations DFT-Ergebnisse



**Abbildung 4.3.3.:** PES des HCl Moleküls in „DOWN“-Konfiguration als Funktion des Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$  und des Schwerpunktsabstands  $d_s$  für die „DOWN“-Konfiguration. Schwarze Vierecke markieren die DFT-Werte, die vielfarbige Fläche wird durch die Näherungsfunktion nach Formel 4.3.2 beschrieben. Linien von der Fläche zu den Vierecken verdeutlichen den Abstand der DFT-Werte von der Näherungsfunktion. Sie werden dabei im Falle des Werts oberhalb der Fläche rot dargestellt und blau für unterhalb der Fläche.

### 4.3.2. Van-der-Waals-Betrachtungen

Die Einbindung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen in einer Dichtefunktionalrechnung ist Gegenstand aktueller Forschung. Es gibt unterschiedliche Ansätze, die bei klassischen (semi)-lokalen Austausch-Korrelationsfunktionalen nicht vollständig enthaltenden, dynamischen Dipolwechselwirkungen einzubinden. Die naheliegendste Variante dafür ist, dies direkt im Funktional zu korrigieren. Funktionale, die dieser Prämisse folgen, gibt es zum Beispiel von Lundqvist *et al.* [115, 116]. In der gegenwärtigen Forschung wird dieses Gebiet sehr aktiv bearbeitet [117]. Auf Grund ihrer numerischen Aufwendigkeit wurde von der Verwendung in den hier beschriebenen Rechnungen jedoch Abstand genommen, zumal der verwendete `ghi96md` Programmcode diese Funktionale nicht beinhaltet. Eine Abschätzung der aus der Van-der-Waals-Wechselwirkung ergebenden Energie ist jedoch mit Hilfe des sogenannten Grimme-Funktional [118] möglich. Dieses soll nun kurz vorgestellt werden.

Hierzu wird die sich aus den Atompositionen ergebenden Kohn-Sham-Energie  $E_{KS-DFT}$  *a posteriori* durch einen langreichweitigen Dispersionsterm  $E_{disp}$  korrigiert:

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp}. \quad (4.3.8)$$

Dieser Dispersionsterm enthält die empirisch gewonnenen Parameter  $s_6$  und  $C_6^{ij}$  und hat bei einer vorgegebenen Anzahl von Atomen  $N_{at}$  die folgende Form:

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}). \quad (4.3.9)$$

Die Dämpfungsfunktion  $f_{dmp}$  die abhängig von dem Abstand  $R_{ij}$  zwischen den Kernen  $i$  und  $j$  ist, wird eingefügt um Singularitäten im Falle von sehr kleinen Abständen zu vermeiden:

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}}. \quad (4.3.10)$$

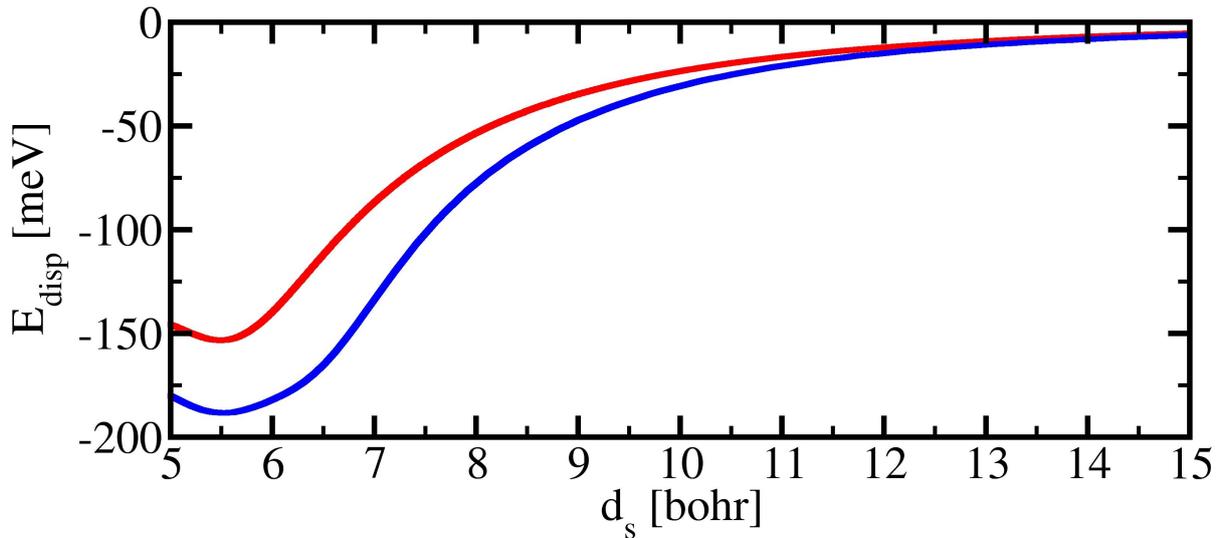
Die Parameter  $R_r$  und  $d$  sind wie die Parameter  $s_6$  und  $C_6^{ij}$  empirisch zu gewinnen.  $R_r$  ergibt sich dabei als Summe der atomaren Van-der-Waals-Radien der beteiligten Spezies der Atome  $i$  und  $j$ . Die  $C_6^{ij}$  ergeben sich über die Formel

$$C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i \cdot C_6^j}, \quad (4.3.11)$$

wobei die  $C_6^i$  von der Spezies des  $i$ ten Kerns abhängt.

Parameter	Wert aus [118]	Parameter	Wert aus [118]
$s_6$	0,75	$R_{Al}$	1,639 Å
$C_6^{Al}$	10,79 $\frac{J \cdot nm^6}{mol}$	$R_{Cl}$	1,639 Å
$C_6^{Cl}$	5,07 $\frac{J \cdot nm^6}{mol}$	$R_H$	1,001 Å
$C_6^H$	0,14 $\frac{J \cdot nm^6}{mol}$	$d$	20

**Tabelle 4.3.4.:** Übersicht der zur Rechnung der Van-der-Waals-Energie verwendeten Parameter



**Abbildung 4.3.4.:** Ergebnis des Funktionals  $E_{disp}$  für die Physisorption des HCl-Moleküls an der Al(111) Oberfläche in beiden Orientierungen entlang der  $C_{3v}$ -Symmetrie bei Vakuumbindungsabstand des Moleküls. Die rote Kurve ergibt sich aus der „UP“-Konfiguration des Moleküls, die blaue aus der „DOWN“-Konfiguration.

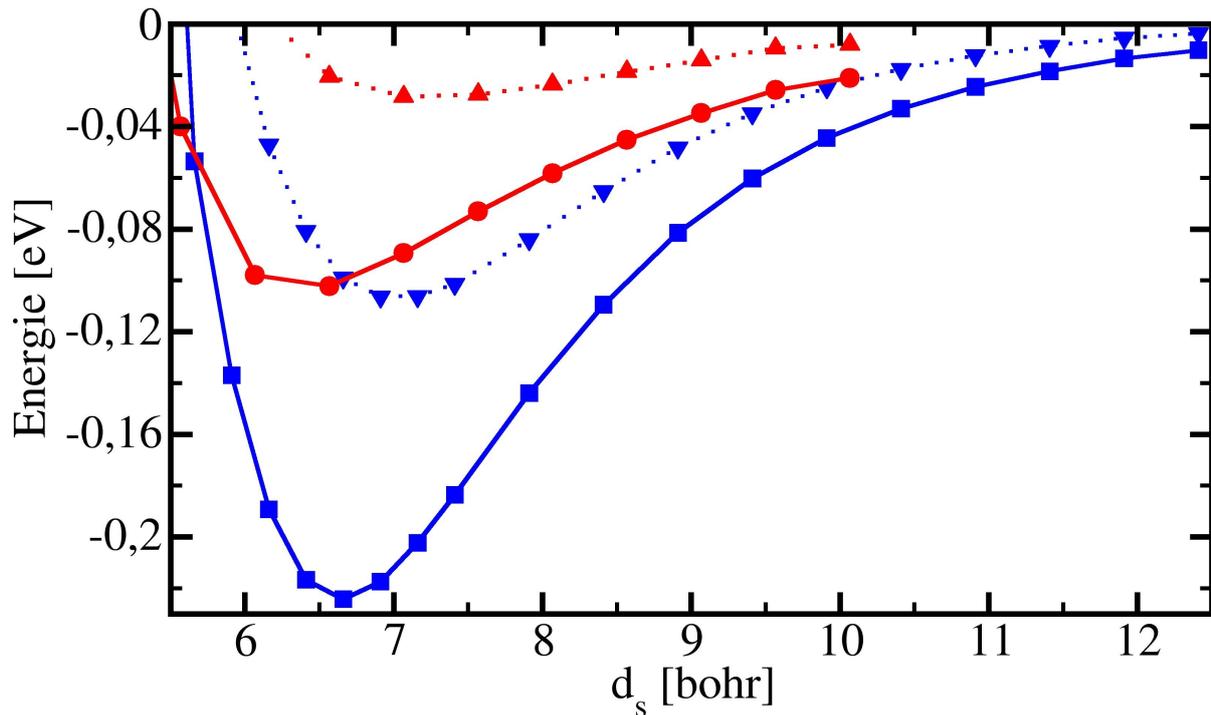
Für die hier verwendeten Abschätzungen wurden diese aus der Veröffentlichung von Grimme [118] entnommen und in Tabelle 4.3.4 dargestellt.

Mit Hilfe der Tabellenwerte und der zuvor eingeführten Formeln lässt sich für jede beliebige Atomkonfiguration diese Dispersionskorrektur direkt aus den Atompositionen bestimmen. Das Verfahren muss der Superzellegeometrie mit ihren periodischen Randbedingungen angepasst werden. Für das Adsorptionspotential sind nur die Terme von Bedeutung, die eine Interaktion zwischen der Aluminiumschicht und dem Molekül beschreiben. Für die Berechnung des Dispersionsterms wurde nur die obere Hälfte der Superzelle verwendet, da bei einer Berechnung für sämtliche Atome innerhalb der Zelle und anschließender Betrachtung der Energie pro HCl-Molekül nur ein zu vernachlässigender Fehler ( $<10^{-4}eV$ ) entsteht.

Zu berücksichtigen sind jedoch die periodischen Fortsetzungen in  $xy$ -Richtung. Dazu wurde die Superzelle um die Aluminiumatome erweitert, um auf diese Weise eine  $6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$  Oberflächenzelle darzustellen. Auf die periodischen Fortsetzungen der HCl-Moleküle wurde auf Grund der schnelleren Konvergenz des Wertes verzichtet.

Damit liefert der Ausdruck  $E_{disp}$  als Funktion des Schwerpunktsabstands des Moleküls ein leicht bindendes Potential (siehe Abbildung 4.3.4), wobei sich das Minimum als Folge des Dämpfungsterms  $f_{dmp}(R_{ij})$  zwischen dem Chloratom und den Oberflächen-Aluminiumatomen ergibt. Der Absolutwert des Ausdrucks  $E_{disp}$  ist mit einem Maximum von  $190\text{ meV}$  vergleichbar mit den Werten die sich aus den reinen DFT-Rechnungen ergeben.

Dieser Term kann nun von dem Bindungspotential der DFT-Rechnung subtrahiert werden. Die Änderung der Potentialfläche ist in Abbildung 4.3.5 dargestellt. Die Attraktivität der Oberfläche wird durch das Grimme-Funktional verstärkt. Das Physisorptionsminimum in beiden Orientierungen wird, obwohl der Dispersionsterm die selbe Größenordnung hat wie das DFT-Potential, nur um etwa  $1\text{ bohr}$  näher an die Oberfläche heran geführt. Da



**Abbildung 4.3.5.:** Potentialflächen der Adsorption des HCl-Moleküls an der Al(111) Oberfläche als Funktion des HCl-Schwerpunktsabstands  $d_s$  in beiden Orientierungen. Die rote Kurve ergibt sich aus der „UP“-Konfiguration des Moleküls, die blaue aus der „DOWN“-Konfiguration. Die durchgezogenen Linien markieren die Ergebnisse des Ausdrucks  $E_{DFT-D}$ . Die gestrichelten Linien markieren die Ergebnisse der reinen DFT-Rechnungen bei einer Abschneideenergie von  $30 Ry$ .

die dominierenden Komponenten in Ausdruck 4.3.9 durch die Chlor-Wechselwirkungen gegeben sind, führt die Änderung des Bindungsabstands des Moleküls nur zu kleinen Änderungen in diesem Ausdruck. Der Effekt auf die Schwingung des Moleküls sollte deshalb gering sein.

Da die Betrachtungen der Dynamik (siehe Kapitel 5) bei Schwerpunktsabständen stattfinden, an denen die Van-der-Waals-Korrektur nur kleine Werte annimmt und diese Methode keine *ab initio* Methode ist, wird diese Korrektur nicht in den folgenden Rechnungen berücksichtigt.

### 4.3.3. Der Ladungstransfer in den statischen Rechnungen

Bei der Physisorption eines Moleküls auf einer Metalloberfläche kann es bereits im Grundzustand einer statischen Konfiguration zu einem Ladungstransfer von oder auf das Molekül kommen, wenn die Elektronenaffinität oder Ionisierungsenergie des Moleküls so geartet ist, dass eine geladene Konfiguration des Moleküls energetisch günstiger ist. Solange die Systeme von Molekül und Oberfläche getrennt vorliegen, muss ein Ladungstransfer zwischen diesen beiden System in Ionen mit ganzzahliger Elektronenzahl resultieren. Wenn die Systeme nicht mehr getrennt vorliegen kann es durch Molekül-Oberflächen-Hybridzuständen

dazu kommen, dass die Ladung im Bereich des Moleküls nicht mehr einem ganzzahligen Vielfachen einer Elektronenladung entspricht.

Um die Ladung auf einem Objekt innerhalb einer DFT-Rechnung zu definieren, ist es notwendig, den von diesem Objekt beanspruchten Raumbereich festzulegen. Kennt man den Raumbereich, kann man über die Ladungsdichte  $n(\vec{r})$ , welche essentieller Bestandteil einer Dichtefunktionalrechnung ist, die Ladung auf dem Objekt berechnen. In DFT-Rechnungen, die für die Interaktion von Molekülen, Atomen oder Kristallgittern miteinander durchgeführt werden, ist es schwierig diesen Raumbereich zu definieren. Das ist für Atome innerhalb eines Moleküls oder Festkörper der Fall. Eine Lösung dieses Problems hat zum Beispiel Bader [119] vorgeschlagen.

Bei einem großen Abstand zwischen den Objekten ist die exakte Definition des Raumbereichs eines der Objekte nicht notwendig, da zwischen den Objekten ein Raumbereich existiert, in dem die Ladungsdichte nahezu Null beträgt. Auf Grund des exponentiellen Abfalls der Wellenfunktionen ist diese Ladungsdichte niemals exakt Null. Innerhalb von numerischen Rechnungen liegt dieser Wert allerdings unterhalb der numerischen Genauigkeit. Variiert man in einem solchen Fall den Raumbereich des Objekts, für das man die Ladung bestimmen will, so ergeben sich nur minimale Änderungen.

Im Fall des Chlorwasserstoffs vor der Al(111)-Oberfläche ist diese Trennung der Ladungsdichten bei großen Abständen gegeben. In diesem Fall kann man über Integration der Elektronendichte über einen Bereich  $V$  um das HCl-Molekül die Gesamtladung des Moleküls in der Rechnung ermitteln.

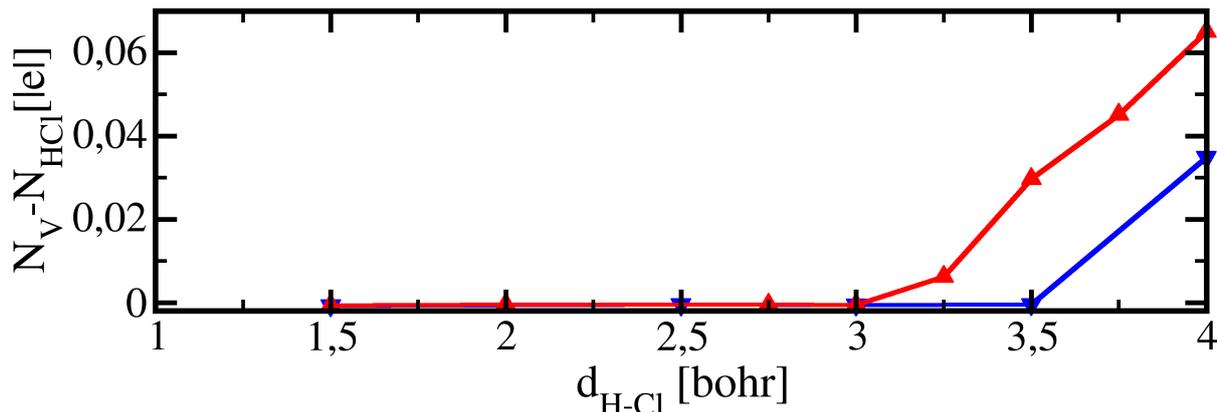
$$N_V = \int_V n(\vec{r}) d^3\vec{r}. \quad (4.3.12)$$

Um dies für große Molekül-Oberflächen-Abstände durchführen zu können, wurden Berechnungen in einer Superzelle mit Parametern durchgeführt, die von denen abweichen, die in Tabelle 4.3.1 aufgelistet sind. Die Ausdehnung der Superzelle in  $z$ -Richtung wurde dazu für diese Rechnungen auf  $132,34 \text{ bohr}$  erhöht. Auf diese Weise waren Rechnungen bei einer Molekül-Oberflächenentfernung von etwa  $30 \text{ bohr}$  möglich. Die wesentliche Trennung der Elektronendichte in diesem Fall wurde dadurch verifiziert, dass das Volumen  $V$  um das Molekül herum variiert wurde. Da die Trennung von den periodischen Fortsetzungen des Moleküls in den Nachbarsuperzellen bereits in vorbereitenden Rechnungen [105] (siehe Anhang D) überprüft wurde, wurde das Volumen über einen  $z$ -Abschnitt der Superzelle definiert, womit die Ladungsdichte nur noch von diesem Bereich abhängt:

$$N_V = N_z = \int_{z_1}^{z_2} \int_x \int_y n(\vec{r}) dy dx dz, \quad (4.3.13)$$

wobei  $z_1$  der Mittelpunkt zwischen dem Molekülschwerpunkt und der Oberfläche ist und  $z_2$  der Mittelpunkt zwischen beiden Molekülen der Zelle im Vakuum. Die Ränder  $z_1$  und  $z_2$  wurden dann um  $1 \text{ bohr}$  verschoben, wobei die integrierte Elektronendichte eine Abweichung im Bereich von  $10^{-4}$  zeigte.

Wie man in Abbildung 4.3.6 erkennen kann, tritt in dieser Entfernung beim Vakuumbindungsabstand kein Ladungstransfer auf. Für das ausgelenkte Molekül ist jedoch in beiden Orientierungen ein partieller Transfer von Elektronen möglich. Bei derartigen Abständen von Molekül und Oberfläche ist allerdings kein Ladungstransfer zu erwarten, da sich aus Elektronenaffinität des Moleküls ( $E_{EA} = -0,606 \text{ eV}$  nach [120]) und Austrittsar-



**Abbildung 4.3.6.:** Ladungsänderung auf dem HCl-Molekül bei großem Abstand ( $\approx 30$  bohr) als Funktion des HCl-Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$ . Dargestellt ist der Wert  $N_V - N_{HCl}$  wobei  $N_{HCl}$  die Gesamtladung auf dem HCl-Molekül entspricht (durch die Pseudopotentiale:  $N_{HCl} = 8$ ). Rot für die „UP“-Konfiguration, Blau für die „DOWN“-Konfiguration.

beit des Metalls ( $E_A = 4,26$  eV experimentell nach [121]) ein zu hoher Energieaufwand ergibt und das Anion somit nicht gebildet wird. Der hier beobachtete Vorgang ist also auf ein bekanntes Artefakt der DFT zurückzuführen. Beschrieben wird dieses Artefakt zum Beispiel im Buch von Eberhard Engel und Reiner M. Dreizler [104].

Der Unterschied zwischen den Orientierungen ist auf das Dipolmoment des Moleküls zurückzuführen, wodurch sich die energetischen Lagen der Molekülzustände im Bezug auf die Fermienergie verschieben (siehe Kapitel 4.3.4).

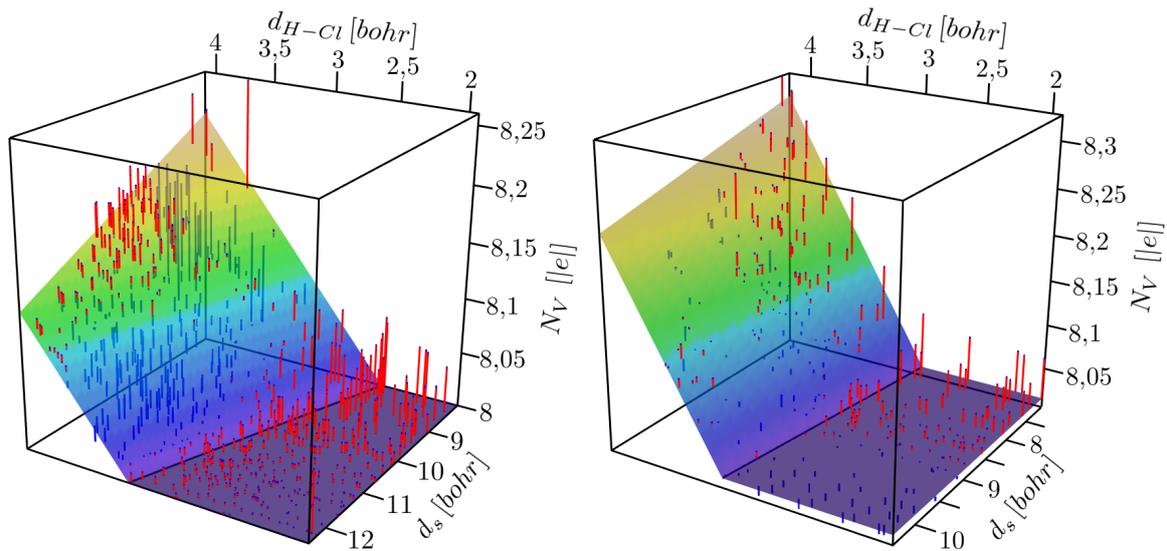
In dem Übersichtsartikel von Wodtke *et al.* [14] wird der Fall eines HCl-Moleküls an einer Oberfläche diskutiert. Fig. 12 dieser Veröffentlichung zeigt, dass bei der Adsorption von HCl an einer Metalloberfläche und einem Bindungsabstand, der größer als der Gleichgewichtsbindungsabstand ist, das  $HCl^-$ -Ion die energetisch günstigere Konfiguration ist. Innerhalb von DFT-Rechnungen sollte diese Tatsache durch einen partiellen Ladungstransfer dargestellt werden. Ein solcher partieller Ladungstransfer ist dann als Wahrscheinlichkeit, das Molekül-Ion an dieser Position anzutreffen, zu interpretieren.

Die Definition des Raumbereichs um das Molekül ist bei diesen Abständen des Moleküls nicht so variabel möglich. Analog zur Wahl des Raumbereichs nach Bader [119], wird die Trennfläche zwischen dem Molekül und der Oberfläche durch die Stelle definiert, an dem die Ladungsdichte minimal wird. Da die Festlegung dieser Minimalstellen im dreidimensionalen Raumbereich aufwendig ist, wurde im Rahmen der hier vorgestellten Ergebnisse eine vereinfachte Version dieser Analyse durchgeführt. Dazu wurde die Koordinate  $z_1$  bestimmt an dem die über  $xy$ -Ebene integrierte Ladungsdichte

$$N_{xy}(z) = \int_x \int_y n(\vec{r}) dx dy \quad (4.3.14)$$

minimal wird.  $z_2$  wird weiterhin auf der Mitte zwischen den beiden Molekülen der Superzelle innerhalb des Vakuumbereichs belassen. Diese Definition hat den Nachteil, dass bei sehr geringen Oberflächen-Molekül-Abständen, Ladungsdichte der Oberfläche mit zum Molekül gezählt wird.

Es hat sich aber gezeigt, dass diese Definition für die meisten der untersuchten Abstände



**Abbildung 4.3.7.:** Ladung im Volumen  $V_O$  als Funktion von Bindungsabstand des Moleküls  $d_{H-Cl}$  und dem Schwerpunktsabstand  $d_s$ . Links: „DOWN“-Konfiguration. Rechts: „UP“-Konfiguration. Die Flächen stellen die nach Gleichung 4.3.15 ermittelten Ausgleichsfunktionen dar. Linien von der Fläche zu den Vierecken verdeutlichen den Abstand der DFT-Werte von der Ausgleichsfunktion. Sie werden dabei im Falle des Werts oberhalb der Fläche rot dargestellt und blau für unterhalb der Fläche.

ausreichend ist, da die Ladungsdichte  $N_V$  einer Oberfläche ohne das Molekül oberhalb von  $z_1 > 5 \text{ bohr}$  kleiner als  $0,05 |e|$  ist. Diese Bedingung ist in den beiden Orientierungen bei unterschiedlichen Schwerpunktsabständen erfüllt. Für die „UP“-Konfiguration gilt das bei Schwerpunktsabständen von  $d_s > 7,7 \text{ bohr}$ . Für die „DOWN“-Konfiguration kann diese Bedingung bei Schwerpunktsabständen von  $d_s > 8 \text{ bohr}$  erfüllt sein. In dieser Orientierung ist diese Bedingung stark an den Bindungsabstand des Moleküls gebunden, da  $z_1$  von der Position des oberflächennahen Molekülatoms abhängig ist.

Eingeschränkt auf diese Bedingung wurden die Ergebnisse der Rechnungen, die in Supperzellen nach den Parametern aus Tabelle 4.3.1 durchgeführt worden sind, in Abbildung 4.3.7 dargestellt. Auch in diesen Rechnungen ergibt sich kein Ladungstransfer auf das Molekül im Vakuumbindungsabstand. Erst bei elongiertem Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  ist eine Ladung größer acht Elektronenladungen im Bereich des Moleküls festzustellen. Die „UP“-Konfiguration benötigt dabei kleinere Auslenkungen des Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$  als die „DOWN“-Konfiguration. (Erklärung siehe Kapitel 4.3.4).

In beiden Orientierungen zeigt sich des Weiteren die Tendenz, dass der Ladungstransfer bei kleineren Schwerpunktsabständen  $d_s$  bereits bei kleineren Bindungsabständen  $d_{H-Cl}$  auftritt. Die Größenordnung dieses Ladungstransfer ist mit bis zu  $0,3 |e|$  um das drei bis vierfache größer als in den Rechnungen mit großem Molekül-Oberflächen-Abständen. Diese Tatsache zusammen mit weiteren Untersuchungen der Oberflächenresonanz bestätigten die Hypothese, dass dieser Effekt nicht auf ein Artefakt der DFT-Rechnungen zurückzuführen ist.

Zur besseren Darstellung der Daten in Abbildung 4.3.7 wurde eine Ausgleichsfunktion

Parameter	„DOWN“-Konfiguration	„UP“-Konfiguration
$A_0$	7,82 $ e $	7,48 $ e $
$A_1$	0,143 $\frac{ e }{bohr}$	0,229 $\frac{ e }{bohr}$
$B_1$	-0,0233 $\frac{ e }{bohr}$	-0,0198 $\frac{ e }{bohr}$

**Tabelle 4.3.5.:** Parameter der Ausgleichsfunktion nach Gleichung 4.3.15 für den Ladungstransfer auf das Molekül bei den beiden Orientierungen.

berechnet und als Fläche der Darstellung hinzugefügt. Diese Ausgleichsfunktion ergibt sich dabei folgendermaßen:

$$f_q(d_s, d_{H-Cl}) = \max(A_0 + A_1 \cdot d_{H-Cl} + B_1 \cdot d_s, 8 |e|). \quad (4.3.15)$$

Die Parameter  $A_0$  und  $A_1$  wurden allerdings nur als Ausgleichsfunktion an einen eingeschränkten Datensatz der Ladung auf dem Molekül  $N_V(d_s, d_{H-Cl})$  angepasst. Die Einschränkung erfolgte dabei auf den Teil des Datensatz, bei dem die Ladung innerhalb des Volumens größer als 8,05  $|e|$  ist. Im Fall der „DOWN“-Konfiguration wurde dieser Datensatz noch auf den Bereich für  $d_s$  größer 9,25 *bohr* eingeschränkt, da in Konfigurationen in denen dieser kleiner ist, der Oberflächen-Wasserstoff-Abstand  $d_{Al-H}$  bei großen Molekülbindungsabständen  $d_{H-Cl}$  sich um unter 1 *bohr* unterscheidet. Hier liegt somit kein physisorbiertes Molekül vor, sondern eine Physisorption von zwei individuellen Atomen. Die Ausgleichsfunktion ergab die in Tabelle 4.3.5 angegebenen Parameter.

#### 4.3.4. Resonanzen der Molekülzustände mit den Metallzuständen bei der Annäherung an die Oberfläche

Nachdem der Ladungstransfer im vorherigen Kapitel thematisiert wurde und damit die Ladungsdichte der Rechnungen untersucht wurde, liegt nun der Fokus auf dem elektronischen System der KS-Orbitale.

Die Annäherung des Moleküls an die Oberfläche sorgt für eine Hybridisierung der Molekülzustände mit den elektronischen Zuständen der Aluminiumschicht. Um festzustellen, wie stark diese Hybridisierung erfolgt, wird eine Projektion der Vakuummolekülzustände auf die Zustände der Gesamtrechnung durchgeführt. Diese projizierte Zustandsdichte (PDOS: (P)rojected (D)ensity (O)f (S)tates) wird durch die Projektion der einzelnen Molekülzustände  $\psi_m$  auf das vollständige Orthonormalsystem des Gesamtsystems  $\phi_n$  gebildet:

$$\rho_m(\epsilon) = \sum_n | \langle \psi_m | \phi_n \rangle |^2 \delta(\epsilon - \epsilon_n). \quad (4.3.16)$$

Da in der konkreten Rechnung nur eine endliche Zahl an Zuständen enthalten ist, wird zur Annäherung der Darstellung an den Fall des Kontinuums diese Funktion mit einer Gaußfunktion gefaltet:

$$\begin{aligned}\rho_{m,g}(\epsilon) &= \int_{-\infty}^{\infty} \sum_n |\langle \psi_m | \phi_n \rangle|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_n) \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon - \epsilon_i}{\sigma}\right)^2} d\epsilon_i \\ &= \sum_n |\langle \psi_m | \phi_n \rangle|^2 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\epsilon - \epsilon_n}{\sigma}\right)^2}.\end{aligned}\quad (4.3.17)$$

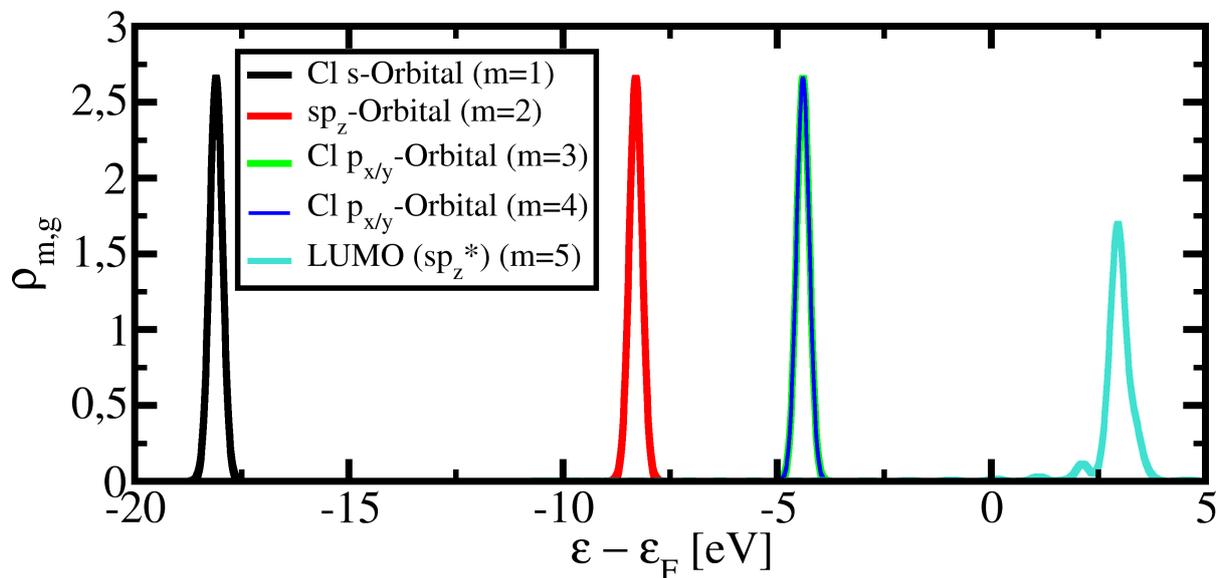
Die so ermittelten Funktionen ergeben nun glatte Kurven, wie sie exemplarisch in Abbildung 4.3.8 dargestellt sind.

Wie in diesem Beispiel zu sehen ist, bilden die voll besetzten Zustände keine breiten Resonanzen im Gesamtsystem. Sie liegen weit unterhalb der Fermienergie und ihre energetische Lage entspricht der Eigenenergie der KS-Orbitale bei der Berechnung des freien Moleküls. Diese Eigenschaft wurde in allen berechneten Konfigurationen gefunden.

Von Interesse für die spätere Dynamik ist das Verhalten der LUMO-Resonanz des Moleküls. Dazu wird zum einen die energetische Lage des Maximums der PDOS dieses Zustands untersucht, zum anderen die Breite dieses Maximums ermittelt.

Um diese Informationen aus den Kurven der PDOS zu erhalten, wird eine Ausgleichsrechnung durch eine Lorentzfunktion mit den Daten der PDOS durchgeführt. Eine Lorentzfunktion wird deshalb verwendet, da die Projektion eines Adsorbatzustands nach Überlegungen innerhalb des Newns-Anderson-Modells [122] einer Lorentzfunktion entsprechen sollte.

Diese Ausgleichsrechnung erfolgt mit den Datenpunkten, die sich aus  $\rho_m(\epsilon)$  ergeben, da damit keine Abhängigkeit von der Breite der Gaußfunktion gegeben ist. Numerisch wird diese Ausgleichsrechnung über eine Minimierung der Fehlerquadrate durchgeführt, wobei das Integral der Lorentzfunktion



**Abbildung 4.3.8.:** Projizierte Zustandsdichte  $\rho_{m,g}(\epsilon)$  sämtlicher HCl-Orbitale für die „UP“-Konfiguration des Moleküls ( $d_{H-Cl} = 2,1 \text{ bohr}$ ,  $d_s = 9,1 \text{ bohr}$ ) vor der Al(111)-Oberfläche, gefaltet mit einer Gaußfunktion mit  $\sigma = 0,1 \text{ eV}$ . Die Energie ist relativ zur Fermienergie der Superzelle des Gesamtsystems aufgetragen.

$$F(\epsilon) = \frac{1}{2} + \frac{1}{\pi} \cdot \arctan \frac{\epsilon - \epsilon_{max}}{\Delta\epsilon} \quad (4.3.18)$$

als Ausgleichsfunktion und das Integral der Projektionen

$$\mathcal{I}(\epsilon) = \int_{-\infty}^{\epsilon} \rho_m(\epsilon') d\epsilon' \quad (4.3.19)$$

als Ausgangsdaten verwendet werden. Nach der Minimierung entspricht dann  $\epsilon_{max}$  dem Maximum der PDOS  $\epsilon_{max,LUMO}$  und  $\Delta\epsilon$  der Breite dieser Resonanz  $\Delta\epsilon_{LUMO}$ .

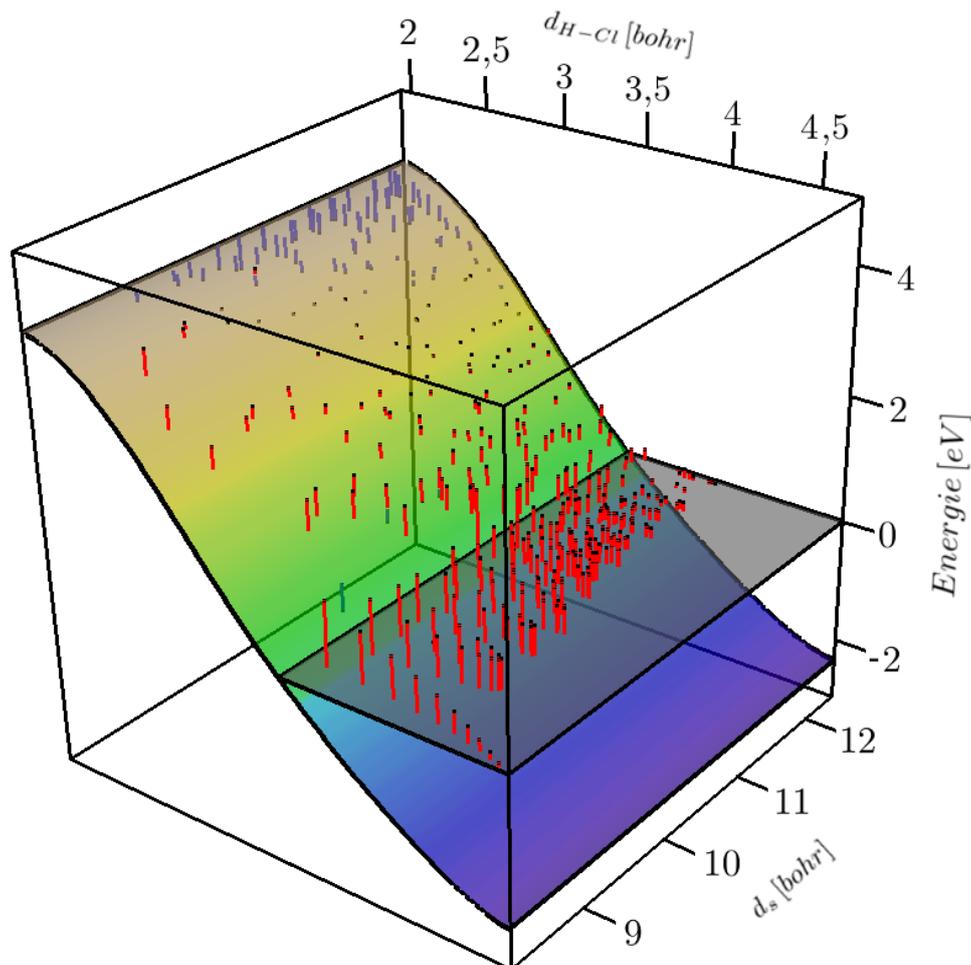
Zur Untersuchung der energetischen Lage des Maximums der Resonanz wird diese als Funktion des Molekül-Oberflächen-Abstands  $d_s$  und des Bindungsabstands des Moleküls  $d_{H-Cl}$  dargestellt. Dieses Maximum  $\epsilon_{max,LUMO}$  wird in den Abbildungen 4.3.9 und 4.3.10 untersucht und mit dem Verlauf der Eigenenergie des KS-Orbitals des HCl-LUMOs  $\epsilon_{LUMO}$  verglichen, wobei für jede Konfiguration des Moleküls eine DFT-Rechnung eines freien Moleküls in der selben Superzelle durchgeführt worden ist.

Die Eigenenergien der KS-Orbitale werden relativ zur Vakuumenergie der Superzelle bestimmt. Damit ist die Lage der KS-Orbitale relativ zur Fermienergie des Gesamtsystems abhängig von der Orientierung des Moleküls. Dies lässt sich aus den elektrostatischen Eigenschaften der Konfiguration der Superzelle erklären. Formal betrachtet wirkt das HCl-Molekül mit seinen periodisch fortgesetzten Bildern wie eine Lage von elektrischen Dipolen zwischen dem Metall und dem Vakuum. Je nach Orientierung dieser Dipole sorgt das für eine Erhöhung oder Absenkung des Potentials innerhalb des Metalls. Damit ändert sich relativ zur Vakuumenergie die Fermienergie des Metalls, denn diese ergibt sich relativ zum lokalen Potential am Ort der Schicht.

Dieser Unterschied der relativen Lage zur Fermienergie führt dazu, dass die Lage des KS-Orbitals des freien Moleküls im Fall der „DOWN“-Konfiguration erst bei größeren Bindungsabständen unter der Fermienergie des Gesamtsystems liegt als das im Fall der „UP“-Konfiguration auftritt. In Zahlen bedeutet das, dass die Fermienergie bei  $E_{cut} = 10 Ry$  im Fall der „DOWN“-Konfiguration  $4,6 eV$  unterhalb der Vakuumenergie der Superzelle liegt, im Fall der „UP“-Konfiguration beträgt diese Differenz nur  $3,5 eV$ .

Der Vergleich der Position des Resonanzmaximums  $\epsilon_{max,LUMO}$  und der nun verschobenen Eigenenergie des LUMOs  $\epsilon_{LUMO}$  zeigt, dass die Resonanz im Allgemeinen dem Verlauf des LUMO folgt. In beiden Orientierungen (siehe Abbildungen 4.3.9 und 4.3.10) verbleibt die Resonanz des Zustandes für große Bindungsabstände  $d_{H-Cl}$  allerdings oberhalb der Fermienergie und folgt damit nicht mehr dem Verlauf der Eigenenergie des KS-Orbitals. Die Resonanz wird in diesem Bereich teilweise besetzt, was den in Kapitel 4.3.3 beobachteten Ladungstransfer erklärt. Da diese Besetzung nur teilweise erfolgt, muss die PDOS oberhalb der Fermienergie liegen. Der Unterschied im Ladungstransfer der beiden Orientierungen ist konsistent mit dem unterschiedlichen Verlauf der Resonanz des Molekülzustands. Damit ist dieser Unterschied ebenfalls auf das Dipolmoment des Moleküls zurückzuführen.

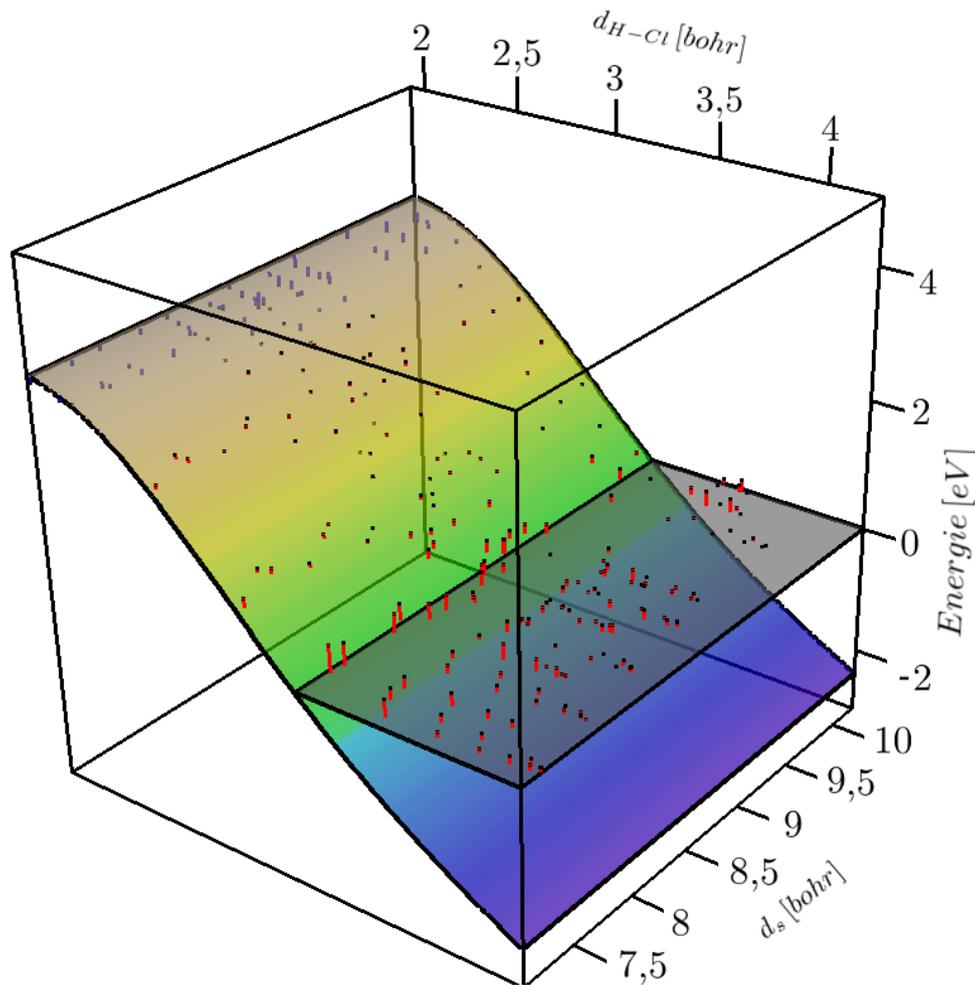
Auf Grund des Zusammenhangs der Position der Resonanz sowohl mit dem Dipolmoment als auch mit der Eigenenergie des HCl-LUMOs, ist die Abhängigkeit der Position der Resonanz von der Abschneideenergie der Rechnungen in den Orientierungen unterschiedlich. Für die „DOWN“-Konfiguration ergibt sich beim Gleichgewichtsbindungsabstand des Moleküls eine um  $100 meV$  niedriger liegende Resonanz bei  $30 Ry$  Abschneideenergie im



**Abbildung 4.3.9.:** Energetischer Verlauf des Maximums der PDOS des LUMO des HCl-Moleküls  $\epsilon_{max,LUMO}$  als Funktion von Schwerpunktsabstand  $d_s$  und Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  in der „DOWN“-Konfiguration (schwarze Punkte). Die farbige Fläche ist durch den Verlauf der KS-Eigenenergie des LUMO Orbitals  $\epsilon_{LUMO}$  gegeben und damit nur von  $d_{H-Cl}$  abhängig. Das graue Viereck befindet sich auf der Höhe der Fermienergie  $\epsilon_F = 0 \text{ eV}$ . Die Linien stellen die Abweichung der einzelnen Ergebnisse von dem Maximum aus diesen beiden Flächen dar  $d\epsilon = \max(\epsilon_{LUMO}, \epsilon_F) - \epsilon_{max,LUMO}$ , als rote Linie für  $d\epsilon < 0 \text{ eV}$  und als blaue Linie für  $d\epsilon > 0 \text{ eV}$ .

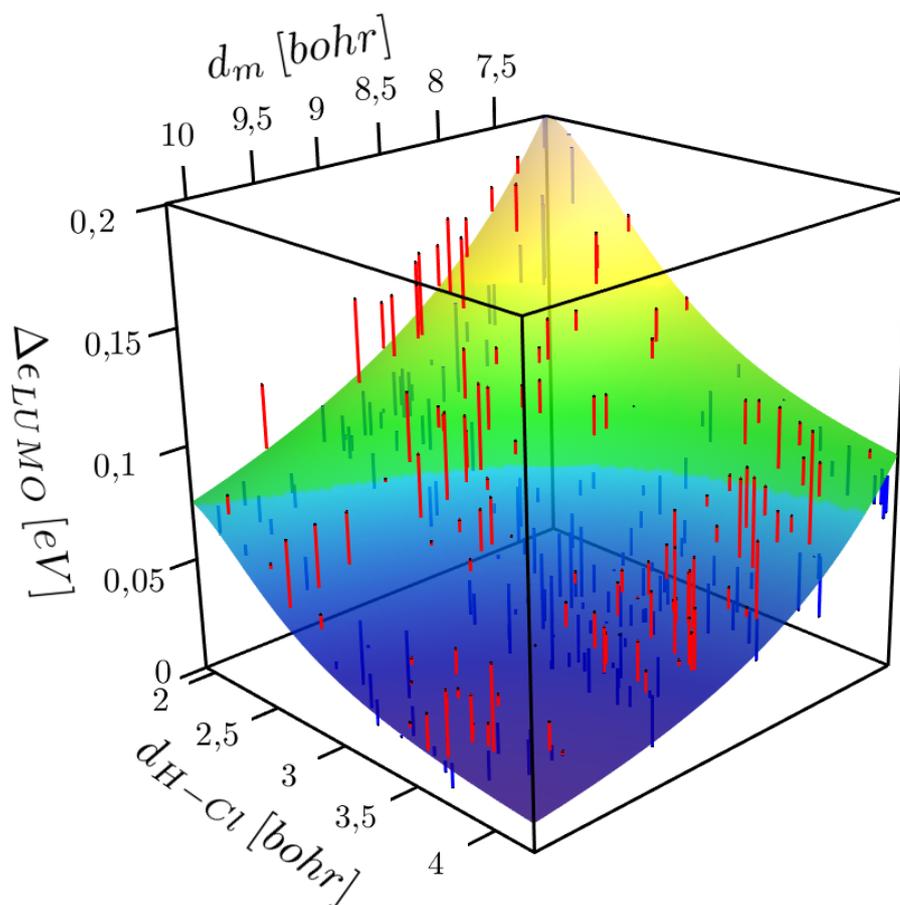
Vergleich zu den  $10 Ry$  Abschneideenergie der hier vorgestellten Daten. Für die „UP“-Konfiguration ist dieser Abstand größer. In diesem Fall liegt der Unterschied der Position der Resonanz bei  $30 Ry$  Abschneideenergie um  $300 \text{ meV}$  tiefer, als bei  $10 Ry$  Abschneideenergie. Da die Veränderung der Eigenenergie des LUMOs und des Dipolmoments als Funktion des Bindungsabstands in den Vakuumrechnungen parallel bei den unterschiedlichen Abschneideenergien erfolgt und die Änderung beim Gleichgewichtsabstand durch die Änderung im Vakuum zu erklären ist, wird erwartet, dass die Position der Resonanz in Rechnungen mit ausgelenktem HCl-Bindungsabstand ebenfalls die selbe Verschiebung mit der Abschneideenergie erfahren wird.

Im Vergleich der Daten bei  $10 Ry$  Abschneideenergie zwischen den beiden Orientierun-



**Abbildung 4.3.10.:** Energetischer Verlauf des Maximums der PDOS des LUMO des HCl-Moleküls  $\epsilon_{max,LUMO}$  als Funktion von Schwerpunktsabstand  $d_s$  und Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  in der „UP“-Konfiguration (schwarze Punkte). Die farbige Fläche ist durch den Verlauf der KS-Eigenenergie des LUMO Orbitals  $\epsilon_{LUMO}$  gegeben und damit nur von  $d_{H-Cl}$  abhängig. Das graue Viereck befindet sich auf der Höhe der Fermienergie  $\epsilon_F = 0 \text{ eV}$ . Die Linien stellen die Abweichung der einzelnen Ergebnisse von dem Maximum aus diesen beiden Flächen dar  $d\epsilon = \max(\epsilon_{LUMO}, \epsilon_F) - \epsilon_{max,LUMO}$ , als rote Linie für  $d\epsilon < 0 \text{ eV}$  und als blaue Linie für  $d\epsilon > 0 \text{ eV}$ .

gen (siehe Abbildung 4.3.9 und 4.3.10) zeigt die „DOWN“-Konfiguration die größeren Abweichungen der ermittelten Werte von  $\epsilon_{max,LUMO}$  und  $\epsilon_{LUMO}$ . Diese Abweichungen beschränken sich dabei allerdings auf Bindungsabstände, die nicht dem Gleichgewichtsbindungsabstand entsprechen. Für kleine Bindungsabstände liegt die Erklärung für diese Abweichung in der Tatsache, dass die Resonanz relativ zur Vakuumenergie der Superzelle in der „DOWN“-Konfiguration den geringeren energetischen Abstand hat als in der „UP“-Konfiguration. Durch diesen geringeren Abstand zur Vakuumenergie kommt es in dieser Orientierung zu einer Veränderung des Charakters der Resonanz, wie auch die Veränderung der Breite in dieser Orientierung zeigt. Damit muss die Resonanz nicht mehr



**Abbildung 4.3.11.:** Halbwertsbreite der LUMO-Resonanz  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  in der „UP“-Konfiguration als Funktion des Bindungsabstand  $d_{H-Cu}$  und des Abstands  $d_m$  des Chloratoms zur Oberfläche. Die farbige Fläche ist durch den Verlauf der Ausgleichsfunktion  $f_{LUMO,W}$  gegeben. Die Linien stellen die Abweichung der einzelnen Ergebnisse von dieser Funktion dar ( $\Delta = \Delta\epsilon_{LUMO} - f_{LUMO,W}$ ), als rote Linie für  $\Delta < 0$  und als blaue Linie für  $\Delta > 0$ .

dem energetischem Verlauf des LUMOs folgen. Die größere Abweichung der Resonanz im Bereich von großen Bindungsabständen folgt aus der größeren Breite der Resonanz in der „DOWN“-Konfiguration.

Im Weiteren wird das Verhalten der Breite der Resonanz  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  untersucht. Sie ist ein Maß für die Lebensdauer des Zustands und damit für die Dynamik von entscheidender Bedeutung. Die Abhängigkeit dieser Breite vom Oberflächen-Abstand sollte dabei einem exponentiellen Abfall entsprechen, da der Überlapp zwischen dem Molekülzustand und den Oberflächenzuständen vom exponentiellen Abfall der Wellenfunktionen ins Vakuum geprägt sein sollte. Auf Grund des Unterschieds der Atommassen des Moleküls zeigt sich, dass dieser exponentielle Abfall nicht abhängig von der Schwerpunktkoordinate des Moleküls ist. Aus diesem Grund wird für die Untersuchung der Breite nicht der Schwerpunktsabstand  $d_S$  des Moleküls verwendet, sondern der Abstand des nächsten Molekülatoms zur Oberfläche  $d_m$ .

Für die Abhängigkeit der Breite vom Bindungsabstand des Moleküls ergibt sich ein

	„DOWN“	„UP“		„DOWN“	„UP“
$B_0$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	0,526	$D_0$	2,10	1,73
$B_1$	29,5	$9,73 \cdot 10^4$	$z_0$	1,98 bohr	1,70 bohr
$C_0$	1,24 eV	3,10 eV	$z_1$	2,62 bohr	4,83 bohr
$C_1$	13,2 eV	0,614 eV	$z_2$	1,64 bohr	0,65 bohr

**Tabelle 4.3.6.:** Parameter der Ausgleichsfunktion  $f_{LUMO,W}(d_{H-Cl}, d_m)$  nach Formel 4.3.20 für beide Orientierungen.

Abfall hin zu großen Bindungsabständen. Was zum einen dadurch erklärbar ist, dass die Wellenfunktion des anti-bindenden Zustands im Fall von sehr kleinen Bindungsabständen weiter in das Vakuum hineinragen. Zum anderen legen Rechnungen innerhalb der „Tight-Binding“-Methode nahe, dass sich diese Resonanz bezüglich des Bindungsabstands wie eine Lorentzfunktion verhalten sollte.

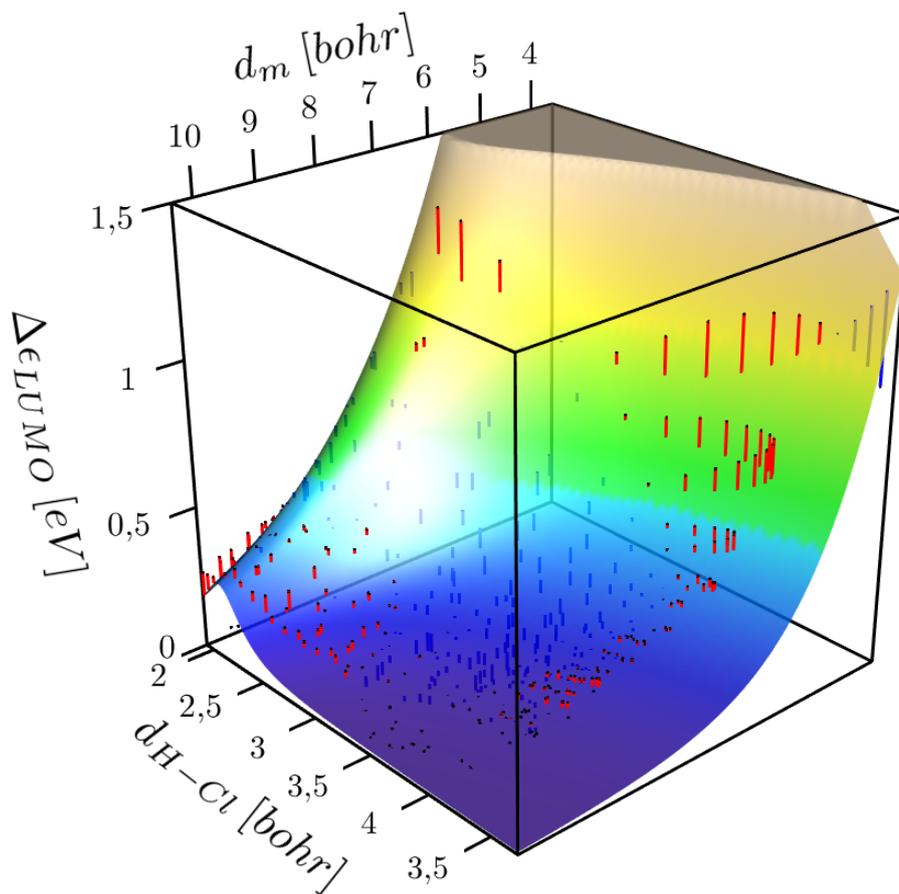
Aus diesem Grund wird für die in Kapitel 6 benötigte Beschreibung der Breite und zur besseren Darstellung der Werte in den Abbildungen eine Ausgleichsrechnung an die Funktion:

$$f_{LUMO,W}(d_{H-Cl}, d_m) = C_0 \cdot e^{-\frac{d_m}{z_0}} + C_1 \cdot e^{-\frac{d_m}{z_1}} \cdot \left( B_0 + \frac{B_1 \cdot e^{-\frac{d_m}{z_2}}}{\left(\frac{d_{H-Cl}}{\text{bohr}} - D_0\right)^2 + B_0 + B_1 \cdot e^{-\frac{d_m}{z_2}}} \right) \quad (4.3.20)$$

durchgeführt. Für die Ausgleichsfunktionen in den beiden Orientierungen ergeben sich folgende Werte für die Parameter, die in Tabelle 4.3.6 angegeben sind.

Es zeigt sich ein entscheidender Unterschied zwischen der „UP“- und der „DOWN“-Konfiguration, wie den Abbildungen 4.3.11 und 4.3.12 zu entnehmen ist. Die „DOWN“-Konfiguration ist im gesamten Wertebereich für  $d_m$  und  $d_{H-Cl}$  um fast eine Größenordnung größer als die „UP“-Konfiguration. Der Eindruck, der durch die Abbildungen entsteht, dass die Daten der „UP“-Konfiguration einen größeren Fehler aufweisen, liegt daran, dass der absolute Fehler der Resonanzbreitenbestimmung im Bereich von 50 meV liegt.

Bei der „DOWN“-Konfiguration zeigt sich, dass bei Bindungsabständen unter 2,1 bohr die Resonanzbreite wieder kleiner wird (siehe Abbildung 4.3.12). Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass sich der Charakter der Resonanz ändert und nicht mehr dem  $sp_z^*$ -Orbital entspricht. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass in dem Bereich die Energie des Zustands in die Nähe der Vakuumenergie kommt und damit eine Änderung des Charakters der Wellenfunktion einhergeht.



**Abbildung 4.3.12.:** Halbwertsbreite der LUMO-Resonanz  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  in der „DOWN“-Konfiguration als Funktion des Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  und des Abstands  $d_m$  des Wasserstoffatoms zur Oberfläche. Die farbige Fläche ist durch den Verlauf der Ausgleichsfunktion  $f_{LUMO,W}$  gegeben. Die Linien stellen die Abweichung der einzelnen Ergebnisse von dieser Funktion dar ( $\Delta = \Delta\epsilon_{LUMO} - f_{LUMO,W}$ ), als rote Linie für  $\Delta < 0$  und als blaue Linie für  $\Delta > 0$ .

# 5. Analyse der *ab initio* Molekulardynamik-Simulationen

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen unter Benutzung der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie in Verbindung mit der Ehrenfest-Dynamik vorgestellt werden. Dazu wurden Simulationen aus 55 unterschiedlichen Startkonfigurationen durchgeführt. In sämtlichen der gewählten Startkonfigurationen liegt die Molekülachse auf der  $C_{3v}$ -Symmetrieachse der Oberfläche über der „*fcc*-Hollow“-Position. Da keine Rotation des Moleküls während der Dynamik beschrieben werden soll, ist die Lage der Molekülachse auf einer hoch symmetrischen Achse der Oberfläche die Garantie dafür, dass während der Simulation keine Scherkräfte auftreten können, die das Molekül drehen. Des Weiteren erlaubt die Symmetrieachse die konvergierte Beschreibung der Metalloberfläche mit nur einem  $k$ -Punkt und reduziert den numerischen Aufwand der Rechnungen. Die „*fcc*-Hollow“-Position hat sich in vorbereitenden Rechnungen [105] (siehe Anhang D) als die energetisch günstigste Position mit  $C_{3v}$ -Symmetrie ergeben.

Die Startkonfigurationen unterscheiden sich durch die Orientierung des Moleküls zur Oberfläche, durch die Entfernung des Molekülschwerpunkts von der Oberfläche  $d_{s,init}$  und der Anfangsgeschwindigkeit der Atome des Moleküls. Die möglichen Orientierungen des Moleküls sind dabei wieder wie im vorangegangenen Kapitel mit „UP“ und „DOWN“ bezeichnet, entsprechend der beiden Möglichkeiten, dass der Wasserstoff weiter oder näher zur Oberfläche positioniert ist als das Chloratom. Die Entfernung des Schwerpunkts wurde für die „UP“-Konfiguration im Bereich von  $7,07 \text{ bohr}$  bis  $9,57 \text{ bohr}$  in  $0,5 \text{ bohr}$  Schritten und für die „DOWN“-Konfiguration im Bereich von  $9,41 \text{ bohr}$  bis  $12,41 \text{ bohr}$  ebenfalls in  $0,5 \text{ bohr}$  Schritten variiert.

Die Unterschiede in den Abständen beider Orientierungen ergeben sich dabei aus der Tatsache, dass für eine Vibration des Moleküls die Amplitude im Wesentlichen durch eine Bewegung des Wasserstoffatoms ausgeführt wird. Das hat zur Folge, dass von größeren Schwerpunktsentfernungen für die „UP“-Konfiguration auf Grund der Superzellegeometrie Abstand genommen wurde, da diese größere Zellen benötigt hätten, um eine Trennung zwischen den beiden HCl-Molekülen zu gewährleisten. Gleichfalls auf Grund der Oszillation des Bindungsabstands wurde für die „DOWN“-Konfiguration keine kleineren Schwerpunktsentfernungen  $d_s$  gewählt, da in diesem Fall die Schwingung des Wasserstoffatoms zu dicht an die Oberfläche heran führt.

Die Anfangsgeschwindigkeit der Atome des Moleküls wurden so gewählt, dass das Molekül immer eine kinetische Energie seines Schwerpunkts  $E_{kin,sp,init}$  von  $0,1 \text{ eV}$  hat, wobei der Geschwindigkeitsvektor des Schwerpunkts immer zur Oberfläche hin zeigt. Des Weiteren wurde die Anfangsgeschwindigkeit so variiert, dass das Molekül mit einer Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  ausgestattet wurde. Sämtliche Konfigurationen wurden aus dem Gleichgewichtsbindungsabstand des Moleküls im Vakuum gestartet. Da sich dieser nur wenige Milliboehr von der Gleichgewichtslage an der Position des Moleküls unterschei-

det, wird die Vibrationsenergie in Form von kinetischer Energie der Atome des Moleküls getragen. Innerhalb des Inertialsystems des Molekül-Schwerpunkts ergeben sich so die notwendigen Startgeschwindigkeiten der Atome.

Die Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  wurde variiert, wobei  $n$ -fache der Energie des Grundzustands ( $\frac{1}{2}\hbar\omega = 0,185 \text{ eV}$ ;  $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15$ ) verwendet werden, dabei ergibt sich die Grundzustandsfrequenz aus einer harmonischen Näherung, welche in vorbereitenden Rechnungen [105] durchgeführt wurde (siehe Anhang D). Diese Variation wurde allerdings nur für drei Schwerpunktsentfernungen der „DOWN“-Konfiguration und für vier Schwerpunktsentfernungen der „UP“-Konfiguration durchgeführt (siehe Kapitel 5.3.2). In der klassischen Molekulardynamik der Ehrenfest-Dynamik existieren keine Eigenzustände der Vibration. Bei der Verwendung von hohen Vibrationsenergien kann die mittlere Trajektorie als Beschreibung eines kohärenten Zustands interpretiert werden. Für Rechnungen mit geringen Anregungsenergien ist diese Interpretation somit nur unter Vorbehalt richtig. Die weitere Problematik, die sich aus der Ehrenfest-Dynamik ergibt, wird in Kapitel 5.1.3 näher erläutert.

Zunächst wird nun die Analyse der zeitabhängigen Rechnungen am Beispiel einer Konfiguration, welche die deutlichsten Effekte zeigte, vorgestellt. Die Analyse der elektronischen Anregung lässt bereits bei einem beliebigen Beispiel der Simulationen mit hoher Vibrationsenergie den Schluss auf den zugrunde liegenden Mechanismus zu. Die Übersicht über die Ergebnisse der übrigen Rechnungen zeigt die Effekte dieses Mechanismus, der dafür sorgt, dass die maximale nicht-adiabatische Energie bei einem Oberflächen-Molekülabstand auftritt, der in größerer Entfernung als das Physisorptionsminimum ist. Des Weiteren ist dieser Mechanismus nur bei vibrational hoch angeregten Molekülen aktiv. In Anhang B wird außerdem noch die Frage diskutiert, in wieweit die Ehrenfest-Fehler die Ergebnisse der Simulationen beeinflussen.

## 5.1. Analyse der TDDFT-MD-Simulation

Exemplarisch anhand einer Rechnung wird nun die Auswertung und Interpretation der zeitabhängigen Simulation erläutert. Das vorliegende Beispiel ist die Simulation der Dynamik eines HCl-Moleküls, das sich in der „UP“-Konfiguration befindet. Für die Orientierung des Moleküls gilt nun, dass das Wasserstoffatom weiter als das Chloratom von der Oberfläche entfernt ist. Zu jedem Zeitpunkt während der Dynamik behält die Superzelle die  $C_{3v}$ -Symmetrie. Der Anfangswert der Simulation ergibt sich aus dem elektronischen Grundzustand einer Superzelle, in der das Chlor Atom in  $9 \text{ bohr}$  Entfernung von der ersten Oberflächenlage der Aluminium Schicht entfernt ist, was einer Schwerpunktsentfernung  $d_s$  von  $9,07 \text{ bohr}$  entspricht. Die Anfangsgeschwindigkeiten der Molekül-atome werden so angenommen, dass der Schwerpunkt des Moleküls eine kinetische Energie  $E_{kin,sp,init}$  von  $100 \text{ meV}$  und eine Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  von  $2,48 \text{ eV}$  erhält.

Berechnet wurden in dieser Konfiguration  $150 \text{ fs}$ . Während dieser Simulationszeit bleibt die Gesamtenergie des Systems erhalten, womit sich keine Fehler durch die numerische Integration der Dynamik ergeben. Aus mehreren Gründen, die in den Kapiteln 5.1.2.1 und 6.2.2.2 erläutert werden, werden nur die ersten  $30 \text{ fs}$  der Simulation im Folgenden analysiert. Zusätzlich zu der zeitabhängigen Rechnung muss zur Bestimmung des nicht-adiabatischen Anteils in der Simulation die Grundzustandsenergiefläche entlang der Trajektorie berechnet werden. Dazu wurden statische DFT-Rechnungen durchgeführt, die

Abschneideenergie der Ebene-Wellen-Basis	$E_{cut} = 10 Ry$
K-Punkte im irreduziblen Teil der Brillouin Zone	ein spezieller $k$ -Punkt (siehe Anhang A)
XC-Potential	PBE-GGA [95]
Pseudopotentiale	nach Hamann in separabler Darstellung nach Kleinman und Bylander [113]
Konfiguration der Superzelle	$-(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -Oberflächenzelle der Al(111)-Oberfläche - 14 Aluminiumlagen - 2 HCl-Moleküle in „UP“-Orientierung mit Bindungsachse entlang der $C_{3v}$ -Symmetrie der Oberfläche über der „fcc-Hollow“-Position - Gesamt- $z$ -Ausdehnung der Superzelle: 97 bohr (entspricht 40 bohr Vakuum zwischen den Aluminium-Schichten und mindestens 15 bohr Separation zwischen den HCl-Molekülen)
Startkonfiguration der Dynamik	$d_s = 9,07 bohr$ $E_{kin,sp,init} = 0,1 eV$ $E_{vib,init} = 2,48 eV$

Tabelle 5.1.1.: Parameter der Simulation

den Atompositionen zu bestimmten Zeiten entlang der Bewegung entsprechen. Auf Grund der dazu zusätzlich benötigten Rechenzeit, wird diese Born-Oppenheimer Energiefläche nur in Femtosekundenintervallen berechnet. Die Simulation wird innerhalb der in Kapitel 4.3 vorgestellten Superzelle durchgeführt. Die Parameter dieser Zelle sind in Tabelle 5.1.1 zusammen gefasst.

### 5.1.1. Analyse der atomaren Bewegungen

Abbildung 5.1.1 zeigt die Zeitentwicklung sämtlicher Atomkoordinaten senkrecht zur Oberfläche. Ausgehend von diesen Trajektorien kann man die Dynamik der Ionen auf mehrere Energietransfereffekte untersuchen. Zum einen kann man verfolgen, ob es einen Energietransfer von der Molekülbewegung auf das ionische System der Oberfläche gibt. Zum anderen kann man feststellen, wie viel Energie das ionische System verlässt.

Der Transfer in das ionische System der Oberfläche wäre dabei durch Bewegungen der Oberflächenatome sichtbar, da diese sich zu Beginn der Simulation in Ruhe an ihrer Gleichgewichtsposition befinden. Eine Bewegung dieser Atome wäre also durch eine Kraft induziert, die ihren Ursprung in der Bewegung des Moleküls haben müsste.

Der Transfer von Energie aus dem atomaren System heraus, ist bei einem schwingenden System immer gegeben. Die Umwandlung von kinetischer in potentielle Energie und zurück ist der Grund für die Oszillation. Durch den Vergleich der kinetischen Energie innerhalb des Schwerpunktsystems des Moleküls bei den Durchgängen durch den Gleichgewichtsabstand, lässt sich der Verlust von Vibrationsenergie jedoch abschätzen.

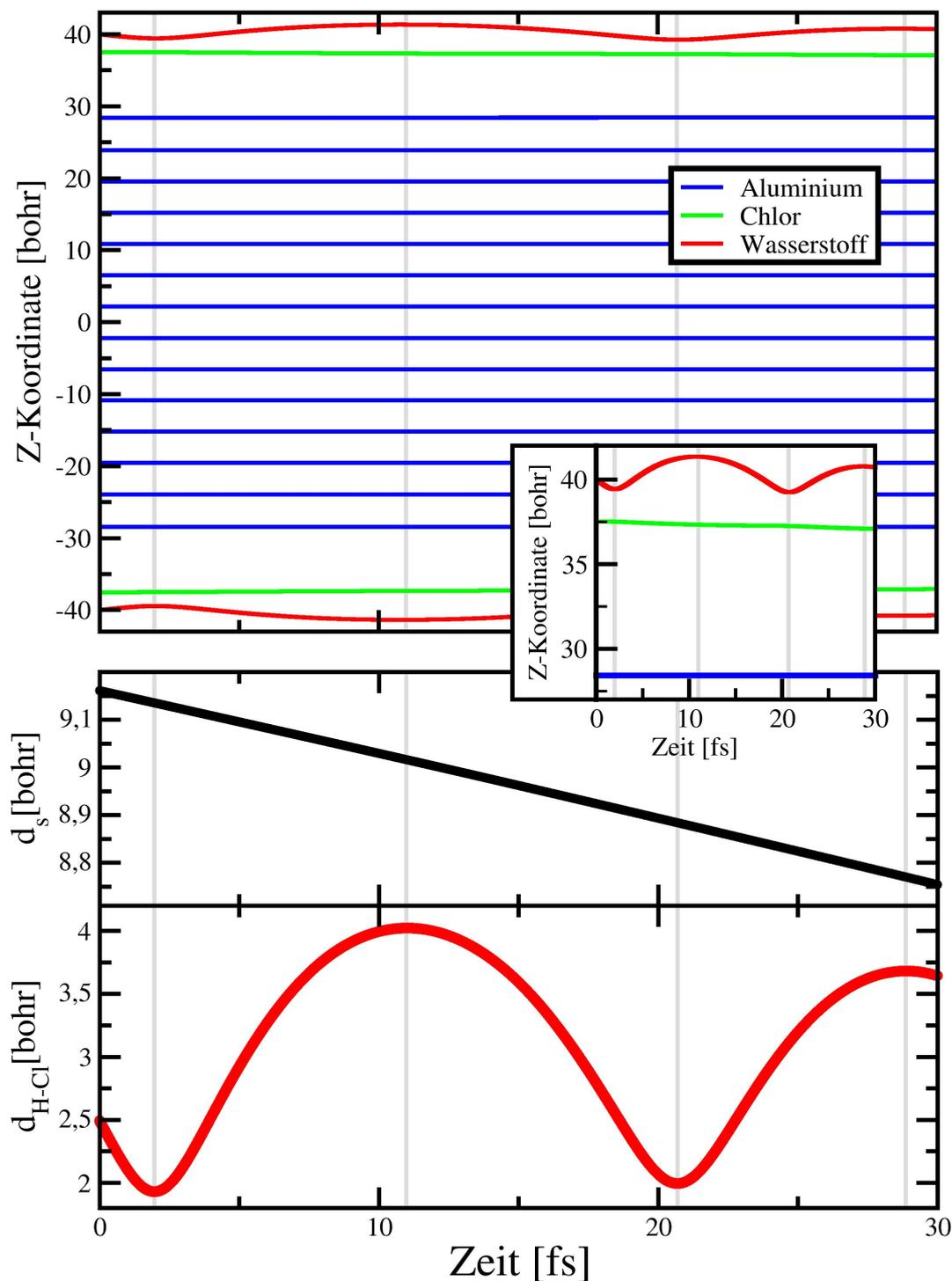
Die Abbildungen 5.1.1 und 5.1.2 zeigen diese Analyse im Detail. Dabei zeigt sich, dass ein Transfer von kinetischer Energie der Atome des Moleküls auf die Aluminiumschicht nicht erfolgt. Es werden also keine Gitterschwingungen innerhalb der Schicht angeregt. Da keine Gitterschwingungen angeregt werden, ist zum einen in der Darstellung der Trajektorien der Aluminiumatome in Abbildung 5.1.1 sichtbar, in der sämtliche Aluminiumatome keine Änderung ihrer  $z$ -Koordinate zeigen. Zum anderen zeigt sich bei der Summe der kinetischen Energie der Aluminiumatome  $E_{kin,Al} = \sum_i \frac{1}{2} m_{Al} \vec{v}_i^2$  (siehe Abbildung 5.1.2), dass im Rahmen der Rechengenauigkeit keine Phononen innerhalb der Schichten angeregt werden. Das bedeutet, dass die Interaktion zwischen Molekül und Schicht in dem Bereich der Stoßtrajektorie, die in der Simulation betrachtet wird, keinen Einfluss auf das ionische System der Aluminiumschicht hat. Für den Bereich des Stoßes mit der Oberfläche gilt dies jedoch nicht. Da die Trajektorie sich in einem Bereich vor dem Physisorptionsminimum befindet, ist dies zu erwarten. Dies steht in Übereinstimmung mit vorbereitenden Rechnungen [105] (siehe Anhang D).

Die Bewegung des Schwerpunkts des Moleküls  $d_s$  wird während der Simulation nur minimal beschleunigt, da das Molekül  $3 \text{ bohr}$  vom Physisorptionsminimum entfernt ist und die Energiedifferenz zu diesem Minimum weniger als  $30 \text{ meV}$  beträgt. Der Anstieg der kinetischen Energie des Schwerpunkts  $E_{kin,sp}$  von wenigen  $\text{meV}$  ist mit dieser Energiedifferenz zu erklären. Die Überprüfung ist jedoch notwendig, um auszuschließen, dass es keine Kopplung zwischen der Vibration und der Schwerpunktsbewegung gibt.

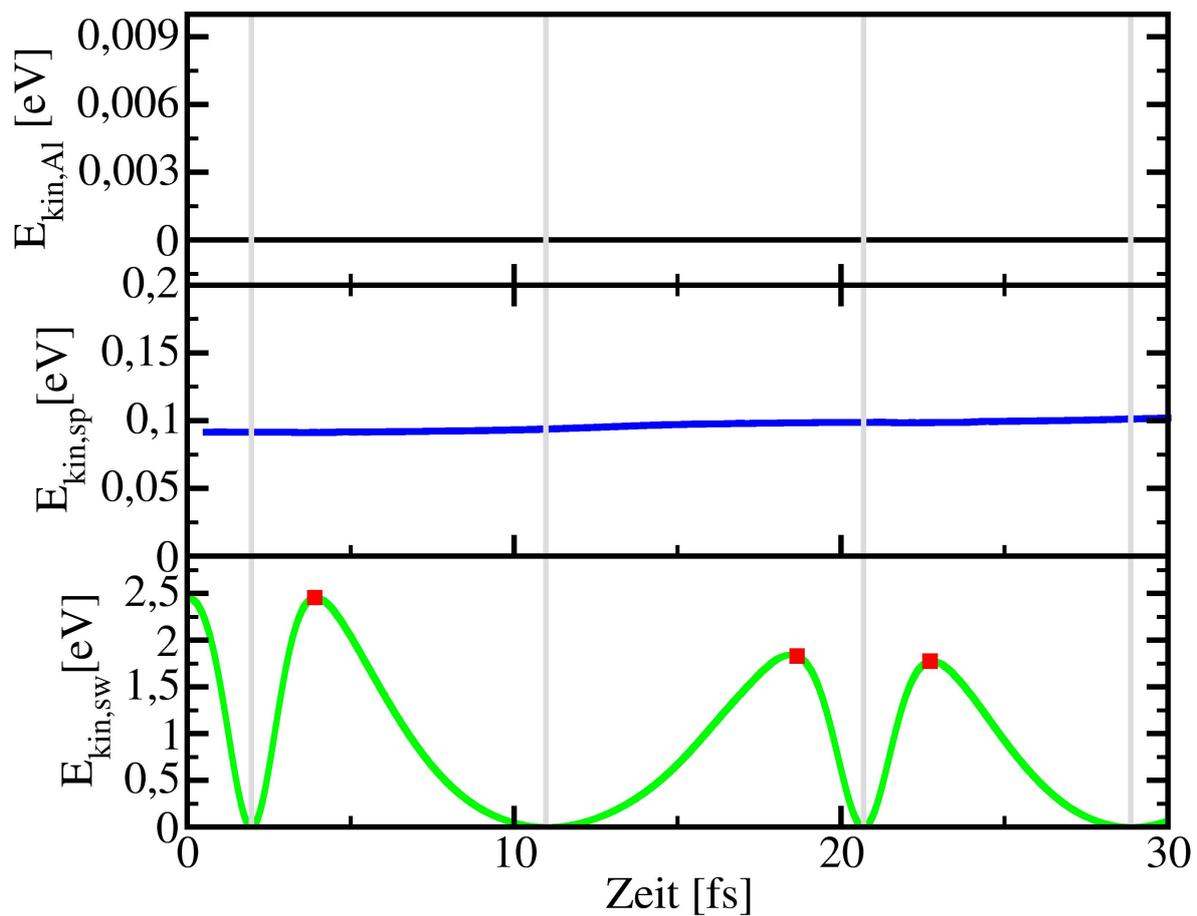
Innerhalb des Schwerpunktsystems lässt sich die kinetische Energie beider Atome des Moleküls zur kinetischen Energie der Schwingung zusammenfassen

$$E_{kin,sw} := \frac{1}{2} m_{Cl} (\vec{v}_{sp} - \vec{v}_{Cl})^2 + \frac{1}{2} m_H (\vec{v}_{sp} - \vec{v}_H)^2, \quad (5.1.1)$$

welche aus den Geschwindigkeiten der Atome  $\vec{v}_{Cl}$  und  $\vec{v}_H$  sowie des Schwerpunkts  $\vec{v}_{sp}$  innerhalb der Superzelle der Rechnung berechnet wird. Der zeitliche Verlauf dieser Größe zeigt die anharmonische Schwingung des Moleküls. Die Zeiten des Durchlaufs durch den Gleichgewichtsabstand des Moleküls weisen einen deutlichen Verlust von Vibrationsenergie im Verlauf der Simulation auf. Dieser Verlust erfolgt im Wesentlichen in der Hälfte der Schwingung, bei der die Molekülbindung über den Gleichgewichtsbindungsabstand hinaus elongiert ist. In der Phase der Schwingung, in der das Molekül gestaucht ist, ist der Transfer von Vibrationsenergie offenbar minimal. Dieser Energietransferprozess muss also mit dem Bindungsabstand des Moleküls  $d_{H-Cl}$  gekoppelt sein.



**Abbildung 5.1.1.:** Auftragung der Z-Koordinate sämtlicher Kern-Positionen der Superzelle als Funktion der Zeit (oben). Das Inlet zeigt die Vergrößerung auf die Oberflächenlage dieser Daten. Die Zeitentwicklung der Schwerpunktkoordinate  $d_s$  sowie der Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  sind im unteren Bereich aufgetragen. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.



**Abbildung 5.1.2.:** Kinetische Energie der Komponenten des Systems als Funktion der Zeit der Simulation. Oben: Summe der kinetischen Energie aller Aluminiumatome. Mitte: Kinetische Energie des Molekülschwerpunkts. Unten: Kinetische Energie im Schwerpunktsystem. Die Durchläufe durch den Gleichgewichtsbindungsabstand sind als rote Quadrate markiert. Die Extrema der Vibrationsbewegung sind als graue Linien markiert. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

## 5.1.2. Untersuchung der zeitabhängigen Wellenfunktionen

Die präzise Beschreibung der Zeitentwicklung des elektronischen Systems ist ein entscheidendes Merkmal der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie. Die im Folgenden diskutierten Eigenschaften des Systems leiten sich aus dieser Zeitentwicklung ab. Die zentrale Frage ist die Beschreibung von elektronisch nicht-adiabatischen Effekten während dieser Entwicklung. Dazu ist es notwendig, das zeitabhängige elektronische System zu jedem Zeitpunkt  $t$  mit dem System des Grundzustands bei den Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$  zu vergleichen. Zur Feststellung des Energietransfers in elektronische Energie wird zunächst die nicht-adiabatische Energie (Abschnitt 5.1.2.1) eingeführt und ihr Zeitverlauf analysiert. Die Untersuchung der Elektronendichte (Abschnitt 5.1.2.2), des Ladungstransfers (Abschnitt 5.1.2.3) und des Anregungsspektrums (Abschnitt 5.1.2.4) ermöglichen einen Einblick in den Mechanismus des Energietransfers.

### 5.1.2.1. Die nicht-adiabatische Energie

Die nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  wird aus der elektronischen totalen Energie der zeitabhängigen Wellenfunktion der TDDFT-MD Simulation  $E_{TD}(\tau)$  und der Energie der Grundzustandsrechnung  $E_{BO}(\mathcal{R}(\tau))$  bei eingefrorenen Kern-Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$  berechnet:

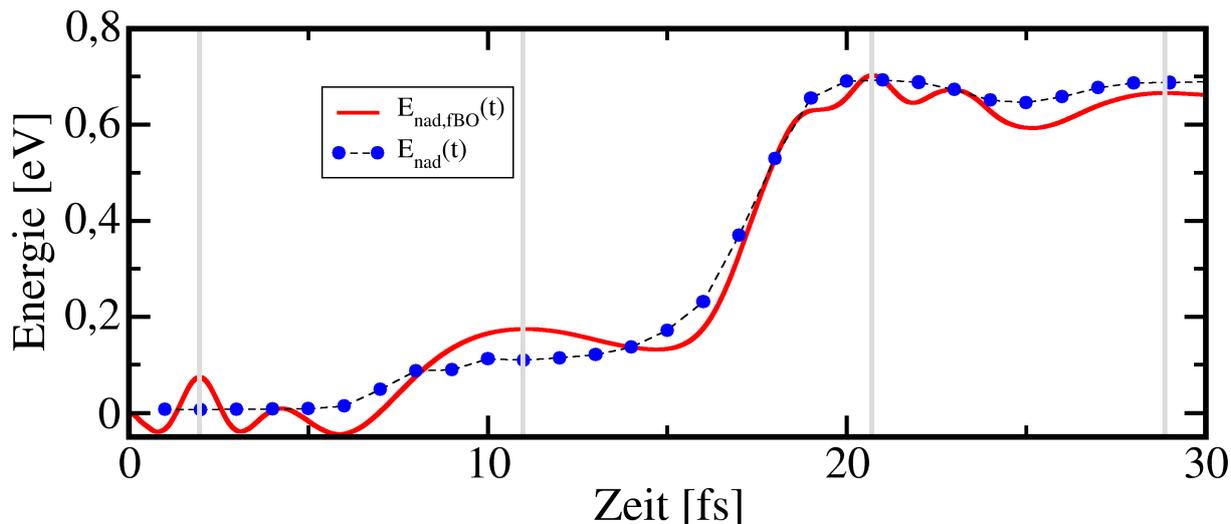
$$E_{nad}(\tau) = \frac{E_{TD}(\tau) - E_{BO}(\mathcal{R}(\tau))}{2}, \quad (5.1.2)$$

wobei sich der Faktor  $\frac{1}{2}$  dadurch ergibt, dass die nicht-adiabatische Energie auf nur ein von den zwei HCl-Molekülen in der Superzelle bezogen wird. Die numerische Aufwendigkeit der Grundzustandsrechnungen bei eingefrorenen Kern-Koordinaten sorgt dafür, dass dieser Wert nur einmal pro Femtosekunde berechnet wird. Diese Abtaste konnte allerdings nicht bei allen Simulationen durchgehalten werden. Aus diesem Grund wird hier für die Darstellung der Zeitentwicklung der nicht-adiabatischen Energie als glatte Kurve der Zeit (siehe Abbildung 5.1.3) neben der linearen Interpolation zwischen den berechneten Punkten eine weitere Möglichkeit vorgestellt.

Diese weitere Möglichkeit ist, mit Hilfe der in 4.3.1 eingeführten Näherungsformel für die Potentialfläche, die Grundzustandsenergie zu jedem Zeitpunkt der Integration zu interpolieren:

$$E_{nad,fBO}(\tau) = \frac{E_{TD}(\tau) - E_{BO}(\mathcal{R}(\tau = 0))}{2} - f_{PES}(d_{H-Cl}(\tau), d_s(\tau)). \quad (5.1.3)$$

Allerdings kann durch das Auftreten von Näherungsfehlern im Ansatz der Formel 4.3.2 die Situation entstehen, dass der Ausdruck 5.1.3 negative Werte annehmen kann. Eine Möglichkeit die für die nicht-adiabatische Energie ausgeschlossen ist, da die Simulation aus dem Grundzustand des elektronischen Systems startet und somit lediglich Anregungen des Systems durch die Bewegung der Kerne möglich sind. Die Ungenauigkeit der Näherung ist auch der Grund, weshalb das Resultat dieses Ausdrucks, der in Abbildung 5.1.3 dargestellt ist, Abweichungen von den exakt berechneten Werten zeigen. Insbesondere die wellenartigen Fluktuationen abseits des Anstiegs entstehen durch die Ungenauigkeit der Näherung, da sie mit den Extrema der HCl-Bindungslänge  $d_{H-Cl}$  zusammenfallen, in deren Bereich die Näherung die größten Abweichungen zeigt. Trotzdem ermöglicht es diese Näherung eine qualitative Aussage über den Verlauf der nicht-adiabatischen Energie entlang der

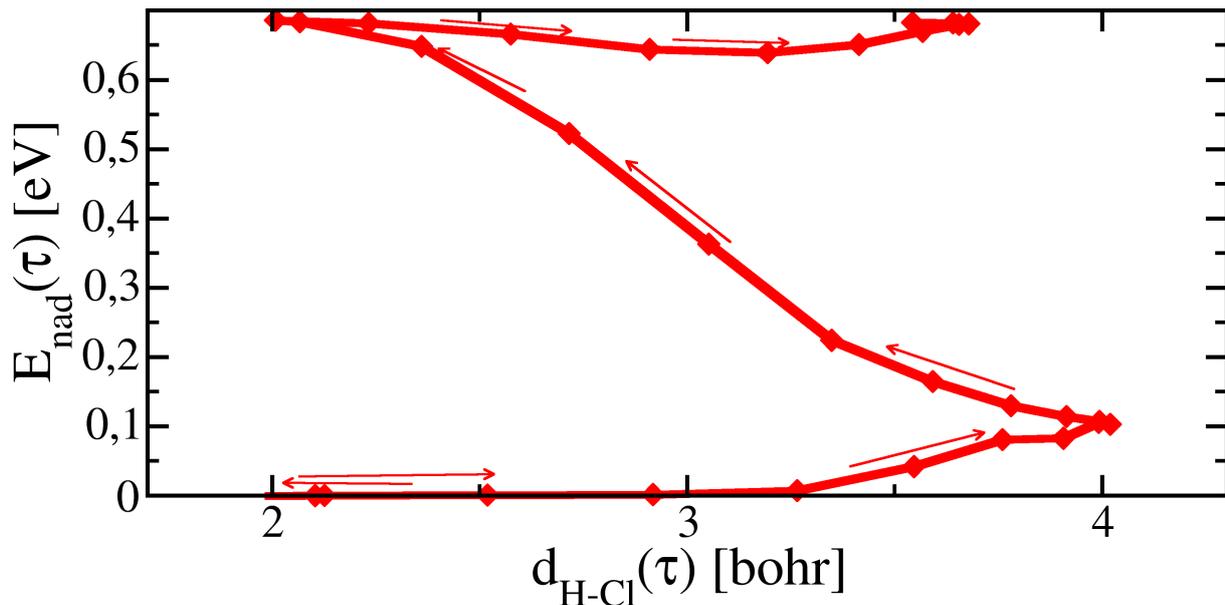


**Abbildung 5.1.3.:** Vergleich zwischen der nicht-adiabatischen Energie nach dem Ausdruck von  $E_{nad}(t)$  und der Näherungsformel nach  $E_{nad,fBO}(t)$  als Funktion der Zeit der Simulation. Die grauen Linien stellen die Extrema der Molekülviibration da. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

Trajektorie ohne die Notwendigkeit der numerisch aufwendigen Grundzustandsrechnungen zu jedem Zeitpunkt. Sie wird zur Untersuchung der Simulationen verwendet bei denen keine Grundzustandsrechnungen im Femtosekundenabstand vorliegen.

Für die in Abbildung 5.1.3 dargestellten Daten ist diese Näherung jedoch nicht notwendig. Die nicht-adiabatische Energie zeigt einen starken Anstieg innerhalb eines geringen zeitlichen Intervalls von nur  $3 fs$ . Innerhalb der übrigen Simulation kann es sogar zu einem Abfall der nicht-adiabatischen Energie kommen. Die Tatsache, dass eine Schwingungsbewegung dieser Anregung zu Grunde liegt, die eine Frequenz von etwa  $17,5 fs$  hat, ist innerhalb des Verlaufs der nicht-adiabatischen Energie nicht zu erkennen.

Zur Veranschaulichung des Zusammenhangs der Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie  $E_{nad}(\tau)$  wird diese als Funktion des zeitabhängigen Bindungsabstands des Moleküls  $d_{H-Cl}(\tau)$  dargestellt (siehe Abbildung 5.1.4). Diese Darstellung zeigt, dass zum einen das Vorzeichen der Bindungslängenänderung eine Rolle spielt, da der starke Anstieg der nicht-adiabatischen Energie nur in der Phase der Schwingung auftritt, in dem der Bindungsabstand des Moleküls reduziert wird. Zum anderen stellt sich ein Gedächtniseffekt innerhalb der Zeitentwicklung ein, der daran zu erkennen ist, dass Phasen gleicher Bindungslängenänderung einen unterschiedlichen Verlauf der nicht-adiabatischen Energie aufweisen. Beide Effekte offenbaren, dass in dem Fall von hoch angeregtem HCl ein nicht-adiabatischer Mechanismus zum Tragen kommt, der nicht durch ein Konzept der linearen Reibung zu nähern wäre. Im Bezug auf die Tatsache, dass die Orientierung der Ionengeschwindigkeit eine Rolle spielt, ist zu bemerken, dass ein solcher Zusammenhang bereits in anderen Systemen gefunden wurde. So haben Baer *et al.* [67] diesen Effekt bei der Simulation der Streuung von elementarem Wasserstoff an einem Metallcluster beobachten können. Der Anstieg der nicht-adiabatischen Energie ist im Fall von HCl jedoch nicht an die Bewegung des Wasserstoffs bezüglich der Oberfläche verknüpft, sondern direkt mit der Bindungslängenänderung, wie Rechnungen mit der „DOWN“-Orientierung des Moleküls



**Abbildung 5.1.4.:** Nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  als Funktion des HCl-Bindungsabstands  $d_{H-Cl}(\tau)$ . Die Pfeile verdeutlichen die Zeitentwicklung innerhalb der Simulation. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

gezeigt haben.

Ein weiterer Gedächtniseffekt ist bei dem Vergleich der ersten Femtosekunden der Simulation mit denen bei  $\tau \approx 20 \text{ fs}$  zu beobachten. Die Phasen der Schwingung sind in diesem Bereich der Simulation äquivalent, nur zu Beginn der Simulation zeigt sich kein Anstieg der nicht-adiabatischen Energie. Es ist also zu vermuten, dass ein Gedächtniseffekt zu dem Anstieg der nicht-adiabatischen Energie führt, da das Molekül in den ersten Femtosekunden noch nicht ausgelenkt war.

Der Vergleich mit den weiteren Schwingungen der Zeitreihe der Simulation würde sich an dieser Stelle anbieten. Diese zeigen im Gegensatz zu der ersten Schwingung keinen weiteren Anstieg von  $E_{nad}$  in der Größenordnung von  $750 \text{ meV}$ . Diese Tatsache kann mehrere Gründe haben:

- Der erste Durchlauf durch das Bindungspotential verhält sich auf Grund des Starts aus der Ruhe anders als der Rest der simulierten Oszillationen. (Anregungseffekte durch den Start sind jedoch klein (siehe Anhang D)).
- Der Mechanismus für den Anstieg der nicht-adiabatischen Energie ist nach einem Transfer von  $750 \text{ meV}$  aus den vorhandenen  $2,5 \text{ eV}$  Vibrationsenergie nicht mehr oder weniger aktiv.
- Ab einer gewissen Zeitreihenlänge resultieren aus der endlichen Superzelle, beziehungsweise aus dem diskreten Eigenwertspektrum, Konvergenzfehler des zugrunde liegenden Mechanismus.

Der Einfluss der letzten Möglichkeit ist innerhalb der TDDFT-Rechnungen nicht abschätzbar. Im Zusammenhang mit dem in Kapitel 6 eingeführten Modell sind Untersuchungen zur Konvergenz der Zeitentwicklung möglich (siehe Kapitel 6.2.2.2 und Anhang B.2).

Auf Grund der Tatsache, dass sich Starteffekte ausschließen lassen und die nicht-adiabatischen Effekten bei hoher Vibrationsanregung untersucht werden sollen, wird die Darstellung nur auf die erste Oszillation der Simulation beschränkt.

### 5.1.2.2. Die nicht-adiabatische Elektronendichte

Die Elektronendichte kann auch in ihrer zeitabhängigen Form ausgewertet werden. Wie bei der nicht-adiabatischen Energie kann diese Auswertung wiederum nur im Femtosekundenabstand auf der Zeitachse erfolgen. Das liegt daran, dass die für den Vergleich notwendige Grundzustandselektronendichte nur in diesem Abstand vorliegt.

Als Vergleichsgröße für das Maß der Nicht-Adiabatizität wird wie bei der nicht-adiabatischen Energie die Differenz aus der zeitabhängigen Dichte

$$n_{TD}(\vec{r}, \tau) = \sum_i^{\varphi_i^{\text{besetzt}}(\tau=0)} |\varphi_i(\vec{r}, \tau)|^2 \quad (5.1.4)$$

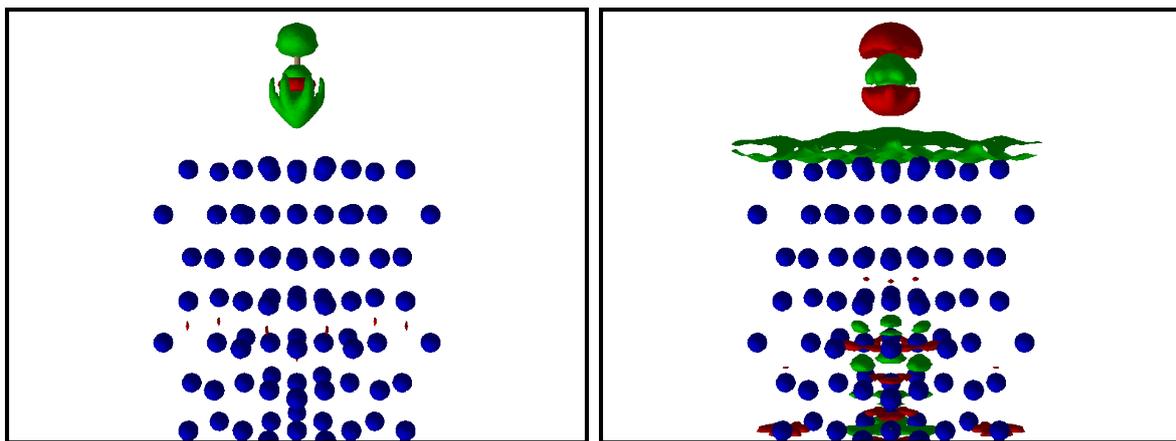
und der Grundzustandsdichte bei eingefrorenen Kern-Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$

$$n_{BO}(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau)) = \sum_{\epsilon_i \leq \epsilon_{Fermi}} |\phi_i(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau))|^2 \quad (5.1.5)$$

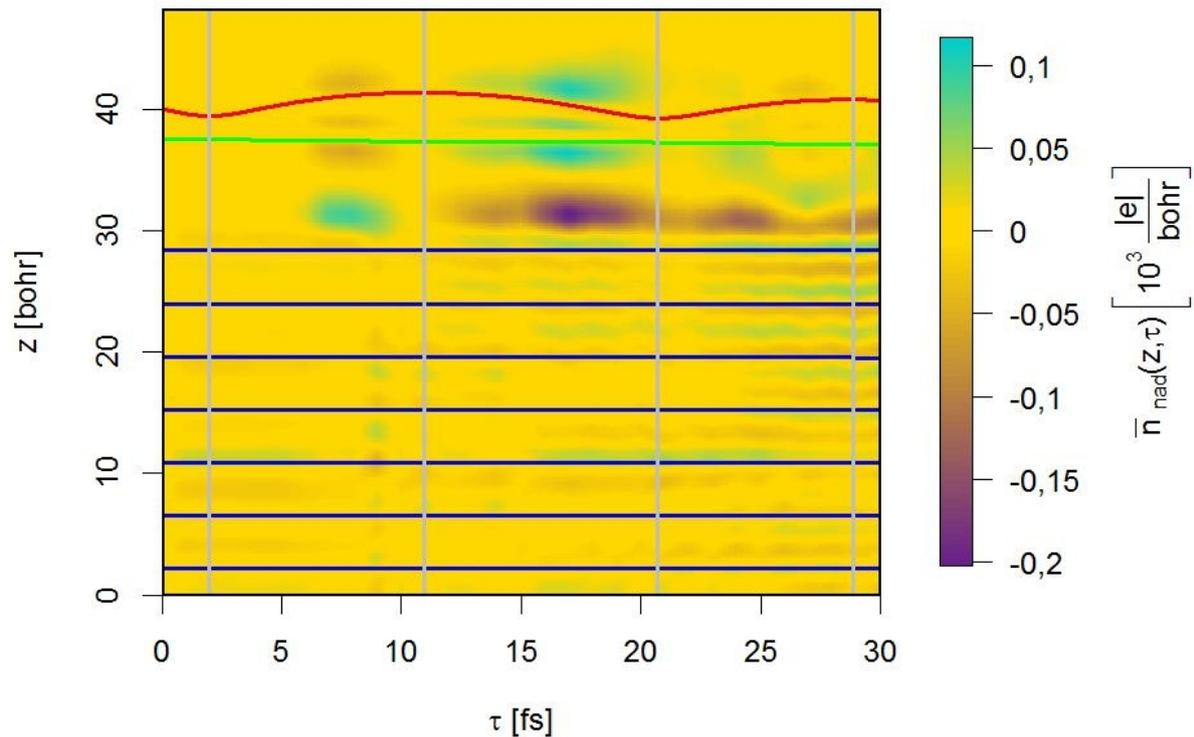
als nicht-adiabatische Dichte

$$n_{nad}(\vec{r}, \tau) = n_{TD}(\vec{r}, \tau) - n_{BO}(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau)) \quad (5.1.6)$$

bezeichnet. Dabei sind  $\varphi_i(\vec{r}, \tau)$  die zeitabhängigen Wellenfunktionen und  $\phi_i(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau))$  die Grundzustandswellenfunktionen bei den Kern-Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$  und den zugehörigen Eigenenergien  $\epsilon_i$ .



**Abbildung 5.1.5.:** Kontur der nicht-adiabatischen Dichte bei  $\tau = 10 \text{ fs}$  (links) und bei  $\tau = 20 \text{ fs}$  (rechts). Der Konturwert für die in grün dargestellten Elektronendichten beträgt  $0,00007 \frac{e}{\text{bohr}^3}$  und der für die in rot dargestellten Dichten  $-0,00007 \frac{e}{\text{bohr}^3}$ . Die Atome sind als Kugeln dargestellt (blau: Aluminium; hellgrün: Chlor; hellrot: Wasserstoff (letztere sind durch die Konturflächen verdeckt)). Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.



**Abbildung 5.1.6.:** Zeitentwicklung der x-y-gemittelten nicht-adiabatischen Elektronendichte  $\bar{n}(z, \tau)$  als Funktion der Z-Koordinate  $z$ . Die grauen Linien markieren die Extremalauslenkungen der Molekülviibration. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

Die Analyse der nicht-adiabatischen Dichte kann darüber Aufschluss geben, wo die Anregung im elektronischen System aufzufinden ist. Die Darstellung dieser Größe ist auf Grund ihrer Abhängigkeit von 4 Dimensionen graphisch nicht möglich. Die Darstellung als Animation wäre in diesem Fall das Angebrachte. Zwei zeitliche Ausschnitte aus einer solchen Animation sind in Abbildung 5.1.5 dargestellt. Sie sind dabei charakteristisch für die Anregung, die zu beobachten ist. Dargestellt sind zwei Konturflächen der nicht-adiabatischen Dichte bei positivem und negativem Wert. Der Raum, den die Kontur des positiven Wertes einschließt, stellt dabei den Bereich dar, in denen die zeitabhängige Elektronendichte größer ist als die Elektronendichte des Grundzustands. Die Kontur des negativen Wertes stellt das Gegenteil dar. Die Dynamik dieser Bereiche zeigt, wie die zeitabhängige Dichte der Grundzustandsdichte folgt.

Gemäß der statischen Aufnahmen in Abbildung 5.1.5 erkennt man die, der Dichte notwendigerweise eigenen, dreizähligen Symmetrie, die sich aus der  $C_{3v}$ -Symmetrie der Oberfläche ergibt. Des Weiteren ist die Abweichung der zeitabhängigen Dichte von der Grundzustandsdichte im Bereich des Moleküls besonders ausgeprägt. Die Form dieser Anregung zeigt dabei Ähnlichkeiten zu der Form des in Kapitel 4.1 vorgestellten  $sp^*$ -Orbitals. Da die Auswahl der hier vorgestellten Bilder nach Zeiten erfolgt, an denen die Molekülbewegung in einem Extremum ist, sollte ein Effekt durch die Ladungsverschiebung der sich schnell bewegenden Atome des Moleküls, welche zu einer ähnlichen Abbildung führen sollte, ausgeschlossen sein.

Die Anregung im Bereich der Aluminiumschicht ist bei dem gewählten Konturwert nicht

zu erkennen. Innerhalb der Schicht ist die Anregung jedoch nahezu gleichmäßig über den Kristall verteilt. An der Oberfläche ist insbesondere zu dem späteren Zeitpunkt ein weiterer Bereich nicht-adiabatischer Dichte zu erkennen. Dieser ist auf einen Ladungstransfer von Oberfläche auf das Molekül zurückzuführen, auf welchen in Kapitel 5.1.2.3 weiter eingegangen wird. Die Natur des Metalls sorgt dabei dafür, dass ein Ladungstransfer auf die Schicht an der Oberfläche sichtbar ist.

Zur besseren Sichtbarmachung der Zeitentwicklung der nicht-adiabatischen Dichte kann man auf die Darstellung der dreidimensionalen Ausdehnung verzichten, und das Integral dieser über die  $xy$ -Ebene betrachten:

$$\bar{n}_{nad}(z, \tau) = \int \int n_{ad}(\vec{r}, \tau) dx dy. \quad (5.1.7)$$

Die so erhaltene Größe unterschlägt zwar Dichteänderungen, die innerhalb der  $x$ - $y$ -Ebene das Vorzeichen wechseln, was insbesondere zwischen den Molekül-Atomen auftritt. Sie ermöglicht aber die Darstellung der kompletten Zeitreihe als zweidimensionale Projektion. Innerhalb der Aluminiumschicht tritt dieser Vorzeichenwechsel jedoch nur selten auf, wie die Studie der nicht gemittelten Daten zeigt.

Der Vergleich der in Abbildung 5.1.6 dargestellten Größe mit der nicht-adiabatischen Energie kann deshalb durchgeführt werden. Die Korrelation zwischen diesen Größen ist allerdings nur bedingt nachweisbar. Es zeigt sich, dass der Anstieg der nicht-adiabatischen Energie bei  $\tau \approx 18$  fs mit der betragsmäßig größten nicht-adiabatischen Elektronendichte einhergeht. Es ist jedoch so, dass diese nicht-adiabatische Elektronendichte danach erhalten bleibt und auch vorher bereits geringfügig vorhanden war.

Die Ortsauflösung der Anregung der Elektronendichte liefert keine Informationen über den Mechanismus des Energietransfers. Es zeigt sich aber, dass auch für die zeitabhängige Elektronendichte eine Trennung der Ladung in Molekül und Schicht erfolgen kann.

### 5.1.2.3. Der dynamische Ladungstransfer

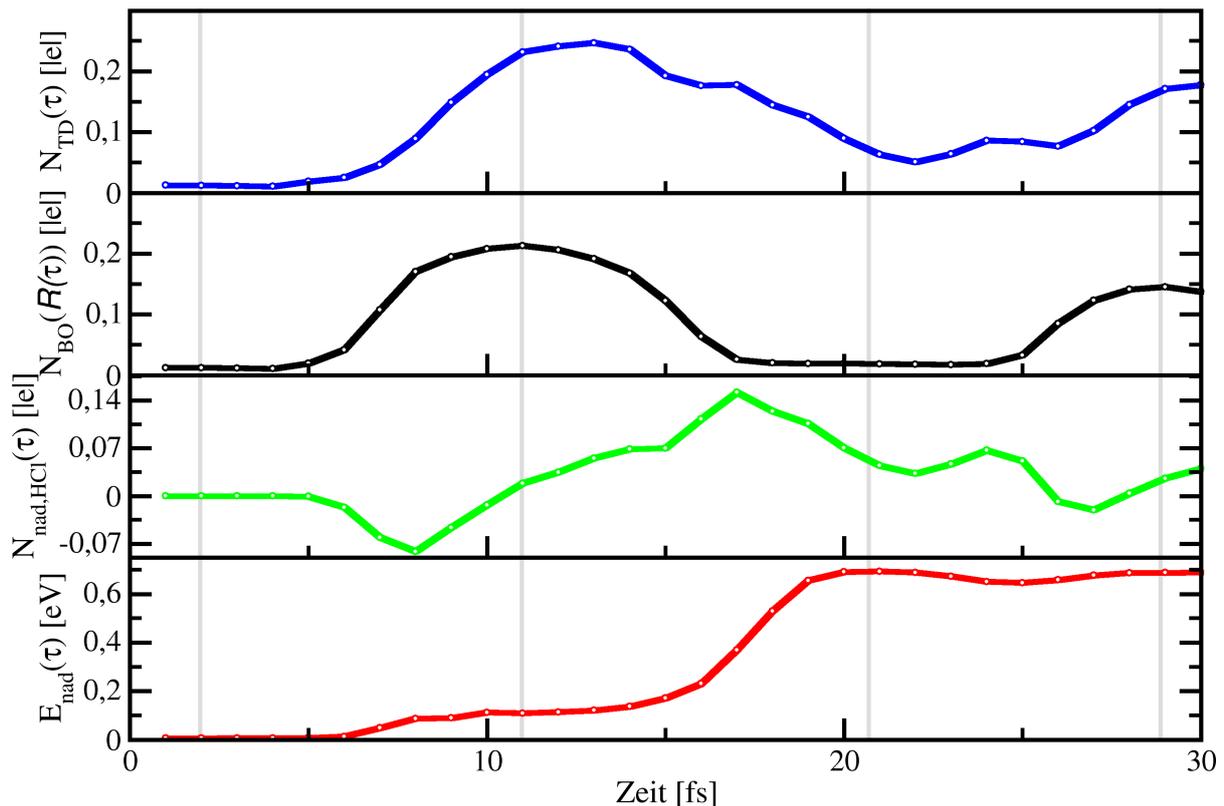
Wie in Kapitel 4.3.3 beschrieben, lässt sich für die zeitabhängigen Wellenfunktionen und der daraus resultierenden zeitabhängigen Elektronendichte eine Ladung auf dem HCl-Molekül definieren. Die selbe Problematik der Definition der Ladung auf dem Molekül ergibt sich auch für die zeitabhängige Ladungsdichte und wird aus diesem Grund nicht näher erläutert. Die Definition der zusätzlichen Ladung auf dem Molekül erfolgt dann über die Formel:

$$N_{TD}(\tau) := \int_V n_{TD}(\vec{r}, \tau) d^3\vec{r} - 8. \quad (5.1.8)$$

Mit der zusätzlichen Ladung auf dem Molekül im Grundzustand bei den Kern-Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$ :

$$N_{BO}(\mathcal{R}(\tau)) := \int_V n_{BO}(\vec{r}, \mathcal{R}(\tau)) d^3\vec{r} - 8 \quad (5.1.9)$$

lässt sich die nicht-adiabatische Ladung auf dem Molekül  $N_{nad,HCl}(\tau) := N_{TD}(\tau) - N_{BO}(\mathcal{R}(\tau))$  definieren. Die Wahl des Volumens  $V$  ist dabei analog zu der, die in Kapitel 4.3.3 beschrieben wurde. Die Darstellung dieser Größen als Funktion der Zeit (siehe



**Abbildung 5.1.7.:** Zeitabhängige  $N_{TD}(\tau)$  und Grundzustandsladung  $N_{BO}(\tau)$  auf dem HCl-Molekül sowie ihre Differenz  $N_{nad,HCl}(\tau)$  als Funktion der Zeit. Zum Vergleich ist die Entwicklung von  $E_{nad}(\tau)$  als Funktion der Zeit erneut aufgetragen. Die grauen Linien markieren die Extremalauslenkungen der Molekülschwingung. Weiße Punkte stehen für die berechneten Werte. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

Abbildung 5.1.7) zeigt, dass während der Simulation das Molekül periodisch aufgeladen wird. Die zeitabhängige Ladung folgt dabei der Grundzustandsladungsdichte zeitversetzt. Diese Zeitversetzung erzeugt im Wesentlichen den nicht-adiabatischen Ladungstransfer.

Der Vergleich mit Rechnungen anderer Konfigurationen zeigt, dass es ohne einen statischen Ladungstransfer zu keinem nicht-adiabatischen Energietransfer kommt. Ein direkter linearer Zusammenhang zwischen den Zeitentwicklungen von nicht-adiabatischen Ladungstransfer und nicht-adiabatischen Energie ist jedoch nicht erkennbar. Die Tatsache, dass der größte Betrag des nicht-adiabatischen Ladungstrfers zum selben Zeitpunkt auftritt, an dem die größte Änderungsrate der nicht-adiabatischen Energie auftritt, legt die Hypothese nahe, dass zwischen Ladungstransfer und Änderungsrate der nicht-adiabatischen Energie ein Zusammenhang besteht. Diese Hypothese muss jedoch verworfen werden, da es Zeitpunkte gibt, an denen ein nicht-adiabatischer Ladungstransfer auftritt, allerdings keine Änderung der nicht-adiabatischen Energie.

In Modellrechnungen (siehe Kapitel 6.3.2) lässt sich der nicht-adiabatische Ladungstransfer und die nicht-adiabatische Energie auf die selbe Ursache zurückführen.

### 5.1.2.4. Das Anregungsspektrum

Zur Beschreibung der Anregung auf der Energieskala ist die Berechnung des Anregungsspektrums notwendig. Dieses wird aus der Projektion der zeitabhängigen Zustände auf die Zustände des Grundzustands bei den Atomkoordinaten zu dem entsprechendem Zeitpunkt gebildet:

$$p(\tau, \epsilon) = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_j |\langle \psi_i(\tau) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_j(\mathcal{R}(\tau))). \quad (5.1.10)$$

Der Faktor 2 ergibt sich durch die Spin-Entartung.  $n_{occ}$  ist die Anzahl der in dem zeitabhängigen Zustand  $\Psi(\tau)$  besetzten Zustände und  $\epsilon_j(\mathcal{R}(\tau))$  ist die Eigenenergie des zugehörigen BO-Zustands  $\phi_j(\mathcal{R}(\tau))$  bei eingefrorenen Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$ . Die Summation über die  $k$ -Punkte wurde weggelassen, da die Rechnungen mit nur einem  $k$ -Punkt durchgeführt worden sind. Da für die Anregung des elektronischen Systems die Änderung von dem Grundzustand relevant ist, wird von dem Ausdruck 5.1.10 die Grundzustandsbesetzung abgezogen:

$$n(\tau, \epsilon) = 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_j (|\langle \psi_i(\tau) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2 - |\langle \phi_i(\mathcal{R}(\tau)) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2) \delta(\epsilon - \epsilon_j(\mathcal{R}(\tau))). \quad (5.1.11)$$

Dabei stellt die Fermienergie der BO-Rechnung  $\epsilon_F$  eine Trennung der Werte dieses Ausdrucks dar, da die Bedingung

$$\begin{aligned} n(\epsilon, \tau) < 0 & \quad \text{für} \quad \epsilon < \epsilon_F \\ n(\epsilon, \tau) > 0 & \quad \text{für} \quad \epsilon > \epsilon_F \end{aligned} \quad (5.1.12)$$

gilt. Unterhalb von  $\epsilon_F$  stellen die Abweichungen der zeitabhängigen Besetzung von der Grundzustandsbesetzung sogenannte Lochanregungen dar, oberhalb stehen sie für den elektronischen Anteil der Elektronen-Loch-Paar-Anregung. Zur Darstellung des Anregungsspektrums wird analog zur Bildung der projizierten Zustandsdichte (siehe Kapitel 4.3.4) eine Faltung mit einer Gaußfunktion durchgeführt. Da jedoch die Verbreiterung der Zustände mit einer Gaußfunktion die Trennung zwischen Lochanteil und Elektronenanteil nicht befolgt, werden Lochanteil und Elektronenanteil des Spektrums separat mit der Gaußfunktion gefaltet:

$$\begin{aligned} S(\tau, \epsilon) &= \\ &= \begin{cases} 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{\epsilon_j(\mathcal{R}(\tau)) < \epsilon_F} (|\langle \psi_i(\tau) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2 - |\langle \phi_i(\mathcal{R}(\tau)) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2) g(\epsilon - \epsilon_j(\mathcal{R}(\tau))) & \text{für } \epsilon < \epsilon_F \\ 2 \sum_{i=1}^{n_{occ}} \sum_{\epsilon_j(\mathcal{R}(\tau)) \geq \epsilon_F} (|\langle \psi_i(\tau) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2 - |\langle \phi_i(\mathcal{R}(\tau)) | \phi_j(\mathcal{R}(\tau)) \rangle|^2) g(\epsilon - \epsilon_j(\mathcal{R}(\tau))) & \text{für } \epsilon \geq \epsilon_F \end{cases}. \end{aligned} \quad (5.1.13)$$

Die Größe  $S(\tau, \epsilon)$  wird im Weiteren nur für die Darstellung des Anregungsspektrums verwendet. Dieses Anregungsspektrum muss allerdings unter den Vorbehalten der Ehrenfest-Dynamik betrachtet werden. Als intrinsisches Problem der Ehrenfest-Dynamik erweist

sich die Tatsache, dass diese als Molekularfeldtheorie Anregungen ermöglicht, die in der physikalischen Interpretation einer Anregung eines ganzzahligen Elektrons dem Energiesatz nicht entspricht.<sup>7</sup>

Die weiteren Eigenschaften des Anregungsspektrums ergeben sich aus der Größe  $n(\epsilon, \tau)$ . Die Faltung und Trennung in Loch und Elektronen Anteil sorgt im Ausdruck  $S(\epsilon, \tau)$  dafür, dass diese Eigenschaften nur noch näherungsweise gelten.

Auf Grund der Ladungsneutralität der Rechnungen müssen gleich viele Teilchen im Bereich der Löcher wie im Bereich der Elektronen enthalten sein:

$$\int_{\epsilon \leq \epsilon_F} |n(\epsilon, \tau)| d\epsilon = \int_{\epsilon \geq \epsilon_F} |n(\epsilon, \tau)| d\epsilon. \quad (5.1.14)$$

Des Weiteren lässt sich die nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  aus der Größe  $n(\epsilon, \tau)$  darstellen:

$$E_{nad}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon. \quad (5.1.15)$$

Daraus lässt sich nun die nicht-adiabatische Energie in einen Anteil der Löcher  $E_{hole}(\tau)$  und einen der Elektronen  $E_{ele}(\tau)$  aufteilen:

$$E_{nad}(\tau) = E_{hole}(\tau) + E_{ele}(\tau) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} (\epsilon - \epsilon_F) \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} (\epsilon - \epsilon_F) \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon. \quad (5.1.16)$$

Gleichung 5.1.14 kann dabei als Indikator verwendet werden, ob die Anzahl der in der Grundzustandsrechnung berechneten Zustände ausreichend ist, um den elektronischen Teil des Spektrums richtig zu berechnen. Der Grund dafür liegt darin, dass die Anzahl der Löcher

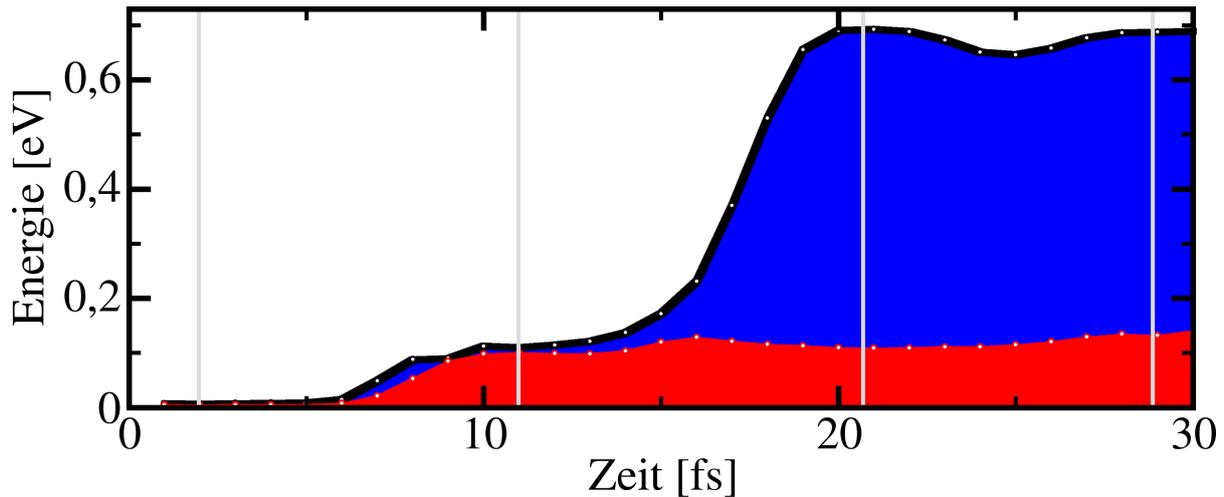
$$N_{hole}(\tau) = \int_{\epsilon \leq \epsilon_F} n(\epsilon, \tau) d\epsilon \quad (5.1.17)$$

immer korrekt berechnet wird, da dieses Integral in eine eindeutige Summe über die besetzten Zustände übergeht. Womit eine eventuelle Ungleichheit der Gleichung 5.1.14 ein Fehlen von unbesetzten Zuständen charakterisiert. Da aus numerischen Gründen diese Gleichheit nicht immer gegeben ist, wird für die nicht-adiabatische Energie der Elektronen  $E_{ele}$  im Allgemeinen folgender Ausdruck verwendet:

$$E_{ele}(\tau) = E_{nad}(\tau) - E_{hole}(\tau). \quad (5.1.18)$$

Es ist dabei nicht notwendig, dass die Energie innerhalb der Löcher gleich der Energie innerhalb des elektronischen Anteils der Anregung sein muss. Wie die Darstellung der Zeitentwicklung dieser Trennung der nicht-adiabatischen Energie in Abbildung 5.1.8 zeigt, ist dies in der hier präsentierten Konfiguration nicht der Fall. Des Weiteren zeigt sie, dass die Energie im Lochanteil des Spektrums zu einem früheren Zeitpunkt ansteigt, als das für den elektronischen Anteil zutrifft. Der elektronische Anteil der nicht-adiabatischen Energie trägt dabei ausschließlich den starken Anstieg der nicht-adiabatischen Energie bei

<sup>7</sup>Diese den Energiesatz verletzenden Anregungen werden in den folgenden Abbildungen und Diskussionen als „nicht-physikalisch“ bezeichnet. Der Bereich in dem diese Anregungen auftreten wird als „physikalisch verboten“ bezeichnet. Eine genauere Analyse dieses Effekts erfolgt in Kapitel 5.1.3.



**Abbildung 5.1.8.:** Aufteilung von nicht-adiabatischer Energie  $E_{nad}(\tau)$  (Schwarze Kurve) in Elektronenanteil  $E_{ele}(\tau)$  (Blauer Bereich) und Lochanteil  $E_{hole}(\tau)$  (Roter Bereich) als Funktion der Zeit. Weiße Punkte stehen für die berechneten Werte. Die grauen Linien markieren die Extremalauslenkungen der Molekülschwingung. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

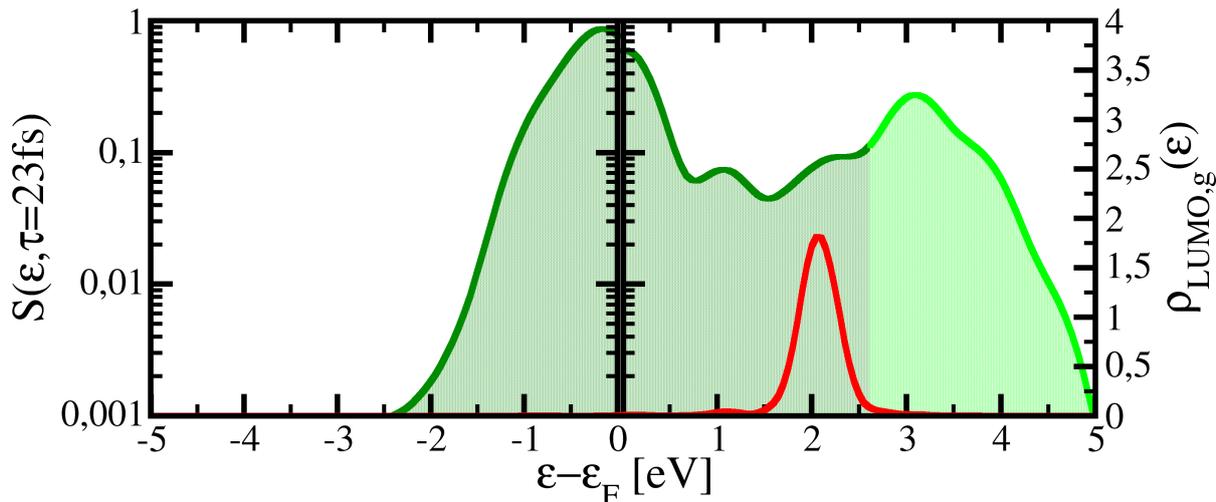
17 fs Simulationszeit und legt damit nahe, dass der Mechanismus des elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfers im Bereich der unbesetzten Zustände stattfinden muss. Eine Analyse der Entwicklung dieser Trennung bei unterschiedlichen Konfigurationen befindet sich in Anhang B.

Zum weiteren Verständnis des Mechanismus, ist die genaue Betrachtung des Anregungsspektrums  $S(\epsilon, \tau)$  notwendig. Dessen Interpretation ist streng genommen erst nach der Entkopplung der Molekül- und Oberflächensysteme möglich. Zu diesem Zeitpunkt kann man das Anregungsspektrum als Wahrscheinlichkeit auffassen, dass ein Elektron (oder Loch) mit der gegebenen Energie  $\epsilon$  angeregt wird, unter der Einschränkung, dass nicht-physikalische Anregungen möglich sind. Wenn man das Molekül bei seiner Vakuum-Bindungslänge als näherungsweise entkoppelt annimmt, kann man das Spektrum nach einer Schwingung unter dieser Interpretation betrachten.

Dieses wird für die in diesem Kapitel betrachteten Konfiguration in Abbildung 5.1.9 vorgestellt. Es zeigt sich, dass neben der unterschiedlichen Energie in Elektronen- und Loch-Anteil des Spektrums auch die Form der Anregung für Elektronen und Lochspektrum stark unterschiedlich ist. Diese Asymmetrie ist dabei charakteristisch für den hier auftretenden Energietransfermechanismus, da sie bei allen berechneten Konfigurationen mit hoher Vibrationsenergie auftritt.

Auf Grund dieser Art der Anregung kann der Energietransfer in diesem Fall nicht durch elektronische Reibung, wie zum Beispiel bei Wasserstoff auf Aluminium [123], beschrieben werden. Bei elektronischer Reibung wäre eine Anregung zu erwarten, die einem Aufheizen des elektronischen Systems entsprechen sollte. Diese müsste sich im Anregungsspektrum durch eine symmetrische Verteilung von Elektronen und Löchern darstellen, wobei sowohl Elektronen- als auch Lochbereich des Spektrums zu betragsmäßig größeren Energien exponentiell abfallen sollte.

Dieser exponentielle Abfall zeigt sich in Abbildung 5.1.9 näherungsweise für das Loch-



**Abbildung 5.1.9.:** Hell- und dunkelgrüne Kurve: Anregungsspektrum  $S(\epsilon, \tau)$  nach  $23 \text{ fs}$  Simulationszeit ( $d_{H-Cl}(\tau = 23 \text{ fs}) = 2,57 \text{ bohr}$ ). Der „nicht-physikalische“ Bereich ist durch den Farbwechsel markiert. Rote Kurve: projizierte Zustandsdichte  $\rho_{LUMO,g}(\epsilon)$  (nach Gleichung 4.3.17) des LUMO des HCl-Moleküls bei den Atomkoordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$ . Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

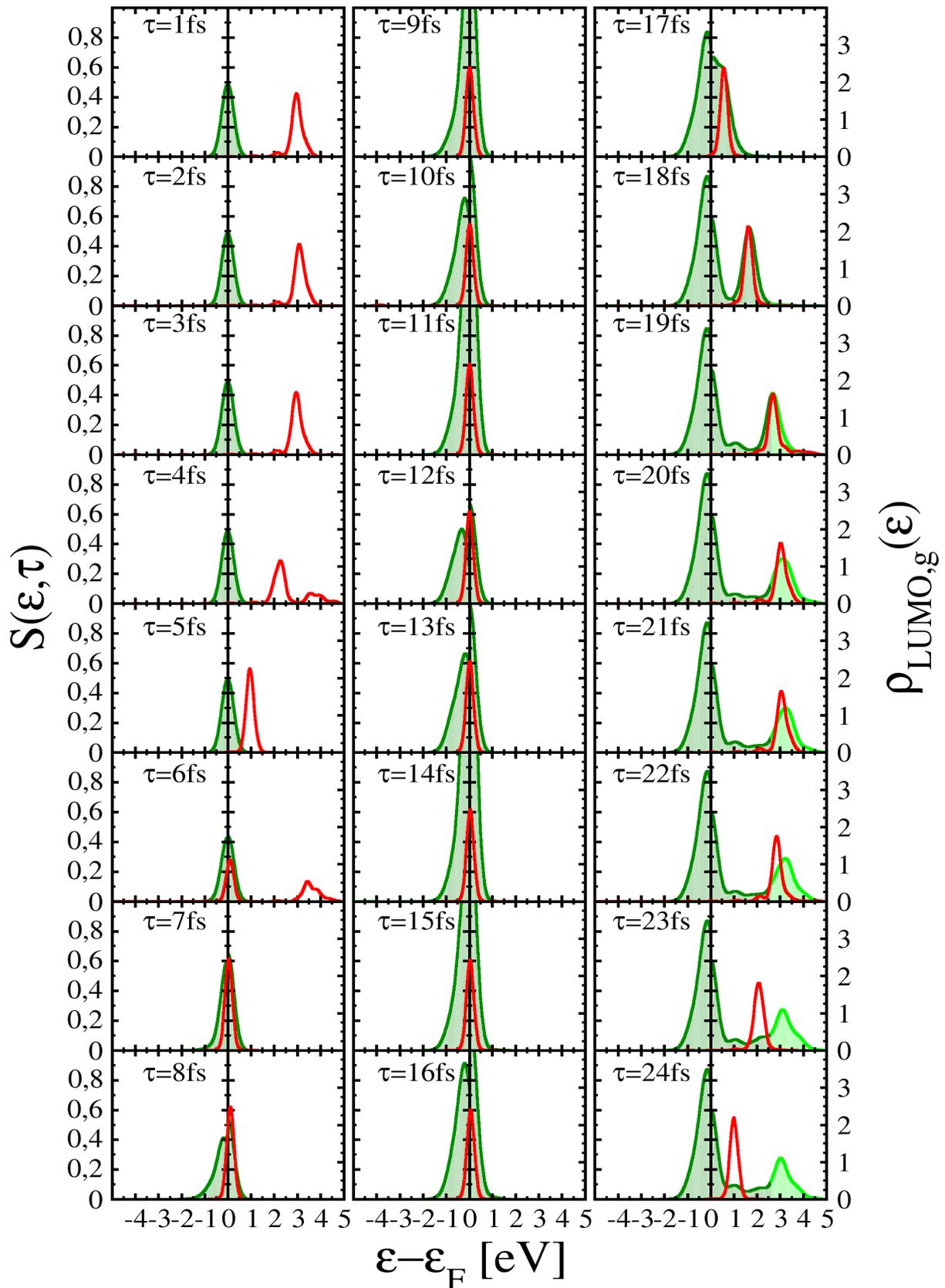
spektrum. Im elektronischen Teil des Anregungsspektrums geht dieser exponentielle Abfall in eine konstante Anregung bis zu etwa  $2,5 \text{ eV}$  oberhalb der Fermienergie über. Oberhalb davon wird bei etwa  $3,5 \text{ eV}$  relativ zur Fermienergie ein Anregungsmaximum erzeugt, das jedoch als „nicht-physikalisch“ zu bezeichnen ist, da die Anregungsenergie innerhalb dieser Simulation mit  $E_{vib,init} = 2,5 \text{ eV}$  deutlich kleiner ist.

Auch wenn die Interpretation der Spektren als Anregungswahrscheinlichkeiten von Elektronen für die Zeitpunkte während der Oszillation nicht möglich ist, so macht es doch Sinn, die Entwicklung der Anregung im Zeitverlauf der Simulation zu beobachten. Da die Schwingung des Moleküls Auslöser dieser Anregung ist, sollten die Resonanzen der Molekülzustände eine Rolle für die Anregung spielen. Auf Grund seiner energetischen Lage ist im Bereich der elektronischen Anregungen ausschließlich der HCl-LUMO zu berücksichtigen. Die besetzten Zustände des Moleküls liegen mindestens  $1,5 \text{ eV}$  unterhalb der Fermienergie und haben deshalb für die Anregung keine Bedeutung.

Da die Grundzustandsrechnungen bei eingefrorenen Koordinaten nur zu jeder Femtosekunde der Simulation durchgeführt worden sind, ist die Betrachtung der Spektren auch nur zu diesen Zeitpunkten möglich. Abbildung 5.1.10 zeigt somit die sukzessive Entstehung des Anregungsspektrums während der Simulation. Es zeigt sich, dass die starke Asymmetrie des elektronischen Teils des Spektrums zeitgleich mit dem starken Anstieg der nicht-adiabatischen Energie entsteht.

Der Vergleich mit der Änderung der PDOS des HCl-LUMOs zeigt eine direkte Verknüpfung zwischen der Veränderung der bereits in Kapitel 4.1 und 4.3 untersuchten Änderung des Maximums der PDOS und der Entstehung der Anregung im Spektrum.

Dabei entsteht zunächst eine symmetrische Anregung um die Fermienergie zu dem Zeitpunkt an dem die PDOS des LUMOs im Bereich der Fermienergie des Metalls liegt. Zeitgleich mit der Verschiebung der energetischen Lage der Resonanz weg von der Fermienergie bei  $17 \text{ fs}$  entsteht die Asymmetrie der Anregung im elektronischen Teil des



**Abbildung 5.1.10.:** Entwicklung des Anregungsspektrums während der Simulation. Gezeigt wird das Anregungsspektrum beginnend nach der ersten Femtosekunde der Simulation (oben links), bis zur 24ten Femtosekunde der Simulation. Farbgebung der Graphen wie bei Abbildung 5.1.9. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

Spektrums. Dabei ist die Lage der stärksten elektronischen Anregung oberhalb der Fermienergie und die Lage des PDOS-Maximums näherungsweise identisch, bis zum Zeitpunkt  $\tau = 20 \text{ fs}$  an dem die Lage des PDOS-Maximums ihr Maximum oberhalb der Fermienergie erreicht hat. Die weitere Schwingung des Moleküls und damit die Veränderung der energetischen Lage der Resonanz wird dann nur noch mit geringeren Veränderungen des Anregungsspektrums begleitet.

Auf Basis dieser Korrelation zwischen Veränderung des Anregungsspektrums und der Position des PDOS-Maximums des LUMOs wird in Kapitel 5.2 ein Mechanismus postuliert. Da jedoch die Anregungsspektren zeigen, dass ein größerer Teil der Anregung „nicht-physikalisch“ ist, muss zunächst der Fehler durch die Ehrenfest-Dynamik abgeschätzt werden.

### 5.1.3. Abschätzung der Fehler durch die Ehrenfest-Dynamik und die Dissipation der Anregung

Wie schon erwähnt entspricht die nicht-adiabatische Energie nicht einer dissipierten Energie. Das hat zum einen den Grund, dass die Simulationen nicht so lange laufen, dass das System des Moleküls und der Oberfläche am Ende der Simulation entkoppelt sind. Zum anderen ist der Ausdruck der nicht-adiabatischen Energie ein Maß dafür, wie stark das elektronische System sich zu einem gegebenen Zeitpunkt vom Grundzustand unterscheidet. Die Energie, die dafür notwendig ist, wird zwar aus dem Vibrationsfreiheitsgrad genommen, allerdings kann sie wie die Rechnung zeigt auch wieder zurück transferiert werden. Des Weiteren enthält der Ausdruck der nicht-adiabatischen Energie, wie aus den Anregungsspektren des vorherigen Kapitels zu sehen ist, einen Anteil von Anregungen, die nicht dem Energieerhaltungssatz entsprechen.

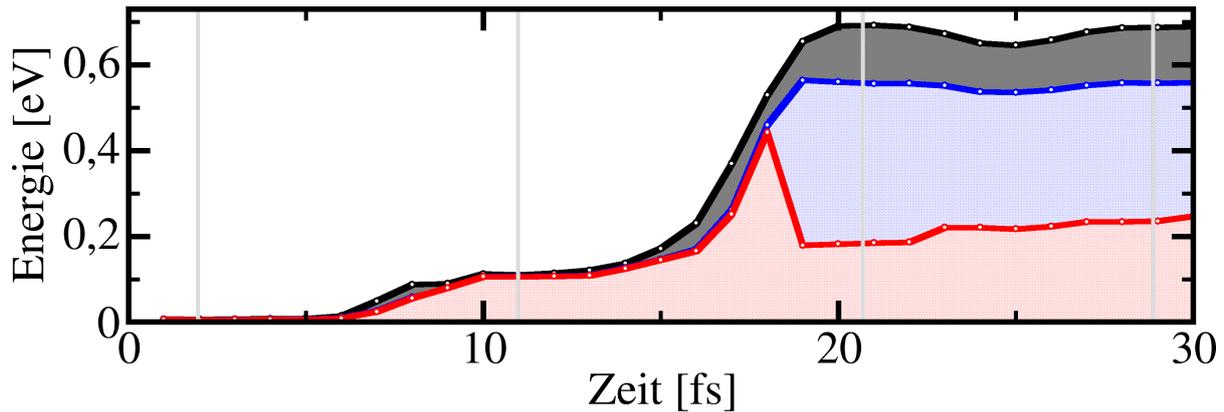
Zunächst soll daher der Fehler abgeschätzt werden, der durch die Ehrenfest-Dynamik entsteht. Dazu wird von der Formel der nicht-adiabatischen Energie nach der Berechnung durch das Anregungsspektrum ausgegangen:

$$E_{nad}(\tau) = E_{hole}(\tau) + E_{ele}(\tau) = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \epsilon \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\infty} \epsilon \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon. \quad (5.1.19)$$

Da in den Anregungsspektren ein Anteil enthalten ist, der als nicht-physikalisch betrachtet wird, werden die Integrale zunächst auf den physikalisch interpretierbaren Teil der Spektren eingeschränkt. Die Grenze stellt dabei die Anfangsenergie des Systems  $\epsilon_i$  dar. Dieser Ausdruck wird nicht-adiabatische Energie ohne Ehrenfest-Fehler  $E_{nad,oE}(\tau)$  genannt und ergibt sich damit über die Formel:

$$E_{nad,oE}(\tau) = \int_{\epsilon_F - \epsilon_i}^{\epsilon_F} \epsilon \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon + \int_{\epsilon_F}^{\epsilon_F + \epsilon_i} \epsilon \cdot n(\epsilon, \tau) d\epsilon. \quad (5.1.20)$$

Da dieser Ausdruck den Teil der Elektronendichte, der außerhalb dieser Grenzen liegt, nicht berücksichtigt, ergibt seine Zeitentwicklung Effekte, die kein dissipativer Term zeigen würde (siehe Abbildung 5.1.11). Dazu zählt im Besonderen der starke Abfall bei  $\tau = 19 \text{ fs}$ . Zu diesem Zeitpunkt wird ein großer Teil der Anregung auf Zustände oberhalb der Grenze  $\epsilon_i$  verlagert. Ihre Energie wird also einfach nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund macht ein Korrekturterm Sinn, der dieser Anregung eine Energie zuweist, die dem Maximum der zulässigen Energie entspricht:



**Abbildung 5.1.11.:** Darstellung der Größen  $E_{nad}(\tau)$  (schwarz),  $E_{nad,oE}(\tau)$  (rot) und  $E_{nad,abr}(\tau)$  (blau) als Funktion der Simulationszeit. Weiße Punkte stehen für die berechneten Werte. Die grauen Linien markieren die Extremalauslenkungen der Molekülschwingung. Parameter der Simulation siehe Tabelle 5.1.1.

$$E_{nad,abr}(\tau) = \epsilon_i \cdot \int_{-\infty}^{\epsilon_F - \epsilon_i} n(\epsilon, \tau) d\epsilon + \epsilon_i \cdot \int_{\epsilon_F + \epsilon_i}^{\infty} n(\epsilon, \tau) d\epsilon + E_{nad,oE}(\tau). \quad (5.1.21)$$

Dieser Term berücksichtigt nun sämtliche angeregten Elektronen, weist ihnen allerdings physikalisch mögliche Energien zu.

Aus der Interpretation der Spektren als Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron mit genau dieser Energie angeregt wird, ergibt sich die nicht-adiabatische Energie als Mittelwert dieser Anregung. Der Näherungsterm  $E_{nad,abr}(\tau)$  lässt sich ebenfalls als Mittelwert interpretieren, mit der Einschränkung, dass Anregungen die Energien zugeordnet sind, die nicht-physikalisch sind, ihren Anregungsvorgang bei der Anfangsenergie abbrechen und damit die Wahrscheinlichkeit erhöhen, Elektronen an dieser Energie anzutreffen. Eine genauere Analyse der Anregung wäre an dieser Stelle nur noch durch Simulationen mit der „Surface Hopping“-Methode (vergleiche Kapitel 2.1) möglich, so dass der Unterschied zwischen der nicht-adiabatischen Energie  $E_{nad}(\tau)$  und der Näherung  $E_{nad,abr}(\tau)$  den Ehrenfest-Fehler beziffert.

Die Zeitentwicklung dieser Größen in dem hier untersuchten Beispiel zeigt, dass die der Ehrenfest-Fehler etwa 20% der nicht-adiabatischen Energie ausmacht (siehe Abbildung 5.1.11).

Bei der Berechnung des Wertes von  $E_{nad,abr}(\tau)$  entfällt bis zu 75% der Energie auf den Näherungsterm. Die Ungenauigkeit, die diese Näherung bedeutet, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. Für die meisten anderen Konfigurationen der TDDFT-Simulationen tritt dieses Missverhältnis nicht in diesem Maße auf (vergleiche Anhang B.3). Des Weiteren zeigt der Term innerhalb der ersten Schwingung der Simulation keine abfallende Dynamik, so dass man  $E_{nad,abr}(\tau)$  als Näherung der aus der Schwingung dissipierten Energie auffassen kann. Die Problematik, dass die Systeme von Molekül und Oberfläche nicht entkoppelt sind, gilt allerdings auch für diese Größe.

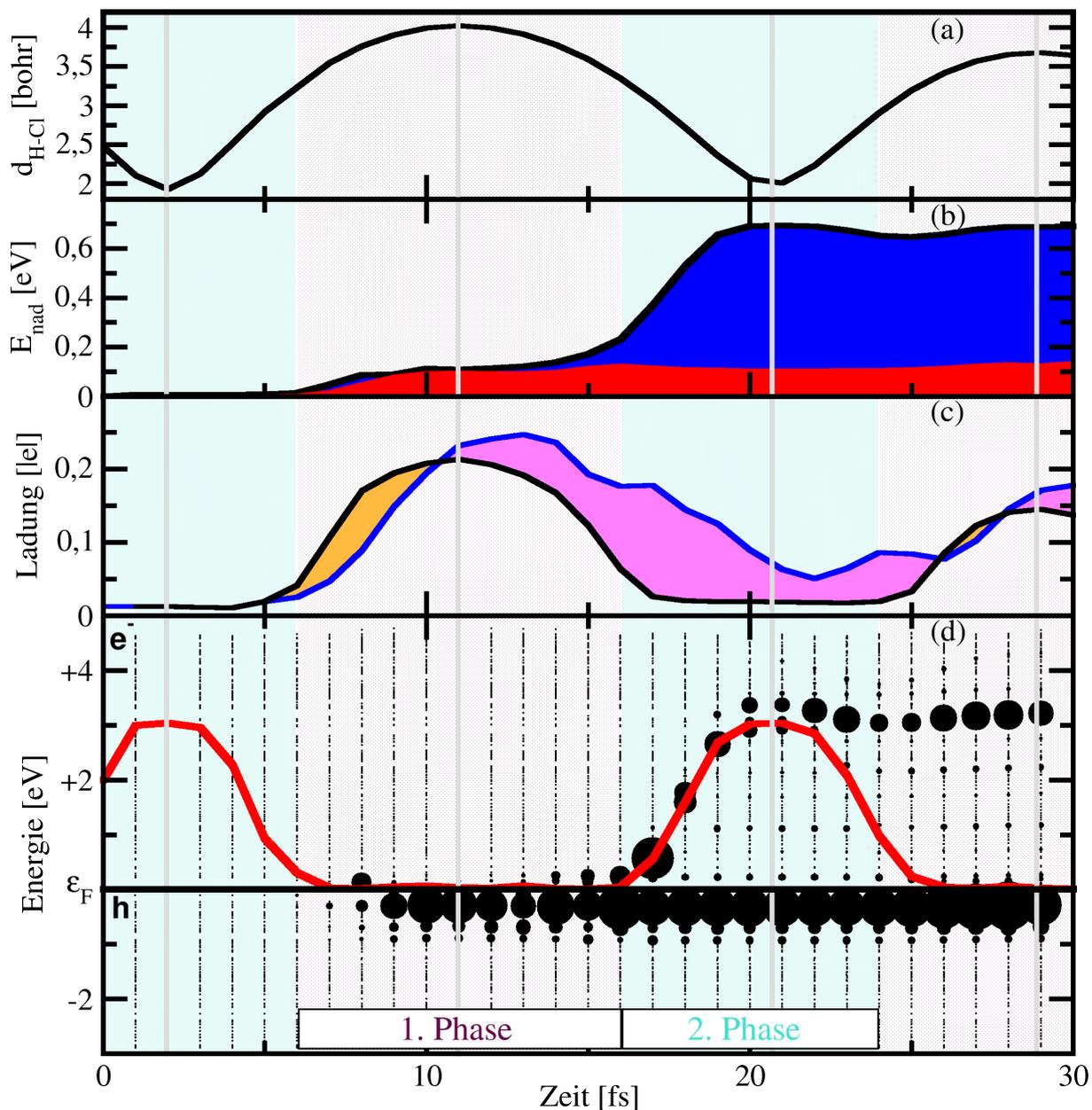
## 5.2. Der Mechanismus des elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfers aus der Vibrationsanregung eines HCl-Moleküls an einer Al(111)-Oberfläche

Aus der Analyse sämtlicher berechneter Konfigurationen mit hoher Schwingungsanregung des Moleküls lässt sich der, in Kapitel 5.1 vorgestellte, Zusammenhang zwischen dem elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfer aus der Vibration in das elektronische System und dem Verlauf der LUMO-Resonanz belegen. Der Verlust von Vibrationsenergie im Laufe dieser Simulationen wird vollständig zur Bildung von Elektronen-Loch-Paaren verwendet.

Als Mechanismus dieses Transfers kann die elektronische Reibung, wie im Fall von Wasserstoff an Aluminium [123], ausgeschlossen werden. Diese Tatsache ist zum einen in der Abhängigkeit der Veränderung der nicht-adiabatischen Energie von der Orientierung der Kernbewegung begründet (siehe Kapitel 5.1.2.1), zum anderen an der asymmetrischen Form der Anregungsspektren (siehe Kapitel 5.1.2.4). Ein direkter Zusammenhang zwischen dem Ladungstransfer auf das Molekül und der Veränderung der nicht-adiabatischen Energie ist ebenfalls nicht feststellbar, so dass ein Mechanismus auf Basis des Ladungstransfers, wie er zum Beispiel von Liebsch [124] beschrieben wird, nicht in Frage kommt.

Die klare Evidenz, dass das HCl-LUMO als einzige dynamische Größe ein übereinstimmendes Verhalten mit der Entwicklung des Anregungsspektrums (siehe Kapitel 5.1.2.4) hat und damit auch mit der Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie, ist der Grund für den nun postulierten Mechanismus, dessen Funktionsweise und Parameter-Abhängigkeit im Weiteren untersucht werden soll.

Die zusammenfassende Darstellung der Entwicklung der relevanten Größen im Laufe der Simulation zeigt Abbildung 5.2.1. Der wesentliche Unterschied in dieser Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.1 ist dabei die Darstellung der Entwicklung der Anregungsspektren. Dazu wird die in Kapitel 5.1.2.4 eingeführte Formel 5.1.11 nur an den KS-Eigenenergien  $\epsilon_i$  des Grundzustands zu den Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$  ausgewertet. Die Werte von  $n(\epsilon_i, \tau)$  werden dann für die Radien der Kreise an den Koordinaten  $(\epsilon_i, \tau)$  verwendet. Diese Darstellung der Entwicklung der Spektren zeigt den Zusammenhang der Entstehung der Anregungen mit der energetischen Position des Maximums der LUMO-PDOS  $\epsilon_{max, LUMO}$ .



**Abbildung 5.2.1.:** Darstellung des Mechanismus anhand der Ergebnisse der Simulation, die auf den Parametern aus Tabelle 5.1.1 basiert. Als Funktion der Zeit  $\tau$  ist dargestellt: (a) der Verlauf des Bindungsabstand  $d_{H-Cl}(\tau)$ , (b) die Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie  $E_{nad}(\tau)$  und ihrer Aufteilung in  $E_{ele}(\tau)$  (blauer Bereich) und  $E_{hole}(\tau)$  (roter Bereich), (c) der Verlauf des Ladungstransfers auf das Molekül im Grundzustand  $N_{BO}(\tau)$  (schwarze Kurve) und für den zeitabhängigen Zustand  $N_{TD}(\tau)$  (blaue Kurve), (d) die Entwicklung des Anregungsspektrums  $n(\tau, \epsilon_i)$  als Funktion der KS-Eigenenergien des Grundzustands  $\epsilon_i$  bei den Koordinaten  $\mathcal{R}(\tau)$  (der Radius der Schwarzen Kreise entspricht  $n(\tau, \epsilon_i)$ ) und der Entwicklung des Maximums der Resonanz  $\epsilon_{max, LUMO}$  (rote Kurve).

Aus diesem Zusammenhang kann der Mechanismus als ein zweiphasiger Vorgang beschrieben werden. Diese zwei Phasen lassen sich dann wie folgt beschreiben (siehe Abbildung 5.2.1):

1. Phase: Während der HCl-Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  so weit ausgedehnt ist, dass die Resonanz des LUMOs im Bereich der Fermienergie des Metalls liegt, kommt es zu einer Besetzung von Zuständen innerhalb der Resonanz. Durch diese Besetzung ergibt sich ein partieller Ladungstransfer auf das Molekül. Dieser ist auf Grund der endlichen Lebensdauer der Resonanz in der zeitabhängigen Simulation zeitversetzt zu dem Ladungstransfer im Grundzustand. In der Ladungsdichte des Metalls entstehen durch diesen Ladungstransfer Elektronen-Loch-Paar-Anregungen.
2. Phase: Durch die weitere Schwingungsbewegung des Moleküls und der damit einhergehenden Verkleinerung des Bindungsabstands  $d_{H-Cl}$  wird die energetische Position der Resonanz zu Energien oberhalb der Fermienergie verlagert. Die Zustände die in Phase 1 besetzt worden sind, bleiben aufgrund der endlichen Lebensdauer der Resonanz zunächst noch besetzt. Da diese Lebensdauer jedoch so lang ist, dass der Transfer der Besetzung an die Metallzustände erst dann erfolgt, wenn die Eigenenergie dieser Zustände weit oberhalb der Fermienergie liegen, entstehen Anregungen im hohen Energiebereich des elektronischen Teil des Spektrums. Ist die Lebensdauer der Resonanz so lang, dass sich auf Grund der Schwingung die Resonanz wieder in Richtung der Fermienergie verschiebt, während sie noch mit Elektronen besetzt ist, kommt es zu einem Rücktransfer von elektronisch nicht-adiabatischer Energie auf die ionischen Freiheitsgrade.

Wie man anhand der Beschreibung des Mechanismus entnehmen kann, ist es notwendig, dass die 1. Phase vor der 2. Phase stattgefunden hat, da ansonsten keine Besetzung mit der Resonanz transportiert werden kann. Des Weiteren ergibt sich aus dieser Beschreibung eine Abhängigkeit des nicht-adiabatischen Energietransfer von der Lebensdauer der HCl-LUMO Resonanz.

Diese Lebensdauer, beziehungsweise die Halbwertsbreite der Resonanz zusammen mit dem Zeitverlauf der Resonanz, sollte damit die Anregung des elektronischen Systems bestimmen, was sich im Folgenden bestätigen lässt.

### 5.3. Konfigurationsabhängigkeit der Wirkungsweise des Mechanismus

Die Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie verläuft wie in Kapitel 5.1 gezeigt nicht monoton. Der Verlauf der nicht-adiabatischen Energie unterscheidet sich je nach Konfiguration qualitativ voneinander (siehe Anhang B.3). Das liegt zum einen an der durch die Anharmonizität der Vibration bedingte, unterschiedliche Schwingungsdauer, zum anderen an der Phasenabhängigkeit des Mechanismus, so dass je nach Orientierung der Anfangsgeschwindigkeiten eine Transiente auftreten kann. Um den nicht-adiabatischen Effekt unterschiedlicher Konfigurationen zu vergleichen, ist es also notwendig eine einheitliche Definition des Zeitintervalls vorzunehmen, über das die Veränderung der nicht-adiabatischen Energie betrachtet werden soll.

Die Länge dieses Intervalls  $[\tau_0, \tau_1]$  wird im Folgenden als die Schwingungsdauer der Molekül-Oszillation angenommen, gemessen von einem Durchgang durch den Vakuumbindungsabstand von  $d_{H-Cl}$  zum übernächsten. Dabei wird nur das Intervall verwendet, in dem die Phasenabfolge der Schwingung zunächst das Maximum des Bindungsabstands durchläuft und anschließend das Minimum. Die Differenz der nicht-adiabatischen Energie dieser beiden Zeitpunkte wird im Weiteren als transferierte Energie

$$E_{trans} = E_{nad}(\tau_0) - E_{nad}(\tau_1) \quad (5.3.1)$$

bezeichnet.

Die selbe Wahl des Zeitintervalls wird in Modellrechnungen in Kapitel 6.2.2.2 verwendet, welche dort innerhalb der Modellrechnungen auch genauer untersucht werden kann. Insbesondere der Effekt der Transiente kann innerhalb der Modellrechnungen genauer betrachtet werden.

Die Wahl der Anfangskonfiguration bedingt, dass die Atome mit einer Anfangsgeschwindigkeit ausgestattet werden. Da das elektronische System zu diesem Zeitpunkt im Grundzustand ist, kommt es durch diese instantane Beschleunigung der Kerne zu einer elektronischen Anregung des Systems. Diese Anregung ist dabei von der Orientierung und von der Schwerpunktschwindigkeit abhängig, welche in allen Simulationen identisch ist. Für die „UP“-Orientierung ergibt sich dabei eine Anregung um  $\approx 10 \text{ meV}$ , für die „DOWN“-Konfiguration beträgt dies  $\approx 30 \text{ meV}$ . Vorbereitende Rechnungen haben allerdings ergeben, dass diese Anregung, die innerhalb der ersten  $0,1 \text{ fs}$  passiert, keinen weiteren Einfluss auf den Verlauf der nicht-adiabatischen Energie hat (siehe Anhang D). Da dieser Effekt nur dann in die transferierte Energie eingeht, wenn der Zeitpunkt  $\tau_0$  gleich dem Startzeitpunkt der Simulation ist, wären damit diese Punkte ausgezeichnet (siehe Anhang B.3). Damit die transferierte Energie weiterhin vergleichbar bleibt, wird in den Fällen in denen  $\tau_0 = 0 \text{ fs}$  ist,  $\tau_0$  auf den ersten berechneten Zeitpunkt nach dem Start verlegt.

#### 5.3.1. Konfigurationsabhängigkeit der transferierten Energie

Die transferierte Energie wird im Folgenden in Abhängigkeit der Eigenschaften der Startkonfiguration gesetzt. Diese unterscheiden sich, wie schon zu Beginn dieses Kapitels beschrieben, in dem Schwerpunktsabstand zur Oberfläche  $d_s$ , der Vibrationsenergie der Schwingung  $E_{vib,init}$  und der Orientierung des Moleküls.

Um den Fehler in der transferierten Energie zu beziffern, sind eine Reihe von Überlegungen notwendig. Zu berücksichtigen sind die numerischen Fehler der Integration, die numerischen Fehler der Beschränkung der Ebene-Wellen-Basis sowie die Beschränkung auf einen  $k$ -Punkt. Des Weiteren ergeben sich Fehler durch die Beschränkung auf eine endliche Schicht sowie durch die Ehrenfest-Dynamik. Abschließend gibt es noch den Fehler, der sich durch das verwendete Austausch-Korrelations-Funktional der TDDFT ergibt.

Dabei ist der Fehler, der sich durch die Integration ergibt, mit wenigen Millielektronenvolt zu beziffern (vergleiche Anhang B.1) und damit im Vergleich zu nicht-adiabatischen Energien im Bereich von mehreren  $100\text{ meV}$  zu vernachlässigen. In vorbereitenden Rechnungen [105] (siehe Anhang D) wurde die  $k$ -Punkt-Konvergenz des Physisorptionspotentials untersucht. Die minimale Änderung ( $\approx 1\text{ meV}$ ) der Potentialfläche durch die Beschränkung auf einen  $k$ -Punkt hat damit nur minimalen Einfluss auf die Dynamik und ist zu vernachlässigen.

Die übrigen Konvergenzfehler aus der Beschränkung der Rechnungen auf  $10\text{ Ry}$  Abschneideenergie und 14 Lagen der Aluminiumschicht ergeben zusammen einen Fehler der bis zu 20 % der nicht-adiabatischen Energie betragen kann. Dieser ergibt sich zum einen aus Abschätzungen der Grundzustandsrechnungen des Systems (siehe Kapitel 4 und Anhang D), welche für die ungedämpfte Vibration des Moleküls eine Änderung der Schwingungsdauer aufgrund der Änderung der Abschneideenergie von 8 % erhalten. Zum anderen aus Betrachtungen des Mechanismus innerhalb eines Modells (siehe Kapitel 6). Dieses Modell zeigt, dass eine Änderung der Schwingungsdauer von 8 % die nicht-adiabatische Energie um bis zu 10 % ändern kann. Des Weiteren zeigen Modell-Rechnungen mit den DFT-Rechnungen vergleichbarer Zustandsdichte, dass eine Beschränkung der Schicht auf 14 Lagen einen Fehler von etwa 10 % der nicht-adiabatischen Energie (vergleiche Anhang B.2) erzeugen kann.

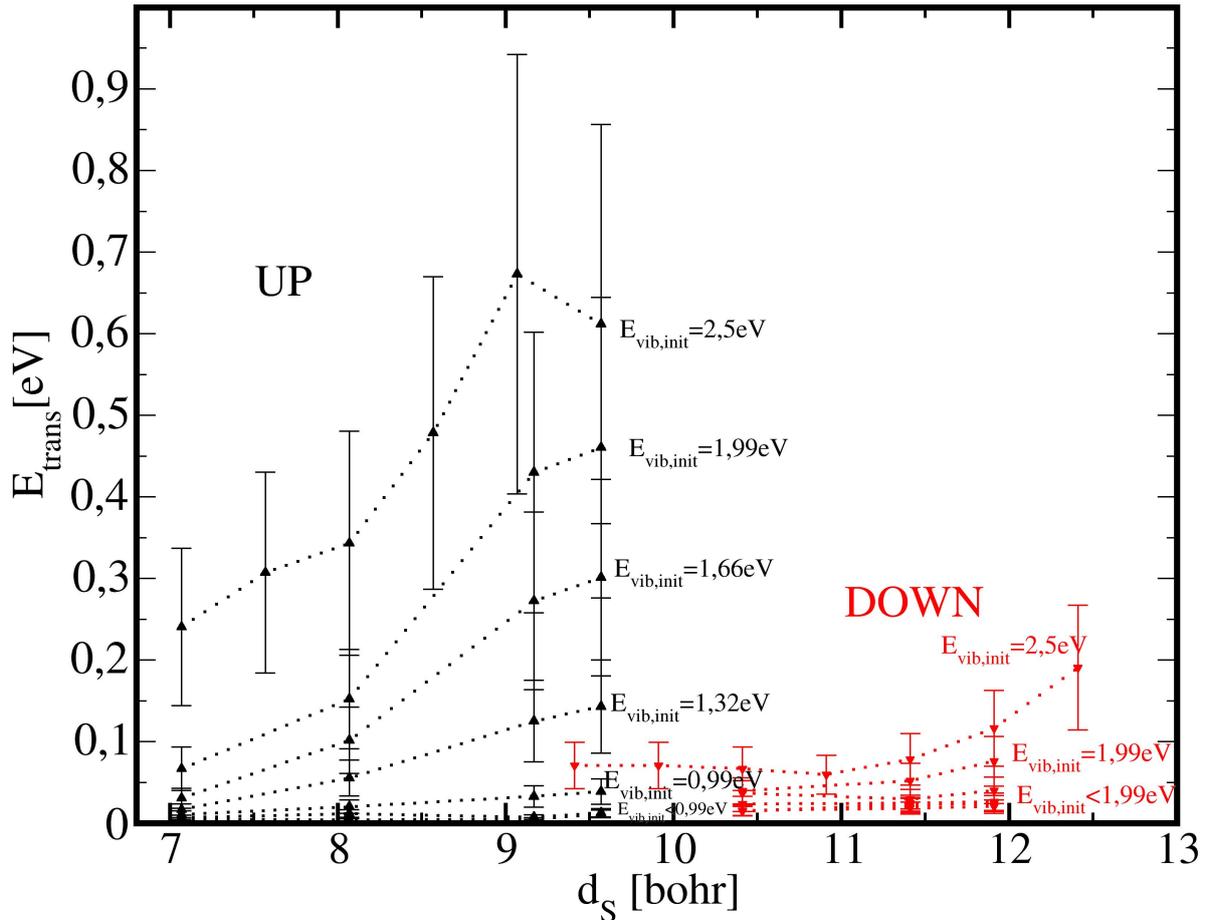
Die Abschätzung des Ehrenfestfehlers wurde in Kapitel 5.1.3 anhand des dort diskutierten Beispiels vorgenommen. Die Größenordnung von 20 % der nicht-adiabatischen Energie ist allerdings die obere Grenze aller berechneten Konfigurationen (vergleiche Anhang B.3).

Wie in Kapitel 3.2 beschrieben, wird ein adiabatisches GGA-Funktional für die zeitabhängigen Rechnungen verwendet. Der Einfluss des XC-Funktionals auf TDDFT-Rechnungen ist, ebenso wie die Entwicklung solcher Potentiale, ein sehr aktives Forschungsgebiet [100–103]. Zur Abschätzung einer Größenordnung des Fehlers, der durch das Austausch-Korrelations-Funktional entstehen kann, kann der Einfluss unterschiedlicher Funktionale auf das Grundzustandsphysisorptionspotential untersucht werden. Die in vorbereitenden Rechnungen [105] durchgeführte Berechnung mit einem LDA-Funktional<sup>8</sup> (siehe Anhang D) zeigt dabei eine Änderung des Physisorptionsminimums von 200 % des Wertes der GGA-Rechnungen. Da jedoch nicht untersucht wurde, in wie weit sich diese Abweichungen auf die zeitabhängigen Rechnungen übertragen lassen, wird dieser systematische Fehler für die weitere Fehlerbetrachtung nicht berücksichtigt.

Addiert man die zu berücksichtigenden Fehler auf, so erhält man einen Gesamtfehler von 40 %. Da die Angaben oben sich jedoch auf die maximal möglichen Fehler beziehen und diese Maxima nicht in den selben Konfigurationen auftreten, wird im Weiteren eine mittlere Abweichung der berechneten Werte von 30 % angenommen, zuzüglich einer absoluten Abweichung, die sich aus dem jeweiligen Starteffekt ergibt.

Damit lassen sich die Ergebnisse aller 55 berechneter Konfigurationen innerhalb der

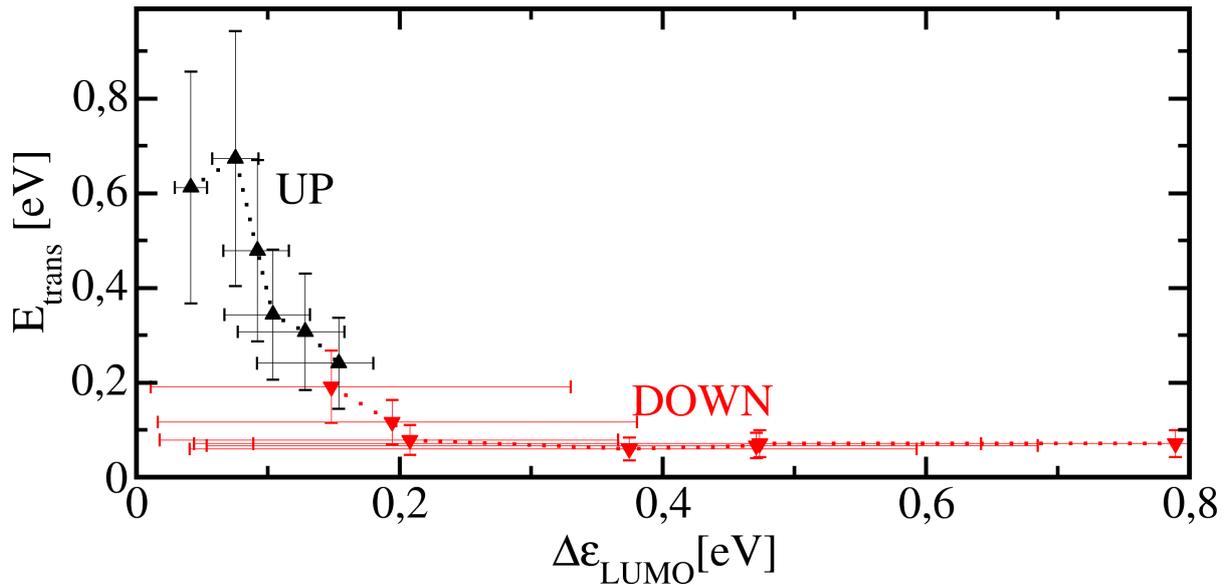
<sup>8</sup>LDA steht für „(L)ocal (D)ensity (A)pproximation“ (lokale Dichte Näherung)



**Abbildung 5.3.1.:** Transferierte Energie  $E_{trans}$  als Funktion des Schwerpunktsabstands  $d_{s,init}$  für die „UP“-Konfiguration (schwarz) und die „DOWN“-Konfiguration (rot). Die Linien zeigen die Zusammengehörigkeit der Konfigurationen zur selben Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  an. Die senkrechten Balken markieren den Fehler der nicht-adiabatischen Energie.

Abbildung 5.3.1 darstellen. Die transferierte Energie zeigt für die „UP“-Konfiguration im Fall der Vibrationsenergie von  $E_{vib,init} = 2,5 \text{ eV}$  ein Maximum bei einem Schwerpunktsabstand  $d_s$  von  $9,07 \text{ bohr}$ . Dieses Maximum sollte in allen anderen Kurven auch auftreten, wurde jedoch innerhalb der berechneten Konfigurationen noch nicht erreicht oder ist gerade erreicht worden (siehe Kapitel 6.3.3). Das ergibt sich aus der Tatsache, dass das von der Oberfläche entkoppelte Molekül keinen Energietransfer mehr zeigen sollte, und alle Konfigurationen mit einer Vibrationsenergie größer als  $1 \text{ eV}$  einen Anstieg der transferierten Energie hin zu größeren Schwerpunktsabständen zeigen. Des Weiteren zeigt sich, dass die transferierte Energie bei kleinen Vibrationsanregungen nur sehr schwach ausgebildet und ein Unterschied zwischen den Konfigurationen bei unter  $0,99 \text{ eV}$  (für die „DOWN“-Konfiguration für unter  $1,66 \text{ eV}$ ) nur schwer auszumachen ist.

Der Unterschied zwischen den Orientierungen zeigt, dass der Schwerpunktsabstand des Moleküls keine direkte Aussage über die Wirkungsweise des Mechanismus zulässt. Der Schwerpunktsabstand muss Einfluss auf eine andere Größe haben, die dann wiederum die Wirkungsweise des Mechanismus festlegt.



**Abbildung 5.3.2.:** Energietransfer  $E_{trans}$  als Funktion der Breite der LUMO-Resonanz  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  bei der Startkonfiguration. Alle Konfigurationen haben eine Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  von  $2,5\text{ eV}$ . Werte der „UP“-Konfiguration in schwarz, die der „DOWN“-Konfiguration in rot. Die senkrechten Balken markieren den Fehler der nicht-adiabatischen Energie, die waagerechten Balken die Schwankungsbreite der Resonanzbreite während einer Schwingung.

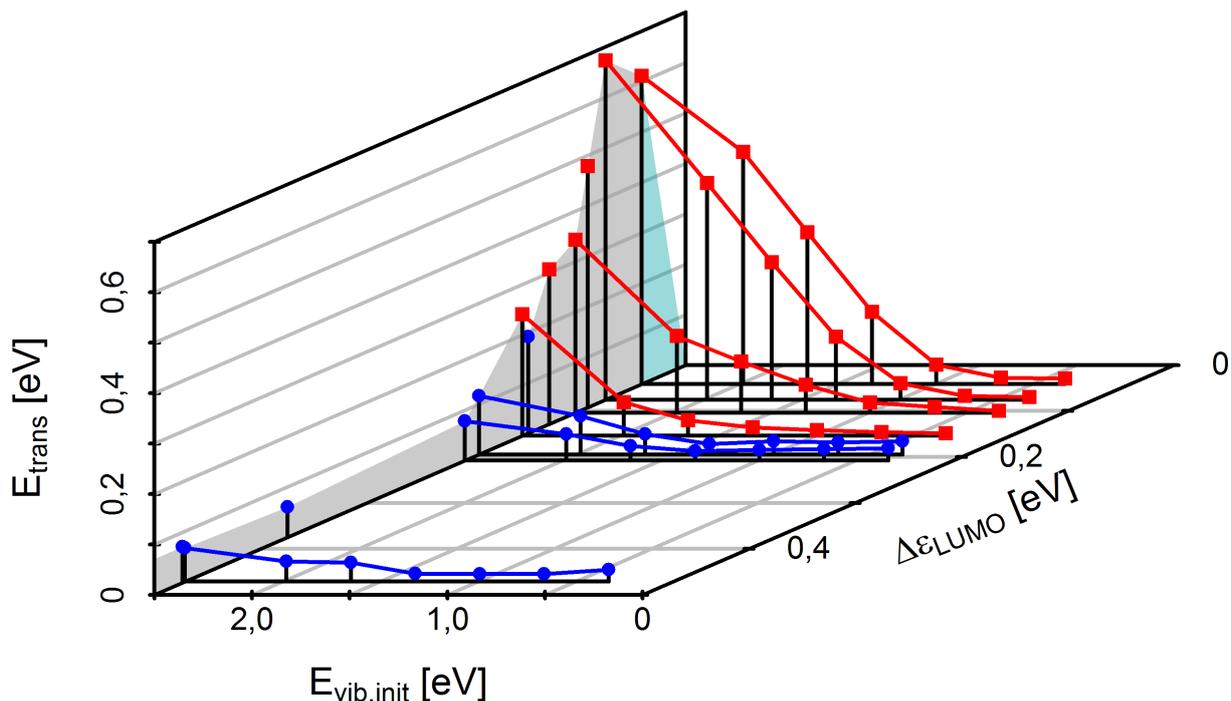
### 5.3.2. Abhängigkeit der transferierten Energie von der Resonanzbreite

Aus der Beschreibung des Mechanismus in Kapitel 5.2 ergibt sich, dass die Lebensdauer der HCl-LUMO-Resonanz einen entscheidenden Einfluss auf die Effektivität des Mechanismus haben muss. Diese Lebensdauer  $\Delta\tau_{Res}$  ergibt sich aus der bereits in Kapitel 4.3.4 beschriebenen Halbwertsbreite  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  der Resonanz über die Formel:

$$\Delta\tau_{Res} = \frac{1}{\Delta\epsilon_{LUMO}}. \quad (5.3.2)$$

Die Resonanzbreite ist abhängig von dem Abstand des Moleküls zur Oberfläche sowie dem Bindungsabstand  $d_{H-Cl}$  des Moleküls. Da der Bindungsabstand sich während der Oszillation verändern muss und der Einfluss dieser Veränderung auf die nicht-adiabatische Energie im Rahmen dieser Arbeit nicht abschließend untersucht wurde, wird im Folgenden die Halbwertsbreite der Konfiguration in der Startkonfiguration als Abschätzung für diese Größe benutzt. Da der numerische Fehler in der Berechnung dieser Größe ( $\approx 10\text{ meV}$ ) im Allgemeinen kleiner als die Schwankungsbreite im Verlauf einer Schwingung ist, wird diese Schwankungsbreite in der Darstellung der Ungenauigkeit der Resonanzbreite verwendet.

Zur besseren Übersichtlichkeit werden in der Darstellung in Abbildung 5.3.2 nur die Ergebnisse der Simulationen mit einer Vibrationsenergie von  $E_{vib,init} = 2,5\text{ eV}$  gezeigt. Das Maximum der transferierten Energie ist auch in dieser Darstellung gut erkennbar. Hierbei ist für eine Halbwertsbreite von Null kein Energietransfer anzunehmen, da Moleküle, die von der Oberfläche entkoppelt sind, keinen Energietransfer erwarten lassen.



**Abbildung 5.3.3.:** Energietransfer  $E_{trans}$  als Funktion von LUMO Breite  $\Delta\epsilon_{LUMO}$  und Vibrationsanregung zu Beginn der Simulation  $E_{vib,init}$ . Der hellblaue Bereich ist die lineare Extrapolation des Verlaufs der Kurve hin zu einem von der Oberfläche entkoppelten Molekül.

Innerhalb dieser Darstellung sind die Wertebereiche der Halbwertsbreiten für die beiden Orientierungen ebenfalls weitestgehend voneinander getrennt, wie das bereits für die Wertebereiche der Schwerpunktsabstände im vorherigen Kapitel zutrifft. Im Bereich in dem die Halbwertsbreiten der Konfigurationen der unterschiedlichen Orientierungen vergleichbar sind, ist die transferierte Energie jetzt jedoch innerhalb des Fehlers ähnlich groß. Die Wirkungsweise des Mechanismus wird also über die Halbwertsbreite des LUMO festgelegt.

Für die Ergebnisse der Konfigurationen mit geringerer Vibrationsanregung wurde für Abbildung 5.3.3 eine Projektion einer dreidimensionalen Darstellung gewählt. Zur Übersichtlichkeit dieser Darstellung wurde auf die Verwendung von Fehlerbalken in diesem Zusammenhang verzichtet.

Der Abfall der transferierten Energie  $E_{trans}$  mit der Vibrationsenergie  $E_{vib,init}$  unterscheidet sich dabei wieder zwischen den Orientierungen. So zeigt die „DOWN“-Konfiguration erst ab einer Vibrationsenergie von über 1,33 eV einen Anstieg der transferierten Energie, während die „UP“-Konfiguration bereits bei Vibrationsenergien von 0,99 eV eine transferierte Energie liefert, die über der Energie liegt, die durch elektronische Reibungseffekte der Atom-Bewegung zu erwarten ist.

Diese Abschaltung des Mechanismus kann man im Detail an der Entwicklung der Spektren untersuchen. Dazu wird zur Vergleichbarkeit der Anregungen die spektrale nicht-adiabatische Energiedichte definiert als:

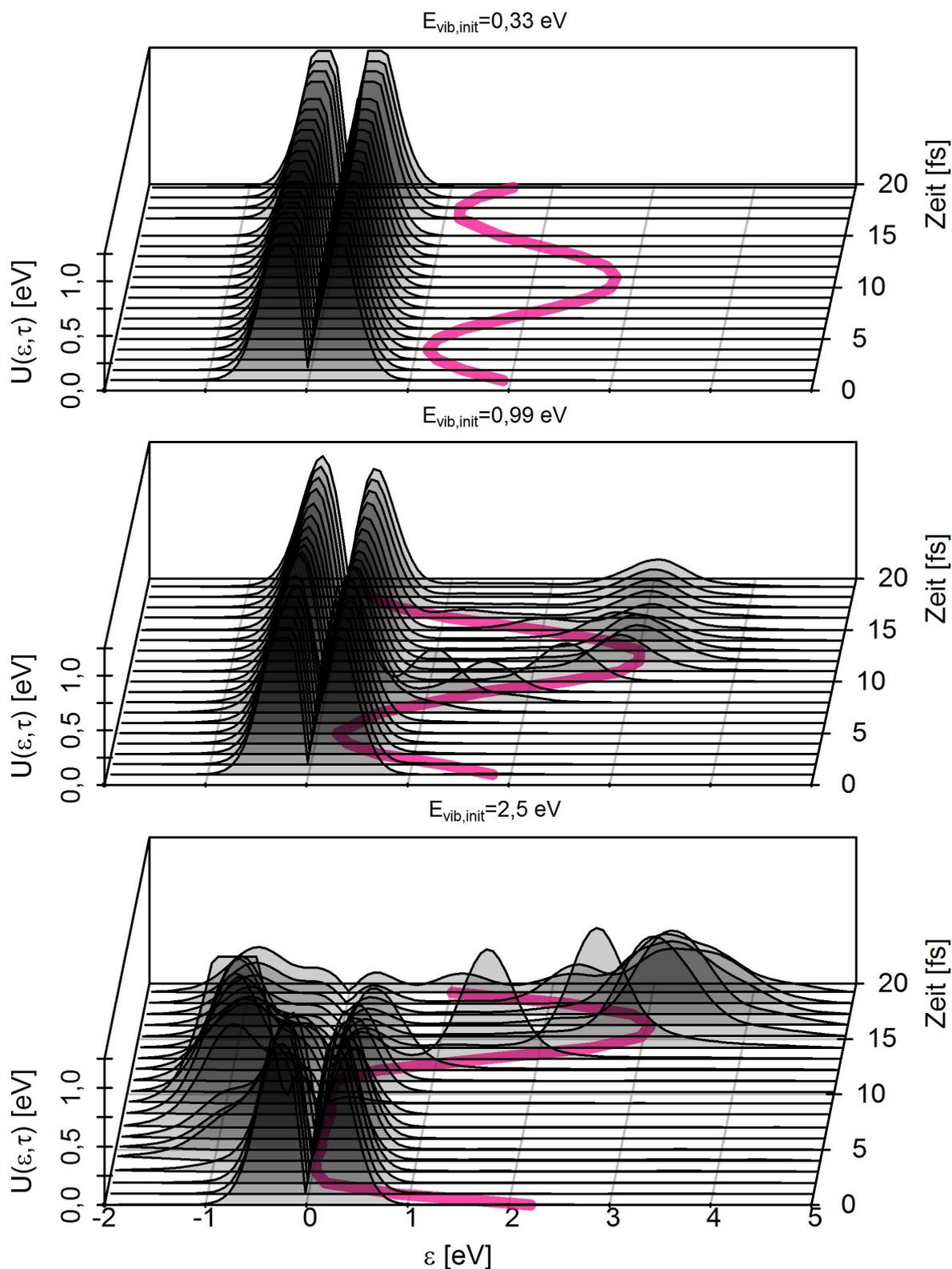
$$U(\epsilon, \tau) = \frac{|\epsilon \cdot S(\epsilon, \tau)|}{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon' \cdot S(\epsilon', \tau) d\epsilon'}. \quad (5.3.3)$$

Diese Größe zeigt dann die Verteilung der Energie über das Spektrum. Auf diese Weise kann man den qualitativen Unterschied in der elektronischen Anregung bei unterschiedlichen Vibrationsanregungen erkennen (siehe Abbildung 5.3.4). Während bei kleiner Vibrationsanregung die nicht-adiabatische Energie von Zuständen im Bereich der Fermienergie beeinflusst wird, so wird im Fall von starker vibrationaler Anregung die Energie zum größten Teil von hoch energetischen Zuständen getragen. Der Übergang zwischen diesen beiden Extremen erfolgt bei der Vibrationsenergie, bei der auch die LUMO-Resonanz in den Bereich der Fermienergie gelangt. Erst ab dieser Schwelle kann der Mechanismus so funktionieren, wie er in Kapitel 5.2 beschrieben wurde.

Da die LUMO-Resonanz bei beiden Orientierungen, wie schon in Kapitel 4.3.4 dargestellt, bei unterschiedlichem Bindungsabstand des Moleküls in den Bereich der Fermienergie gelangt, muss dieser Unterschied auch in der transferierten Energie sichtbar sein. Der Unterschied der Orientierungen in dem Anstieg der transferierten Energie bezüglich der Vibrationsenergie in Abbildung 5.3.3 ist dabei konform mit der unterschiedlichen Positionierung der LUMO-Resonanz.

Der Überblick über die TDDFT-Ergebnisse unterstützt die Interpretation der Wirkungsweise des beschriebenen Mechanismus. Das Anschalten des elektronisch nicht-adiabatischen Mechanismus bei einer Energie zwischen  $2\hbar\omega$  und  $3\hbar\omega$  ist dabei in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen von Rahinov *et al.* [9], welche die Beteiligung eines elektronisch nicht-adiabatischen Effekts bei der Abregung der Molekülschwingung von  $v = 2$  zu  $v = 1$  nahe legen.

Eine genaue Untersuchung der Details dieses Mechanismus wird im folgenden Kapitel vorgenommen.



**Abbildung 5.3.4.:** Spektrale nicht-adiabatische Energiedichte  $U(\epsilon, \tau)$  als Funktion der Zeit  $t$  und der Energie  $\epsilon$  für drei unterschiedliche Vibrationsanregungen  $E_{Vib,init}$ . Die Konfigurationen wurden für die „UP“-Orientierung des Moleküls bei gleicher Startentfernung des Schwerpunkts von der Oberfläche berechnet. ( $d_s = 9,57 \text{ bohr}$ )

## 6. Modellbildung und Analyse des Mechanismus des Energietransfers

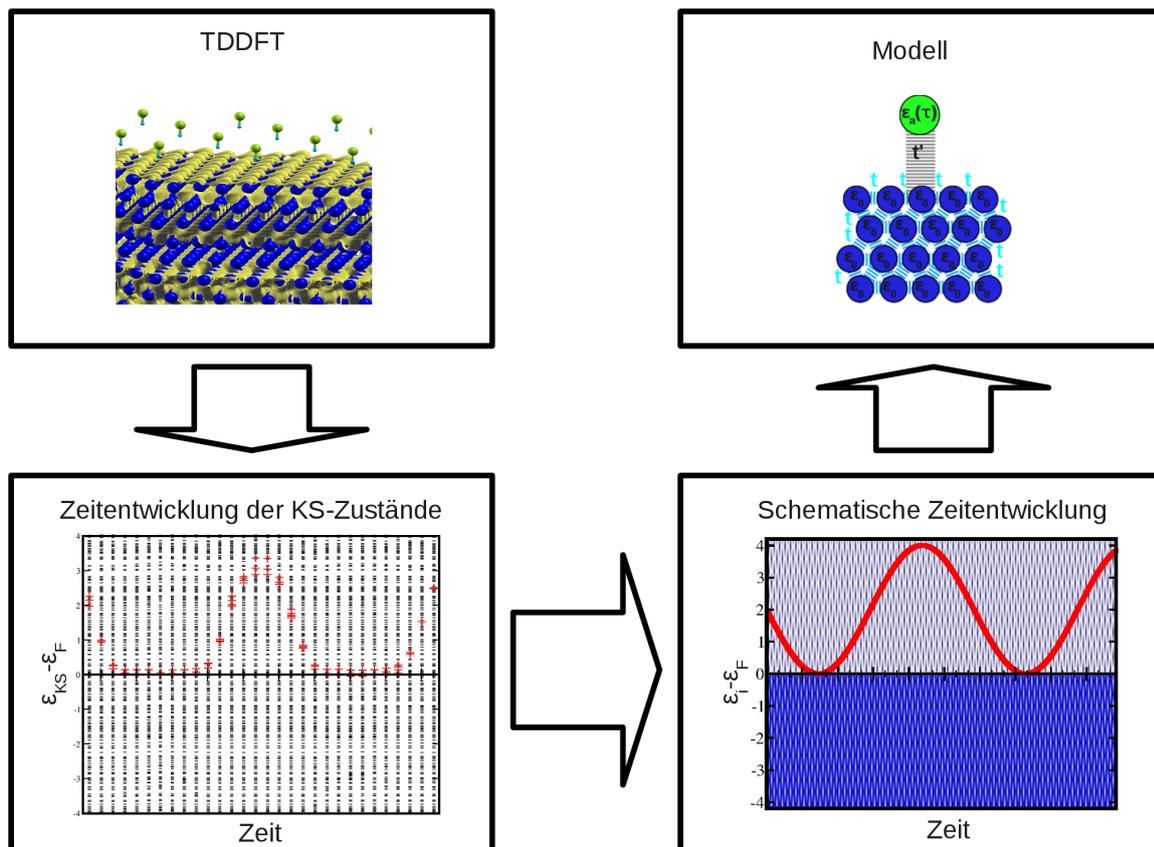


Abbildung 6.0.1.: Schematische Darstellung der Modellbildung

In diesem Kapitel wird auf Basis des in Kapitel 5.2 vorgestellten Mechanismus ein Modellsystem eingeführt. Die Modellbildung basiert dabei auf der Darstellung der Zeitentwicklung der KS-Zustände. Markiert man innerhalb der KS-Zustände der Born-Oppenheimer-Rechnungen die Zustände, die Beiträge zur PDOS des Molekül-LUMOs liefern (siehe Abbildung 6.0.1), so entsteht das Bild eines oszillierenden Zustands oberhalb der Fermienergie des Metalls. Fasst man nun die Metallzustände als Kontinuum auf, so erhält man die Grundlage für das Modellsystem. Dieses besteht dann aus einem einzelnen, unbesetzten, zeitabhängigen Zustand, der seine energetische Position oszillatorisch ändert und einem teilweise besetztem Kontinuum von Zuständen, an die der zeitabhängige Zustand koppelt.

Um dieses Modell darzustellen, wird im Folgenden ein Hamiltonoperator auf Basis der „Tight-Binding“-Approximation eingeführt (siehe Kapitel 6.1.1), sowohl das Eigensystem

(siehe Kapitel 6.2.1) als auch seine Zeitentwicklung (siehe Kapitel 6.2.2) untersucht und außerdem die Parameterabhängigkeit der Dissipation innerhalb dieses Modells festgestellt. Durch ein Anpassen dieser Parameter an die Größen der DFT-Grundzustandsrechnungen und eine Kopplung des Modells an eine Molekulardynamik ist die Simulation der Dissipation der HCl-Schwingung an der Oberfläche innerhalb dieses Modellsystems möglich. Der Vergleich mit den TDDFT-Simulationen wird dann sowohl qualitativ als auch quantitativ durchgeführt, sowie die Extrapolation des Modells auf Bereiche, die in der TDDFT nicht berechnet worden sind, diskutiert (siehe Kapitel 6.3).

## 6.1. Modellierung des „Tight-Binding“-Modells

Die Modellvorstellung wird auf Basis der Darstellung der „Tight-Binding“-Approximation umgesetzt. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass die atomaren Wellenfunktionen jedes Atoms nur mit den Wellenfunktionen der nächsten Nachbarn des Atoms wechselwirken, wobei im Folgenden lediglich s-Orbitale der Atome betrachtet werden. Für die Darstellung der Wellenfunktionen in einem solchen Modell sei auf das Buch von Ashcroft und Mermin [125] verwiesen, da sie für die Aussagen, die hier getroffen werden, nicht notwendig sind.

Der durch die Approximation erhaltene Hamiltonoperator wird dabei in zwei Versionen vorgestellt, einerseits in Form einer eindimensionalen Kette andererseits als dreidimensionale Schicht. Beide Versionen führen zu qualitativ identischen Aussagen. Die eindimensionale Methode hat jedoch den Vorteil, dass sie numerisch weniger aufwendig ist und damit die Parameterabhängigkeit des Mechanismus für einen weiten Wertebereich untersuchbar macht. Sämtliche numerischen Zusammenhänge, die sich im eindimensionalen Modell ergeben, lassen sich für die dreidimensionale Schicht bestätigen. Für den quantitativen Vergleich mit den TDDFT-Ergebnissen ist das dreidimensionale Modell aber zwingend notwendig.

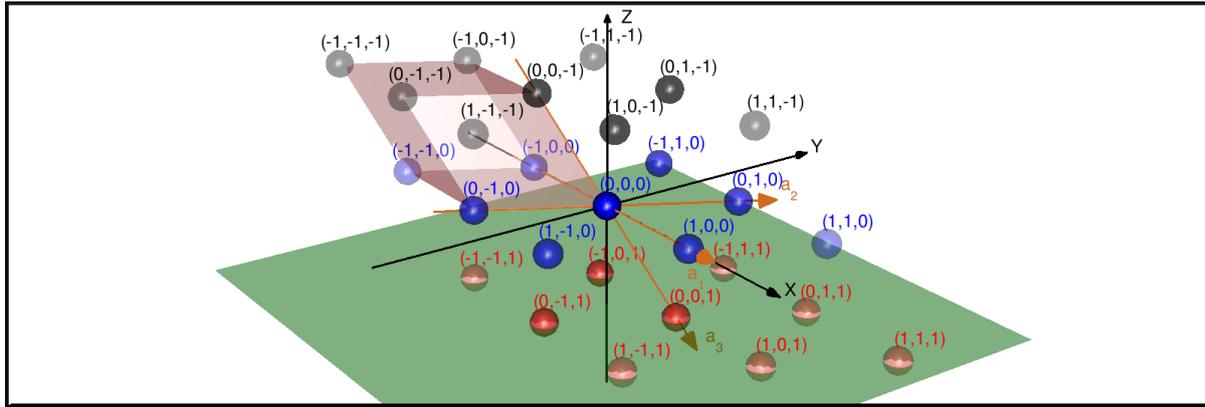
### 6.1.1. Der Hamiltonoperator des Modells

Der Hamiltonoperator eines „Tight-Binding“-Modells besteht aus den atomaren Eigenenergien  $\epsilon_i$  der einzelnen atomaren Zustände sowie der Transferelemente  $t_{i,j}$ , die der Wechselwirkung mit den Orbitalen der nächsten Nachbarn entspricht. Dabei wird jedes Atom durch einen einzelnen Zustand charakterisiert. Zur Vereinfachung des Modells wird das Molekül als ein einzelner Zustand aufgefasst, im Weiteren Adsorbat genannt. Eine Beschreibung durch beide Molekülatome ist zwar möglich, jedoch hat sich gezeigt, dass dies zu keinen qualitativen Änderungen in den beobachteten Effekten führt.

Basis sämtlicher Rechnungen ist folgender zeitabhängiger Operator:

$$\hat{H}(\tau) = \begin{pmatrix} \epsilon_a(\tau) & \hat{S}_{aM}(\tau) \\ \hat{S}_{aM}^\dagger(\tau) & \hat{H}_M \end{pmatrix}. \quad (6.1.1)$$

Dieser besteht aus der zeitabhängigen atomaren Eigenenergie des Adsorbats  $\epsilon_a(\tau)$ , der (zeitabhängigen) Kopplungsmatrix  $\hat{S}_{aM}(\tau)$  des Adsorbats mit dem Substrat und dem Metall-oder Substrat-Hamiltonoperator  $\hat{H}_M$ . Die Matrizen werden zunächst in ihrer atomaren Basis beschrieben.



**Abbildung 6.1.1.:** Schematische Darstellung des 3D-„Tight-Binding“-Kristalls. Kugeln einer Farbe gehören der selben Ebene an. Die Einheitszelle ist in rot dargestellt. Die nächsten Nachbarn zu dem Atom im Ursprung sind in kräftigeren Farben dargestellt.

Die Basis des Hamiltonoperators besteht somit aus dem Adsorbatzustand  $|a\rangle$  und den Atomzuständen des Substrats  $|i\rangle$ . Für die eindimensionale Kette werden diese Zustände durch ihre Position in der Kette  $i = 1, \dots, n$  nummeriert. Unter der Bedingung, dass nur die Wechselwirkung mit den nächsten Nachbarn ungleich Null ist, hat der Hamiltonoperator des Metalls die Form:

$$\hat{H}_M = \begin{pmatrix} \epsilon_M & t & 0 & \cdots & 0 \\ t & \epsilon_M & \ddots & \cdots & 0 \\ 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & t \\ 0 & 0 & \cdots & t & \epsilon_M \end{pmatrix}, \quad (6.1.2)$$

wobei im weiteren Verlauf der Rechnungen  $\epsilon_M = 0$  gesetzt wird. Die Kopplung des Adsorbats an die lineare Kette stellt sich in dieser Basis bei nächstnachbar Näherung folgendermaßen dar:

$$S_{aM}(\tau) = ( t'(\tau) \ 0 \ \cdots \ 0 ). \quad (6.1.3)$$

Für den Vergleich mit den TDDFT-Daten wird ein dreidimensionales flächenzentriertes kubisches Gitter simuliert. Dazu wird eine Schichtengeometrie wie in den DFT-Rechnungen angenommen, bestehend aus (111)-Flächen eines „fcc“-Gitters. Beschrieben wird dieses

Modell in nicht orthogonalen Koordinaten, die durch die Basisvektoren  $\alpha_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$ ,

$\alpha_2 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2}\sqrt{3} \\ 0 \end{pmatrix}$  und  $\alpha_3 = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} \\ \frac{1}{6}\sqrt{3} \\ \frac{1}{3}\sqrt{6} \end{pmatrix}$  aufgespannt werden, wie in Abbildung 6.1.1 gezeigt.

Das reziproke System zu diesen Koordinaten wird im Folgenden mit *R.K.* bezeichnet.

Der Hamiltonoperator wird wieder in seiner atomaren Basis dargestellt, bestehend aus dem Adsorbatzustand  $|a\rangle$ , der den zeitabhängigen Eigenwert besitzt und den atomaren

Wellenfunktionen für ein Atom an der Positionen innerhalb der Schicht  $|i_1, i_2, i_3\rangle$ . In Richtung der Oberfläche werden zyklische Randbedingungen (ZRB: (Z)yklische (R)and-(B)edingungen) angenommen, womit die Indizes der Atompositionen in der Richtung  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  folgende Form haben:

$$i_1 = 0, 1, \dots, n_1 - 1, ZRB, \quad (6.1.4)$$

$$i_2 = 0, 1, \dots, n_2 - 1, ZRB, \quad (6.1.5)$$

wobei  $n_1$  und  $n_2$  die Anzahl der berechneten Atome in  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  Richtung sind. Die Schichten werden dann von der Oberfläche mit dem Adsorbat ausgehend durchnummeriert bis zu der Lagenzahl  $n_3$ :

$$i_3 = 0, 1, \dots, n_3 - 1. \quad (6.1.6)$$

Die Matrixelemente des Hamiltonoperators sind in dieser Basis dann über die folgenden Gleichungen gegeben, wobei zunächst die Wechselwirkung innerhalb einer Lage betrachtet werden:

$$\langle i_1 \pm 1, i_2, i_3 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.7)$$

$$\langle i_1, i_2 \pm 1, i_3 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.8)$$

$$\langle i_1 + 1, i_2 - 1, i_3 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.9)$$

$$\langle i_1 - 1, i_2 + 1, i_3 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t. \quad (6.1.10)$$

Für die Transferelemente zwischen den Lagen muss unterschieden werden, ob die Interaktion weg von der Oberfläche beschrieben wird, so dass für  $i_3 = 0, 1, \dots, n_3 - 2$  gilt:

$$\langle i_1, i_2 - 1, i_3 + 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.11)$$

$$\langle i_1 - 1, i_2, i_3 + 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.12)$$

$$\langle i_1, i_2, i_3 + 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.13)$$

oder ob die Interaktion zur Oberfläche hin erfolgt, so dass für alle  $i_3 = 1, 2, \dots, n_3 - 1$  gilt:

$$\langle i_1, i_2, i_3 - 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.14)$$

$$\langle i_1, i_2 + 1, i_3 - 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t \quad (6.1.15)$$

$$\langle i_1 + 1, i_2, i_3 - 1 | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t. \quad (6.1.16)$$

Der Adsorbatzustand wird wie im eindimensionalen Fall beschrieben:

$$\langle a | \hat{H}(\tau) | a \rangle = \epsilon_a(\tau) \quad (6.1.17)$$

und für die Kopplung des Adsorbats an die Schicht gilt dann:

$$\langle a | \hat{H}(\tau) | i_1, i_2, i_3 \rangle = t'(\tau) (\delta_{i_1, 2} \delta_{i_2, 2} + \delta_{i_1, 1} \delta_{i_2, 2} + \delta_{i_1, 2} \delta_{i_2, 1}) \delta_{i_3, 0}. \quad (6.1.18)$$

Damit wird die Position des Adsorbats über der „fcc-Hollow“-Position festgelegt. Die entspricht der selben Position wie in den TDDFT-Rechnungen. Für die übrigen Elemente der Matrix gilt:

$$\langle i_1, i_2, i_3 | \hat{H}(\tau) | i'_1, i'_2, i'_3 \rangle = 0. \quad (6.1.19)$$

Auf Grund der Tatsache, dass die DFT-Rechnungen für einen bestimmten  $k$ -Punkt durchgeführt worden sind, der nicht dem  $\Gamma$ -Punkt entspricht, sollen die Modellrechnungen auch an diesem  $k$ -Punkt durchgeführt werden. Dazu wird in der Basis auf Schichtenblockwellen übergegangen. Die Wellenfunktionen haben danach für den Fall der Translations-symmetrie in Richtung der Oberfläche bei einem Wellenvektor  $\vec{k}_{||}$  in Oberflächenrichtung die allgemeine Form:

$$\psi_n(\vec{r} + \vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}_{||}} U_s(\vec{r} - \vec{R}_{||} - \vec{R}_{int} - n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) \cdot e^{i\vec{k}_{||}(\vec{R}_{||} + \vec{R}_{int})}. \quad (6.1.20)$$

Hier wird der Verschiebungsvektor  $\vec{R} = \vec{R}_{||} + \vec{R}_{int} + n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3$  geschrieben als Summe aus der Translation in eine andere Superzelle  $\vec{R}_{||}$ , der Translation innerhalb der Superzelle in  $xy$ -Richtung  $\vec{R}_{int}$  und der Verschiebung zwischen den Schichten  $n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3$ .  $a$  ist dabei die Entfernung zum nächsten Nachbar eines Atoms innerhalb der Schicht. Für die Matrixelemente des Hamiltonoperators gilt damit:

$$\langle \psi_{n'}(\vec{r} + \vec{R}') \left| \hat{H} \right| \psi_n(\vec{r} + \vec{R}) \rangle = \quad (6.1.21)$$

$$\frac{1}{N} \sum_{\vec{R}_{||}, \vec{R}'_{||}} \int U_s(\vec{r} - \vec{R}'_{||} - \vec{R}'_{int} - n' \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) \hat{H} U_s(\vec{r} - \vec{R}_{||} - \vec{R}_{int} - n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) d^3\vec{r} e^{i\vec{k}_{||}(\vec{R}_{||} + \vec{R}_{int} - \vec{R}'_{||} - \vec{R}'_{int})}. \quad (6.1.22)$$

Nach dem Ausführen der  $\vec{R}'_{||}$ -Summe ergibt sich:

$$\sum_{\vec{R}_{||}} \int U_s(\vec{r} - \vec{R}_{int}' - n' \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) \hat{H} U_s(\vec{r} - \vec{R}_{||} - \vec{R}_{int} - n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) d^3\vec{r} e^{i\vec{k}_{||}(\vec{R}_{||} + \vec{R}_{int} - \vec{R}_{int}')}. \quad (6.1.23)$$

Führt man zunächst die Substitutionen  $\vec{R}_{int}' = \vec{R}_{||} + \vec{R}_{int} - \vec{d}_{||}$  und  $n' \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3 = n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3 - \vec{d}_3$  sowie mit  $\vec{d} = d_1 \cdot \vec{\alpha}_1 + d_2 \cdot \vec{\alpha}_2 + d_3 \cdot \vec{\alpha}_3 = \vec{d}_{||} + \vec{d}_3$  durch, ergibt sich:

$$\sum_{\vec{R}} \int U_s(\vec{r} - \vec{R}_{||} - \vec{R}_{int} - n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3 + \vec{d}_{||} + \vec{d}_3) \hat{H} U_s(\vec{r} - \vec{R}_{||} - \vec{R}_{int} - n \cdot a \cdot \vec{\alpha}_3) d^3\vec{r} \cdot e^{i\vec{k}_{||} \cdot \vec{d}}. \quad (6.1.24)$$

Unter der Bedingung, dass die Superzelle aus mindestens drei Atomen innerhalb der Oberflächenschicht besteht, kann man die  $\vec{R}$  Summe durchführen. Für die Matrixelemente des Operators  $\hat{H}_{\vec{k}}$  ergibt sich damit folgende Fallunterscheidung:

$$\begin{cases} \epsilon_M = 0 & \text{für } \vec{d} = 0 \\ t \cdot e^{i\vec{k}_{||} \cdot \vec{d}_{||}} & \text{für } \left\| \vec{d}_{||} \right\| = a \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (6.1.25)$$

Dieser Faktor  $e^{i\vec{k}_{||} \cdot \vec{d}_{||}}$  wird in den Rechnungen mit den entsprechenden Matrixelementen multipliziert, um einen speziellen  $k$ -Punkt zu simulieren. Dabei zeigt sich, dass das Konvergenzverhalten der dreidimensionalen Simulation durch die Wahl des speziellen  $k$ -Punkts besser wird, d.h. eine Konvergenz schon bei geringerer Lagenzahl zu erreichen ist (siehe Anhang C.2.1). Wie bei den TDDFT-Rechnungen wird auch in den Modellrechnungen nur ein  $k$ -Punkt verwendet.

### 6.1.2. Zeitentwicklung des Modellsystems

Ausgehend von dem Hamiltonoperator des vorherigen Kapitels erfolgt die Zeitentwicklung des Systems über die zeitabhängige Schrödingergleichung:

$$i\hbar \frac{d\psi_j(\tau)}{d\tau} = \hat{H}(\tau)\psi_j(\tau). \quad (6.1.26)$$

Diese erzeugt zusammen mit der Wellenfunktion des Grundzustands  $\phi_i$  zum Zeitpunkt  $\tau_{init} = 0$  ein Anfangswertproblem. Der allgemeine Lösungsansatz für dieses Problem erfolgt über den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(\tau_a, \tau_b)$  in dessen allgemeiner Form:

$$\hat{U}(\tau_a, \tau_b) = \hat{T}(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{\tau_a}^{\tau_b} H(\tau) d\tau}) \quad (6.1.27)$$

mit  $\hat{T}$  als Zeitordnungsoperator. Nimmt man den Hamiltonoperator innerhalb eines Zeitintervalls  $\Delta\tau = \tau_b - \tau_a$  mit dem Wert zum Zeitpunkt  $\tau_a$  als konstant an, so vereinfacht sich die Gleichung zu:

$$\hat{U}(\tau_a, \tau_a + \Delta\tau) = e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\tau \cdot H(\tau_a)}. \quad (6.1.28)$$

Kennt man das Eigensystem  $(\epsilon_i(\tau_a), \vec{e}_i(\tau_a))$  des Hamiltonoperators zum Zeitpunkt  $\tau_a$ , so lässt sich der Zeitentwicklungsoperator damit, wie folgt, darstellen:

$$\hat{U}(\tau_a, \tau_a + \Delta\tau) = E \cdot \begin{pmatrix} e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\tau \cdot \epsilon_1(\tau_a)} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\tau \cdot \epsilon_2(\tau_a)} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\tau \cdot \epsilon_3(\tau_a)} & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & \dots & 0 & e^{-\frac{i}{\hbar} \Delta\tau \cdot \epsilon_N(\tau_a)} \end{pmatrix} \cdot E^{-1}, \quad (6.1.29)$$

wobei  $E$  die Basiswechselmatrix in das Koordinatensystem der Eigenvektoren  $\vec{e}_i(\tau_a)$  ist. Damit lässt sich numerisch die Zeitentwicklung für ein gegebenes System berechnen.

Sämtliche im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden mit einem durch den Autor entwickelten Programm durchgeführt, welches die Zeitentwicklung eines nicht gekoppelten Vielteilchensystems gemäß dieser unitären Zeitentwicklung beschreibt. Dazu wird zum Zeitpunkt  $\tau_{init}$  das Eigensystem  $(\epsilon_i, \vec{e}_i)$  des Hamiltonoperators  $\hat{H}(\tau_{init})$  berechnet, und auf dessen Basis ein System nicht gekoppelter Einteilchenzustände  $\psi_i(\tau_0) = (f_i, \varphi_i) = (f_i, \vec{e}_i)$  eingeführt. Für die Wahl der Besetzungszahlen  $f_i$  wurde zunächst eine Grenzenergie  $\epsilon_{Grenz}$  vorgegeben und dann für sämtliche Zustände, deren Eigenenergie  $\epsilon_i$  zum Anfangszeitpunkt kleiner als diese Grenzenergie ist, die Besetzungszahl  $f_i = 2$  angenommen. Ist die Eigenenergie des Zustands größer als die Grenzenergie, so gilt  $f_i = 0$ .

Die Zeitentwicklung dieses Systems erfolgt dann iterativ über den Zeitentwicklungsoperator  $\hat{U}(\tau, \tau + \Delta\tau)$ , so dass zu jedem Zeitpunkt  $\tau_j = j \cdot \Delta\tau$  das zeitentwickelte Vielteilchensystem aus den Zuständen

$$\varphi_i(\tau_j) = \hat{U}(\tau_{j-1}, \tau_{j-1} + \Delta\tau)\varphi(\tau_{j-1}) \quad (6.1.30)$$

besteht. Die Güte dieser Zeitentwicklung hängt dabei von dem Zeitintervall  $\Delta\tau$  ab, was als separate Konvergenzbetrachtung zu untersuchen ist (siehe Anhang C.1). Die Besetzungszahlen  $f_i$  werden über die gesamte Simulation konstant belassen. Die Differenz der Energie dieses Systems  $(f_i, \varphi_i(\tau))$  zum Zeitpunkt  $\tau$  und der des Systems  $(f_i, \phi_i(\hat{H}(\tau)))$ ,

bestehend aus Grundzustand des Hamiltonoperators  $\phi_i(\hat{H}(\tau))$  mit zugehöriger Besetzung  $f_i$  (mit  $\sum_i f_i = \sum_i f_i = N_E$ ) zum Zeitpunkt  $\tau$ , wird im Weiteren als nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  aufgefasst:

$$E_{nad}(\tau) = \sum_i f_i \langle \varphi_i(\tau) | \hat{H}(\tau) | \varphi_i(\tau) \rangle - \sum_i f_i \langle \phi_i(\hat{H}(\tau)) | \hat{H}(\tau) | \phi_i(\hat{H}(\tau)) \rangle. \quad (6.1.31)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass es sowohl auf das eindimensionale System als auch auf das dreidimensionale System anwendbar ist.

Über die Besetzungszahlen  $f_i$  und Eigenenergien  $\epsilon_i$  der Zustände  $\phi_i$  wäre die Fermienergie  $\epsilon_{Fermi}$  als chemisches Potential  $\mu$  der Fermi-Dirac-Verteilung für Temperaturen  $\mathcal{T}$  gegen 0 berechenbar:

$$f_i = 2 \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k\mathcal{T}} + 1}. \quad (6.1.32)$$

Im Rahmen der hier vorgestellten Rechnungen wird für die Grenzenergie  $\epsilon_{Grenz}$  immer die Energie  $\epsilon_M = 0$  angenommen. Damit ergibt die Berechnung der Fermienergie nach obiger Formel innerhalb eines Modells mit bis zur Grenzenergie  $\epsilon_{Grenz}$  besetzten Eigenwerten im Fall von einer Schichtanzahl gegen unendlich und damit sehr kleinen Abständen zwischen zwei aufeinander folgenden Eigenwerten  $|\epsilon_i - \epsilon_j|$  ebenfalls  $\mu = \epsilon_{Fermi} = 0$ .

In den hier behandelten endlichen Schichten ist aufgrund der Verteilung der Eigenwerte  $\epsilon_i$  um  $\epsilon_m = 0$  die Gleichheit von  $\epsilon_{Grenz}$  und  $\epsilon_{Fermi}$  nicht gegeben. Der Abstand zwischen diesen beiden Größen ist definitionsbedingt immer kleiner als der Abstand zwischen dem niedrigsten unbesetzten Zustand und dem höchsten besetzten Zustand  $\epsilon_{LUMO} - \epsilon_{HOMO}$ . Dieser Abstand beträgt in den hier vorgestellten Rechnungen maximal  $130 \text{ meV}$  (bei sehr geringer Anzahl an Schichten), in der Regel jedoch unter  $30 \text{ meV}$ . Dazu kommt, dass in den meisten hier vorgestellten Modellrechnungen  $|\epsilon_M - \epsilon_{HOMO}| \cong |\epsilon_{LUMO} - \epsilon_M|$  gilt, weshalb die Differenz zwischen  $\epsilon_{Grenz}$  und  $\epsilon_{Fermi}$  nur wenige  $\text{meV}$  beträgt.

Die energetische Position der Resonanz des Adsorbatzustands wird im Modell durch die atomare Eigenenergie des Adsorbats  $\epsilon_a(\tau)$  relativ zur Energie  $\epsilon_M$  festgelegt. Da innerhalb der DFT-Rechnungen das Maximum der LUMO-Resonanz relativ zur Fermienergie des Schichtsystems bestimmt wird, müsste für den Vergleich des Modells mit den DFT-Rechnungen die Adsorbatergie  $\epsilon_a(\tau)$  relativ zur Fermienergie des Modells eingestellt werden. Da die Fermienergie innerhalb des Modells erst nach Berechnung des Eigenwertsystems des Hamiltonoperators bestimmbar ist,  $\epsilon_a(\tau)$  jedoch in die Definition dieses Hamiltonoperators eingeht, müsste der Bezug von  $\epsilon_a(\tau)$  auf die Fermienergie des Systems über eine numerisch aufwendige, selbstkonsistente Lösung dieses Systems ermittelt werden. Auf die Untersuchung der Konvergenz dieses selbstkonsistenz Problems  $H_{\epsilon_a(\tau)}(\tau) \rightarrow \epsilon_i(\tau) \rightarrow \epsilon_{Fermi}(\tau) \rightarrow \epsilon_{a,Fermi}(\tau) \rightarrow H_{\epsilon_{a,Fermi}(\tau)}(\tau) \dots$  wurde jedoch verzichtet.

Das Problem wird umgangen, indem innerhalb der hier vorgestellten Rechnungen keine Unterscheidung zwischen der Grenzenergie  $\epsilon_{Grenz}$  und der Fermienergie  $\epsilon_{Fermi}$  gemacht und bei einem Bezug auf die Fermienergie immer der einfacher zu erhaltene Bezug auf die Grenzenergie hergestellt wird. Die einzige relevante Abweichung, die sich aus diesem Bezug ergibt, wird Kapitel 6.2.1.3 näher beschrieben.

## 6.2. Eigenschaften des „Tight-Binding“-Modellsystems

### 6.2.1. Statische Betrachtungen innerhalb des Modellsystems

Die Untersuchung des Eigenwertsystems des Modelloperators liefert die ersten Zusammenhänge zwischen den Parametern des Modells und den Eigenschaften der Zustände. Der Vergleich der analytischen Aussagen zu unendlich ausgedehnten Kristallsystemen und den numerischen Ergebnissen der endlichen Rechnungen bestätigt dabei die Funktionsweise des verwendeten Programms. Für die Rechnungen, die das Kristallsystem betreffen, wurde die Interaktion des Adsorbatzustands mit der Schicht auf Null gesetzt ( $t' = 0 \text{ eV}$ ).

#### 6.2.1.1. Dispersionsrelation und Zustandsdichte

Nach [125] lässt sich die Bandstruktur eines „Tight-Binding“ s-Bands unter der Bedingung, dass der Kristall invers symmetrisch ist, mit der Formel

$$\epsilon(\vec{k}) = \epsilon_0 - \beta - \sum_{NN} \gamma(\vec{R}) \cos(\vec{k} \cdot \vec{R}) \quad (6.2.1)$$

berechnen. Dabei lässt sich die additive Konstante  $\epsilon_0 - \beta$  als Null annehmen.  $\gamma(\vec{R})$  ist der Überlapp der Elemente der nächsten Nachbarn und damit gilt in den Modellrechnungen  $\gamma(\vec{R}) = -t$  für  $|\vec{R}| = a$ . Es folgt für die Dispersionsrelation der linearen Kette:

$$\epsilon(k) = 2 \cdot t \cdot \cos(k \cdot a). \quad (6.2.2)$$

Diese Relation ist im numerischen Modell einfach zu überprüfen und wird deshalb hier nicht weiter untersucht. Für den Vergleich mit den DFT- und TDDFT-Rechnungen ist das dreidimensionale Modell vorgesehen.

Setzt man die Bedingung der nächsten Nachbarn des dreidimensionalen Modells aus dem vorherigem Kapitel in die Formel ein, so erhält man für die Dispersionsrelation des dreidimensionalen Modells:

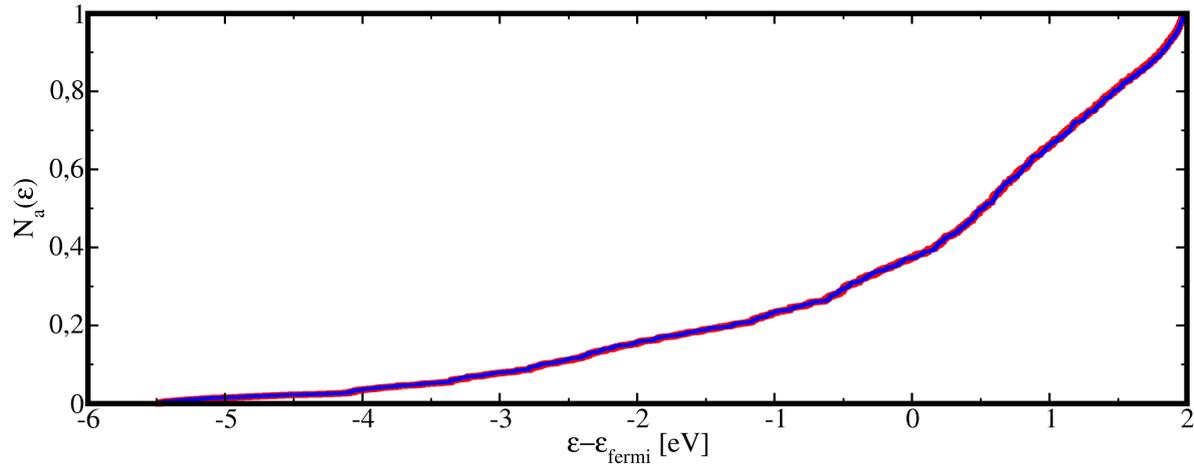
$$\begin{aligned} \epsilon(k_1, k_2, k_3) = & 2t \cdot (\cos(a \cdot (k_1 - k_2)) + \cos(a \cdot (k_2 - k_3)) \\ & + \cos(a \cdot (k_3 - k_1)) + \cos(a \cdot k_1) + \cos(a \cdot k_2) + \cos(a \cdot k_3)). \end{aligned} \quad (6.2.3)$$

Die Berechnung der Anzahl der Zustände pro Atom für das Modellsystem ist damit sowohl aus der numerischen Berechnung des Eigenwertsystems des Modells, als auch aus der theoretischen Dispersionsrelation mit der Formel:

$$N_a(\epsilon) = \frac{1}{N} \sum_{\epsilon(\vec{k}) < \epsilon} 1 \quad (6.2.4)$$

möglich. Wobei  $N$  die Gesamtzahl der Atompositionen innerhalb des Modells angibt. Der Vergleich in Abbildung 6.2.1 zeigt, dass die numerische Entwicklung des Eigenwertsystems in Übereinstimmung mit der theoretischen Formel steht. Die in der Abbildung 6.2.1 zu sehenden minimalen Abweichungen von der theoretischen Dispersionsrelation sind darin begründet, dass der theoretische Ansatz von einem unendlich ausgedehntem Kristall ausgeht und nicht von einer endlichen Schicht.

Um auf Basis des Modells eine Aussage über die Konvergenzeigenschaften des Mechanismus machen zu können, die sich dann auf die DFT-Daten anwenden lässt, ist es



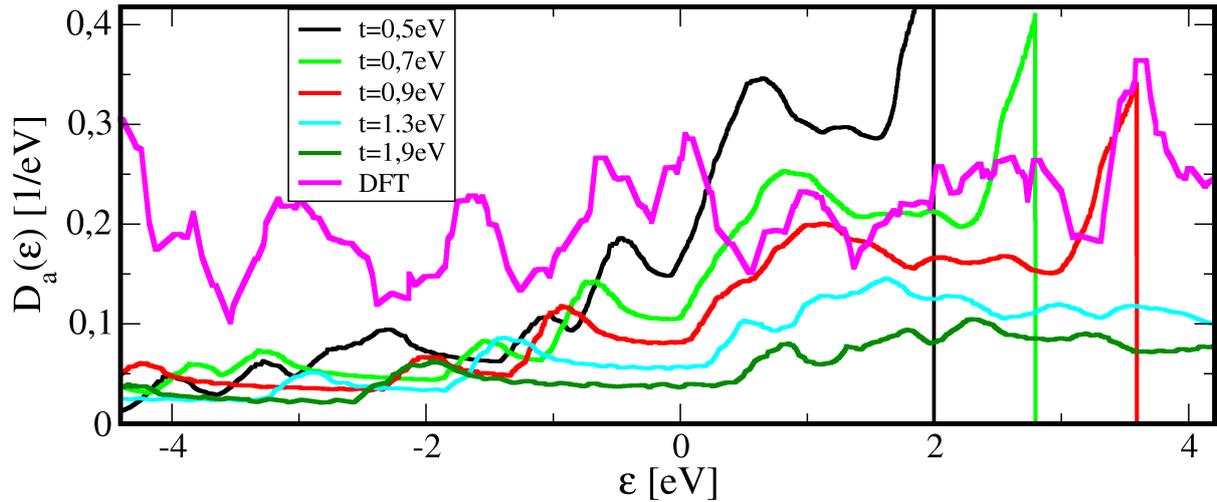
**Abbildung 6.2.1.:** Vergleich der Zustandssumme pro Atom zwischen theoretischer Berechnung aus der Dispersionsrelation nach 6.2.3 (blau) und der numerischer Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators (rot) in beiden Fällen mit  $t = 0,5 \text{ eV}$ ,  $k_{||} = (\frac{1}{3}; \frac{1}{3}; 0)$  und 600 Atomen ( $3 \times 4 \times 50$  Schicht).

notwendig Rechnungen durchzuführen, in denen die lokale Zustandsdichte im Bereich der Fermienergie im Modell der Zustandsdichte in den DFT-Rechnungen entspricht. Aus diesem Grund wird die lokale Zustandsdichte pro Atom berechnet, die sich als Ableitung der Zustandssumme pro Atom nach der Energie ergibt:

$$D_a(\epsilon) = \frac{dN_a}{d\epsilon}(\epsilon). \quad (6.2.5)$$

In einem endlichen System ist  $N_a(\epsilon)$  eine Stufenfunktion und damit eigentlich nur stückweise differenzierbar, beziehungsweise die Ableitung  $D_a(\epsilon)$  stellt eine Summe von  $\delta$ -Distributionen dar. Da mittels des endlichen Systems ein unendliches System genähert werden soll, in dem die lokale Zustandsdichte eine kontinuierliche Größe ist, wird die mittlere Steigung innerhalb eines Intervalls  $[\epsilon - \delta\epsilon, \epsilon + \delta\epsilon]$  um die Eigenzustände  $\epsilon_i$  mittels linearer Regression der Werte innerhalb dieses Intervalls bestimmt. Der qualitative Verlauf von  $D_a(\epsilon)$  ist dabei unabhängig von der Lagenzahl des Modells.

Diese Steigung wird für  $\delta\epsilon = 0,25 \text{ eV}$  in Abbildung 6.2.2 als die Größe  $D_a(\epsilon)$  für eine Beispiel-DFT-Rechnung sowie verschiedene Modellrechnungen dargestellt. Die Feinstruktur in Abbildung 6.2.2 ergibt sich aus der geringen Anzahl der  $k$ -Punkte (ein  $k$ -Punkt) und der begrenzten Ausdehnung der Superzelle in Oberflächenrichtung. Der Vergleich zeigt, dass die Modelle einen qualitativ anderen Verlauf der Zustandsdichte aufweisen als dies die DFT-Rechnungen zeigen. Das ist auf den Charakter der enthaltenen Zustände zurückzuführen, da in den DFT-Rechnungen mit Aluminium auch  $p$ -Zustände enthalten sind und die Modellrechnungen nur  $s$ -Zustände enthalten. Betrachtet man nur die Zustandsdichte an der Fermienergie  $\epsilon_{\text{Fermi}}$  (welche für das Modell willkürlich gewählt ist), so ergibt sich für  $t = 0,5 \text{ eV}$  die beste Übereinstimmung mit den DFT-Rechnungen. Da bei dieser Wahl von  $t = 0,5 \text{ eV}$  das Kontinuum der Schichtzustände jedoch nur bis etwa  $2 \text{ eV}$  oberhalb von  $\epsilon_{\text{Fermi}}$  ausgedehnt ist, sind Rechnungen mit einem oszillierenden Adsorbatzustand im Bereich von  $0 \text{ eV}$  bis  $4 \text{ eV}$  oberhalb von  $\epsilon_{\text{Fermi}}$  qualitativ unterschiedlich



**Abbildung 6.2.2.:** Zustandsdichte pro Atom als Funktion der Energie in Modellrechnungen bei unterschiedlicher Kopplung  $t$  ( $3 \times 4 \times 90$ -Modellschicht). Zum Vergleich wurde die Zustandsdichte pro Atom der DFT-Rechnung (14-Lagen Aluminium Schicht) aufgetragen.

zu den DFT-Rechnungen. Für Rückschlüsse auf die Konvergenz der TDDFT-Rechnungen aus dem Modell wurden Rechnungen bei  $t = 0,5 \text{ eV}$  durchgeführt (siehe Anhang B.2).

Da jedoch für die nicht-adiabatische Energie im Modell bei konvergierter Lagenzahl der Parameter  $t$  nur eine Skalierung bedeutet (siehe Kapitel 6.2.2.3), wird für die übrigen Rechnungen die Kopplung von  $t = 1,3 \text{ eV}$  verwendet.

### 6.2.1.2. Die Lebensdauer des Adsorbatzustands

Die Beschreibung der Lebensdauer eines Elektrons innerhalb der Resonanz eines Adsorbatzustands ergibt sich aus dem Profil der projizierten Zustandsdichte dieses Zustands. Nach Holloway und Norskov [122] berechnet man dieses Profil der projizierten Zustandsdichte eines Adsorbatzustands auf eine Metalloberfläche durch die Formel:

$$n_a(\epsilon) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta(\epsilon)}{(\epsilon - \epsilon_a - \Lambda(\epsilon))^2 + \Delta(\epsilon)^2}. \quad (6.2.6)$$

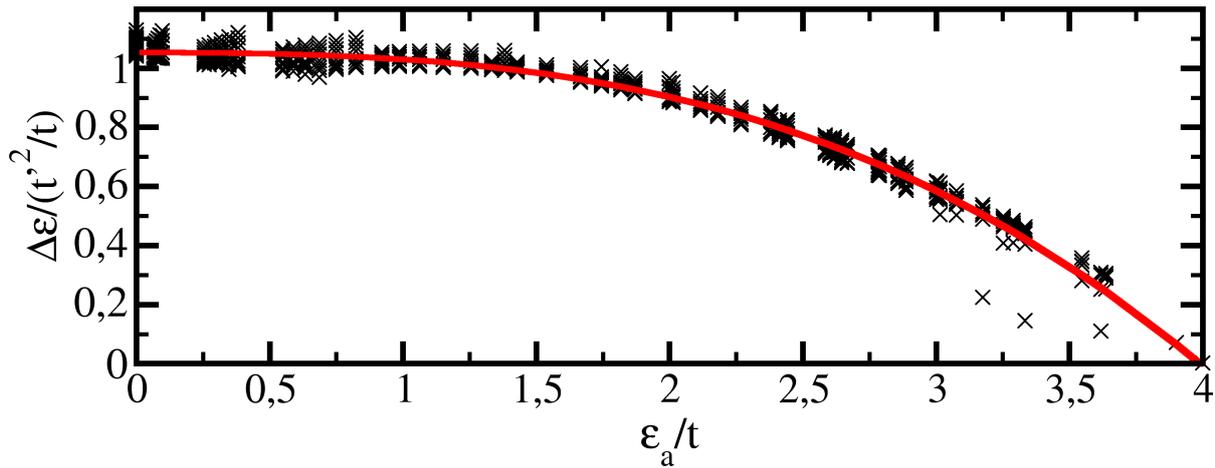
Dies entspricht einer Lorentzkurve mit der Halbwertsbreite  $\Delta(\epsilon)$ . Dabei errechnet sich  $\Delta(\epsilon)$  durch die Formel:

$$\Delta(\epsilon) = \pi \sum_{\vec{k}} |v_{ak}|^2 \delta(\epsilon - \epsilon_k). \quad (6.2.7)$$

Des Weiteren gilt  $|v_{ak}|^2 \sim t'^2$ . Für den Rest von  $\Delta(\epsilon)$  gilt dann die Proportionalität

$$\pi \sum_k \delta(\epsilon - \epsilon_k) \sim \frac{1}{t}, \quad (6.2.8)$$

da dieser Teil im Wesentlichen die Zustandsdichte der Metallschicht darstellt. Diese ist auf Grund der Dispersionsrelation proportional zu  $\frac{1}{t}$ .



**Abbildung 6.2.3.:** Proportionalitätsfaktor-Bestimmung zwischen dem Ausdruck  $\Delta\epsilon/t'^2/t$  und dem Ausdruck  $\epsilon_a/t$ . Schwarze Kreuze sind die Ergebnisse der Ausgleichsrechnungen an die PDOS der Modellrechnungen. Die rote Kurve stellt die Ausgleichsrechnung dieser Werte an ein kubisches Polynom dar.

Damit sollte die Halbwertsbreite der Proportionalität

$$\Delta(\epsilon) \sim \frac{t'^2}{t} \quad (6.2.9)$$

folgen. Da jedoch die Zustandsdichte, wie im vorherigem Kapitel beschrieben, nicht konstant über den gesamten Energiebereich ist, kann der Proportionalitätsfaktor von der Energie abhängen, bei der sich der Zustand befindet. Da die Zustandsdichte mit  $t$  skaliert, stellt eine Skalierung der Energie  $\epsilon$  mit  $t$  sicher, dass die selbe Zustandsdichte für den Proportionalitätsfaktor verantwortlich ist.

Damit ist folgende Näherung analytisch begründet:

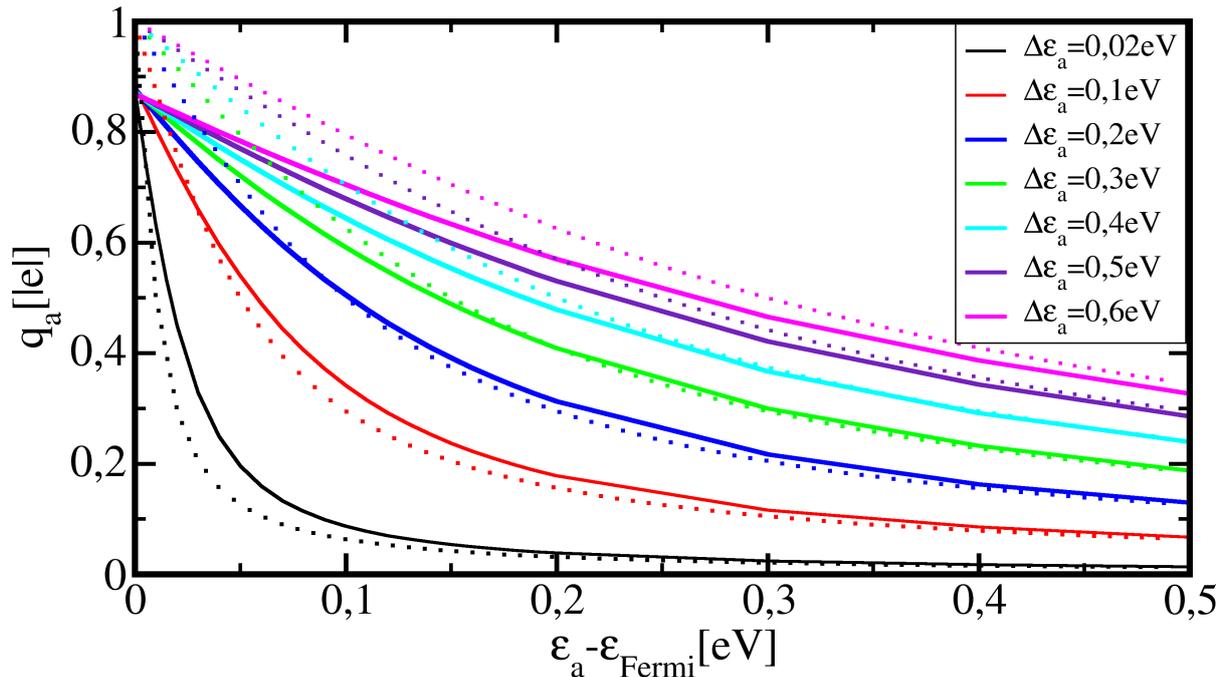
$$\Delta\epsilon_a = m\left(\frac{\epsilon}{t}\right) \cdot \frac{t'^2}{t}. \quad (6.2.10)$$

In den numerischen Rechnungen wird die Halbwertsbreite der projizierten Zustandsdichte des Adsorbatzustands wie bei den DFT-Rechnungen über eine Ausgleichsrechnung an eine Lorentzkurve ermittelt. Diese Ausgleichsrechnung ist mit einem Fehler behaftet. Dieser wird insbesondere dann groß, wenn die Breite des Zustands klein ist, da die projizierte Zustandsdichte nur noch durch wenige Zustände dargestellt wird.

Es wurden Modellrechnungen in einem weiten Parameterbereich für  $t'$  und  $t$  durchgeführt. In Abbildung 6.2.3 werden die Ergebnisse der Ausgleichsrechnungen für die Halbwertsbreiten im Verhältnis zu  $\frac{t'^2}{t}$  gegen das Verhältnis der energetischen Lage des Adsorbatzustands  $\epsilon_a$  zu der Kopplung  $t$  dargestellt.

Der Proportionalitätsfaktor  $m\left(\frac{\epsilon}{t}\right)$  wurde anschließend mit Hilfe eines kubischen Polynoms genähert. Daraus ergibt sich dann für die Halbwertsbreite der PDOS im Modellsystem folgende Formel:

$$\Delta\epsilon_a = \left(1,05 + 0,0072 \cdot \frac{\epsilon}{t} - 0,0095 \cdot \left(\frac{\epsilon}{t}\right)^2 - 0,014 \cdot \left(\frac{\epsilon}{t}\right)^3\right) \cdot \frac{t'^2}{t}. \quad (6.2.11)$$



**Abbildung 6.2.4.:** Ladungstransfer im Modellsystem ( $n_1 = 3, n_2 = 4, n_3 = 50, t = 1,3 \text{ eV}$ ) gemäß Formel 6.2.12 (durchgezogene Linien) und gemäß Formel 6.2.13 (gestrichelte Linien) berechnet.

Damit lässt sich für jedes gegebene Tupel  $(\epsilon_a, t)$  die Halbwertsbreite  $\Delta\epsilon_a$  in die Kopplung  $t'$  überführen und umgekehrt.

Der Vergleich des Verlaufs der Zustandsdichte pro Atom (siehe Abbildung 6.2.2) mit dem Verlauf des Proportionalitätsfaktor (Abbildung 6.2.3) zeigt, dass diese sich qualitativ unterscheiden. Die Hypothese, dass der veränderliche Proportionalitätsfaktor auf der veränderlichen Zustandsdichte beruht, ist allerdings trotzdem richtig. Das hat zwei Gründe. Zum einen wird die Halbwertsbreite der Resonanz nur durch die Zustände beeinflusst, die an den Adsorbatzustand koppeln. Damit geht nur die Zustandsdichte dieser Zustände in den Proportionalitätsfaktor ein und nicht die Zustandsdichte pro Atom der gesamten Schicht. Zum anderen wird zur Berechnung der in Abbildung 6.2.3 dargestellten Daten eine Ausgleichsrechnung zur Bestimmung von  $\Delta\epsilon_a$  verwendet<sup>9</sup>. Diese Ausgleichsrechnung sorgt dafür, dass für Resonanzen nahe am Maximum der Substratzustände ( $\frac{\epsilon_a}{t} \rightarrow 4$ ) die Halbwertsbreiten nicht mehr richtig bestimmt werden. Dadurch kann die Unstetigkeitsstelle am Rande des Kontinuums der Zustände, den die Zustandsdichte pro Atom zeigt, nicht in den ermittelten Breiten der Resonanz auftreten. Rechnungen im Bereich zwischen  $\frac{\epsilon_a}{t} = 3$  und  $\frac{\epsilon_a}{t} = 4$  wurden aus diesem Grund vermieden.

### 6.2.1.3. Der Ladungstransfer auf das Adsorbat im Modellsystem

Die Ladung wird für die Energie des Modellsystems nicht berücksichtigt. Die Besetzungszahlen des Vielteilchensystems werden lediglich auf Grund der energetischen Lage der einzelnen Zustände gewählt. Das hat zur Folge, dass der Ladungstransfer auf das Adsorbat

<sup>9</sup>Diese Ausgleichsrechnung erfolgt analog zu der Bestimmung der Halbwertsbreiten der PDOS der DFT-Rechnungen (siehe Kapitel 4.3.4).

bat lediglich von der energetischen Position des atomaren Adsorbatzustands  $\epsilon_a$  und der Halbwertsbreite des Zustands  $\Delta\epsilon_a$  abhängt.

Um den Ladungstransfer innerhalb des Modellsystems zu quantifizieren, wird die Projektion des Vielteilchenzustands auf den atomaren Zustand des Adsorbats durchgeführt. Summiert man alle Beiträge der Zustände, die im Vielteilchenzustand besetzt sind, so erhält man die Besetzung des Adsorbatzustands, welche als Ladung auf dem Adsorbat aufgefasst wird:

$$q_a := \sum_i f_i \cdot |\langle \varphi_i | a \rangle|^2. \quad (6.2.12)$$

Da die projizierte Zustandsdichte des Adsorbats im Wesentlichen durch eine Lorentzfunktion beschrieben wird, stellt sich der Ladungstransfer in Abhängigkeit von  $\epsilon_a$  und  $\Delta\epsilon_a$  durch das Integral der Lorentzfunktion bis zur Fermienergie dar:

$$q_{a,tan}(\epsilon_a, \Delta\epsilon_a) \cong 1 - 2 \cdot \frac{\tan^{-1}\left(\frac{2\epsilon_a}{\Delta\epsilon_a}\right)}{\pi}. \quad (6.2.13)$$

Dieser Zusammenhang entsteht unter der Annahme einer unendlich ausgedehnten Schicht, deshalb gibt es Abweichungen bei den Rechnungen mit endlichen Schichten. Wie Abbildung 6.2.4 zeigt, ist der Unterschied zwischen der Formel 6.2.13 und dem numerischem Ergebnis aus der Diagonalisierung der Matrix in der Rechnung mit 600 Zuständen ( $n_1 = 3, n_2 = 4, n_3 = 50$ ) im Bereich sehr geringer Energien  $\epsilon_a$  besonders groß. Diese Abweichung wird erst bei Lagenzahlen von  $n_3 = 200$  vernachlässigbar. Sie ergibt sich zum einen aus der Verwendung der Grenzenergie  $\epsilon_{Grenz}$  als Fermienergie  $\epsilon_{Fermi}$ . Allerdings zeigt der Schnittpunkt der Kurven, dass diese nur wenige  $meV$  oberhalb der Grenzenergie liegt. Zum anderen ergibt sich durch die zu geringe Lagenzahl nur eine geringe Anzahl von mit dem Adsorbatzustand koppelnden Zuständen. Dies sorgt im Wesentlichen für die Abweichung, da für die Berechnung des Ladungstransfer nach Gleichung 6.2.12 nur sehr wenige Zustände einen Beitrag liefern. Bei geringer Lagenzahl innerhalb des Modellsystems ist die analytische Formel 6.2.13 deshalb zur Berechnung des Ladungstransfers nicht geeignet.

Abbildung 6.2.4 zeigt, dass durch eine untere Schranke für die Eigenenergie des Adsorbatzustands  $\epsilon_a$  bei gegebener Resonanzbreite  $\Delta\epsilon_a$  eine Beschränkung des maximalen Ladungstransfer innerhalb des Modellsystems möglich ist. Innerhalb der Rechnungen mit Lagenzahlen unter  $n_3 = 200$  muss die Ermittlung dieser unteren Schranke für  $\epsilon_a$  allerdings über die Berechnung der Ladung nach Gleichung 6.2.12 erfolgen, was die Lösung des Eigenwertproblems des Hamiltonoperators nötig macht und damit numerisch aufwendig ist.

## 6.2.2. Eigenschaften der Zeitentwicklung des Modellsystems

Für die Zeitentwicklung des Modellsystems wird zunächst anhand eines Beispiels gezeigt, dass das Modellsystem den Mechanismus, der in den TDDFT-Rechnungen gefunden wurde, qualitativ abbildet. Des Weiteren wird die dissipative Energie im Modell bezüglich der Konvergenz des Modells untersucht. Anschließend wird der Einfluss der Parameter auf diese dissipierte Energie diskutiert.

Parameter	Bedeutung	für Gleichung	Wert
$t$	Schichtkopplung	6.1.25	$1,3 \text{ eV}$
$\Delta\epsilon_a$	Resonanzbreite	6.2.11	$0,15 \text{ eV}$
$n_1$	Anzahl der Schichtatome in $\alpha_1$ -Richtung	6.1.25	3
$n_2$	Anzahl der Schichtatome in $\alpha_2$ -Richtung	6.1.25	4
$n_3$	Lagenzahl	6.1.25	200
$k_1$	1. Komponente des $k$ -Punkts	6.1.25	$\frac{1}{3}$
$k_2$	2. Komponente des $k$ -Punkts	6.1.25	$\frac{1}{3}$
$\epsilon_A$	Amplitude der Schwingung	6.2.14	$3,0 \text{ eV}$
$\epsilon_0$	Verschiebung der Sinusschwingung	6.2.14	$1,0 \text{ eV}$
$\nu$	Frequenz der Schwingung	6.2.14	$0,05 \cdot 10^{15} \text{ Hz}$
$\phi$	Phasenverschiebung der Sinusschwingung	6.2.14	$\pi$
$\Delta\tau$	Integrationszeitschritt	6.1.30	$0,12 \text{ fs}$

Tabelle 6.2.1.: Verwendete Größen der Beispielrechnung.

### 6.2.2.1. Analyse der Zeitentwicklung im Modellsystem

Die Auswahl der Parameter des nun vorgestellten Modellsystems folgt wie schon bei der Vorstellung der TDDFT-Rechnung der Prämisse, einen möglichst großen nicht-adiabatischen Effekt zu präsentieren, um diesen besser darstellen zu können. Die Rechnung ist allerdings exemplarisch für eine Vielzahl von Parametern.

Verwendet wird die dreidimensionale Variante des Modells, mit der in 6.1.1 beschriebenen Schichtenkonfiguration. Die Zeitabhängigkeit des Hamiltonoperators ergibt sich zum einen durch die Zeitabhängigkeit der atomaren Energie des Adsorbatzustands. Diese wird durch die Formel:

$$\epsilon_a(\tau) = \max(\epsilon_0 + \epsilon_A \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot \tau + \phi); 0,001 \text{ eV}) \quad (6.2.14)$$

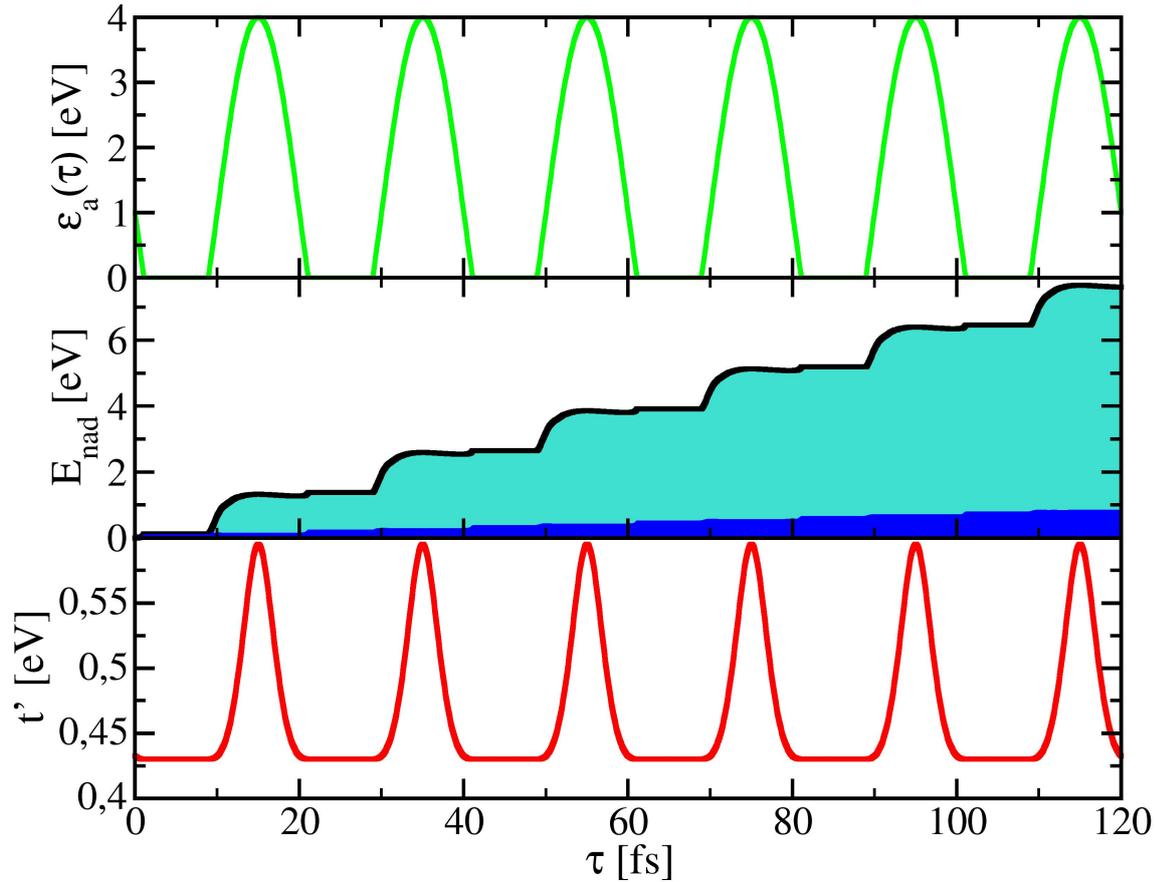
beschrieben. Zum anderen wird mit Hilfe der in Kapitel 6.2.1.2 entwickelten Formel für die Halbwertsbreite des Adsorbatzustands die Kopplung  $t'(\tau)$  so angepasst, dass die Halbwertsbreite während der Simulation unverändert bleibt. Die für diese Rechnung verwendeten Parameter sind in Tabelle 6.2.1 aufgelistet.

Abbildung 6.2.5 stellt die Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie und den Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  und  $t'(\tau)$  mit der Zeit dar. Der Vergleich der nicht-adiabatischen Energie in diesem Modell mit der nicht-adiabatischen Energie der TDDFT-Rechnungen offenbart qualitative Gemeinsamkeiten. Der Anstieg der nicht-adiabatischen Energie erfolgt gleichzeitig mit dem Ansteigen der atomaren Energie des Adsorbatzustands. Über die Berechnung des Anregungsspektrums mittels der Formel:

$$S(\epsilon, \tau) = \sum_i \left( \sum_j f_i - f_j \left| \langle \phi_j(\tau) | \phi_i(\hat{H}(\tau)) \rangle \right|^2 \right) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(\epsilon - \epsilon_i(\hat{H}(\tau)))^2}{2\sigma^2}} \quad (6.2.15)$$

ist es neben der in Abbildung 6.2.6 dargestellten Entwicklung dieses Spektrums auch möglich, die nicht-adiabatische Energie in Elektronen- und Lochanteil zu trennen, analog zu der Beschreibung in der TDDFT mittels der Formeln:

$$E_H(\tau) = \int_{-\infty}^0 S(\epsilon, \tau) \cdot \epsilon d\epsilon \quad (6.2.16)$$

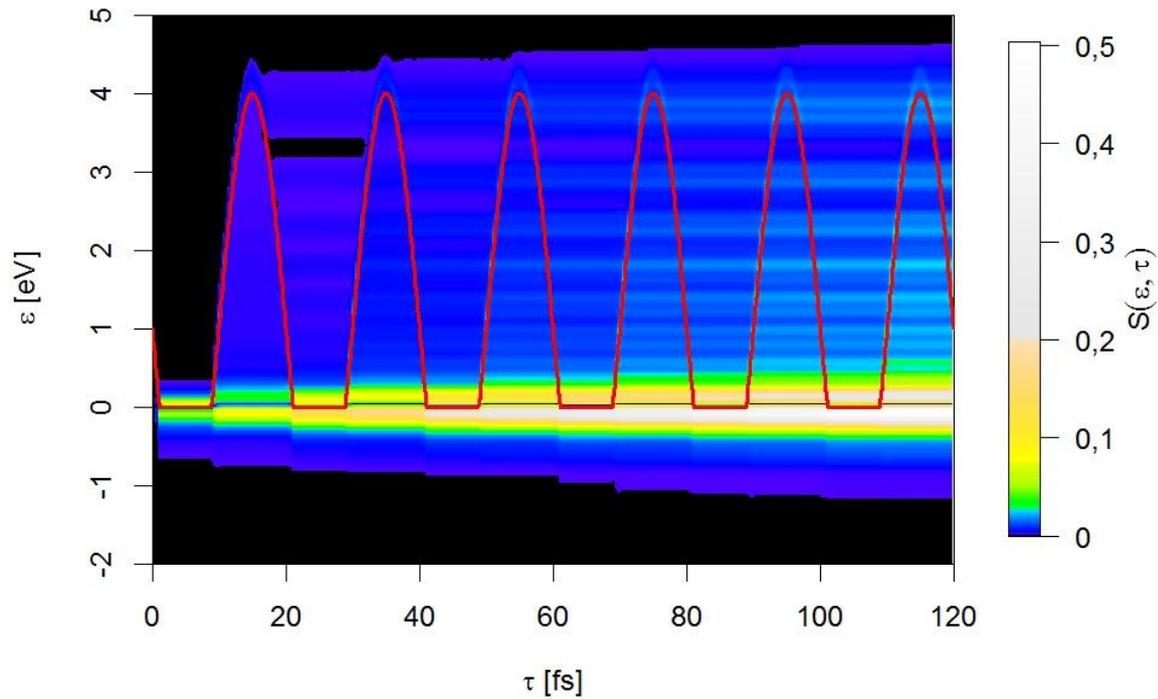


**Abbildung 6.2.5.:** Entwicklung von  $E_{nad}(\tau)$  (mitte) in Abhängigkeit der Simulationszeit  $\tau$  aufgeteilt in Elektronenenergie  $E_E(\tau)$  (türkiser Bereich) und Lochenergie  $E_H(\tau)$  (blauer Bereich). Des Weiteren der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  (oben) und  $t'(\tau)$  (unten) in der Modellrechnung. Parameter aus Tabelle 6.2.1.

und

$$E_E(\tau) = \int_0^{\infty} S(\epsilon, \tau) \cdot \epsilon d\epsilon. \quad (6.2.17)$$

Die qualitative Übereinstimmung der Modellrechnungen mit den TDDFT-Rechnungen ist auch in diesen Größen gegeben, da auch hier die nicht-adiabatische Energie im Wesentlichen durch den elektronischen Teil des Spektrums getragen wird, sowie Anregung in Zustände hoher Energie transportiert wird.



**Abbildung 6.2.6.:** Entwicklung des Anregungsspektrums  $S(\epsilon, \tau)$  mit den Parametern aus Tabelle 6.2.1. Der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  ist durch die rote Linie markiert.

### 6.2.2.2. Dissipation und Konvergenz im Modellsystem

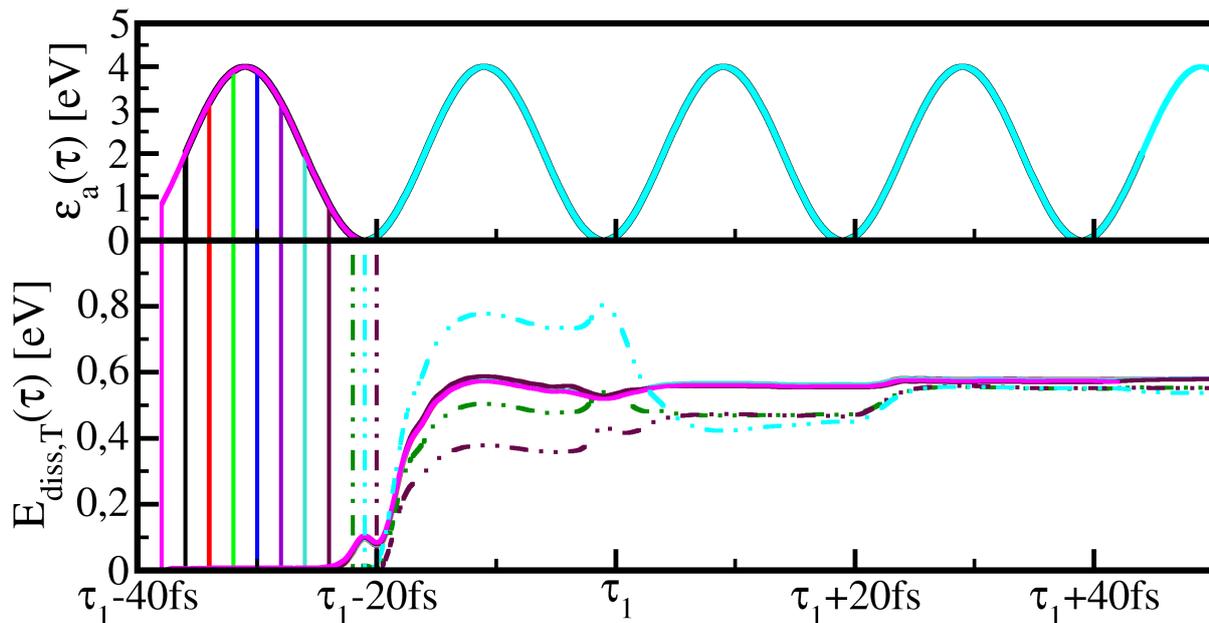
Für die Zeitentwicklung des Modellsystems gilt kein Energieerhaltungssatz, da die Anregung des Systems durch die Variation der Parameter des Hamiltonoperators von außerhalb des Systems erfolgt. Ohne diese Anregung ist die Energie innerhalb des Systems jedoch konstant. Im Fall einer unendlich ausgedehnten Metallschicht sollten Anregungen durch das Adsorbat an der Oberfläche in den Festkörper dissipieren können. Wird ein solches System periodisch angeregt, sollte sich die Zeitkonstante  $T$  dieser Periode auf die nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  in der Form übertragen, dass die Differenz zwischen zwei um  $T$  auseinanderliegenden Werten von  $E_{nad}(\tau)$  für alle Zeiten  $\tau$  konstant ist. Diese Differenz wird im Weiteren als während der Schwingung dissipierte Energie:

$$E_{diss,T}(\tau) = E_{diss}(\tau + T) - E_{diss}(\tau) \quad (6.2.18)$$

bezeichnet. Für das numerische Modellsystem sind jedoch beide Voraussetzungen für die Konstanz von  $E_{diss,T}(\tau)$  nicht gegeben.

Zum einen wird nur eine endliche Schicht berechnet, zum anderen ergibt sich durch das Starten der Simulationen aus dem Grundzustand eine von der Startphase abhängige Transiente in den ersten Schwingungen. Während das Problem der endlichen Schicht als Konvergenzproblem eine Bedingung an die Größe der Metallschicht stellt, ist das Problem der Anfangsphase der periodischen Anregung immer vorhanden.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit von den Anfangsbedingungen wird die während der Schwingung dissipierte Energie  $E_{diss,T}(\tau)$  bei unterschiedlichen Startphasen  $\phi$  berechnet. Durch die Darstellung dieser Differenz als Funktion der Zeit in Abbildung 6.2.7 ist zu erkennen, dass nach spätestens zwei Schwingungen die Unabhängigkeit von der Startphase



**Abbildung 6.2.7.:** Oben: Zeitverlauf der Eigenenergie des Adsorbats  $\epsilon_a(\tau)$ . Unten: während der Schwingung dissipierte Energie  $E_{diss,T}(\tau)$  als Funktion der Zeit  $\tau$  relativ zum Zeitpunkt  $\tau_1$ . Die senkrechten Striche markieren die Startzeitpunkte der einzelnen Simulationen. Für die übrigen Parameter siehe Tabelle 6.2.1.

der Simulation erreicht ist. Für die Phasen  $\phi$ , in denen  $\epsilon_a(0)$  in der Nähe der besetzten Zustände liegt, ist die nicht-adiabatische Energie geringer, da die Startkonfiguration nicht mit einem unbesetzten Zustand beginnt. Für die dissipierte Energie in der ersten Schwingung ist der Zeitpunkt  $\tau_1$  in Abhängigkeit von der Phase  $\phi$  so zu wählen, dass  $E_{diss,T}(\tau_1) \approx E_{diss,T}(\tau \gg \tau_1)$  gilt. Im Weiteren wird diese Größe als dissipierte Energie pro Schwingung bezeichnet:

$$E_d := E_{diss,T}(\tau_1) \approx E_{diss,T}(\tau \gg \tau_1). \quad (6.2.19)$$

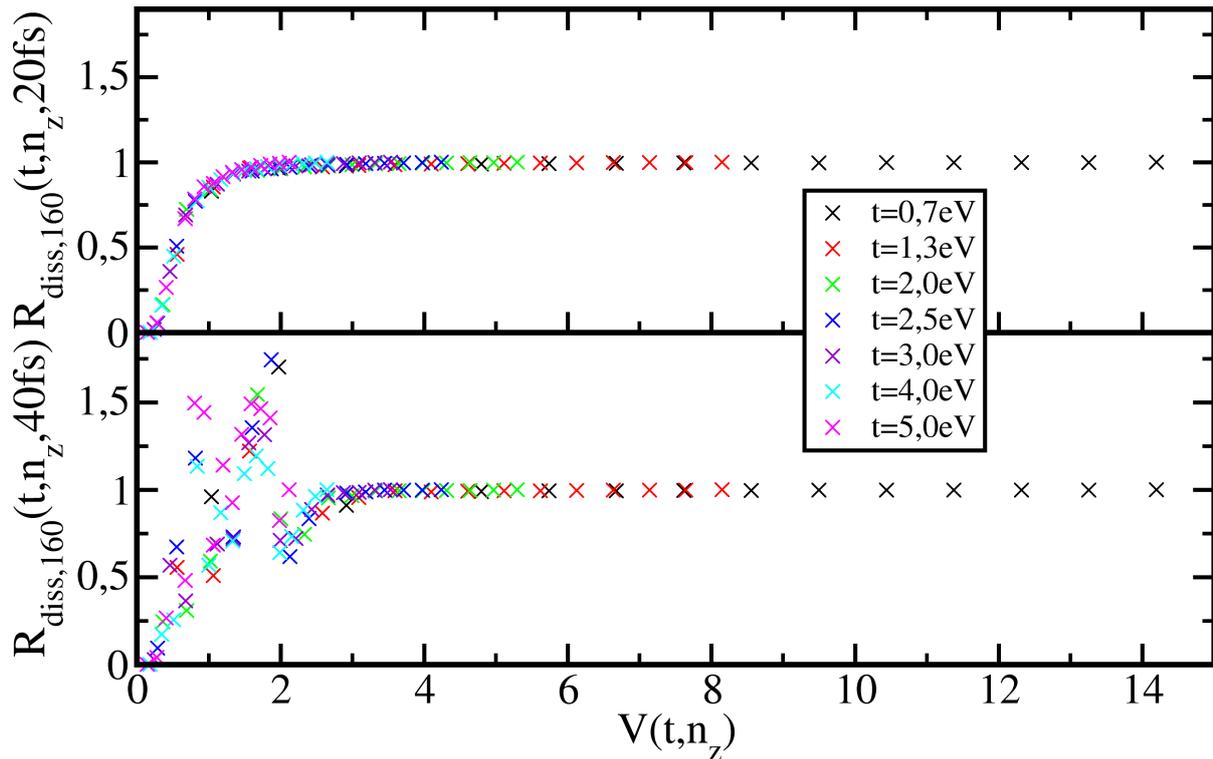
Die während der Schwingung dissipierte Energie wird nur dann konstant, wenn die Metallschicht genügend ausgedehnt ist. Dabei stellt sich heraus, dass je mehr Schwingungen berechnet werden müssen, desto höher die Anzahl der Zustände werden muss.

Die Untersuchung der Konvergenz der dissipierten Energie ist deshalb zweigeteilt. Zum einen wird die Konvergenz zum Zeitpunkt  $\tau_1$  untersucht, zum anderen die Konstanz der dissipierten Energie pro Schwingung für große Zeiten. Die Konvergenz der eindimensionalen Rechnungen zeigt bereits die wesentlichen Größen, welche dann in den dreidimensionalen Schichtenrechnungen bestätigt werden kann.

Im eindimensionalen Fall wird das Kontinuum der Metallzustände durch die Parameter  $t$  der Kopplung zum nächsten Nachbarn und  $n_z$  der Anzahl der Atome in der Kette beschrieben. Aus diesen zwei Größen lässt sich über die Dispersionsrelation für die lineare Kette der größte Eigenwertabstand bestimmen:

$$\Delta\epsilon_{max}(t, n_z) = 2 \cdot t \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{n_z + 2}{n_z + 1}\right) - 2 \cdot t \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{n_z}{n_z + 1}\right). \quad (6.2.20)$$

Setzt man dieses Energieintervall ins Verhältnis zur Energie der Schwingung  $E_{sw} = \hbar\omega$



**Abbildung 6.2.8.:** Die Relation  $R_{diss,160}(t, n_z, \tau)$  als Funktion des Verhältnisses  $V(t, n_z)$  von Schwingungsenergie zu Eigenwertabstand bei zwei Zeitpunkten. Sämtliche Rechnungen wurden bei identischem  $t' = 0,6 eV$  und  $\epsilon_a(\tau) = 2 eV + 2 eV \cdot \sin(2\pi \cdot 0,05 \frac{1}{fs} \cdot \tau + \pi)$  für das eindimensionale Modellsystem durchgeführt.

der Adsorbatanregung

$$V(t, n_z) = \frac{2 \cdot E_{sw}}{\Delta \epsilon_{max}(t, n_z)}, \quad (6.2.21)$$

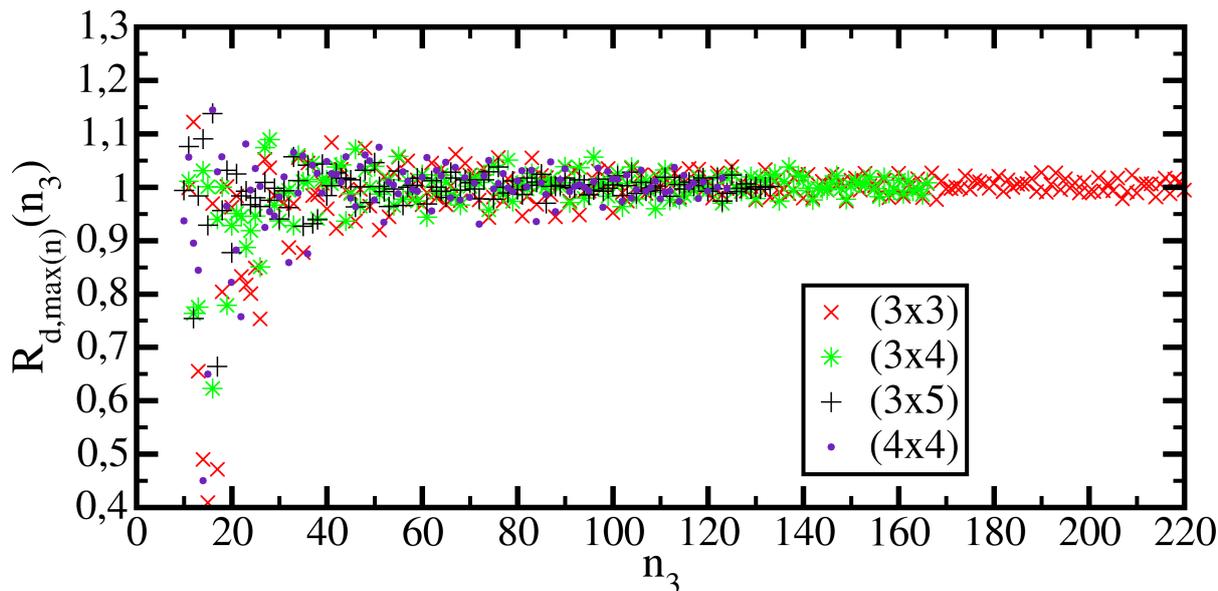
so erkennt man, dass die Konvergenz bei unterschiedlichem  $t$  immer bei dem selben Verhältnis erreicht ist (siehe Abbildung 6.2.8).

Zur Sichtbarmachung der Konvergenz wird das Verhältnis der nicht-adiabatischen Energie pro Schwingung  $E_{diss,T}(\tau)(n_z)$  bei einer Lagenzahl  $n_z$  mit der nicht-adiabatischen Energie pro Schwingung  $E_{diss,T}(\tau)(160)$  bei der höchsten hier berechneten Lagenzahl ( $n_z = 160$ ) gebildet:

$$R_{diss,160}(t, n_z, \tau) = \frac{E_{diss,T}(\tau)(n_z)}{E_{diss,T}(\tau)(160)}. \quad (6.2.22)$$

Betrachtet man diese Größe bei unterschiedlichen Zeitpunkten  $\tau$  so erkennt man, dass für die Konvergenz der nicht-adiabatischen Energie bei längeren Zeitreihen größere Lagenzahlen notwendig oder kleinere Parameter  $t$  zu wählen sind. Da jedoch das Kontinuum der Zustände durch kleine Parameter  $t$  nicht mehr den Bereich der Schwingung des Adsorbatzustands umfasst, sind die Ergebnisse zwar konvergiert, aber sie entsprechen dann qualitativ nicht mehr dem Mechanismus.

Die notwendige Größenordnung des Verhältnisses  $V(t, n_z)$  liegt bei zwei für den Zeitpunkt  $\tau_1$ . Für den Zeitpunkt  $2 \cdot \tau_1$  ergibt sich die Konvergenz bei einem Verhältnis  $V(t, n_z)$



**Abbildung 6.2.9.:** Konvergenz der dissipierten Energie innerhalb des dreidimensionalen Modells. Das Verhältnis  $R_{d,max(n)}(n_3) = \frac{E_d(n_3)}{E_d(max(n_3))}$  aus dissipierter Energie bei der Lagenzahl  $n_z$  zur dissipierten Energie bei der maximalen Lagenzahl  $max(n_3) := max(\{n_3 | n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \leq 2000\})$  die mit der jeweiligen Oberflächenzelle berechnet worden ist, als Funktion der Lagenzahl  $n_3$ .

von knapp vier. Für spätere Zeitpunkte  $\tau$  lässt sich eine Abschätzung von  $V(t, n_z)$  aus der Fouriertransformation der Zeitreihe der Adsorbatenenergie bis zu diesem Zeitpunkt ableiten. Die Abschätzung erfolgt dann aus der Breite der resultierenden Kurve der Transformation. Das notwendige Verhältnis für die Konvergenz wächst damit linear in der Zeit.

Das dreidimensionale Modell ist im Zuge der Konvergenzbetrachtungen komplexer, da neben der Lagenzahl auch die Ausdehnung der Lagen parallel zur Oberfläche betrachtet werden müssen. Zusätzlich ist auf Grund von analytischen Überlegungen [126] der größte Eigenwertabstand nicht unbedingt ausschlaggebend für die Konvergenz des Modells, da es nicht an das Adsorbat koppelnde Zustände gibt. Als zusätzlicher Konvergenzparameter geht damit der  $k$ -Punkt der Rechnung ein.

Bezüglich der Oberflächenzellengröße ist die Konvergenzuntersuchung schwierig, da eine Veränderung dieser schnell zu einem großen numerischen Aufwand führt. Innerhalb der numerischen Beschränkungen lässt sich feststellen, dass die Oberflächenzelle kaum Einfluss auf die Konvergenz bezüglich der Lagenzahl hat. Die Konvergenz in drei Dimensionen gestaltet sich in soweit als schwierig, als dass sie bei großen Lagenzahlen noch einen relativ großen Fehler aufweist (siehe Abbildung 6.2.9). Dieser ist zum einen durch die Definition der Fermienergie innerhalb der Modellrechnungen zu erklären, das wie eine leichte Veränderungen des Verlaufs der Adsorbateigenenergie relativ zu dem HOMO des Substrats bei unterschiedlicher Lagenzahl wirkt. Zum anderen verändert sich die lokale Zustandsdichte im Bereich der Oszillationen der Adsorbatenenergie als Funktion der Lagenzahl. Mit einem Fehler von 10% sind die Ergebnisse bei  $t = 1,3 \text{ eV}$  allerdings schon bei Lagenzahlen von etwa  $n_3 = 50$  konvergiert.

Für spätere Zeitpunkte konnte das Ergebnis der eindimensionalen Rechnungen auch für die dreidimensionalen Rechnungen bestätigt werden. Für den Kopplungsparameter

$t = 0,5 eV$  der eine ähnliche Zustandsdichte wie die TDDFT-Rechnungen erzeugt, reichen bereits 14 Lagen für 10 % Abweichung vom konvergiertem Wert aus (siehe Anhang B.2.1).

### 6.2.2.3. Skalierung der dissipierten Energie innerhalb des Modells

Ein einfacher Zusammenhang für die Parameter des Modells mit der dissipierten Energie folgt aus einer Skalierung der Zeit . Dazu wird von der zeitabhängigen Schrödingergleichung ausgegangen:

$$i \frac{d\varphi_j}{d\tau} = H(\tau)\varphi_j \quad (6.2.23)$$

und die Zeit  $\tau$  durch  $\tilde{\tau} = \frac{\tau}{t_0}$  substituiert. Damit ergibt sich dann

$$i \frac{d\varphi_j}{d\tilde{\tau}} = t_0 H(t_0 \tilde{\tau})\varphi_j \quad (6.2.24)$$

für die Schrödingergleichung. Führt man nun einen Hamiltonoperator  $\tilde{H}(\tilde{\tau}) := t_0 H(t_0 \tilde{\tau})$  ein, dessen Parameter sich folgendermaßen aus den Parametern von  $H(\tau)$  ergeben (am Beispiel des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.14):

$$\tilde{\epsilon}_0 = t_0 \cdot \epsilon_0 \quad (6.2.25)$$

$$\tilde{\epsilon}_a = t_0 \cdot \epsilon_a \quad (6.2.26)$$

$$\tilde{\nu} = t_0 \cdot \nu \quad (6.2.27)$$

$$\tilde{t}' = t_0 \cdot t' \quad (6.2.28)$$

$$\tilde{t} = t_0 \cdot t \quad (6.2.29)$$

ist die Form der Differenzialgleichung

$$i \frac{d\varphi_j}{d\tilde{\tau}} = \tilde{H}(\tilde{\tau})\varphi_j \quad (6.2.30)$$

wieder identisch zu Gleichung 6.2.23 und somit die Zeitentwicklung auf der  $\tilde{\tau}$ -Skala identisch zur Zeitentwicklung auf der  $\tau$ -Skala. Da das Eigenvektorsystem von  $H$  gleich dem von  $\tilde{H}$  ist und das Eigenwertssystem nur bezüglich den Faktor  $t_0$  skaliert:

$$\tilde{\epsilon}_i = t_0 \epsilon_i, \quad (6.2.31)$$

folgt damit, dass die Besetzungszahlen der Zustände  $\tilde{f}_i$  des skalierten Systems gleich den Besetzungszahlen  $f_i$  des unskalierten Systems sind. Damit ergibt sich für die zeitabhängige Energie des Systems

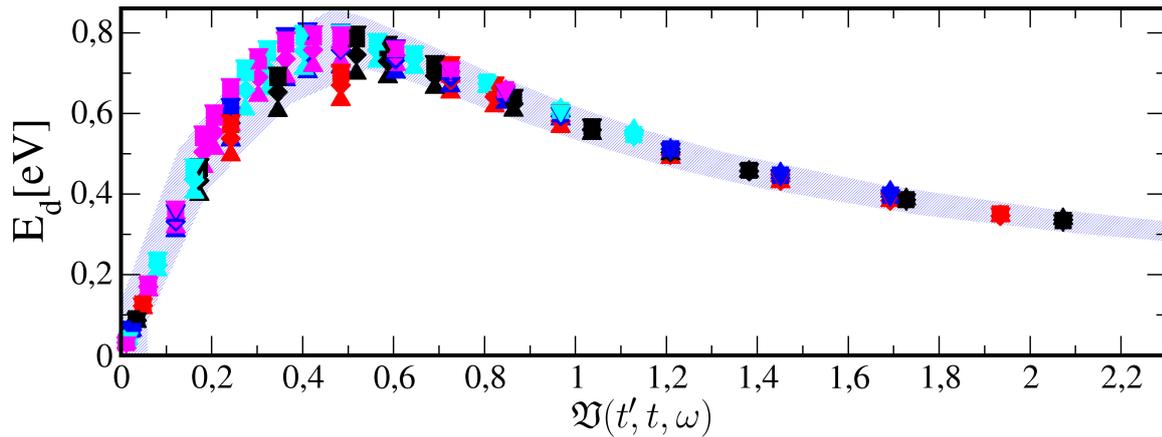
$$\tilde{E}_{TD}(\tilde{\tau}) = \sum_j \tilde{f}_j \langle \tilde{\varphi}_j(\tilde{\tau}) | \tilde{H}(\tilde{\tau}) | \tilde{\varphi}_j(\tilde{\tau}) \rangle = \sum_j f_j \langle \varphi_j(\tau) | t_0 H(\tau) | \varphi_j(\tau) \rangle = t_0 E_{TD}(\tau). \quad (6.2.32)$$

Mit der Skalierung der Energie des Grundzustands

$$\tilde{E}_{BO}(\tilde{\tau}) = \sum_j \tilde{\epsilon}_j(\tilde{\tau}) = t_0 \sum_j \epsilon_j(\tau) = t_0 E_{BO}(\tau) \quad (6.2.33)$$

ergibt sich die Skalierung der nicht-adiabatischen Energie zu:

$$\tilde{E}_{nad}(\tilde{\tau}) = \tilde{E}_{TD}(\tilde{\tau}) - \tilde{E}_{BO}(\tilde{\tau}) = t_0 \cdot (E_{TD}(\tau) - E_{BO}(\tau)) = t_0 \cdot E_{nad}(\tau). \quad (6.2.34)$$



**Abbildung 6.2.10.:** Dissipierte Energie in Abhängigkeit von  $\mathfrak{Q}(t', t, \omega)$  bei unterschiedlichem  $t$  (Pfeil nach oben:  $t = 1,3 \text{ eV}$ ; Diamant:  $t = 1,5 \text{ eV}$ ; Viereck:  $t = 1,8 \text{ eV}$ ; Pfeil nach unten:  $t = 2,0 \text{ eV}$ ) und  $\nu$  (rot:  $\nu = 0,05 \frac{1}{f_s}$ ; schwarz:  $\nu = 0,07 \frac{1}{f_s}$ ; blau:  $\nu = 0,1 \frac{1}{f_s}$ ; türkis:  $\nu = 0,15 \frac{1}{f_s}$ ; violett:  $\nu = 0,2 \frac{1}{f_s}$ ). Die schraffierte Fläche stellt einen 10% Schwankungsbereich um die Punkte der Werte  $t = 1,3 \text{ eV}$  und  $\nu = 0,07 \frac{1}{f_s}$  dar.

Die Beschreibung des Mechanismus legt nahe, dass die dissipierte Energie direkt von der Lebensdauer des Adsorbatzustands abhängig sein sollte. Aus analytischen Betrachtungen bezüglich der Lösungsmöglichkeiten dieses Modells (siehe Kapitel 6.2.1.2) ergibt sich im Weiteren, dass die Breite der Resonanz des Adsorbatzustands proportional zu dem Verhältnis  $\frac{t'^2}{t}$  ist. Numerisch lässt sich der Zusammenhang zwischen diesem Verhältnis und der dissipierten Energie zeigen und damit die Lebensdauer des Adsorbatzustands als maßgebliche Größe für den Mechanismus identifizieren.

Wie die Beschreibung des Mechanismus ebenfalls nahe legt, sollte dieser Einfluss der Lebensdauer mit der Periodendauer der Schwingung verknüpft sein, da Anregung in dem oszillierenden Zustand nur dann in dissipierte Energie umgewandelt werden kann, wenn die Schwingung mit einer dazu passenden Frequenz stattfindet.

Aus numerischen Rechnungen kann gezeigt werden (siehe Abbildung 6.2.10), dass das Verhältnis

$$\mathfrak{Q}(t', t, \omega) = \frac{\Delta \epsilon_a(t, t')}{E_{sw}} \sim \frac{t'^2}{t \cdot \hbar \cdot \omega} \quad (6.2.35)$$

aus Breite des Zustands und Energie  $E_{sw}$  der Schwingung ( $\omega = 2\pi\nu$ ) die bestimmende Größe für die Dissipation im Modell ist. Dazu wurden Rechnungen mit einer Vielzahl an Parameterkombinationen für  $t', t$  und  $\nu$  durchgeführt. Der Zeitverlauf der Adsorbatenergie war dabei durch die Formel:

$$\epsilon_a(\tau) = \max(1 \text{ eV} + 3 \text{ eV} \cdot \sin(2\pi \cdot \tau \cdot \nu), 0 \text{ eV}) \quad (6.2.36)$$

gegeben.

Die Rechnungen wurden alle bei einer Lagenzahl von 50 durchgeführt. Aus diesem Grund ergeben sich für die Rechnungen mit  $\nu = 0,05 \frac{1}{f_s}$  die größten Abweichungen im Bereich des Maximums, da diese Rechnungen am Rand des konvergierten Bereichs für die Lagenzahl liegen.

Als Funktion des Verhältnisses  $\mathfrak{V}$  ergibt sich also im Modell ein Maximum in der dissipierten Energie pro Schwingung  $E_d$ . Dieses Maximum ist also ein klarer Effekt des Mechanismus und entspricht qualitativ dem Verhalten der nicht-adiabatischen Energie in den *ab initio* Rechnungen der TDDFT. Damit lässt sich die Dissipation unabhängig von der Substratkopplung  $t$  beschreiben, da diese nur als Parameter in die Berechnung der Halbwertsbreite eingeht. Also ist der Parameter  $t$  nur im Zusammenhang mit der Lagenzahl für Konvergenz der Rechnungen verantwortlich. Die Skalierung bezüglich der Oszillationsfrequenz  $\nu$  zeigt sich auch, wenn der Verlauf der Zeitentwicklung des Adsorbatzustands abweichend von Gleichung 6.2.36 verläuft.

#### 6.2.2.4. Abhängigkeit der dissipierten Energie vom Verlauf der Adsorbatenenergie

Die im vorherigen Kapitel präsentierte Skalierung der dissipierten Energie  $E_d$  mit dem Verhältnis  $\mathfrak{V}(t, t', \omega)$  ist auch bei anderen zeitlichen Verläufen von  $\epsilon_a(\tau)$  einsetzbar, solange die Verläufe ähnlich zueinander sind. Das heißt, eine Veränderung von  $\epsilon_0$  oder  $\epsilon_A$  (aus Gleichung 6.2.14) verändert zwar die Form der Kurve  $E_d(\mathfrak{V})$ , jedoch bleibt die Skalierung durch unterschiedliche  $t'$ ,  $t$  und  $\nu$  bei konstantem  $\epsilon_0$  und  $\epsilon_A$  erhalten.

Die Beschreibung des Mechanismus in Kapitel 5.2 bezieht sich neben der Schwingungsfrequenz des Moleküls und der Lebensdauer der Resonanz noch auf eine Reihe von Eigenschaften, die bislang nicht untersucht wurden. Das sind der Ladungstransfer auf das Adsorbat, beziehungsweise die Differenz zur Fermienergie, die Steigung von  $\epsilon_a(\tau)$  beim Verlassen des Bereichs der Fermienergie und die Energie, die der Adsorbatzustand maximal erreichen kann. Dabei stellt sich die an den Verlauf des PDOS-Maximums angelehnte Funktion aus Gleichung 6.2.14 als zu wenig flexibel heraus, um diese Eigenschaften im Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  getrennt voneinander zu untersuchen.

Deshalb wurde für die Berechnung der folgenden Daten ein artifizierlicher Zeitverlauf des Adsorbatzustands angenommen.  $\epsilon_a(\tau)$  wird als  $T$ -periodische Funktion beschrieben, die in dem Intervall  $[0, T[$  der Formel:

$$\epsilon_a(\tau) = \begin{cases} E_{max} & \text{für } \tau \in [0, \tau_\alpha[ \\ E_{max} - \frac{E_{max} - E_{min}}{\tau_\beta - \tau_\alpha} \cdot (\tau - \tau_\alpha) & \text{für } \tau \in [\tau_\alpha, \tau_\beta[ \\ E_{min} & \text{für } \tau \in [\tau_\beta, \tau_\gamma[ \\ E_{min} + \frac{E_{max} - E_{min}}{T - \tau_\gamma} \cdot (\tau - \tau_\gamma) & \text{für } \tau \in [\tau_\gamma, T[ \end{cases} \quad (6.2.37)$$

folgt. Dieser Verlauf wird dann  $T$ -periodisch für die gesamte Simulationszeit fortgesetzt. Durch die Wahl der fünf Parameter, die in dieser Formel enthalten sind, ist der Verlauf der Adsorbatenenergie veränderbar ohne dabei die Periodendauer zu verändern.  $\nu$  bezeichnet im Bezug auf diese Funktion der Kehrwert der Periodendauer  $\frac{1}{T}$ .

##### 6.2.2.4.1. Ladungsabhängigkeit der dissipierten Energie

Da Coulombwechselwirkungen im Modell nicht betrachtet werden, ist kein Einfluss der Ladung auf die Gesamtenergie des Systems innerhalb des Modells vorhanden. Der Ladungstransfer auf das Adsorbat im statischen Modell wurde in Kapitel 6.2.1.3 untersucht und herausgefunden, dass der Ladungstransfer auf das Adsorbat mit der Breite und der Position der Resonanz verknüpft ist. Damit wird der statische Ladungstransfer relevant für den Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$ .

Diese Relevanz bezieht sich allerdings zunächst nur auf den Ladungstransfer  $q_a(\hat{H}(\tau))$  des statischen Systems. Der für die nicht-adiabatische Energie relevante dynamische Ladungstransfer

$$q_{TD}(\tau) := \sum_i f_i \cdot |\langle \phi_i(\tau) | a \rangle|^2 \quad (6.2.38)$$

folgt dem Ladungstransfer des Grundzustands. Dabei ist  $\phi_i(\tau)$  der zeitabhängige Zustand zum Zeitpunkt  $\tau$ . Für den Verlauf von  $q_{TD}(\tau)$  sind allerdings neben dem statischen Ladungstransfer  $q_a(\hat{H}(\tau))$  auch dynamische Effekte verantwortlich, die von der Lebensdauer der Resonanz und weiteren Größen im Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  abhängig sind. Diese dynamischen Effekte werden im weiteren Verlauf dieses Abschnitts diskutiert.

Für den direkten Zusammenhang zwischen dem statischen Ladungstransfer und der dissipierten Energie stellt der während einer Simulation bei Halbwertsbreite  $\Delta\epsilon_a$  maximal mögliche statische Ladungstransfer

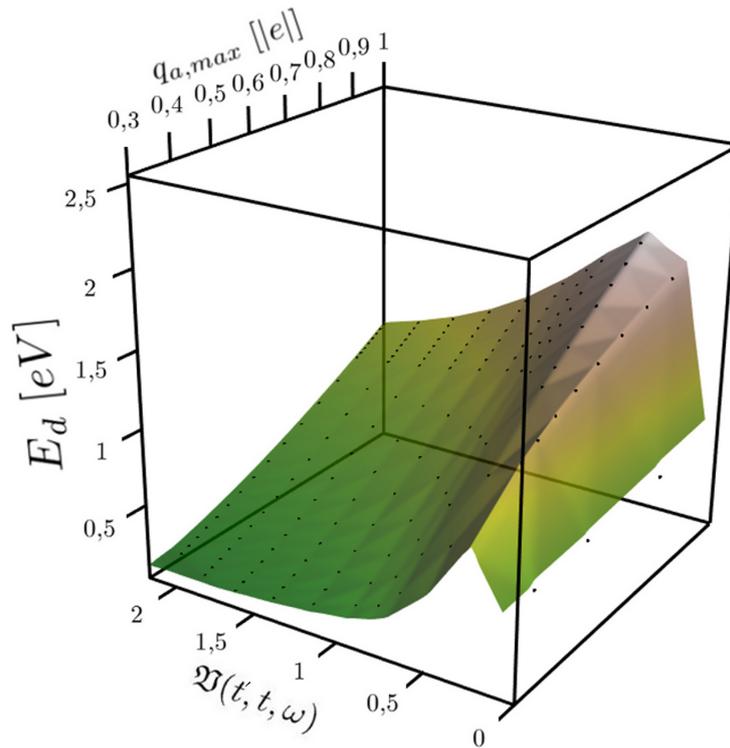
$$q_{a,max} := \max_{\tau \in [0, T]} (q_a(H(\tau))) \quad (6.2.39)$$

eine untere Grenze für den Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  dar. Bezieht man dies auf den Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37, so ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen  $q_{a,max}$  und  $E_{min}$ . Da eine reine Veränderung von  $E_{min}$  in Gleichung 6.2.37 die Form des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  qualitativ beeinflussen würde, wurde zur Untersuchung des Effekts des Ladungstransfers auf die dissipierte Energie die Differenz zwischen  $E_{min}$  und  $E_{max}$  genauso konstant belassen wie die Zeitpunkte  $\tau_{\alpha, \beta, \gamma}$ .

Die sich durch einen solchen Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  ergebende dissipierte Energie wird in Abbildung 6.2.11 dargestellt. Variiert wurde neben dem maximal zulässigen Ladungstransfer auch die Halbwertsbreite der Resonanz  $\Delta\epsilon_a(\tau)$ . Aus der Halbwertsbreite der Resonanz lässt sich das Verhältnis  $\mathfrak{V}(t', t, \omega)$  bestimmen. Da die Halbwertsbreite sowohl in die Berechnung des Skalierungsverhältnisses als auch in die Berechnung des Ladungstransfers eingeht und die Skalierung mit unterschiedlichem  $t'$ ,  $t$  und  $\nu$  nur für einen durch  $\nu$ -skalierten Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  (siehe Kapitel 6.2.2.3) zutrifft, kann das Skalierungsverhalten mit  $\mathfrak{V}(t', t, \omega)$  nicht auftreten. Deshalb wurde  $\nu$  für die hier vorgestellten Rechnungen nicht variiert.

Abbildung 6.2.11 zeigt, dass die dissipierte Energie als Funktion von  $\mathfrak{V}(t', t, \omega)$  bei konstantem Ladungstransfer ebenfalls ein Maximum aufweist. Vergleicht man die Kurven konstanten Ladungstransfers als Funktion von  $\mathfrak{V}(t', t, \omega)$ , so verschiebt sich deren Maximum hin zu kleineren Lebensdauern bei geringerem statischen Ladungstransfer. Die dissipierte Energie über den gesamten Bereich von  $\mathfrak{V}(t', t, \omega)$  wird reduziert, wenn der statische Ladungstransfer reduziert wird. Damit begrenzt der statische Ladungstransfer die dissipierte Energie und der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  im Bereich der Fermienergie ist entscheidend für den quantitativen Vergleich mit den TDDFT-Ergebnissen.

Aus dem unterschiedlichem Verlauf des dynamischen Ladungstransfers  $q_{TD}(\tau)$  kann man zusammen mit dem Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  auf die nicht-adiabatische Energie schließen. Entscheidend für die Größe der nicht-adiabatischen Energie ist der dynamische Ladungstransfer zu dem Zeitpunkt, wenn  $\epsilon_a(\tau)$  den Bereich der Fermienergie verlässt (in Formel 6.2.37  $\tau_\gamma$ ), da die Resonanz nur dann Anregung in Zustände hoher Energie transportieren kann, wenn sie teilweise besetzt ist. Der dynamische Ladungstransfer kann, da es sich um keine Eigenschaft eines einzelnen Eigenzustands des Hamiltonoperators handelt, auch bei

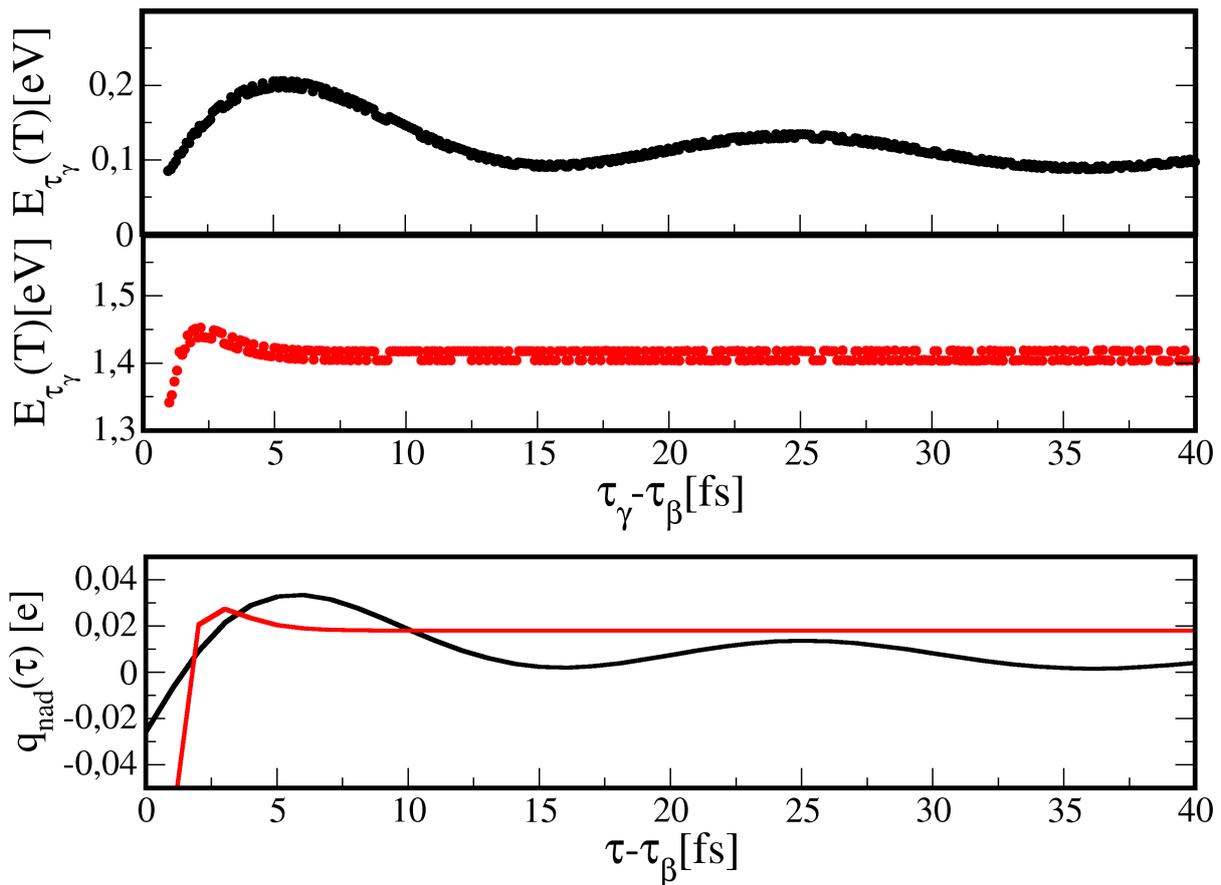


**Abbildung 6.2.11.:** Dissipierte Energie pro Schwingung  $E_d$  als Funktion des maximalen Ladungstransfers im Grundzustand  $q_{a,max}$  und des Verhältnisses  $\mathfrak{R}$ . Berechnet im eindimensionalen Modell ( $n = 600; t = 5,0 \text{ eV}$ ,  $\epsilon_a(\tau)$  nach Formel 6.2.37 mit den Parametern  $\tau_\beta - \tau_\alpha = T - \tau_\gamma = 4 \text{ fs}$ ,  $E_{max} - E_{min} = 3,8 \text{ eV}$ ,  $T = 20 \text{ fs}$ ) bei variierender unterer Grenze  $E_{min}$  relativ zur Fermienergie. Die farbige Fläche ist durch eine lineare Interpolation entstanden, die auch die Welleneffekte im linken Bereich des Bilds erzeugt.

einem zeitunabhängigen Hamiltonoperator eine Zeitabhängigkeit besitzen. Diese Dynamik sollte sich aus der Lebensdauer der Resonanz, dem statischem Ladungstransfer und der Aufenthaltsdauer des Zustands im Bereich der Fermienergie ergeben. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass der Zeitverlauf des dynamischen Ladungstransfers nicht einem exponentiellen Verlauf folgt.

Diese Dynamik ist in der Differenz zwischen dynamischem und statischem Verlauf des Ladungstransfers zu erkennen. Diese zeigt in allen Modellsimulationen den zunächst erwarteten zeitversetzten Transfer der dynamischen Ladung. Der dynamische Ladungstransfer übersteigt jedoch, wenn die Verweildauer an der Fermienergie lang genug ist, den statischen Ladungstransfer. Diese Überbesetzung ist auch in den TDDFT-Daten zu sehen und zeigt damit eine Eigenschaft des Systems der zeitentwickelten Zustände, die auch im Modellsystem dargestellt wird. Der Ursprung dieser Überbesetzung und der weiteren Dynamik des Ladungstransfers muss in den Phasenfaktoren der Zeitentwicklung und in der Anregung des Systems liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde diese Richtung nicht weiter verfolgt. Es wird jedoch vermutet, dass der Effekt mit störungstheoretischen Methoden analog zur Veröffentlichung von Moshinsky und Sadurní [127] beschreibbar sein könnte.

Zur Untersuchung wie sich diese Dynamik des dynamischen Ladungstransfers auf die



**Abbildung 6.2.12.:** Oben: Nicht-adiabatische Energie  $E_{\tau_\gamma}(T)$  ( $T = \tau_\gamma + 1 \text{ fs}$ ) als Funktion von  $\tau_\gamma - \tau_\beta$  bei Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 ( $E_{min} = 0,1 \text{ eV}; E_{max} = 4 \text{ eV}; \tau_\alpha = 1 \text{ fs}; \tau_\beta = 2 \text{ fs}$ ). Unten: nicht-adiabatische Ladung auf dem Adsorbat  $q_{nad}(\tau)$  als Funktion von  $\tau - \tau_\beta$  bei Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 ( $E_{min} = 0,1 \text{ eV}; E_{max} = 4 \text{ eV}; \tau_\alpha = 1 \text{ fs}; \tau_\beta = 2 \text{ fs}; \tau_\gamma = 79 \text{ fs}; T = 80 \text{ fs}$ ). Schwarze Kurven:  $t' = 0,01 \text{ eV}$ . Rote Kurven:  $t' = 0,5 \text{ eV}$ . Rechnungen des eindimensionalen Modells ( $n = 600, t = 5 \text{ eV}$ ).

dissipierte Energie auswirkt, wurde die Zeit  $\tau_\gamma - \tau_\beta$  variiert, in der sich der Zustand bei einem Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 im Bereich der Fermienergie befindet. Die nicht-adiabatische Ladungsdichte

$$q_{nad}(\tau) = q_{TD}(\tau) - q_a(\hat{H}(\tau))$$

zum Zeitpunkt  $\tau_\gamma$  wird in Abbildung 6.2.12 mit der nicht-adiabatischen Energie

$$E_{\tau_\gamma}(T) := E_{nad}(T)$$

zum Zeitpunkt  $T$  verglichen, wenn der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 zum Zeitpunkt  $\tau_\gamma$  den Bereich der Fermienergie verlässt. Diese nicht-adiabatische Energie ist dabei direkt mit der nicht-adiabatischen Ladungsdichte auf dem Adsorbat verknüpft. Das oszillative Verhalten von  $q_{nad}(\tau)$  wird direkt an die nicht-adiabatische Energie weitergegeben und unterstützt damit die Hypothese, dass der zeitabhängige Ladungstransfer zum Zeitpunkt  $\tau_\gamma$  entscheidend für die Dissipation ist.

Es zeigt sich, dass die oszillierende Dynamik des nicht-adiabatischen Ladungstransfers nur bei Halbwertsbreiten  $\Delta\epsilon_a$  auftritt, bei denen die nicht-adiabatische Energie klein ist.  $E_{\tau_\gamma}(T)$  bei  $t' = 0,01 eV$  beträgt im Fall der Oszillationen nur ein Zehntel der Energie die bei  $t' = 0,5 eV$  dissipiert wird. Die Überbesetzung des Zustands führt ebenfalls zu einer höheren nicht-adiabatischen Energie. Dieser Einfluss ist allerdings relativ zur gesamten nicht-adiabatischen Energie ebenfalls nur bei sehr geringen Halbwertsbreiten relevant.

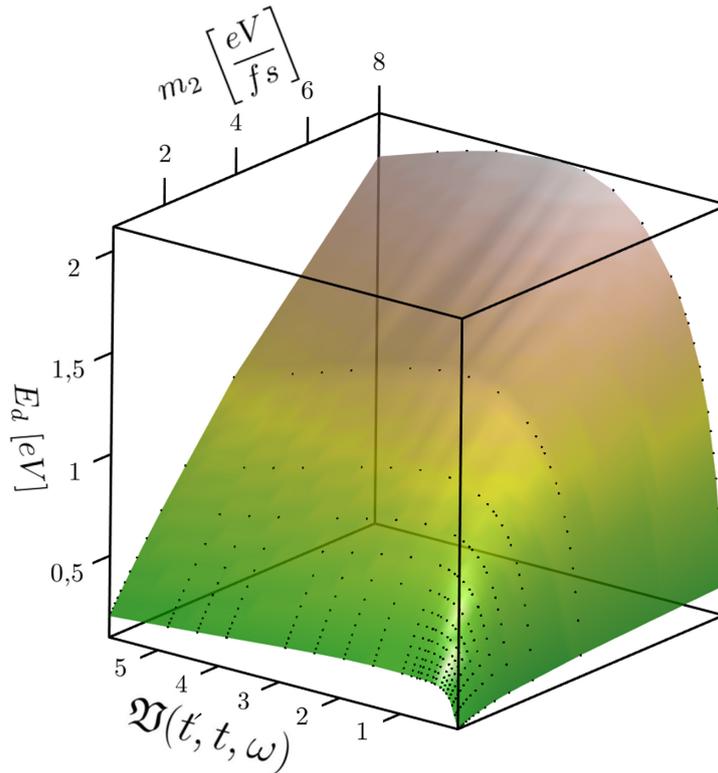
Damit ist der Einfluss der Verweildauer des Zustands im Bereich der Fermienergie und somit der nicht-adiabatische Ladungstransfer nur dann von Bedeutung, wenn diese wesentlich kürzer als die Lebensdauer der Resonanz ist. Für die Anpassung des Verlaufs spielt dies also nur eine eingeschränkte Rolle.

#### 6.2.2.4.2. Abhängigkeit der Dissipation von der Steigung von $\epsilon_a(\tau)$

Die Steigungen des Verlaufs der Adsorbatenergie  $m_1 = \frac{E_{max}-E_{min}}{\tau_\beta-\tau_\alpha}$  und  $m_2 = \frac{E_{max}-E_{min}}{T-\tau_\gamma}$  lassen sich über die Wahl der Zeitpunkte  $\tau_\alpha$ ,  $\tau_\beta$  und  $\tau_\gamma$  in Gleichung 6.2.37 einstellen. Es zeigt sich, dass die Steigung  $m_1$ , mit der der Zustand an die Energie  $E_{min}$  geführt wird, kaum Einfluss auf die dissipierte Energie hat. Für die Steigung  $m_2$  ergibt sich jedoch eine direkte Abhängigkeit bezüglich der dissipierten Energie  $E_d$  (vergleiche Abbildung 6.2.13). Je länger der Zustand braucht, um von seiner Minimalenergie  $E_{min}$  zu seinem Maximum  $E_{max}$  zu gelangen, desto weniger Anregung wird mit dem Zustand in den hohen Spektralbereich transportiert.

Neben der Steigerung der maximal möglichen dissipierten Energie verschiebt sich das Maximum als Funktion von  $\mathfrak{V}(t',t,\omega)$  bei größeren Steigungen zu höheren Halbwertsbreiten  $\Delta\epsilon_a$ . Damit das Skalierungsverhalten mit  $\mathfrak{V}(t',t,\omega)$  wie in Kapitel 6.2.2.3 zustande kommt, muss die Skalierung durch  $\omega$ , die ebenfalls eine Veränderung der Steigung zur Folge hat, durch andere Effekte die dissipierte Energie begrenzen. Dies erfolgt über die beiden Zeiten  $\tau_F = \tau_\gamma - \tau_\beta$  und  $\tau_A = T - \tau_F$ .  $\tau_F$  stellt dabei die Verweildauer der Resonanz an der Fermienergie dar,  $\tau_A$  die Zeitspanne während sich der Zustand entfernt von der Fermienergie aufhält. Durch ein Verkürzen von  $\tau_F$  kann, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt (siehe Abbildung 6.2.12), die dissipierte Energie ab einem bestimmten von  $\Delta\epsilon_a$  abhängigem Punkt reduziert werden.  $\tau_A$  ist in soweit mit den Steigungen  $m_1$  und  $m_2$  verknüpft, dass genug Zeit für den Zustand vorhanden sein muss, um  $E_{max}$  zu erreichen. Eine Verringerung von  $\tau_A$  erzeugt allerdings auch innerhalb dieser Einschränkung eine Verringerung der dissipierten Energie. Das ergibt sich aus der Tatsache, dass, sollte die Resonanz über den gesamten Zeitraum von  $\tau_A$  besetzt sein, Anregung auch wieder an die Fermienergie zurück gebracht worden ist. Diese Wechselwirkung aus Verringerung und Verstärkung der nicht-adiabatischen Effekte erzeugt das Skalierungsverhalten in Kapitel 6.2.2.3.

In den Rechnungen, deren Ergebnisse in Abbildung 6.2.13 dargestellt sind, bleiben  $\tau_F$  und  $\tau_A$  konstant. Damit ist die Veränderung des Maximums bezüglich der Steigung kein Widerspruch zum Skalierungsverhalten mit  $\mathfrak{V}(t',t,\omega)$ . Das Verhältnis zwischen den Größen  $\tau_F$ ,  $\tau_A$  und  $m_2$  hat also Einfluss auf die maximal mögliche dissipierte Energie und muss für einen quantitativen Vergleich mit TDDFT-Daten angepasst werden.



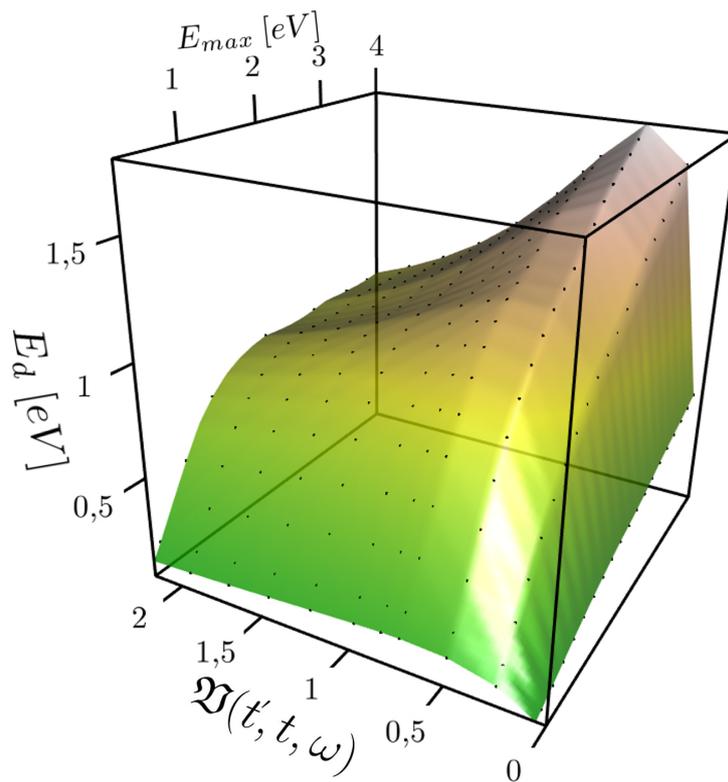
**Abbildung 6.2.13.:** Dissipierte Energie pro Schwingung  $E_d$  als Funktion des Skalierungsparameters  $\mathfrak{Q}$  und der Steigung  $m_2$ . Berechnet in einem ein-dimensionalen Modell mit Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 ( $n = 600$ ,  $t = 5,0 \text{ eV}$ ,  $T = 20 \text{ fs}$ ,  $E_{\min} = 0,2 \text{ eV}$ ,  $E_{\max} = 4,0 \text{ eV}$ ,  $\tau_\beta - \tau_\gamma = 6 \text{ fs}$ ).

### 6.2.2.4.3. Abhängigkeit der Dissipation vom Maximum des Verlaufs der Adsorbatenergie

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Dissipation vom Maximum des Verlaufs der Adsorbatenergie  $E_{\max}$  wurden Rechnungen durchgeführt, bei denen die Steigungen  $m_1$  und  $m_2$  identisch sind sowie der minimale Abstand von der Fermienergie im Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  in allen Fällen konstant gehalten wird. Es zeigt sich, dass die Form der Abhängigkeit von  $E_{\max}$  nicht unabhängig von diesen Parametern ist. Das liegt darin begründet, dass eine Änderung von  $E_{\max}$  nur dann einen Einfluss auf die dissipierte Energie  $E_d$  hat, wenn zum Zeitpunkt  $\tau = T$  noch Ladung auf dem Adsorbat vorhanden ist.

Dieser Punkt, bei dem eine Erhöhung von  $E_{\max}$  keine Zunahme von  $E_d$  zur Folge hat, ist außerdem von dem Verhältnis  $\mathfrak{Q}(t', t, \omega)$  abhängig. Der für Abbildung 6.2.14 verwendete Parametersatz ist deshalb so gewählt, dass dieser Effekt nur im Bereich für große  $\mathfrak{Q}(t', t, \omega)$  auftritt. Für  $E_{\max} > 1,5 \text{ eV}$  und  $\mathfrak{Q} > 2,4$  sorgt eine Erhöhung von  $E_{\max}$  für keine Zunahme von  $E_d$ . Damit verändert sich die Form des Maximums als Funktion von  $\mathfrak{Q}(t', t, \omega)$  hin zu einem schmalen Maximum bei großen  $E_{\max}$ .

Die Abhängigkeit von  $E_d$  von der Form des Zeitverlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  zeigt, dass für einen quantitativen Vergleich des Modellsystems mit den TDDFT-Daten die Form dieses Verlaufs exakt wiedergegeben werden muss. Die Ausprägung eines Maximums als Funktion von  $\mathfrak{Q}(t', t, \omega)$  ist in allen bislang getesteten periodischen Verläufen von  $\epsilon_a(\tau)$  gegeben.



**Abbildung 6.2.14.:** Dissipierte Energie pro Schwingung  $E_d$  als Funktion des Skalierungsparameters  $\mathfrak{Q}$  und maximalen Energie des Adsorbatzustands  $E_{max}$ . Berechnet in einem eindimensionalen Modell mit Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  nach Gleichung 6.2.37 ( $n = 600, t = 5,0 \text{ eV}, E_{min} = 0 \text{ eV}, T = 20 \text{ fs}, m_1 = m_2 = 1 \frac{\text{eV}}{\text{fs}}$ )

## 6.3. Molekulardynamik-Rechnungen mit Kopplung an das Modellsystem

Der Vergleich der in Kapitel 5 vorgestellten TDDFT-Rechnungen mit den Modellrechnungen dieses Kapitels zeigt qualitative Übereinstimmungen. So liegt die Größenordnung des Ergebnis der Modellrechnungen, die dissipierte Energie  $E_d$ , im Bereich der transferierten Energie  $E_{trans}$  der TDDFT-Rechnungen. Bei exakter Anpassung des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  und  $\Delta\epsilon_a(\tau)$  stimmen Modell-Rechnungen und TDDFT-Simulationen näherungsweise quantitativ überein.

Für die Berechnung von makroskopischen Größen sind Molekulardynamik-Rechnungen (MD-Rechnung) notwendig, die für einen weiten Bereich von Trajektorien durchgeführt worden sind. Die damit mögliche Mittelung über diese Trajektorien ist im Fall der TDDFT-Rechnungen mit Ehrenfestdynamik wegen des hohen numerischen Aufwands nicht möglich. Das Modellsystem bietet als numerisch weniger aufwendiges System, die Möglichkeit nicht-adiabatische Effekte, die durch den hier diskutierten Mechanismus entstehen, in MD-Rechnungen auf der BO-Fläche zu implementieren. Diese Form der Betrachtung von nicht-adiabatischen Effekten in MD-Rechnungen wurde für den Fall der elektronischen Reibung bereits in mehreren Systemen erfolgreich angewendet [55, 71].

Dazu werden zunächst die für eine Kopplung des Modells an eine Dynamik auf einer Potentialfläche notwendigen Bewegungsgleichungen aufgestellt und die numerischen Begrenzungen diskutiert.

Zur Überprüfung der Hypothese, ob die nicht-adiabatischen Effekte auch innerhalb eines solchen Modellsystems richtig wiedergegeben werden, werden die Bewegungsgleichungen auf die in Kapitel 4.3.1 eingeführte Born-Oppenheimer-Fläche  $V(\vec{d}_s, d_{H-Cl})$  angewendet und mit den TDDFT-Ergebnissen verglichen.

### 6.3.1. Analytische Beschreibung der Kopplung des Modells an MD-Rechnungen

Das Modellsystem liefert in der in Kapitel 6.1.1 eingeführten Form keine Möglichkeit die nicht-adiabatischen Kräfte auf die einzelnen Komponenten des Molekül-Oberflächen-Systems zu berechnen. Damit ist die Verbindung von Modellsystem und einer klassischen Dynamik auf einer Potentialfläche nicht direkt gegeben.

Unter der Hypothese, dass die nicht-adiabatische Energie ausschließlich durch einen Transfer aus der Schwingungsenergie entsteht, kann man die folgenden Bewegungsgleichungen des Systems aufstellen:

$$M\ddot{\vec{d}}_s + \nabla_{\vec{d}_s} V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) = 0 \quad (6.3.1)$$

$$m\ddot{d}_{H-Cl} + \frac{\partial V(\vec{d}_s, d_{H-Cl})}{\partial d_{H-Cl}} = -Q_{d_{H-Cl}} \quad (6.3.2)$$

mit der Masse des Schwerpunkts  $M$  und der reduzierten Masse  $m$  des Molekülsystems. Die Kopplungskomponente  $Q_{d_{H-Cl}}$  ergibt sich durch den Energieerhaltungssatz des Systems

$$\frac{m}{2} \dot{d}_{H-Cl}^2 + \frac{M}{2} \dot{\vec{d}}_s^2 + V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) = E_0 - E_{nad}(\tau), \quad (6.3.3)$$

womit für  $Q_{d_{H-Cl}}$  folgt:

$$Q_{d_{H-Cl}} = \frac{1}{d_{H-Cl}} \frac{dE_{nad}(\tau)}{d\tau}. \quad (6.3.4)$$

Mit Hilfe des Energieerhaltungssatz ist es nun möglich ein System von Differentialgleichungen erster Ordnung aufzustellen:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} d_{H-Cl} \\ \vec{d}_s \\ \dot{\vec{d}}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{2}{m}(E_0 - E_{nad}(\tau) - V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) - \frac{M}{2} \vec{d}_s^2)} \\ \dot{\vec{d}}_s \\ -\frac{1}{M} \nabla_{\vec{d}_s} V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) \end{pmatrix}. \quad (6.3.5)$$

Das Anfangswertproblem, dass sich aus einer gegebenen Position  $(\vec{d}_{s,init}, \vec{d}_{H-Cl,init})$  und den Anfangsgeschwindigkeiten und damit der kinetischen Energie  $E_{kin,s,init}$  des Schwerpunkts und der kinetischen Energie  $E_{kin,sw,init}$  der Schwingung ergibt, wird dann durch eine numerische Integration der Differentialgleichung 6.3.5 gelöst.

Die Positionen  $\vec{d}_s$  und  $d_{H-Cl}$  gehen als Parameter in die aus Kapitel 4.3.4 eingeführten Näherungsfunktionen für die Halbwertsbreite der LUMO-PDOS  $\Delta\epsilon(\vec{d}_s, d_{H-Cl})$  beziehungsweise  $t'(\vec{d}_s, d_{H-Cl})$  über Formel 6.2.11 und der Lage des Maximums der PDOS  $\epsilon_a(\vec{d}_s, d_{H-Cl})$  ein. Somit ist der Modell-Hamiltonoperator von diesen Parametern abhängig und ergibt sich zu:

$$\hat{H}(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) = \begin{pmatrix} \epsilon_a(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) & t'(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) \\ t'(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) & H_{Schicht} \end{pmatrix}. \quad (6.3.6)$$

Die numerische Zeitentwicklung erfolgt dann wieder, wie in Kapitel 6.1.2 beschrieben. Parallel dazu wird die Bewegungsgleichung integriert.

### 6.3.1.1. Die Integrabilität der Dynamik

Für die Lösbarkeit der Dynamik muss der Kopplungsparameter  $Q_{d_{H-Cl}}$  endlich sein. Daraus ergibt sich als erste notwendige Bedingung für alle Zeiten  $\tau_0$  mit der Geschwindigkeit  $\dot{d}_{H-Cl}(\tau_0) = 0$  für die zeitliche Veränderung der nicht-adiabatischen Energie:

$$\left. \frac{dE_{nad}}{d\tau} \right|_{\tau_0} = 0. \quad (6.3.7)$$

Diese Gleichung beschreibt die Umkehrpunkte der Schwingungsbewegung.

Innerhalb des Modell-Systems lässt sich folgender Zusammenhang herleiten: Ist der Hamiltonoperator konstant, so ergibt sich die Zeitentwicklung innerhalb des Modells nach Kapitel 6.1.2 für alle Zustände durch einen reinen Phasenfaktor. Bei der Berechnung der nicht-adiabatischen Energie nach Gleichung 6.1.31 hebt sich dieser Phasenfaktor mit sich selbst auf. Damit bleibt die nicht-adiabatische Energie konstant, wenn der Hamiltonoperator zeitkonstant ist.

Gleichung 6.3.7 gilt also für den Fall, dass der Hamiltonoperator  $\hat{H}(d_{H-Cl})$  nicht von der Schwerpunktsbewegung abhängig ist, denn für  $\dot{d}_{H-Cl}(\tau_0) = 0$  folgt  $\hat{H}(d_{H-Cl}(\tau_0)) = 0$  und damit  $\dot{E}_{nad}(\tau_0) = 0$ .

Für die Abhängigkeit von der Schwerpunktsbewegung gilt das nicht, da sich sowohl  $\epsilon_a(\tau)$  als auch  $\Delta\epsilon_a(\tau)$  mit  $d_s(\tau)$  verändern können. Da die Schwerpunktsbewegung im Allgemeinen sehr viel langsamer als die Schwingungsbewegung ist, sind diese Effekte in

linearer Näherung zu vernachlässigen. Die Lösung dieser Problematik für die numerische Integration wird im folgenden Abschnitt (6.3.1.2) diskutiert.

Um die Integrabilität der Formel 6.3.5 zu gewährleisten, ist auch die Problemstelle  $d_{H-CI}(\tau_0) = 0$  zu beachten. Es ist zu garantieren, dass der Ausdruck unter der Wurzel in jedem Fall positiv bleibt, damit das Problem im Reellen weiter integrierbar ist. Eine Extremwertanalyse liefert dann zusammen mit der Regel von l'Hospital folgende Bedingungen an die Kopplungskomponente  $Q_{d_{H-CI}}$ :

$$Q_{d_{H-CI}} \leq -\left. \frac{\partial V}{\partial d_{H-CI}} \right|_{\tau_0} \quad \text{für } d_{H-CI} \ddot{>} 0 \quad (6.3.8)$$

$$Q_{d_{H-CI}} \geq -\left. \frac{\partial V}{\partial d_{H-CI}} \right|_{\tau_0} \quad \text{für } d_{H-CI} \ddot{<} 0 \quad (6.3.9)$$

Das bedeutet, dass die „Reibungskraft“  $Q_{d_{H-CI}}$  kleiner als die Potentialkraft  $\left| \frac{\partial V}{\partial d_{H-CI}} \right|$  an den Umkehrpunkten der Schwingung sein muss. Diese Bedingung ist nun für das konkrete Potential und die Kopplungsfunktionen  $\epsilon_a(d_{H-CI}, d_s)$  und  $t'(d_{H-CI}, d_s)$  zu überprüfen. Die numerischen Rechnungen ergaben hierfür, dass sie immer erfüllt ist, wenn die Kopplung an die Schwerpunktsbewegung abgeschaltet oder die Schwerpunktsbewegung eingefroren ist. Für die Kopplung an die Schwerpunktsbewegung wird im Folgenden eine Vermeidung dieser Abbruchbedingungen an die Integration diskutiert.

### 6.3.1.2. Numerische Lösung der Molekulardynamik

Da die Kopplung zwischen Modell und Dynamik nur über eine „Reibungskraft“ auf die Komponente der Bindungslänge erfolgt, kann die Integrabilität im gesamten Wertebereich nicht immer gegeben sein. Durch die Kopplung der Schwerpunktsbewegung an den Modell-Hamiltonoperator kann auch diese Bewegung zu Dissipation führen. Diese müsste dann durch die Art der Kopplung der kinetischen Energie der Schwingung entnommen werden. Ist diese Dissipation größer als die kinetische Energie der Schwingung, führt die Kopplung zu einer nicht erfüllten Integrabilitätsbedingung. Da das Modellsystem für die Dissipation der Schwerpunktsbewegung nicht konzipiert ist und eine Trennung der dissipierten Energie in ihrer Wirkung auf die einzelnen Komponenten nicht Ziel dieser Simulation ist, wird die Kopplung im Fall sehr kleiner kinetischer Energien der Schwingung  $E_{kin,sw}(\tau) = \frac{1}{2}m\dot{d}_{H-CI}(\tau)^2$  abgeschaltet.

Hierzu wird eine Schwelle  $E_{ab}$  für die kinetische Energie der Schwingung gesetzt, unterhalb der die nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau)$  nicht auf die Dynamik wirkt. Die Zeitpunkte  $\tau$ , für die diese Bedingung erfüllt ist, werden in der Menge  $\Theta := \{\tau | E_{kin,sw}(\tau) < E_{ab}\}$  zusammengefasst. Diese Menge ist im Fall einer Schwingung die Vereinigung mehrerer Intervalle

$$\Theta = \bigcup_i [\tau_{c,i}, \tau_{a,i}]. \quad (6.3.10)$$

Innerhalb eines solchen Intervalls  $[\tau_{c,i}, \tau_{a,i}]$  wird die Zeitentwicklung von  $d_{H-CI}(\tau)$  und  $d_s(\tau)$  nicht nach der Differenzialgleichung 6.3.5 berechnet, sondern folgt dem folgenden

Gleichungssystem:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} d_{H-Cl} \\ \vec{d}_s \\ \dot{\vec{d}}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \pm \sqrt{\frac{2}{m}(E_0 - E_{nad}(\tau_{c,i}) - V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) - \frac{M}{2} \dot{\vec{d}}_s^2)} \\ \dot{\vec{d}}_s \\ -\frac{1}{M} \nabla_{\vec{d}_s} V(\vec{d}_s, d_{H-Cl}) \end{pmatrix}. \quad (6.3.11)$$

Das Modellsystem wird parallel dazu weiter mit dem an die Trajektorie gekoppelten Hamiltonoperator 6.3.6 zeitentwickelt. Die Veränderung der nicht-adiabatischen Energie  $E_{ab,i} = E_{nad}(\tau_{a,i}) - E_{nad}(\tau_{c,i})$  während dieses Zeitintervalls wird bei Austritt aus dem Intervall von der nicht-adiabatischen Energie abgezogen. Der Ausdruck  $E_{nad}$  wird deshalb in beiden Differentialgleichungssystemen (6.3.5 und 6.3.11) durch den Ausdruck

$$E_{nad,intbar}(\tau) = E_{nad}(\tau) - \sum_{\tau_{a,i} < \tau} E_{ab,i} \quad (6.3.12)$$

ersetzt.

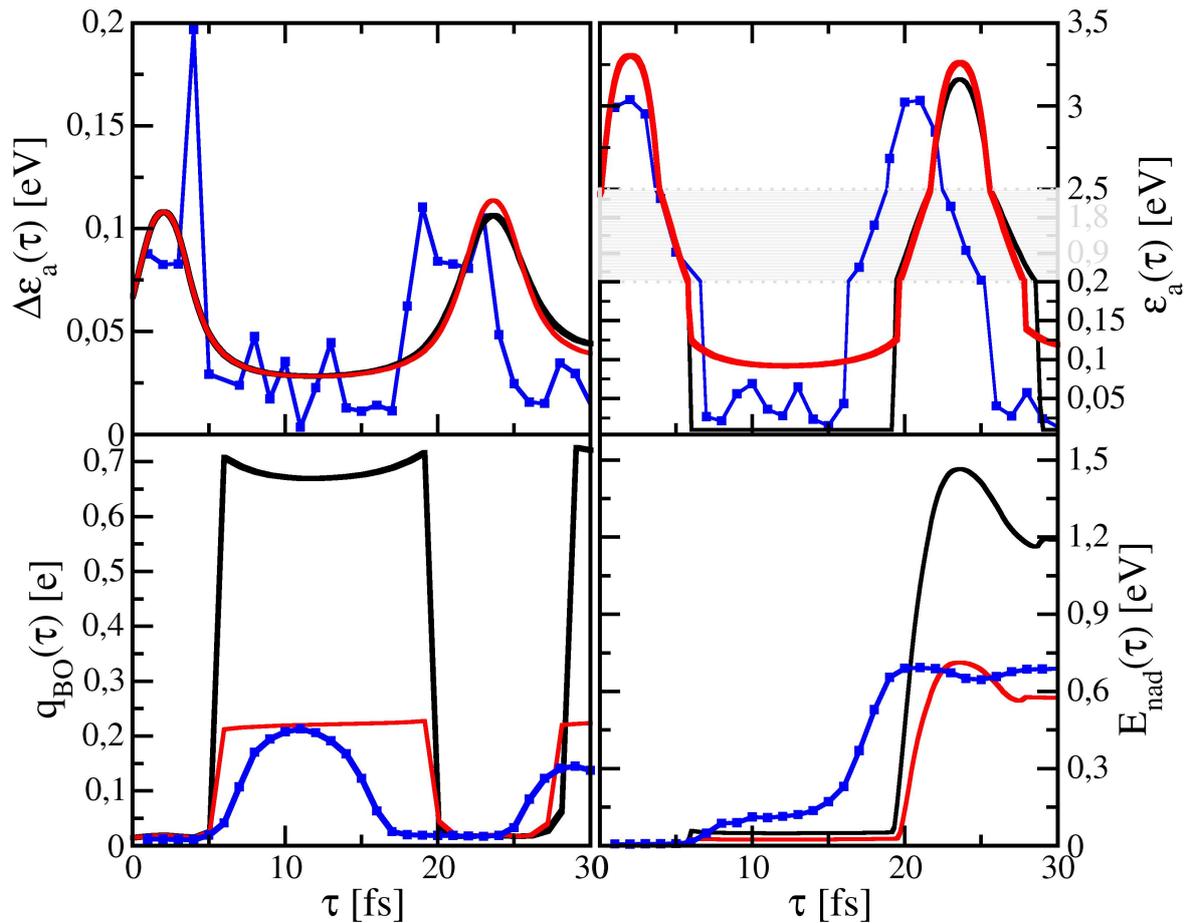
Die während dieser Zeit entstehende nicht-adiabatische Energie  $E_{ab,i}$  sollte so gering sein, dass die Auswirkungen auf die gesamte Dynamik minimal ist. Dazu wurden Tests mit unterschiedlichen Schwellwerten durchgeführt, die zeigen, dass der Betrag von  $\sum_{\tau_{a,i} < \tau} E_{ab,i}$  und damit der Einfluss auf die Dynamik um den Faktor 10 kleiner ist, als der Schwellwert, bei Rechnungen über fünf Schwingungen. Da dieser Schwellwert in einem Bereich von wenigen  $meV$  gewählt werden kann, ist der Einfluss auf die Dynamik minimal.

### 6.3.2. Quantitativer Vergleich der Modellmolekulardynamik mit TDDFT-Simulationen

Damit nicht-adiabatische Effekte innerhalb von MD-Simulationen mit dem numerisch weniger aufwendigerem Modellsystem berechnet werden können, darf die sich im Modellsystem ergebene dissipierte Energie nur geringe Abweichungen von den Ergebnissen der TDDFT-Simulation aufweisen. Diese geringe Abweichung muss dabei nicht nur für die dissipierte Energie gelten, sondern auch über den gesamten Zeitverlauf für die nicht-adiabatische Energie beachtet werden, damit die Wirkung des Mechanismus auf die Dynamik korrekt wiedergegeben wird.

Da die Modelldynamik auf den in Kapitel 4.3 eingeführten Näherungsfunktionen an die Ergebnisse der DFT-Grundzustandsrechnungen beruht, können Abweichungen der Modelldynamik von den TDDFT-Ergebnissen auch von den Abweichungen der Ausgleichsfunktionen abhängen. Zur Abschätzung dieser Abweichungen sind die in Kapitel 6.2.2 für das Modell vorgestellten Zusammenhänge zwischen den Eingangsparametern und der dissipierten Energie notwendig.

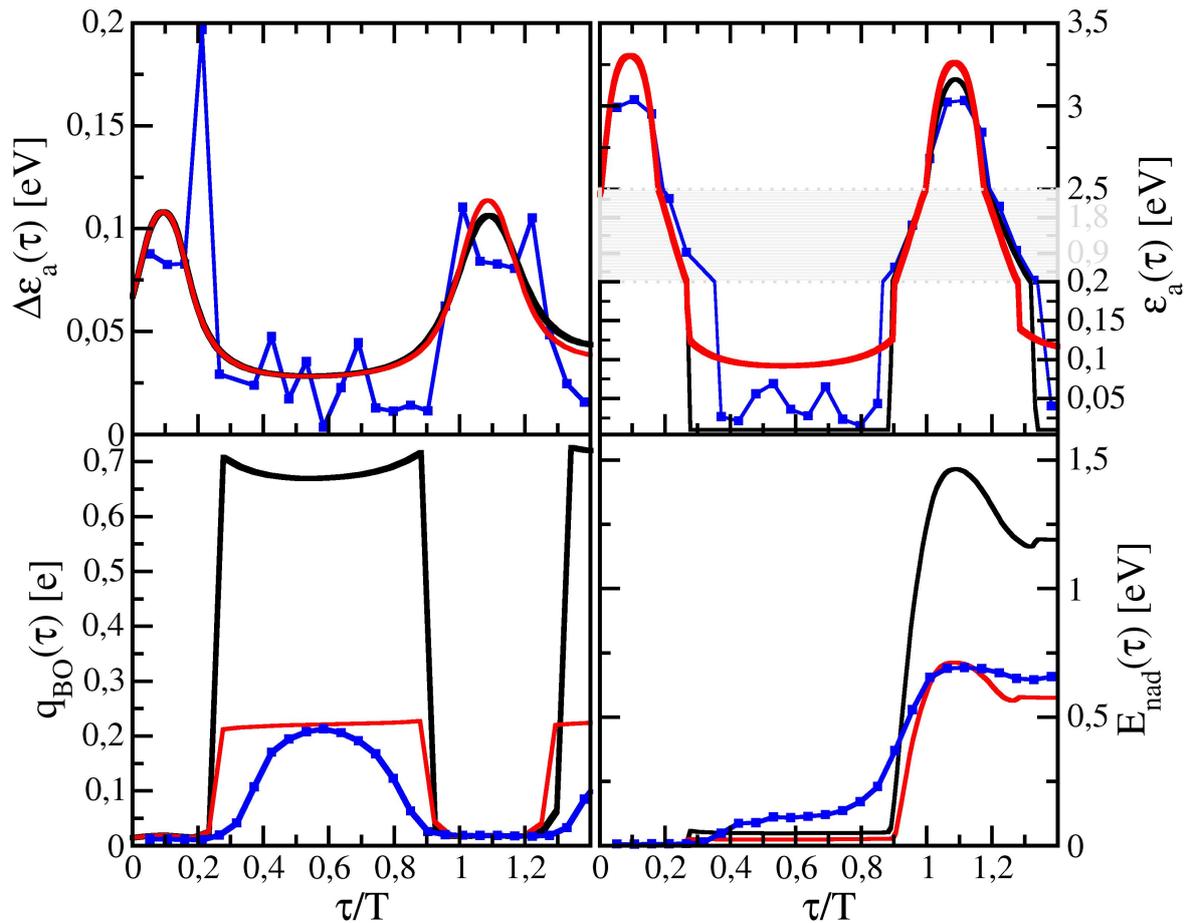
Exemplarisch anhand einer Konfiguration ist dieser Vergleich in Abbildung 6.3.1 dargestellt. Als TDDFT-Rechnung wurde wieder die in Kapitel 5.1 vorgestellte Konfiguration gewählt. Ausgehend von deren Anfangsbedingungen an die Positionen und Geschwindigkeiten wurde auf Basis der Potentialfläche nach Gleichung 4.3.2 die MD-Simulation durchgeführt. Verglichen werden der Zeitverlauf der Halbwertsbreite des Adsorbatzustands  $\Delta\epsilon_a(\tau)$ , der Eigenenergie des Adsorbatzustands  $\epsilon_a(\tau)$ , des Ladungstransfers im Grundzustand  $q_{BO}(\tau)$  sowie der nicht-adiabatischen Energie  $E_{nad}(\tau)$ .



**Abbildung 6.3.1.:** Zeitverlauf ausgewählter Größen von MD-Modellsimulationen (rote und schwarze Linien) und TDDFT-Simulation (blaue Linien). Parameter der TDDFT-Daten nach 5.1.1, Modellsimulationen (dreidimensional,  $n_3 = 50$ ,  $n_2 = 4$ ,  $n_1 = 3$ ,  $t = 1,3 eV$ ) sind diesen Parametern nachempfunden (schwarze Linien ohne Berücksichtigung des Ladungstransfers, rote Linien durch Anpassung des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  an den Ladungstransfer des Grundzustands).

Die MD-Simulationen auf der genäherten Potentialfläche zeigen eine um 15% vergrößerte Schwingungsdauer. Gemäß den Betrachtungen innerhalb des Modellsystems kann dies zu einer um 20% veränderten nicht-adiabatischen Energie führen. Wegen dieser Abweichung in der Schwingungsdauer ist ein Vergleich auf Basis der um die jeweilige Schwingungsdauer skalierten Zeit notwendig. Diese Skalierung wurde für die Abbildung 6.3.2 vorgenommen. Durch diese Skalierung ist der Vergleich der Anpassungen einfacher möglich.

Die Näherung an den Verlauf von  $\Delta\epsilon_a(\tau)$  ist unter Berücksichtigung dieser Skalierung gut. Die Abweichungen sind im Wesentlichen auf die Bestimmung der Halbwertsbreite der PDOS innerhalb der DFT-Rechnungen zurückzuführen, da bei diesen ein Fehler von etwa  $10 - 20 meV$  auftritt. Dieser ist auf die Anpassung durch die Lorentzfunktion an die DFT-Daten zurückzuführen. Die Anpassungsfunktion nach Gleichung 4.3.20 an diese Daten stellt somit eine Vereinfachung des Verlauf von  $\Delta\epsilon_a(\tau)$  dar. Die lokalen Maxima in den DFT-Daten wurden zu einem Maximum zusammengefasst. Diese Veränderung sollte



**Abbildung 6.3.2.:** Verlauf ausgewählter Größen von MD-Modellsimulationen (rote und schwarze Linien) und TDDFT-Simulation (blaue Linien) abhängig von der um die Schwingungsdauer  $T$  der einzelnen Simulationen skalierte Zeit  $\tau$ . Parameter der TDDFT-Daten nach 5.1.1, Modellsimulationen (dreidimensional,  $n_3 = 50$ ,  $n_2 = 4$ ,  $n_1 = 3$ ,  $t = 1,3 \text{ eV}$ ) sind diesen Parametern nachempfunden (schwarze Linien ohne Berücksichtigung des Ladungstransfers, rote Linien durch Anpassung des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  an den Ladungstransfer des Grundzustands).

jedoch nur einen sehr kleinen Effekt auf die nicht-adiabatische Energie haben, da die Abweichungen nur in sehr kleinen Zeitintervallen relevant sind.

Die Anpassung an den Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  erfolgt über die Funktion

$$f_{Ori}(d_{H-Cl}) = \max(\epsilon_{LUMO}(d_{H-Cl}) + \epsilon_{Ori}, \epsilon_{Cut}). \quad (6.3.13)$$

Dabei wird  $\epsilon_{LUMO}(d_{H-Cl})$  durch eine polynomiale Anpassungsfunktion (siebten Grades) an den Verlauf des Kohn-Sham-Eigenzustands des Moleküls im Vakuum ermittelt, deren Verlauf in Kapitel 4.1 diskutiert wurde.  $\epsilon_{Ori}$  ist die, in Kapitel 4.3.4 vorgestellte, von der Orientierung des Moleküls abhängige Verschiebung dieser Funktion. Die Zahl  $\epsilon_{Cut}$  stellt eine untere Grenze für diese Energie dar. Sie wurde zunächst mit  $0,01 \text{ eV}$  angenommen und entspricht somit der unteren Grenze aller in DFT-Rechnungen ermittelten Resonanzmaxima.

Der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  im Modell zeigt zwei Unterschiede zu dem Verlauf des Resonanz-

maximums in den DFT-Rechnungen. Der erste ist der Unterschied im Bereich der Maxima der Funktion  $\epsilon_a(\tau)$ . In der Modelldynamik liegt dieses um  $250\text{ meV}$  höher als das in den DFT-Rechnungen erreicht wird. Das ist zum einen begründet in den Abweichungen der Anpassungsfunktion des Potentials von dem DFT-Grundzustandspotential, was geringere Bindungsabstände  $d_{H-Cl}$  als in den TDDFT-Simulationen zulässt, zum anderen in den Abweichungen der energetischen Position des Resonanzmaximums von dem Verlauf des Vakuum-Kohn-Sham-Zustands bei kleinen Bindungsabständen.

Der zweite Unterschied liegt im Minimum des Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$ . Die relativ willkürliche Wahl von  $\epsilon_{cut}$  stellt eine Abweichung von dem Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  im Bereich des Minimums dieser Funktion dar, und ist maßgeblich dafür verantwortlich, dass die nicht-adiabatische Energie innerhalb eines so präpariertem Modells um knapp 100 % von der nicht-adiabatischen Energie für die TDDFT-Rechnungen abweicht. Dieses Minimum ist, wie in Kapitel 6.2.1.3 gezeigt, über die Resonanzbreite mit dem statischen Ladungstransfer innerhalb des Modells verbunden. Vergleicht man den Grundzustandsladungstransfer innerhalb der Modellrechnungen mit dem in den DFT-Rechnungen, so stellt man fest, dass dieser für das Modell um den Faktor 3,5 überschätzt wird.

Um diesen Fehler zu korrigieren wurde der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  durch eine andere Wahl von  $\epsilon_{Cut}$  verändert und kann somit erreichen, dass der Ladungstransfer für das Modell näher an dem Ladungstransfer der DFT-Rechnungen liegt. Dazu wurde der für die DFT-Rechnungen maximal mögliche Ladungstransfer ermittelt und aus diesem und der Halbwertsbreite der Resonanz  $\Delta\epsilon_a$  mit Hilfe des in Kapitel 6.2.1.3 beschriebenen Verfahrens eine minimale Energie berechnet, die dann als  $\epsilon_{Cut}$  angenommen wurde. Damit der maximal mögliche Ladungstransfer in allen Konfigurationen berechenbar ist, wurde dieser mit Hilfe der Ausgleichsfunktion 4.3.15 ermittelt.

Der Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$  wird in diesem Fall im Bereich des Minimums den Verlauf des Resonanzmaximums in den DFT-Rechnungen um bis zu  $100\text{ meV}$  überschätzt. Dies liegt zum einen an der Überschätzung der Halbwertsbreite durch die Anpassungsfunktion. Dadurch ergibt die Anpassung an den Ladungstransfer eine zu hohe untere Schranke für  $\epsilon_a(\tau)$ . Zum anderen ergibt sich an dieser Stelle ein systematischer Fehler durch die Wahl und Vereinfachung des „Tight-Binding“-Modells. Innerhalb der DFT-Rechnungen ist die PDOS in diesem Bereich asymmetrisch, was auf die  $p$ -Zustände des Aluminiums zurückzuführen ist. Diese Asymmetrie der Resonanz kann in den Grenzen des Modells nicht wiedergegeben werden, da das Modell nur  $s$ -Zustände verwendet. Damit der Ladungstransfer im Modell bei gleicher Halbwertsbreite der Resonanz dem Ladungstransfer der TDDFT-Rechnungen entspricht, muss das Maximum der Resonanz zu höheren Energien verschoben sein.

Durch die Verwendung dieses Verlaufs von  $\epsilon_a(\tau)$  ergibt das Modellsystem eine nicht-adiabatische Energie, die sich lediglich um 10 % von der nicht-adiabatischen Energie in den TDDFT-Rechnungen unterscheidet. Damit ist eine MD-Simulation auf Basis des Modells fähig, den Mechanismus auch quantitativ darzustellen. Ein derartiges Modellsystem kann zur Berechnung der nicht-adiabatischen Effekte während der Streuung von HCl an der Oberfläche verwendet werden, wobei es ausschließlich Daten der Grundzustandsfläche verwendet.

### 6.3.3. Nicht-adiabatischer Energietransfer der Vibrationsenergie eines HCl-Moleküls an einer Al(111)-Oberfläche

Auf den ersten Blick fällt bei der Betrachtung der zeitabhängigen Dichtefunktionalrechnungen auf, dass das Maximum des Energietransfers bei einem Abstand erscheint, der weiter von der Oberfläche entfernt ist als das Physisorptionsminimum. Die TDDFT-Rechnungen konnten dieses Maximum aus numerischen Gründen nur für die „UP“-Konfiguration nachweisen. Das hier entwickelte Modell ist nur eingeschränkt diesen numerischen Limitierungen unterworfen.

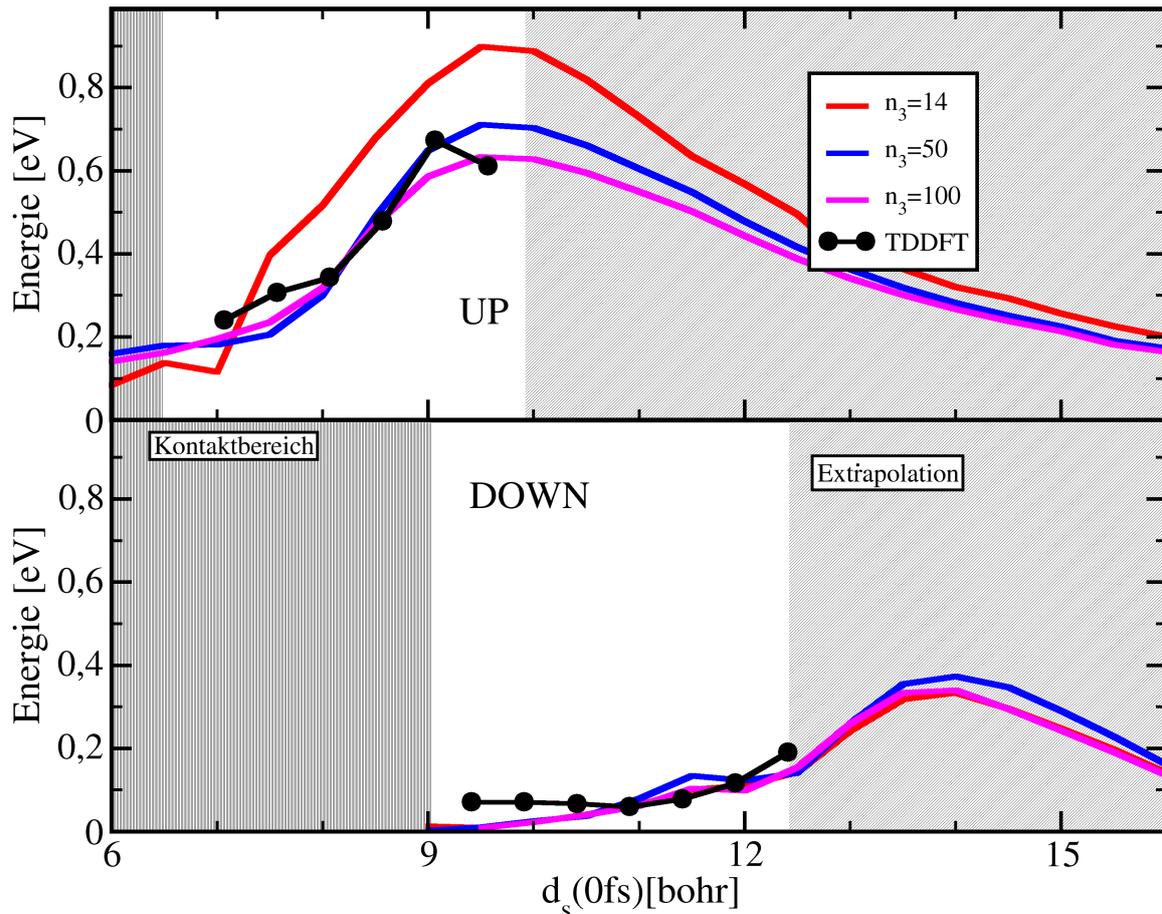
Es wurden deshalb Rechnungen für das an die Molekulardynamik gekoppelte Modellsystem durchgeführt, bei denen die Anfangsentfernung  $d_{s,init}$  des Molekülschwerpunkts im Bereich zwischen 6 und 16 *bohr* variiert wurde. Dabei wurde die im vorherigen Kapitel besprochene Anpassung an den Ladungstransfer der DFT-Rechnungen verwendet. Da die Anpassungsfunktionen der DFT-Größen in einem weiten Bereich der berechneten Entfernungen nur Extrapolationen darstellen, sind die Ergebnisse unter dieser Einschränkung zu sehen. Dieser Bereich wurde in Abbildung 6.3.3 durch eine Schraffur markiert. Im Bereich dichter an der Oberfläche als die TDDFT-Simulationen durchgeführt worden sind, wurden für den Vakuumbindungsabstand Rechnungen durchgeführt. In diesem Bereich, im Weiteren Kontaktbereich genannt, liegen relevante Datenpunkte für die Anpassung, so dass die Funktionen dort keine reinen Extrapolationen sind. Da in der „DOWN“-Konfiguration diese Rechnungen jedoch absichtlich nicht berücksichtigt wurden, um die Dissoziation des Moleküls auf dieser Potentialfläche nicht zu ermöglichen, ist dieser Bereich der Rechnungen ebenfalls unter dieser Einschränkung zu betrachten.

Zur Darstellung der Abweichungen, die sich aus der Lagenzahl des Modellhamiltonoperators ergibt, wurden die Rechnungen bei 14, 50 und 100 Lagen durchgeführt. Mit der Wahl des Parameters  $t = 1,3 eV$  gilt für die Ergebnisse des reinen Modellsystems, dass bei 50 Lagen die Abweichung von konvergierten Ergebnissen unter 10 % beträgt. Diese Eigenschaft lässt sich somit weitestgehend auf die Kopplung an die Molekulardynamik übertragen.

Verglichen wird die dissipierte Energie pro Schwingung innerhalb des Modells nach Gleichung 6.2.19 mit der transferierten Energie pro Schwingung nach Gleichung 5.3.1 angewendet auf die Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen. Berücksichtigt man den im vorherigen Kapitel bereits thematisierten Unterschied der Schwingungsfrequenzen der Modelldynamik zu der TDDFT-Simulation, beschreibt das Modellsystem im Wesentlichen die nicht-adiabatischen Effekte der Streuung des HCl-Moleküls an der Oberfläche. Die Abweichung der Position des Maximums des Energietransfers ist dabei auf genau diesen Unterschied der Schwingungsfrequenzen zurückzuführen.

Für die „UP“-Konfiguration ist die Übereinstimmung unter Berücksichtigung dieser Einschränkung gegeben. Die Extrapolation zeigt die zu erwartende Reduzierung der nicht-adiabatischen Effekte mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche. In dieser Extrapolation ergibt sich damit auch das Maximum in der „DOWN“-Konfiguration, wobei dieses im Vergleich zur „UP“-Konfiguration um den Faktor 2 kleiner ausfällt. Das ist im Wesentlichen auf den in diesem Bereich reduzierten Ladungstransfer auf das Molekül zurückzuführen.

Die prozentual größten Unterschiede zwischen den Modellrechnungen und den TDDFT-Ergebnissen sind im Bereich der geringen Schwerpunktsabstände in der „DOWN“-Konfi-



**Abbildung 6.3.3.:** Vergleich der dissipierten Energie pro Schwingung  $E_d$  des gekoppelten Modellsystems (dreidimensional;  $t = 1,3 eV$ ;  $n_1 = 3$ ;  $n_2 = 4$ ;  $E_{ab} = 0,01 eV$ ;  $E_{kin,sw,init} = 2,48 eV$ ;  $E_{kin,s,init} = 0,1 eV$ ;  $d_{H-Cl,init} = 2,48 bohr$ ) bei unterschiedlicher Lagenzahl  $n_3$  mit der transferierten Energie  $E_{trans}$  der TDDFT-Rechnungen bei einer Vibrationsanregung von  $2,48 eV$  für die „UP“-Konfiguration (oben) und für die „DOWN“-Konfiguration (unten). Die schraffierten Bereiche markieren die Regionen die durch Extrapolation der Anpassungsfunktionen berechnet wurden.

guration zu beobachten. Das ist maßgeblich auf das Zusammenspiel zwischen den einzelnen Ausgleichsfunktionen zurückzuführen. In diesem Bereich wird durch die Funktion  $f_{LUMO,W}(d_{H-Cl}, d_m)$  nach Gleichung 4.3.20 die Halbwertsbreite der Resonanz überschätzt. Das hat zur Folge, dass die untere Schranke der Adsorbatenenergie  $\epsilon_a(\tau)$  durch die Bedingung des Ladungstransfers im Modell (siehe Kapitel 6.3.2) massiv überschätzt wird. Dadurch unterschätzt das Modellsystem in diesem Bereich die nicht-adiabatische Energie. Für eine bessere Übereinstimmung des Modells mit den DFT-Rechnungen wären an dieser Stelle bessere Ausgleichsfunktionen notwendig.

## 7. Fazit und Ausblick

Die vorliegende Arbeit zeigt im Detail die *ab initio* Untersuchungen des System HCl an der Al(111)-Oberfläche. Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie mit Ehrenfest-Dynamik wurde eingesetzt, um den nicht-adiabatischen Energietransfer der Schwingungsanregung des Moleküls auf das elektronische System der Oberfläche zu beschreiben. Für den vibratorisch hoch angeregten Chlorwasserstoff konnte dabei ein starker nicht-adiabatischer Effekt beobachtet werden, welcher sich nicht durch elektronische Reibung erklären lässt. Die spektrale Energieverteilung zeigt einen klaren Bruch der Symmetrie zwischen dem Elektronen- und dem Lochspektrum, wobei bis zu 80% der transferierten Energie durch den elektronischen Teil des Spektrums getragen werden.

Die Rechnungen bei unterschiedlichem Oberflächen-Molekül-Abstand zeigen ein ausgeprägtes Maximum der aus der Schwingungsanregung transferierten Energie bei einem großen Schwerpunktsabstand des Moleküls vor der Oberfläche. Für die Konfiguration des HCl-Moleküls, in der die Bindungsachse senkrecht auf der Oberfläche steht und das Molekül mit dem Wasserstoff-Atom von der Oberfläche weg orientiert ist, konnte dieses Maximum in einer Schwerpunktsentfernung von  $\sim 9,1 \text{ bohr}$  festgestellt werden. Im Fall der anderen Orientierung muss dieses Maximum noch weiter von der Oberfläche entfernt sein. Dieses Maximum ist damit weiter, als der Physisorptionsabstand des Moleküls von der Oberfläche entfernt.

Für die entgegengesetzte Orientierung ist aus numerischen Gründen die Position des Maximums in diesem Rahmen nicht bestimmbar. Die Rechnungen zeigen jedoch einen Anstieg des Energietransfers aus der Vibration in die elektronischen Freiheitsgrade mit wachsendem Oberflächen-Molekül-Abstand. Daraus ist ein Maximum des nicht-adiabatischen Energietransfers oberhalb des Physisorptionsabstands auch für diese Orientierung abzuleiten.

*Ab initio* Rechnungen für geringere Vibrationsanregungen zeigen einen deutlichen Abfall des nicht-adiabatischen Energietransfers als Funktion der Schwingungsanregung in beiden Orientierungen. Einhergehend damit ist eine Verringerung der spektralen Asymmetrie zwischen dem elektronischen Teil des Anregungsspektrums und dessen Lochanteils. Für Anregungen der Oszillation des Moleküls im Bereich von unter  $1 \text{ eV}$  zeigen die Simulationen einen Energietransfer pro Schwingung von unter  $50 \text{ meV}$ . Die Analyse der Anregungsspektren ergibt in diesen Fällen, dass die Anregung im Bereich der Zustände an der Fermienergie verbleibt.

Der Mechanismus der Dissipation, der aus den Rechnungen mit vibratorisch hoch angeregtem HCl abzuleiten war, beruht auf der periodischen Besetzung eines in Gleichgewichtsauslenkung des Moleküls unbesetzten Zustands. Die Analyse dieses Mechanismus führte zu einem Modellsystem, welches die Ergebnisse der TDDFT-Rechnungen qualitativ wiedergeben konnte. Sowohl das Maximum als auch die spektralen Effekte konnten mit dem Modell untersucht werden. Eine Anpassung der Modellparameter an die DFT-Größen zeigte dann eine näherungsweise quantitative Übereinstimmung der Modellanregung mit

den Ergebnissen der Simulationen mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie.

Die Kopplung des Modellsystems an eine *ab initio* Molekulardynamik sollte damit möglich sein. Mit Hilfe solcher Rechnungen sollten Voraussagen bezüglich makroskopischer Größen getroffen werden können, wie zum Beispiel dem Transfer der Vibrationsenergie während der gesamten Streutrajektorie. Vorbereitende Modellrechnungen mit der in dieser Arbeit dargestellten Molekulardynamik auf einer angepassten Potentialfläche zeigen, dass die Vibrationsanregung bei der Streuung von orientiertem HCl bereits in der einfallenden Trajektorie an die elektronischen Freiheitsgrade abgegeben sein sollte.

Der Vergleich mit experimentellen Daten ist eingeschränkt möglich. Das System des Moleküls wurde, wie in Kapitel 1.2.2 beschrieben, durch Streuexperimente an einer Goldoberfläche untersucht. Die Schwingungsanregung des Moleküls war dabei maximal der zweite angeregte Schwingungszustand. Der Übergang vom adiabatischen Energietransfer zu einem nicht-adiabatischen Mechanismus, den die Experimente in diesem Bereich zeigen, machen die in dieser Arbeit gefundenen, berechneten Ergebnisse plausibel. Ein direkter Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen ist im Bereich der geringen Schwingungsanregung auch deshalb schwierig, da die Berechnungen auf Basis der Ehrenfest-Näherung in diesem Bereich nur eingeschränkt gültig sind.

Der in dieser Arbeit für den elektronisch nicht-adiabatischen Energietransfer der Schwingungsanregung von Chlorwasserstoff gefundene Mechanismus, sollte unter Berücksichtigung der Kopplungsparameter auch auf andere zweiatomige Moleküle übertragbar sein. Abhängig vom Verhalten der elektronischen Zustände dieser Moleküle sind dabei ebenfalls große elektronisch nicht-adiabatische Effekte bei hoher Vibrationsanregung zu erwarten. Das „Tight-Binding“ Modellsystem kann als numerisch effizientes Werkzeug diese Effekte in Molekulardynamik-Rechnungen einbinden und damit der Abschätzung von nicht-adiabatischen Einflüssen auf makroskopische Größen dienen.

# Anhang A. Numerische Konzepte und Programme

Für die *ab initio* Berechnungen der Systeme auf Basis der in Kapitel 3 beschriebenen Theorien werden nicht im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Programme benutzt. Die durch diese Programme verwendeten Verfahren werden in diesem Anhang kurz vorgestellt.

## A.1. DFT mittels des Programms fhi96md

Für die Grundzustandsrechnungen durch die Dichtefunktionaltheorie wurde das Programm `fhi96md` benutzt, das am Fritz-Haber-Institut, Berlin entwickelt und in der Veröffentlichung von Bockstedte *et al.* [75] beschrieben wurde.

Es führt die Berechnungen der Dichtefunktionaltheorie auf Basis einer Superzellen-Geometrie durch. Das heißt, der in der Simulation beschriebene Raumbereich umfasst mehrere Einheitszellen des Kristallgitters und an den Rändern des Simulationsraums gelten Born-von-Kármán-Randbedingungen. Es gilt also für einen der Symmetrie der Superzelle entsprechenden Translationsvektor  $\vec{a}$  die Beziehung:

$$\psi(\vec{r} + N \cdot \vec{a}) = \psi(\vec{r})$$

für alle  $N \in \mathbb{N}$ .

Die Darstellung der Wellenfunktionen erfolgt im reziproken Raum. Die dafür nötige Definition der  $k$ -Punkte erfolgt mit Hilfe des Schemas nach Monkhorst und Pack [128]. Der in dieser Arbeit verwendete  $k$ -Punkt wurde allerdings der Veröffentlichung von Evarestov und Smirnov [129] entnommen.

Die Basisdarstellung der Wellenfunktionen des Zustands  $j$  am  $k$ -Punkt  $\vec{k}$

$$\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_u c_{j,u,\vec{k}} \phi_{u,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (\text{A.1.1})$$

erfolgt durch eine Ebene-Wellen-Basis

$$\psi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{G}+\vec{k}} e^{i(\vec{G}+\vec{k}) \cdot \vec{r}}. \quad (\text{A.1.2})$$

Diese unendliche Basis wird durch die Abschneideenergie  $E_{cut}$  beschränkt. Das bedeutet, das der Wellenvektor  $\vec{G}$  über die Formel

$$\frac{1}{2} |\vec{G} + \vec{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{A.1.3})$$

eingeschränkt wird.

Das Programm nutzt die „Frozen-Core“-Näherung. Die dafür benötigten Pseudopotentiale werden durch das Programm `fhi98PP` erzeugt. Dieses Programm wurde ebenfalls am

Fritz-Haber-Institut von Fuchs und Scheffler [130] entwickelt. Es handelt sich dabei um vollständig separable Potentiale nach Kleinman und Bylander [113]. Sie wurden durch das Programm nach der Konstruktionsvorschrift nach Hamann [131] erzeugt. Die notwendigen Tests dieser Potentiale wurden bereits in vorbereitenden Rechnungen [105] (siehe Anhang D) durchgeführt.

## A.2. Das Integrationsverfahren der Zeitentwicklung

Das Programm `fhi96md` des Fritz-Haber-Instituts wurde innerhalb der Arbeitsgruppe erweitert, um zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie mit Ehrenfest-Dynamik beschreiben zu können [76]. Um die Implementation in den bestehenden `fhi96md`-Programmcode möglichst einfach zu gestalten wurde ein Zeitintegrationsverfahren ausgewählt, womit möglichst viele der bestehenden Programmteile übernommen werden konnten. Im Folgenden wird die Theorie der Zeitintegrationsmethode nach der Arbeit von Jan van Heys [132] vorgestellt.

Die zeitabhängige Elektronendichte wird durch ein modifiziertes Prädiktor-Korrektor-Integrationsverfahren aus der Anfangselektronendichte entwickelt. Dabei wird nicht von der unitären Zeitentwicklung, die in Abschnitt 3.2 entwickelt wurde, ausgegangen, sondern von der Integralgleichung der KS-Wellenfunktionen:

$$\varphi_j(\vec{r}, \tau + \Delta\tau) = \varphi_j(\vec{r}, \tau) - \imath \int_{\tau}^{\tau + \Delta\tau} \hat{H}_{KS}(\tau') \varphi_j(\vec{r}, \tau') d\tau'. \quad (\text{A.2.1})$$

Das Prädiktor-Korrektor-Schema in seine Grundform besteht aus der Prädiktorformel (hier für  $q + 1$  Stützstellen notiert)

$$\varphi_j^P(\vec{r}, \tau_1) = \varphi_j(\vec{r}, \tau_0) - \imath \sum_{k=0}^q \hat{H}_{KS}(\tau_{-k}) \varphi_j(\vec{r}, \tau_{-k}) \int_{\tau_0}^{\tau_1} L_{-k}^{0,q}(\tau') d\tau' \quad (\text{A.2.2})$$

und der Korrektorformel (ebenfalls für  $q + 1$  Stützstellen)

$$\varphi_j^C(\vec{r}, \tau_1) = \varphi_j(\vec{r}, \tau_0) - \imath \sum_{k=0}^q \hat{H}_{KS}(\tau_{-k+1}) \varphi_j(\vec{r}, \tau_{-k+1}) \int_{\tau_0}^{\tau_1} L_{1-k}^{0,q}(\tau') d\tau', \quad (\text{A.2.3})$$

wobei  $L_{p-k}^{p,q}(\tau)$  für das Lagrangeinterpolationspolynom

$$L_{p-k}^{p,q}(\tau) = \prod_{j=0, j \neq k}^q \frac{\tau - \tau_{p-j}}{\tau_{p-k} - \tau_{p-j}} \quad (\text{A.2.4})$$

steht. Um die notwendige Zeitumkehrsymmetrie und den Energieerhalt besser gewährleisten zu können, welcher in dem Grundschemā nicht gegeben ist wurde eine leichte Modifikation durchgeführt. Diese besteht darin, dass ein zusätzlicher zeitumkehrinvarianter Korrektorschritt eingefügt wird, der sich bei den verwendeten 4 Stützstellen folgendermaßen darstellt:

$$\varphi_j^{C'}(\vec{r}, \tau_0) = \varphi_j(\vec{r}, \tau_{-1}) - \imath \sum_{k=0}^3 \hat{H}_{KS}(\tau_{-k+1}) \varphi_j(\vec{r}, \tau_{-k+1}) \int_{\tau_{-1}}^{\tau_0} L_{1-k}^{0,3}(\tau') d\tau'. \quad (\text{A.2.5})$$

Auf diese Weise liefert das Verfahren für die meisten Konfigurationen die notwendige Stabilität. Wie die Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit gezeigt haben, ist bei Systemen niedriger Symmetrie diese Stabilität nicht mehr gegeben. Eine Lösung dafür wäre die Verwendung anderer Integrationsverfahren, wie zum Beispiel der Split-Operator-Methode [133–135], die wiederum von der unitären Zeitentwicklung aus Abschnitt 3.2 ausgeht.

# Anhang B. Weitere Analysen der TDDFT-MD-Rechnungen

Dieser Anhang beschreibt die Analysen der Fehler der nicht-adiabatischen Energie, welche in Kapitel 5.3 verwendet wurden.

## B.1. Abschätzung der Fehler durch die numerische Integration

Der Energieerhalt innerhalb einer zeitabhängigen Simulation ist wesentlich für die Richtigkeit ihrer Ergebnisse. Die Notwendigkeit zur numerischen Integration der zeitabhängigen Kohn-Sham-Gleichungen (siehe Kapitel 3.2) erzeugt die, in der Numerik unvermeidlichen, numerischen Fehler. Zur Kontrolle dieser Fehler ist die Gesamtenergie  $E_{Ges}(\tau)$  des Simulationssystems die geeignete Größe. Auf Grund der Abgeschlossenheit des Systems muss der Energiesatz erfüllt sein und damit die Gesamtenergie als Summe aus kinetischer Energie der Kerne  $E_{kin,Kern}(\tau)$  und Energie  $E_{TD}(\tau)$  des elektronischen Systems

$$E_{Ges}(\tau) = E_{kin,Kern}(\tau) + E_{TD}(\tau)$$

konstant in der Zeit sein.

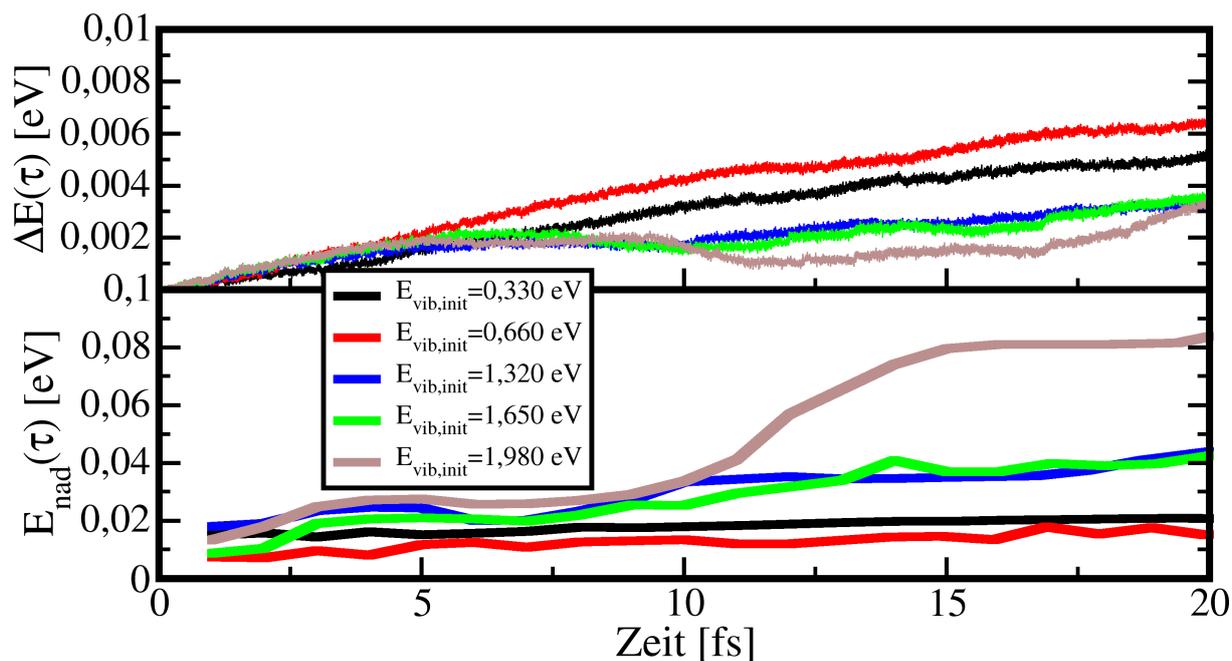
Im besten Fall sollte sich die Konstanz der Gesamtenergie durch die numerischen Fehler nur in einer Schwankung um einen Wert äußern. Im Realfall ist es jedoch so, dass diese Fehler eine Richtung bevorzugen und die Gesamtenergie im Laufe der Simulation zunimmt. Um die Ergebnisse der Simulationen trotzdem betrachten zu können, muss dieser Fehler in der Gesamtenergie kleiner sein als die betrachteten Effekte.

Dazu wird die Entwicklung der Abweichung der Gesamtenergie

$$\Delta E(\tau) = E_{Ges}(\tau) - E_{Ges}(0 \text{ fs})$$

während der Simulation untersucht. Der Wert dieser Größe übersteigt innerhalb von 20 fs Simulationszeit in allen Rechnungen nicht 20 meV. Der Verlauf dieser Entwicklung ist dabei unabhängig von der Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie. Abbildung B.1.1 zeigt diesen Zusammenhang. Es wurden dazu ausgehend von den selben Anfangsposition Simulationen mit unterschiedlicher Anfangsvibrationsanregung verglichen. Der Anstieg der nicht-adiabatischen Energie bei hoher Vibrationsanregung hat keinen Einfluss auf den Energieerhalt der Integration. Simulationen mit geringer Vibrationsanregung zeigen dabei allerdings größere Abweichungen als die Simulationen mit großen nicht-adiabatischen Effekten.

Mit in der Regel wenigen meV Abweichung ist der Energieerhalt in allen Simulationen gegeben. Eine Berücksichtigung dieses Fehlers in den Werten der nicht-adiabatischen



**Abbildung B.1.1.:** Die Änderung der Gesamtenergie (oben) und der nicht-adiabatischen Energie (unten) während unterschiedlicher TDDFT-Simulationen, ausgehend von der selben Startkonfiguration der Kerne ( $d_s = 7,07 \text{ bohr}$ ; „UP“-Konfiguration) bei unterschiedlichen Vibrationsanregungen.

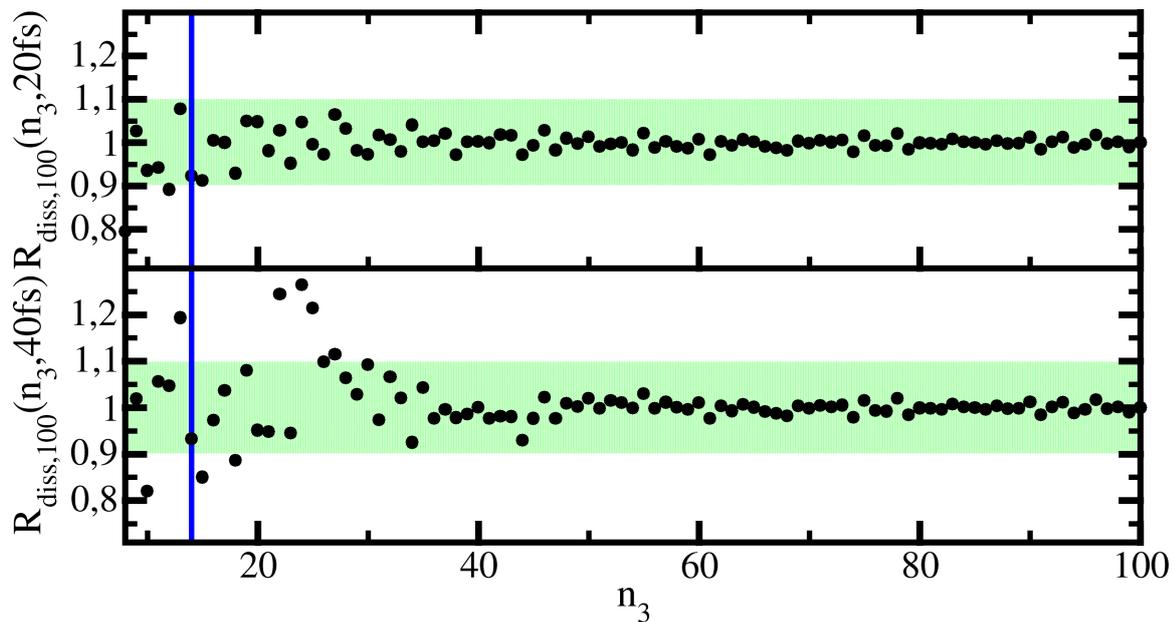
Energie ist bei hohen Vibrationsanregungen nicht notwendig, da die nicht-adiabatische Energie in diesen Fällen wesentlich größer ist als die Fehler der numerischen Integration.

Für die Rechnungen mit geringer Vibrationsanregung ist die Abweichung der Gesamtenergie durch die Integration in etwa der Größenordnung der nicht-adiabatischen Energie. Da in diese Rechnungen die Interpretation der mittleren Trajektorie der Ehrenfest-Dynamik nur bedingt gegeben ist, und die transferierte Energie in diesen Fällen mit wenigen  $meV$  sehr klein ist, wird der Energietransfer aus der Schwingung als nicht existent angesehen. Auf eine Berücksichtigung des Integrationsfehlers in diesen Rechnungen wurde deshalb verzichtet.

## B.2. Abschätzung des Konvergenzfehlers der Schichtgröße aus Modellrechnungen

Da in Kapitel 6 gezeigt wird, dass das dort eingeführte Modellsystem quantitativ wie qualitativ die selben Eigenschaften wie die TDDFT-MD-Simulationen zeigt, kann eine Betrachtung dieses Modellsystems Informationen über das Konvergenzverhalten des Mechanismus innerhalb der TDDFT-Simulationen liefern. In Kapitel 6.2.2.2 wird gezeigt, dass die Konvergenz der nicht-adiabatischen Energie im Modellsystem durch das Verhältnis von Lagenzahl und Zustandsdichte bedingt ist. Deshalb müssen Modellsysteme betrachtet werden, die eine vergleichbare Zustandsdichte wie die DFT-Rechnungen aufweisen. Nach Kapitel 6.2.1.1 ist diese Vergleichbarkeit im Bereich der Fermienergie für ein dreidimensionales Modellsystem am besten erfüllt, wenn für den Kopplungsparameter des Modell-Hamilton-Operators  $t = 0,5 \text{ eV}$  gilt. Für den Zeitverlauf des Adsorbatzustands  $\epsilon_a(\tau)$  wird eine einfache Sinusschwingung (nach Formel 6.2.14;  $\epsilon_A = 2 \text{ eV}, \epsilon_O = 2 \text{ eV}, \nu = \frac{1}{20 \text{ fs}}$ ) angenommen.

Da sich das Kontinuum der Zustände der Schicht durch diesen Kopplungsparameter nur bis  $2 \text{ eV}$  über die Fermienergie erstreckt, ist die quantitative Vergleichbarkeit mit den TDDFT-Simulationen nicht mehr gegeben. Die Situation in diesem System unterscheidet sich qualitativ von den TDDFT-Rechnungen, da der Adsorbatzustand in seiner Zeitentwicklung über das Kontinuum der Schichtzustände hinaus verläuft. Da diese Tat-



**Abbildung B.2.1.:** Verhältnis  $R_{diss,100}(n_3, \tau) = \frac{E_{diss,T}(n_3, \tau)}{E_{diss,T}(100, \tau)}$  der während der Schwingung dissipierten Energie  $E_{diss,T}(n_3, \tau)$  errechnet bei der Lagenzahl  $n_3$  zu der während der Schwingung dissipierten Energie  $E_{diss,T}(100, \tau)$  bei 100 Lagen. Ausgewertet bei zwei unterschiedlichen Zeitpunkten  $\tau$  nach einer ( $\tau = 20 \text{ fs}$ , oben) und zwei ( $\tau = 40 \text{ fs}$ , unten) Schwingungen. Der grüne Bereich stellt den 10% Fehlerbereich der Abweichung von der nicht-adiabatischen Energie bei 100 Lagen dar. Die blaue Linie markiert die 14 Lagen der TDDFT-Rechnungen.

sache jedoch für die Konvergenz des Modellsystems nicht ausschlaggebend ist, kann mit diesem System die Frage geklärt werden, wie viele Lagen für die Konvergenz der nicht-adiabatischen Energie des Mechanismus notwendig sind.

Abbildung B.2.1 zeigt, dass für die erste Schwingung die nicht-adiabatischen Effekte mit einer Abweichung von 10 % von dem konvergierten Wert bereits mit 14 Lagen beschrieben werden. Für die zweite Schwingung sind dafür mindestens 25 Lagen erforderlich. Aus diesem Grund wäre eine Betrachtung der zweiten Schwingung der TDDFT-Simulationen nicht sinnvoll. Die Analyse dieses Verhaltens des Mechanismus befindet sich in Kapitel 6.2.2.2.

### B.3. Konfigurationsabhängige Betrachtung des Ehrenfest-Fehlers

Die in Kapitel 5.1.2.4 beschriebenen nicht-physikalischen Effekte bei der Anregung durch die Ehrenfest-Dynamik bilden den sogenannten „Ehrenfest-Fehler“. In Kapitel 5.1.3 wurde dieser Effekt in dem dort beschriebenen Beispiel bereits untersucht. Dazu wurden die Energien  $E_{nad,abr}(\tau)$  und  $E_{oE}(\tau)$  anhand des Anregungsspektrums definiert.

Der Ausdruck  $E_{oE}(\tau)$  steht dabei für den Anteil der nicht-adiabatischen Energie ohne die nicht-physikalischen Anregungen. Und der Ausdruck  $E_{nad,abr}(\tau)$  schätzt die Energie durch Elektronen im energetisch verbotenen Bereich des Spektrums so ab, als wenn ihre Anregung komplett an der physikalischen Grenzenergie erfolgen würde.

Die Energie  $E_{oE}(\tau)$  sollte sehr nah an einer unteren Schranke der transferierten Energie liegen. Da diese große Anteile der angeregten Elektronen unbeachtet lässt, sollte dieser Ausdruck nicht zur Abschätzung eines Fehlers der Ehrenfest-Dynamik in Betracht gezogen werden. Zur Darstellung des energetisch verbotenen spektralen Anteils der nicht-adiabatischen Energie stellt der Ausdruck  $E_{oE}(\tau)$  allerdings das geeignete Maß dar.

Den Ausdruck  $E_{nad,abr}(\tau)$  kann man näherungsweise als mittlere nicht-adiabatische Energie ohne Ehrenfestfehler auffassen. Es ist denkbar, dass eine Simulation mit einem Verfahren ohne die Verwendung einer Ehrenfest-Näherung (zum Beispiel „Surface-Hopping“ 2.1) sowohl eine höhere als auch eine niedrigere transferierte Energie erhält. Ob dieser Ausdruck dann allerdings den Mittelwert dieser Änderungen annimmt, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht abzuschätzen. Er stellt jedoch die einzig sinnvolle Größe im Bezug auf diese Fragestellung dar. Die Differenz  $E_{nad}(\tau) - E_{nad,abr}(\tau)$  wird deshalb als der Ehrenfest-Fehler aufgefasst.

Da beide Anteile je nach Konfiguration unterschiedlich sein können, müssen die Entwicklungen von  $E_{oE}(\tau)$  und  $E_{nad,abr}(\tau)$  in jeder Simulation separat untersucht werden. Die Entwicklungen dieser Größen sind nur darstellbar, wenn der Vergleich mit dem Grundzustand erfolgen kann. Deshalb ist die im Folgenden vorgestellte Darstellung nur für die Simulationen möglich, in denen Grundzustandsrechnungen zu jeder Femtosekunde der Simulation durchgeführt worden sind.

Aus diesem Grund werden die 18 Simulationen, in denen Grundzustandsrechnungen nur alle 5 fs durchgeführt worden sind, nicht dieser detaillierten Analyse unterzogen. Der Vergleich zu den Auswertungszeitpunkten zeigt jedoch, dass diese Simulationen nicht im Widerspruch zu den hier gefundenen Ergebnissen stehen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Simulationen untereinander werden die Verhältnisse:

$$\sigma_{abr}(\tau) := \frac{E_{nad,abr}(\tau)}{E_{nad}(\tau)} \quad (\text{B.3.1})$$

und

$$\sigma_{oE}(\tau) := \frac{E_{oE}(\tau)}{E_{nad}(\tau)} \quad (\text{B.3.2})$$

sowie

$$V_{nad}(\tau) := \frac{E_{nad}(\tau)}{E_{nad}(\tau_1)} \quad (\text{B.3.3})$$

eingeführt.  $\tau_1$  markiert dabei den Zeitpunkt des ersten Durchlaufs des Mechanismus nach Kapitel 5.2 und analog zu dem in Kapitel 6.2.2.2 definierten Zeitpunkt  $\tau_1$ . Das Verhält-

nis  $V_{nad}(\tau)$  wird noch in den Elektronen und Lochanteil der nicht-adiabatischen Energie aufgeteilt:

$$V_{nad}(\tau) = \frac{E_{ele}(\tau)}{E_{nad}(\tau_1)} + \frac{E_{Hole}(\tau)}{E_{nad}(\tau_1)}. \quad (\text{B.3.4})$$

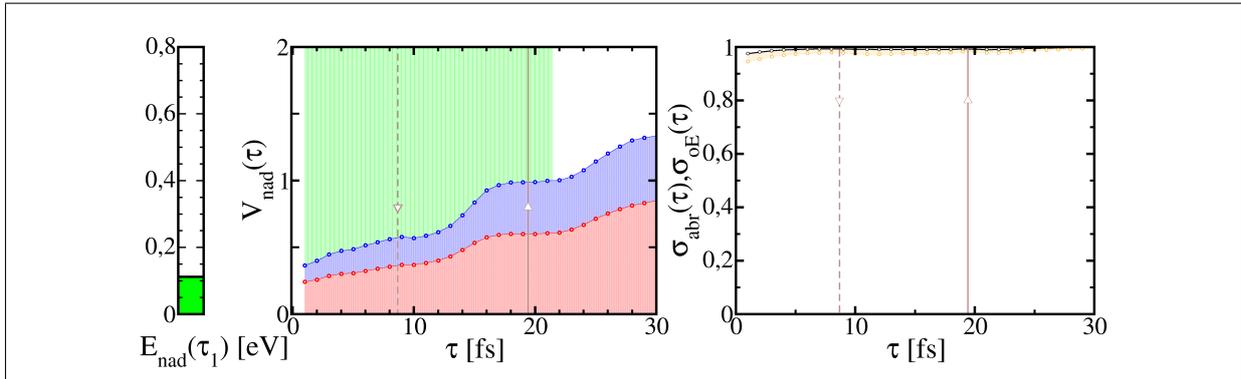
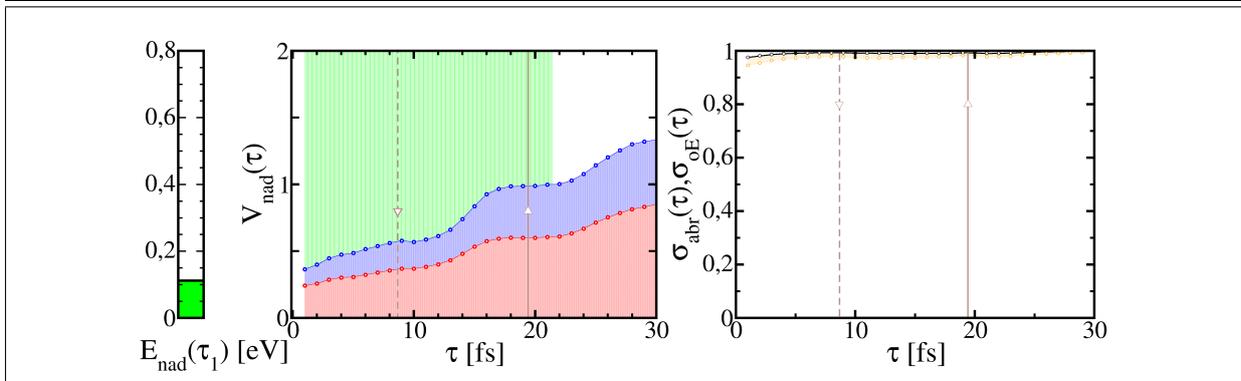
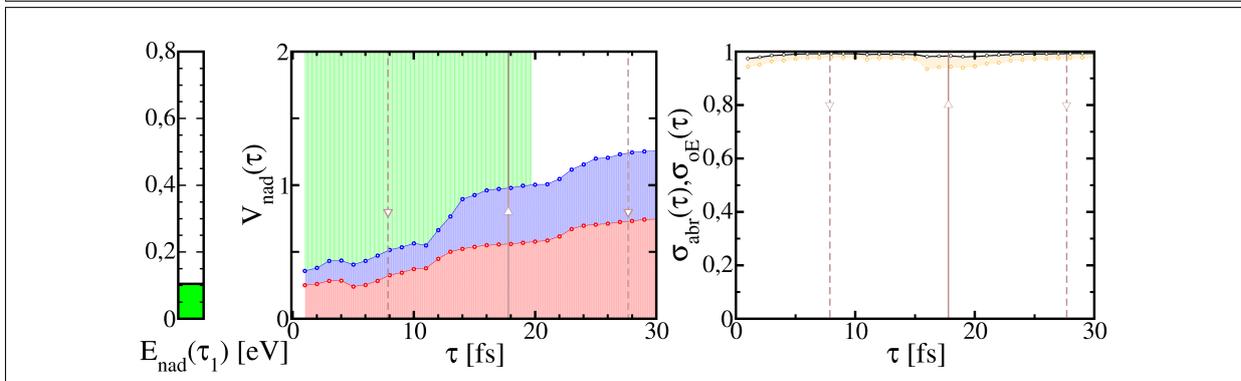
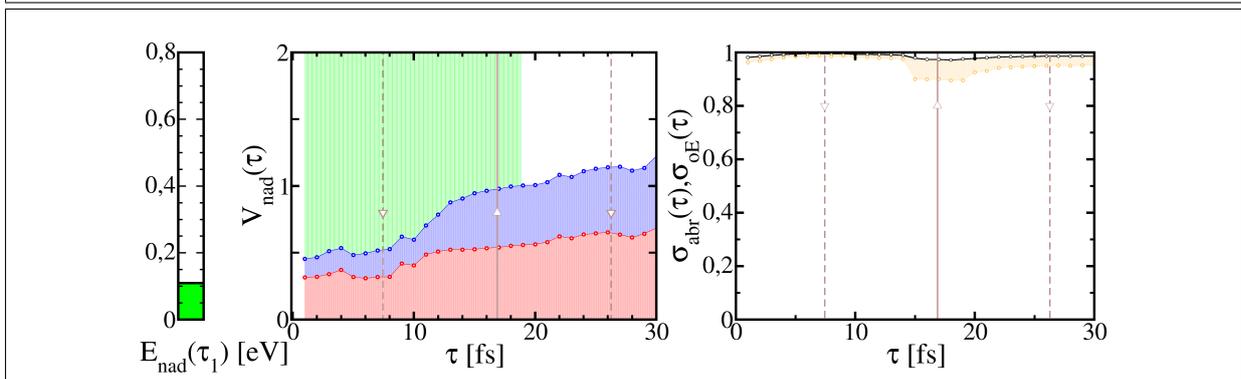
Im Folgenden wird die Zeitentwicklung dieser drei Größen für jede der 37 Konfigurationen dargestellt. Geordnet wurden die Rechnungen anhand ihrer Start-Schwingungsanregung, ihrer Orientierung und des Schwerpunktsabstands zum Start der jeweiligen Simulation.

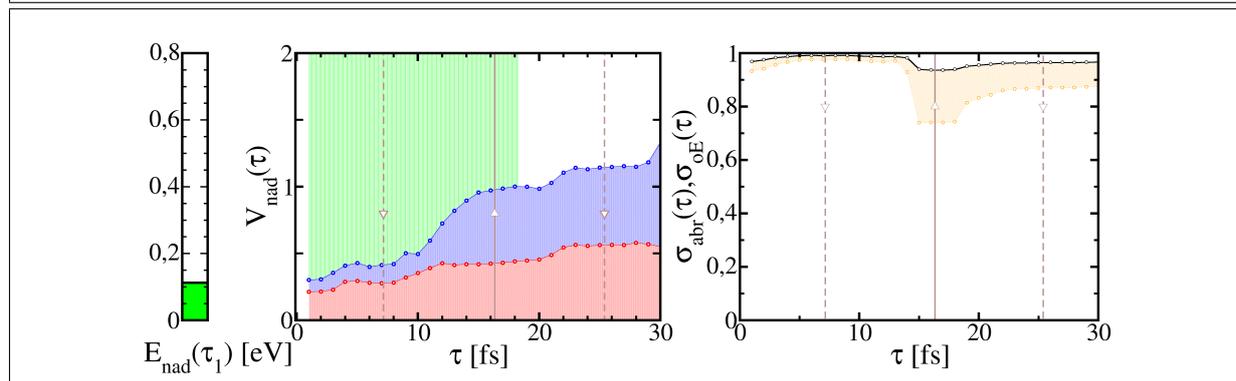
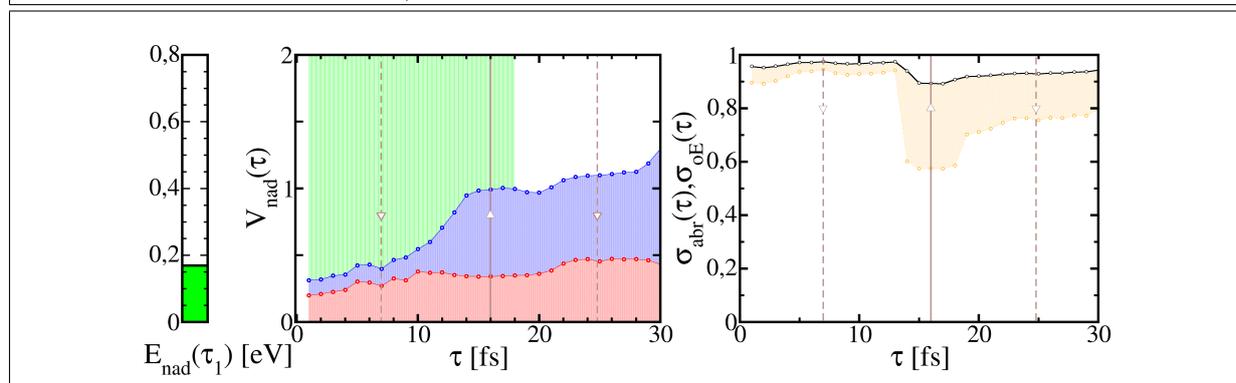
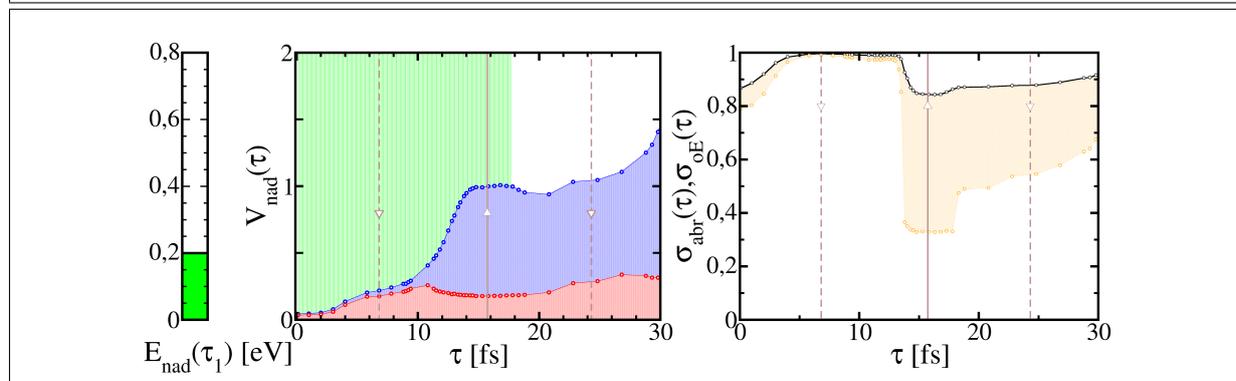
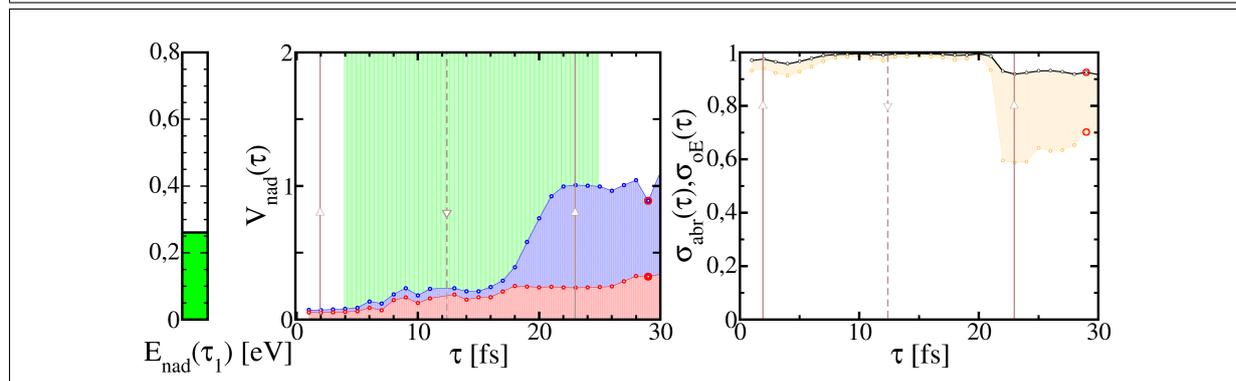
Die numerische Konvergenz der Grundzustandsrechnungen ist in einigen Atompositionen entlang der Trajektorien aufwendig. Der wesentliche Grund dafür ist die Existenz von Entartungen an der Fermienergie, welche zu falschen Besetzungen der Zustände während der numerischen Iteration führen kann. Da diese keinen Effekt auf die Gesamtenergie der Rechnung hat, ist ein Erkennen dieses Vorgangs bei knapp 1000 einzelnen Rechnungen nicht immer gegeben.

Aus diesem Grund gibt es in den im Folgenden präsentierten Graphen einzelne Punkte, die auf unvollständige Energieminimierung der Grundzustandsrechnungen zurück gehen und damit unkorrekte Effekte zeigen. Da innerhalb des Programms eine Fortsetzung dieser Energieminimierung nicht immer möglich ist, konnte zu diesen Zeitpunkten keine korrekte Grundzustandsfläche berechnet werden. Insgesamt handelt es sich um 31 Rechnungen, von denen allerdings nur 8 im Zeitintervall  $[\tau_0; \tau_1]$  ihrer jeweiligen Simulation liegen. Diese Rechnungen wurden in den Graphen mit roten Kreisen markiert.

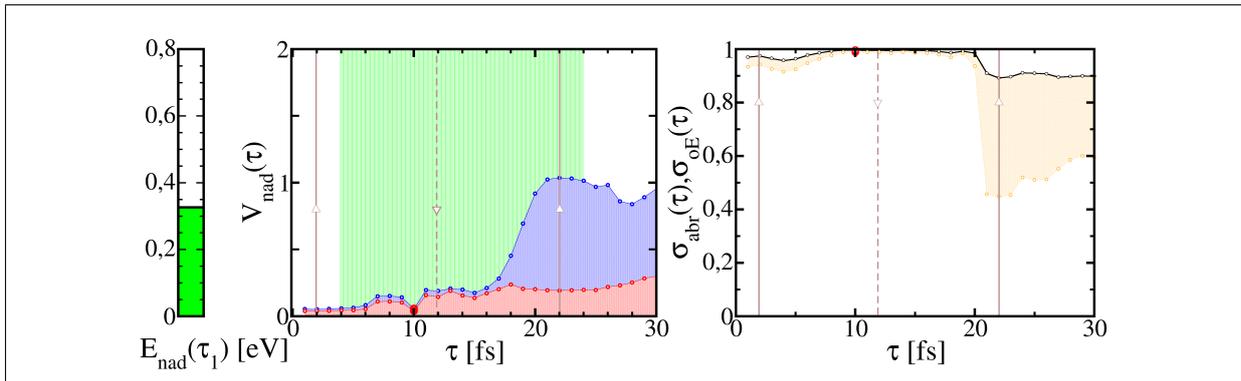
Da die Abbildungen die im Folgenden gezeigt werden, alle dem selben Schema entsprechen, wird dieses zunächst vorgestellt:

**Abbildungserklärung B.3.1:** Links: nicht-adiabatische Energie  $E_{nad}(\tau_1)$  zum Zeitpunkt  $\tau_1$ . Mitte: Nicht-adiabatische Energie  $V_{nad}(\tau)$  als Funktion der Simulationszeit. Die Energie im Lochanteil des Spektrums wird durch den roten Bereich verdeutlicht, die im Elektronenanteil des Spektrums durch den blauen Bereich. Das Zeitintervall das durch die grüne Fläche markiert wird stellt die erste volle Schwingung im Zeitintervall  $[\tau_0; \tau_1]$  dar. Rechts: Darstellung der Größen  $\sigma_{abr}(\tau)$  (schwarz) und  $\sigma_{oE}(\tau)$  (gelb) als Funktion der Zeit. Beide: Die Extrema der Molekülschwingung wurden durch graue Linien markiert, dabei stehen gestrichelte Linien für Maxima, durchgezogene für Minima. Rote Kreise markieren die Werte mit unvollständiger Energieminimierung der Grundzustandsfläche.

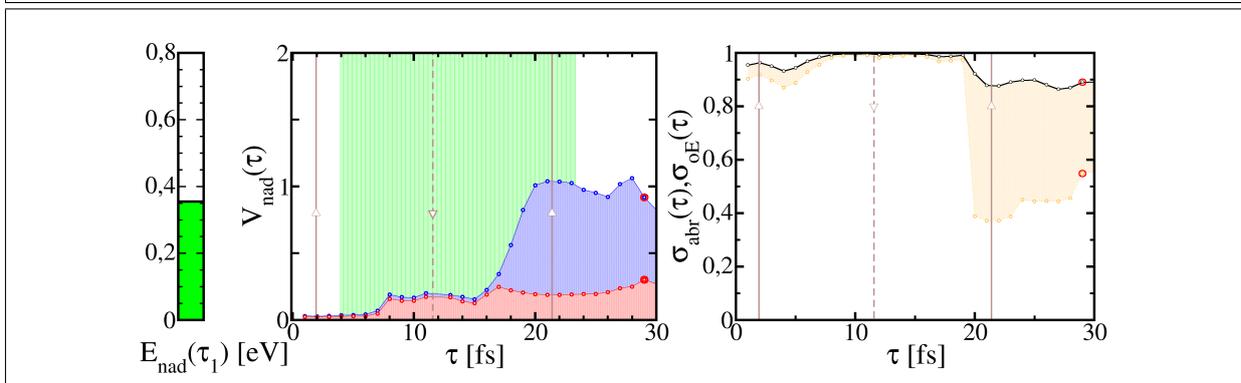
Simulationen mit  $E_{vib,init} = 2,5 \text{ eV}$ Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 9,46 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 9,96 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 10,46 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 10,96 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 11,46 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 11,96 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „DOWN“  $d_{s,init}$ : 12,46 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 7,07 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

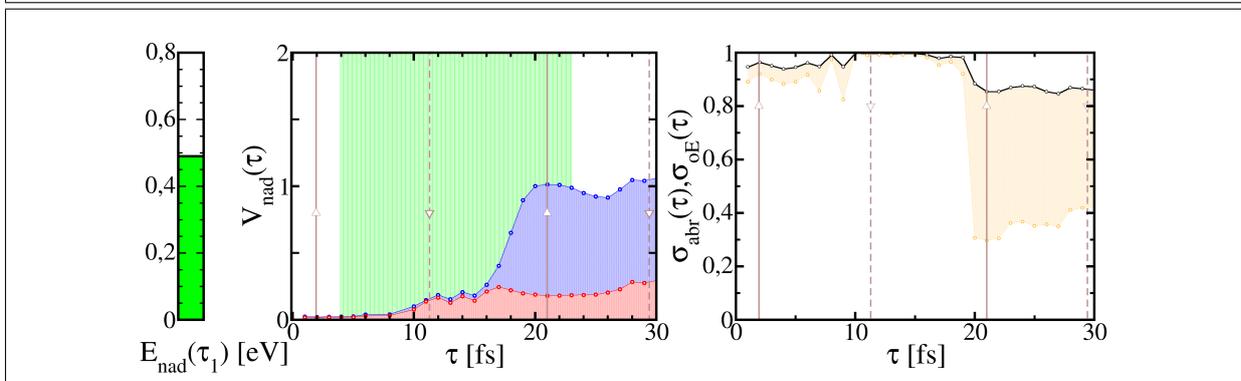
Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 7,57 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1



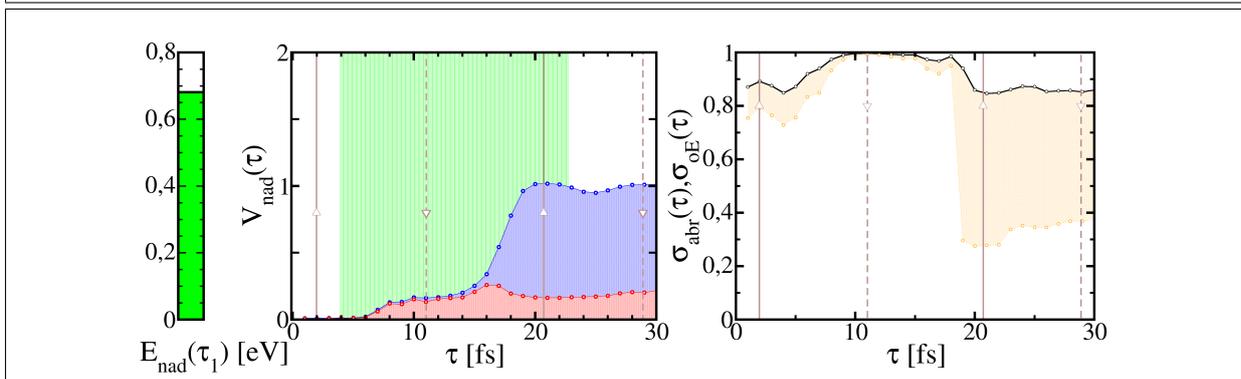
Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 8,07 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

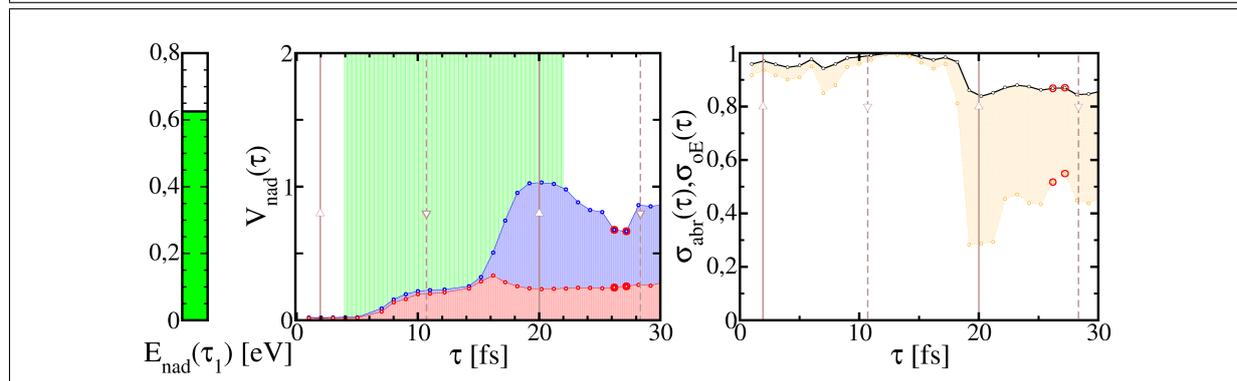


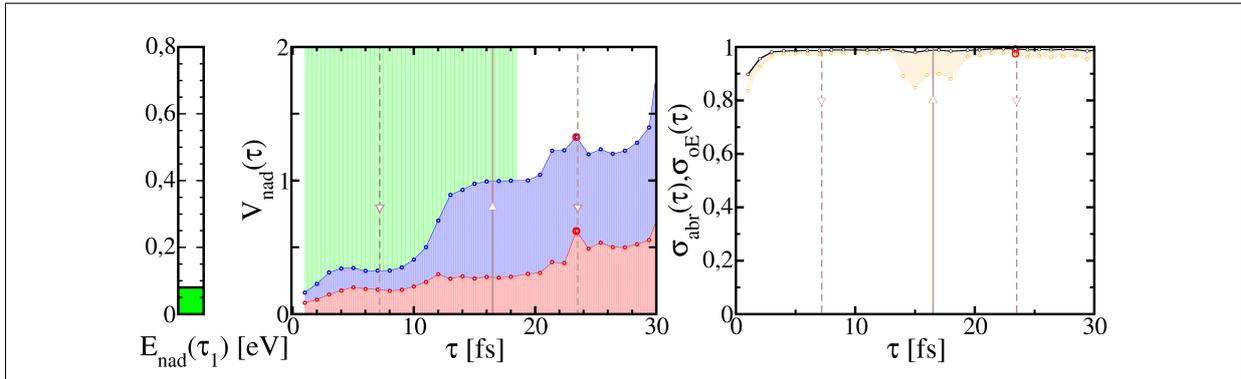
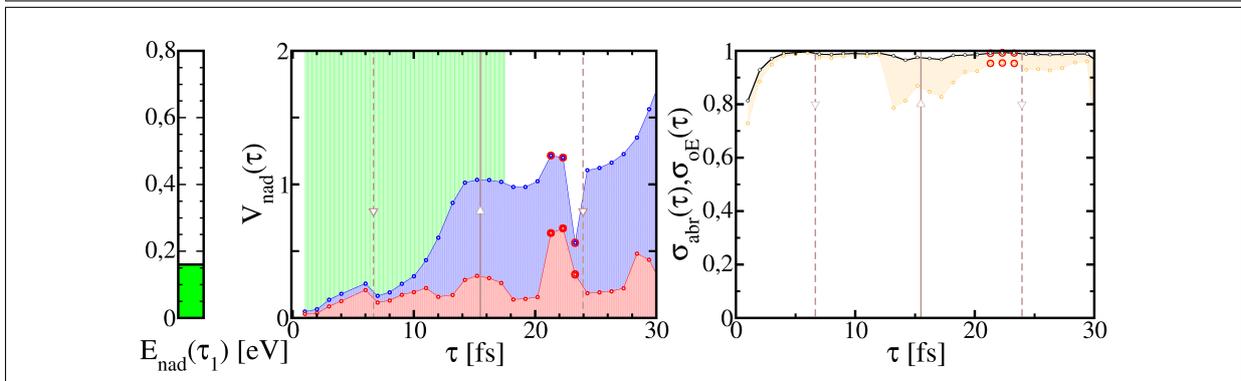
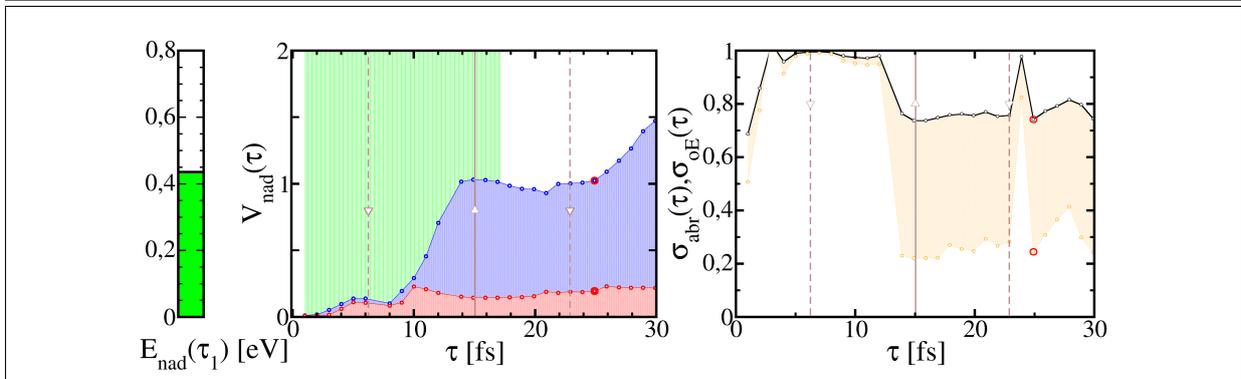
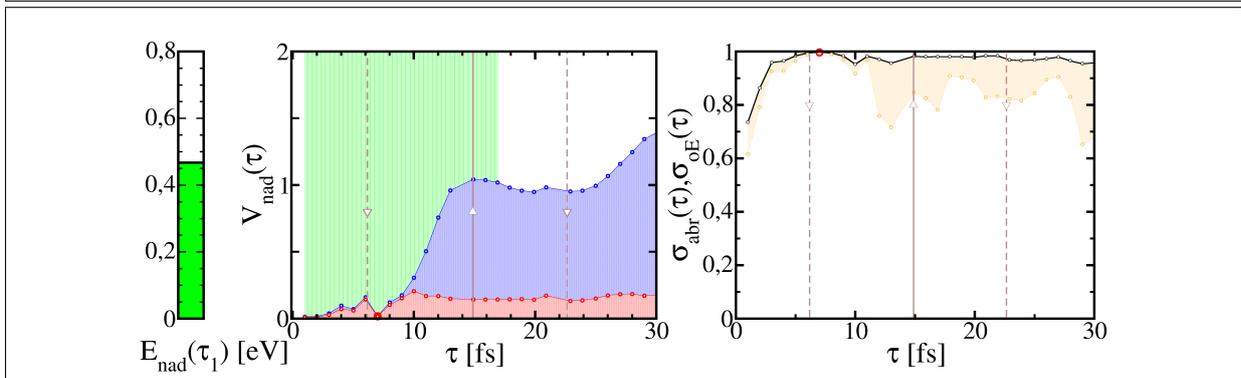
Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 8,57 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

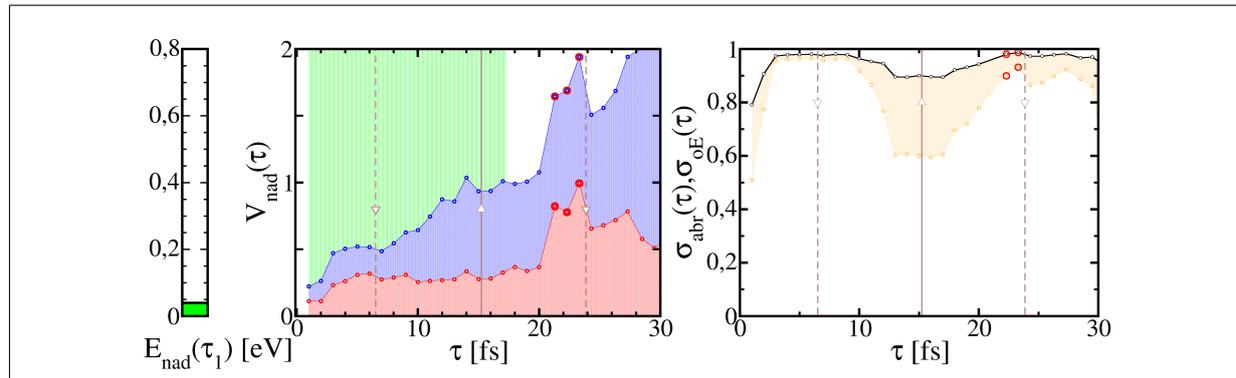
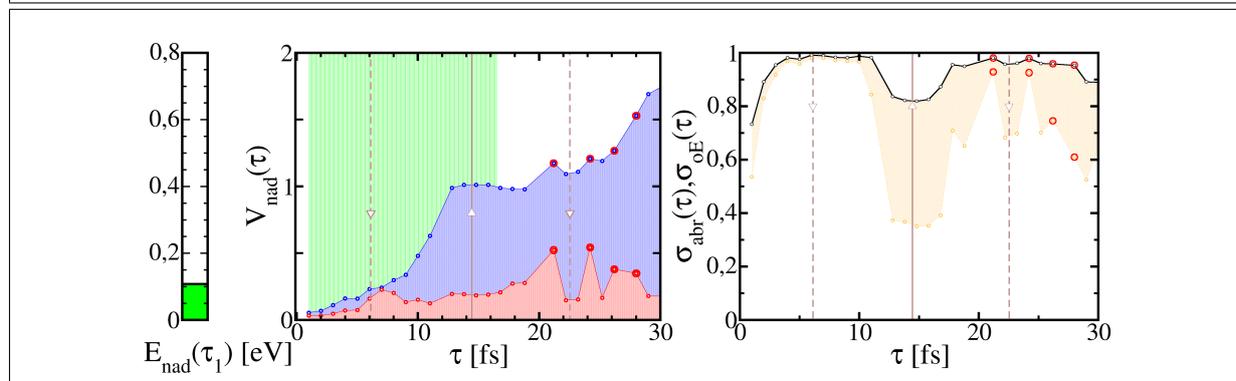
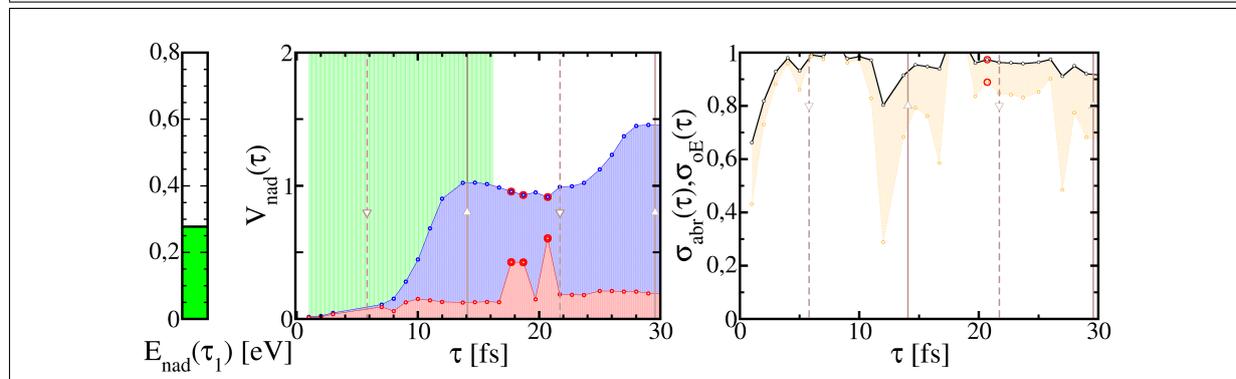
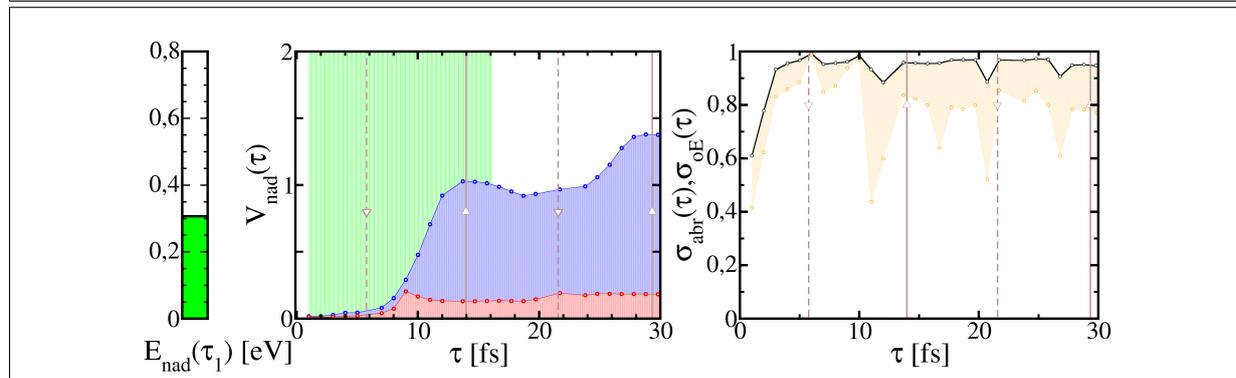


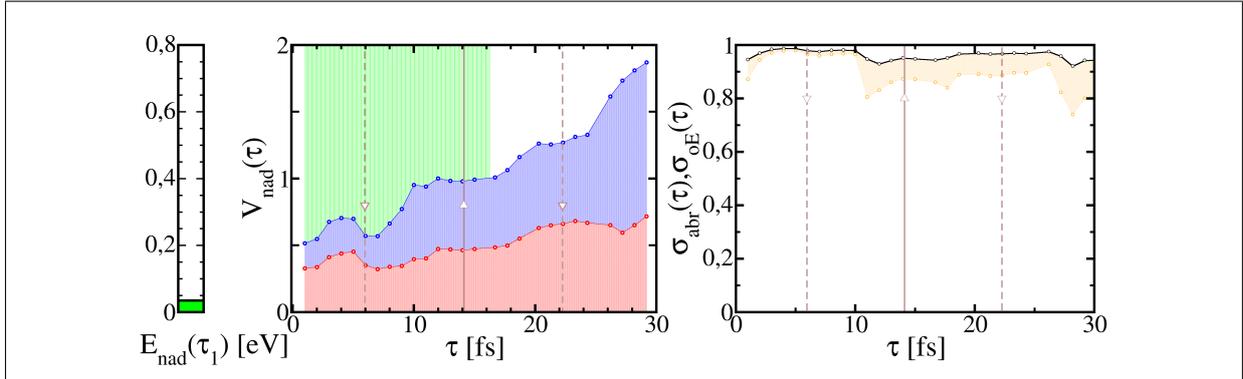
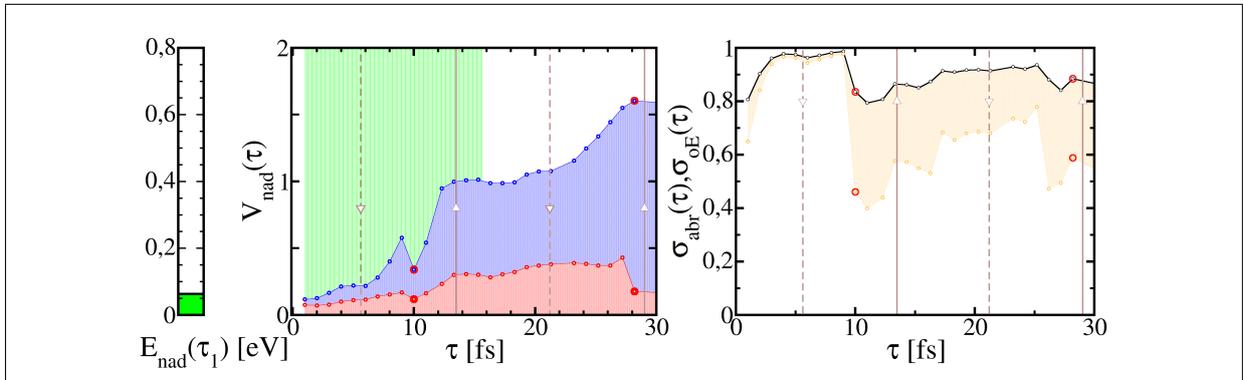
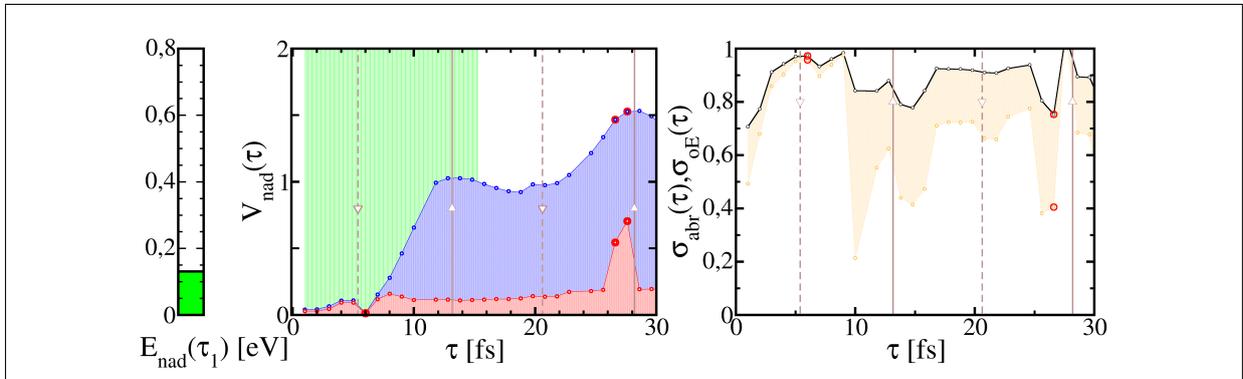
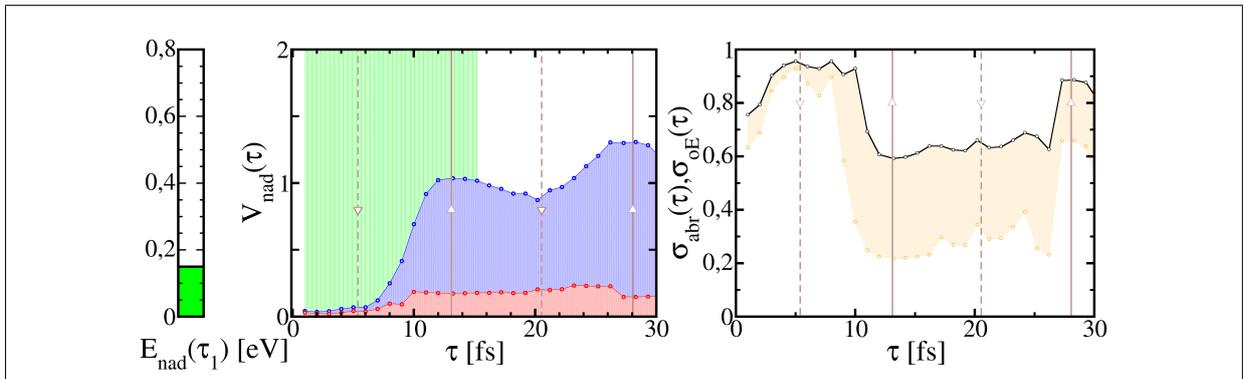
Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 9,17 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

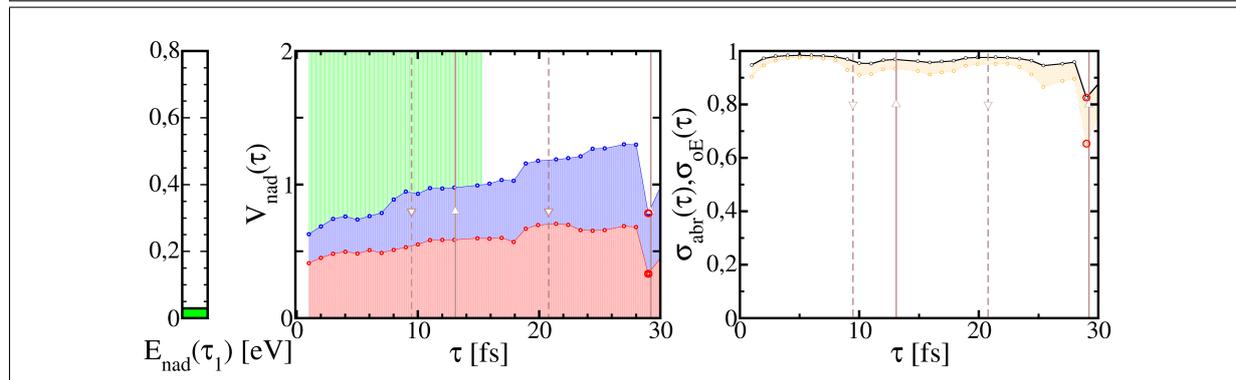
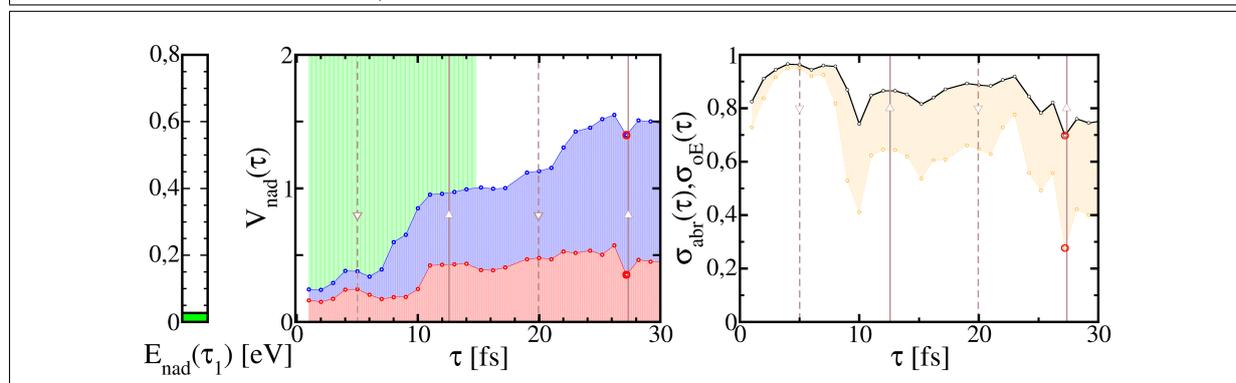
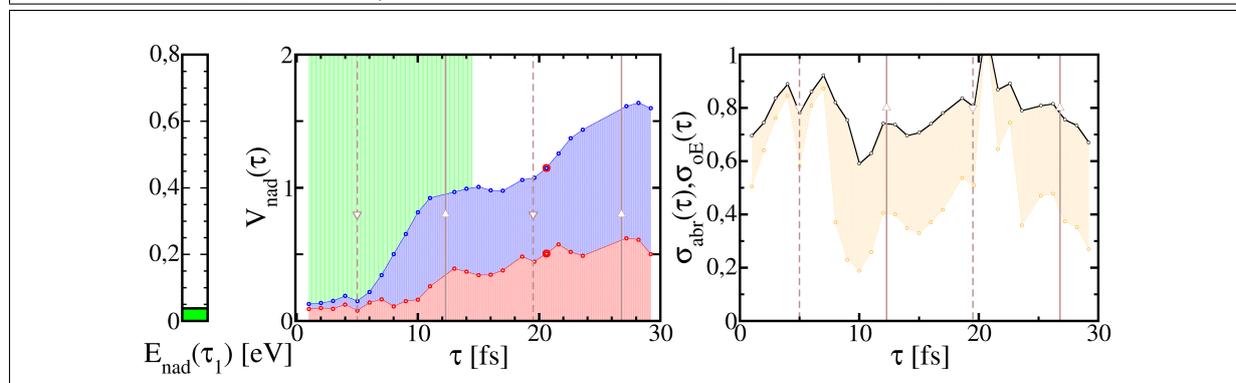
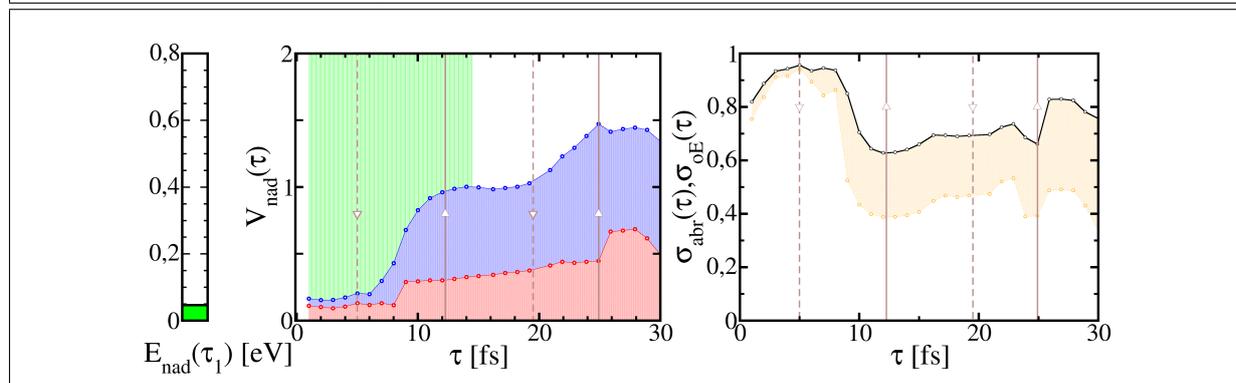


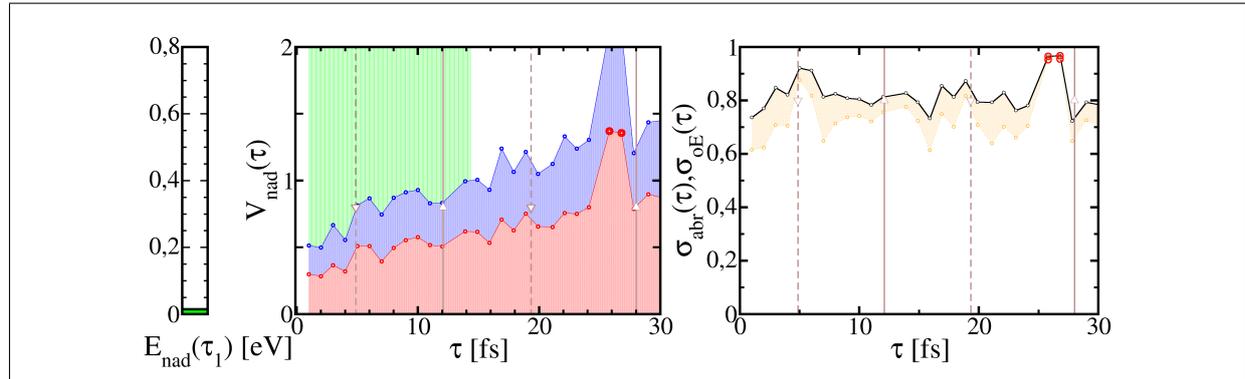
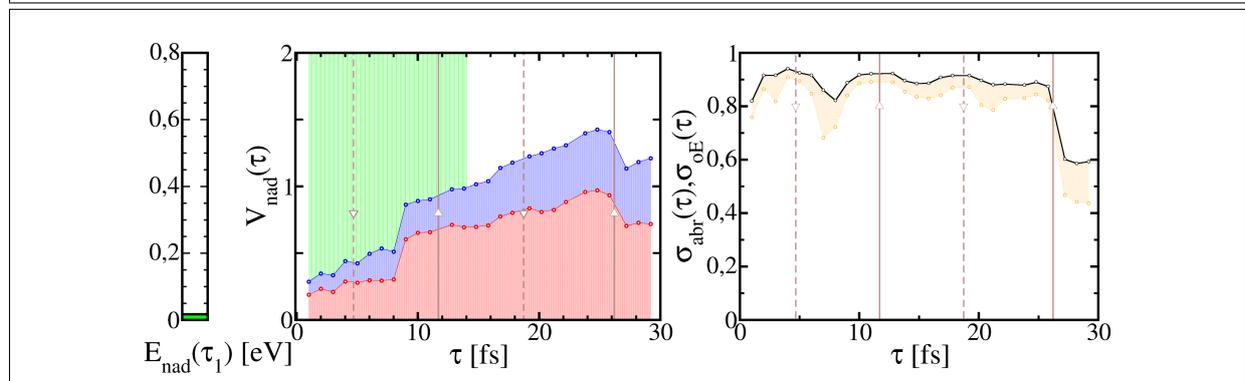
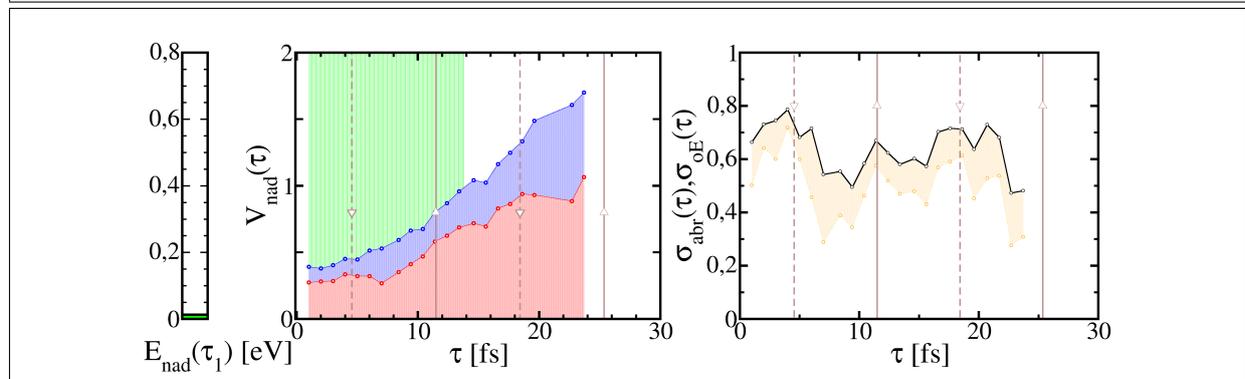
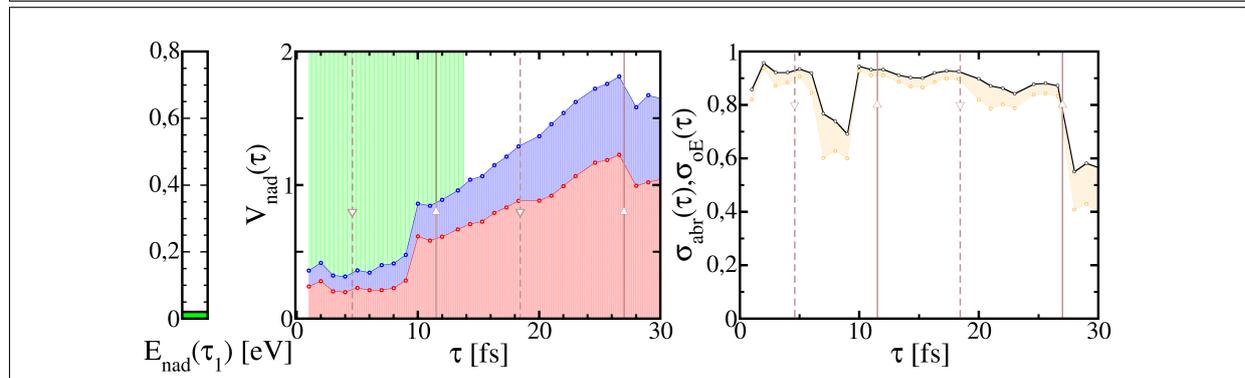
Orientierung: „UP“  $d_{s,init}$ : 9,57 bohr Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

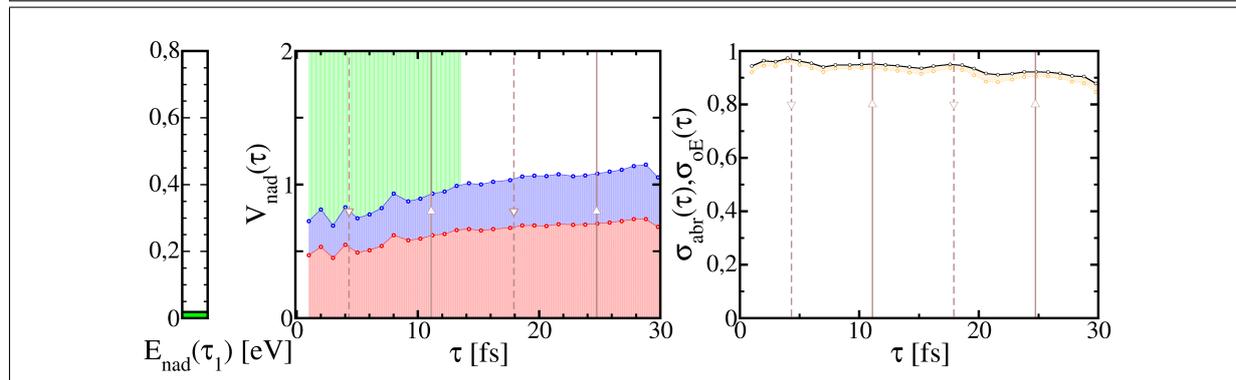
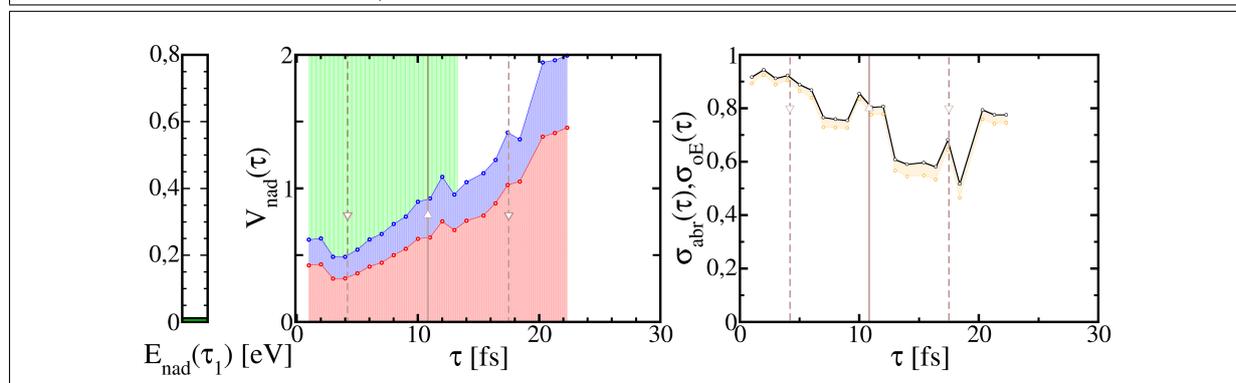
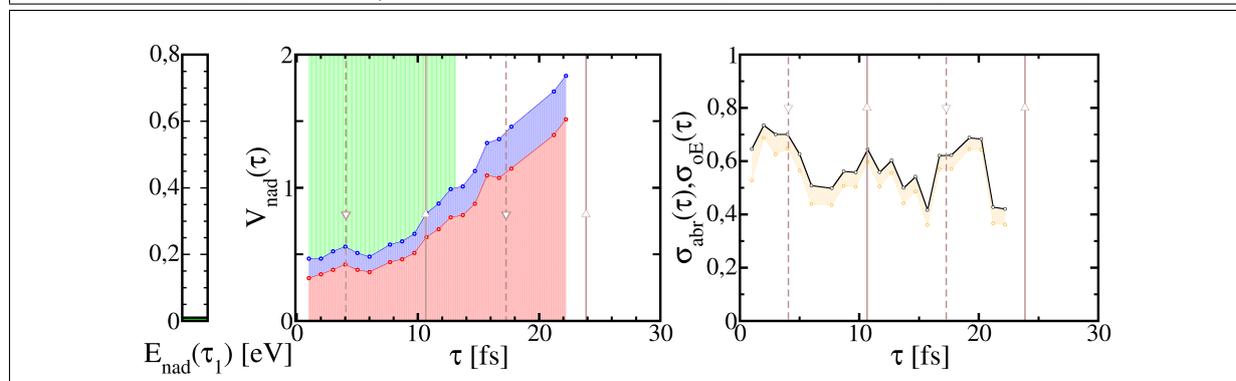
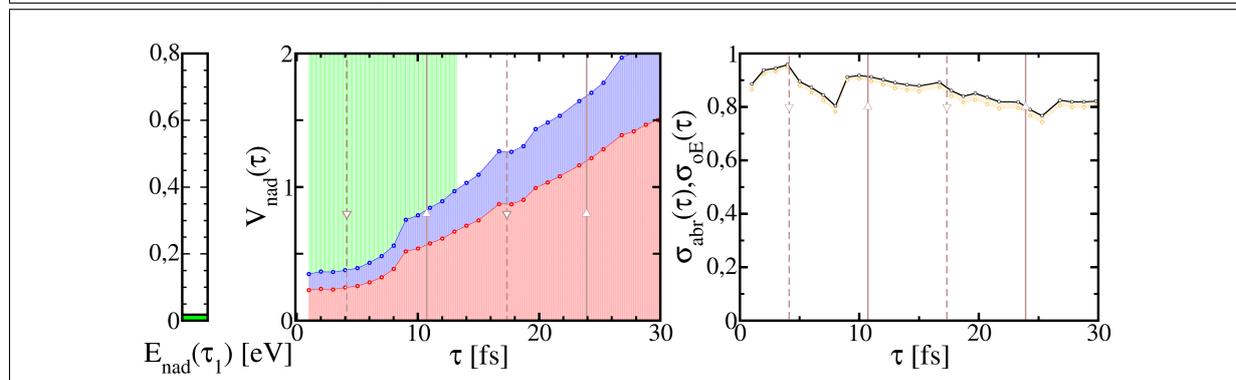
**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 1,98 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 1,65 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 1,32 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 0,99 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 0,66 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

**Simulationen mit  $E_{vib,init} = 0,33 \text{ eV}$** Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 7,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 8,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,07 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1Orientierung: „UP“  $d_{s,init}: 9,57 \text{ bohr}$  Darstellung nach *Abbildungserklärung* B.3.1

Der Vergleich von  $V_{nad}(\tau)$  bei den unterschiedlichen Konfigurationen zeigt, wie schon in Kapitel 5.3.2 dargestellt, den Übergang der Dissipation durch den Mechanismus hin zu elektronischer Reibung bei geringer Schwingungsanregung, da Elektronen und Lochanteil der nicht-adiabatischen Energie bei geringen Schwingungsanregungen gleichmäßig vertreten sind. In diesen Simulationen ist der Anstieg der nicht-adiabatischen Energie näherungsweise monoton. Ein phasenspezifischer Anstieg der nicht-adiabatischen Energie tritt also nicht auf. Es zeigt sich, dass dieser Anstieg der nicht-adiabatischen Energie bei geringeren Schwingungsanregungen auftritt als die Asymmetrie zwischen Elektronen- und Lochanteil des Spektrums. Der Grund liegt darin, dass das LUMO des HCl bei diesen Schwingungsanregungen bereits Anregungen an der Fermienergie des Metalls erzeugen kann. Allerdings erfolgt noch kein Ladungstransfer auf das Molekül, womit keine Anregung in die energetisch hohen Bereiche transportiert werden kann.

Die Verhältnisse  $\sigma_{oE}$  und  $\sigma_{abr}$  zeigen im Wesentlichen nur bei großen nicht-adiabatischen Energien eine Abweichung durch den Ehrenfest-Fehler. Der Effekt wird zwar bei den Simulationen mit großer Schwingungsanregung zu erheblichen Teilen durch Anregungen im physikalisch verbotenen Bereich getragen ( $\sigma_{oE} < 0,5$ ). Da jedoch die Anzahl der Elektronen die Anregung in Zuständen hoher Energie des physikalischen verbotenen Bereichs erhalten klein ist, bleibt die abgeschätzte Dissipation im Bereich von über 0,8 für  $\sigma_{abr}$ . Damit liegt der Ehrenfest-Fehler bei allen Simulationen bei unter 20% des nicht-adiabatischen Effekts.

Die Werte von 0,6 für das Verhältnis  $\sigma_{abr}$  bei einer Schwingungsanregung von  $E_{vib,init} = 0,33 \text{ eV}$  sind jedoch nicht durch den Ehrenfest-Fehler zu erklären. Sie ergeben sich durch die Tatsache, dass mit der Schwingungsanregung von nur  $0,33 \text{ eV}$  der physikalisch verbotene Bereich zu dicht an der Fermienergie liegt. Dazu kommt, dass bei der geringen Anregung numerische Fehler bei der Projektion der Spektren einen signifikanten Beitrag liefern.

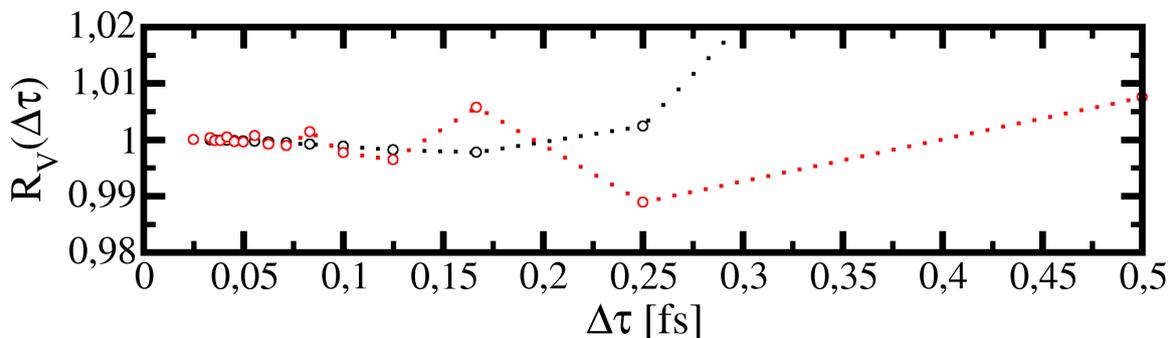
# Anhang C. Weitere Betrachtungen zur Konvergenz der Modellrechnungen

## C.1. Konvergenz in Abhängigkeit der Zeitschrittweite der Integration

Die Schrittweite der Zeitintegration des Modellsystems nach Kapitel 6.1.2 muss so kurz sein, dass sie keinen Einfluss auf die nicht-adiabatische Energie des Modellsystems hat. Da das Integrationsverfahren der Wellenfunktionen exakt bei konstantem Hamiltonoperator ist, ist die Konvergenz der Schrittweite abhängig von dem Verlauf der Adsorbatenergie. Es wäre möglich die Zeitintervalle, in denen sich der Hamiltonoperator nicht ändert, mit Hilfe eines einzigen Integrationsschritts zu integrieren. Da jedoch auch in diesen Zeitintervallen eine Analyse der Simulation mit einer vorgegebenen Abtastrate möglich sein soll, wird die Schrittweite der Integration über die gesamte Simulation konstant gewählt.

Für den Fall einer zeitabhängigen Kopplung müsste der Verlauf dieser Kopplung auch noch berücksichtigt werden. Da diese jedoch im Allgemeinen weniger starken Änderungen unterworfen ist als der Verlauf der Eigenenergie des Adsorbats, kann sie für die Konvergenzuntersuchung als Konstant angenommen werden.

Aufgrund der Periodizität von  $\epsilon_a(\tau)$  wird die Schrittweite als Schritte pro Schwingung angegeben. Die Skalierung mit Zeit kann nämlich analog zu Kapitel 6.2.2.3 auch für die Schrittweite durchgeführt werden. Da die Konvergenz der Schrittweite jedoch nur abhängig von der Anzahl der Schritte ist, die in den Zeitintervallen liegen, in denen sich der Hamiltonoperator als Funktion der Zeit ändert, ergeben sich für die Schrittweite  $\Delta\tau$



**Abbildung C.1.1.:** Verhältnis  $R_{Schritt}(\Delta\tau)$  in Abhängigkeit von der Schrittweite  $\Delta\tau$  bei unterschiedlichem Verlauf von  $\epsilon_a(\tau)$ . (Schwarz:  $\epsilon_a(\tau) = 2 eV + 2 eV \cdot \sin(2\pi \cdot 0,05 \text{ 1/fs} \cdot \tau)$ ; Rot:  $\epsilon_a(\tau) = \max(0; 1 eV + 2 eV \cdot \sin(2\pi \cdot 0,05 \text{ 1/fs} \cdot \tau))$ )

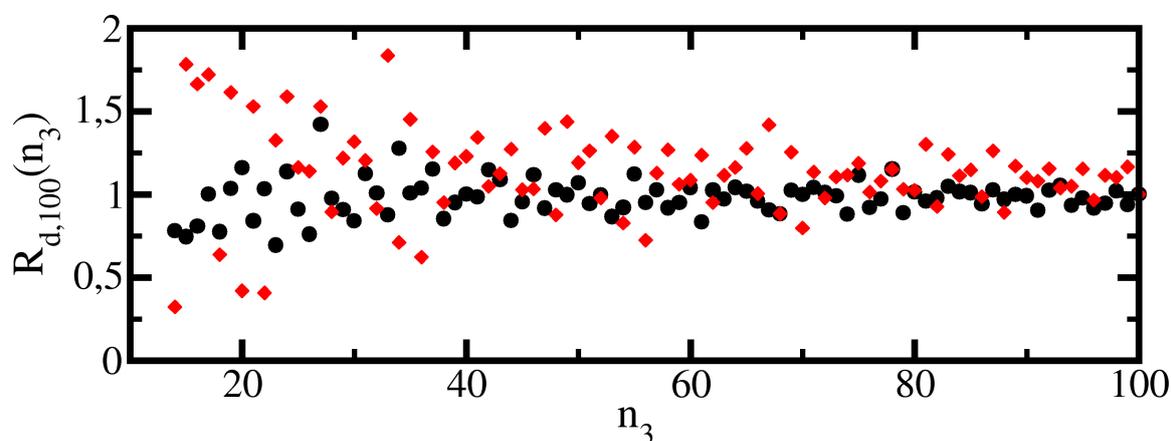
leicht unterschiedliche Konvergenzbedingungen bei unterschiedlichem Verlauf der Adsorbatenenergie  $\epsilon_a(\tau)$  (siehe Abbildung C.1.1). Zur Untersuchung der Konvergenz wird das Verhältnis

$$R_{\text{Schritt}}(\Delta\tau) = \frac{E_d(\Delta\tau)}{E_d(\Delta\tau = 0,025 \text{ fs})}$$

aus dissipierter Energie pro Schwingung  $E_d(\Delta\tau)$ , berechnet mit der Schrittweite  $\Delta\tau$ , zur dissipierten Energie pro Schwingung  $E_d(\Delta\tau = 0,025 \text{ fs})$  bei der kleinsten berechneten Schrittweite gebildet. Wie Abbildung C.1.1 zeigt, ist die Konvergenz bezüglich der Schrittweite im Fall der stellenweise nicht differenzierbaren Funktion nicht monoton. Der Eindruck, der bei großen Schrittweiten entsteht, dass nämlich diese Funktion eher eine Konvergenz bezüglich der Schrittweite erreicht, ist deshalb falsch. Es ist allerdings für beide Verläufe richtig, dass eine Schrittweite von  $\Delta\tau = 0,25 \text{ fs}$  für die Integration ausreichend ist. Damit benötigt die Zeitintegration etwa 80 Stützstellen pro Schwingung, um einen Fehler unterhalb von 2% in der Integration zu erhalten.

## C.2. Konvergenz in Abhängigkeit von der Wahl des $k$ -Punktes

Durch die Wahl des  $k$ -Punktes in den dreidimensionalen Rechnungen kann die Anzahl der für die Konvergenz notwendigen Lagen, reduziert werden. Ein Vergleich der Lagenkonvergenz zwischen dem verwendeten speziellen  $k$ -Punkt der Rechnungen aus Kapitel 6 und dem  $\Gamma$ -Punkt der Oberflächenzelle zeigt, dass für konvergierte Rechnungen im  $\Gamma$ -Punkt etwa 50% mehr Lagen berechnet werden müssen (siehe Abbildung C.2.1). Des Weiteren ist die Streuung um den konvergierten Wert selbst bei großen Lagenzahlen größer. Die Begründung dafür liegt im Wesentlichen in der Anzahl der entarteten Zustände. Im hoch symmetrischen  $\Gamma$ -Punkt gibt es eine Reihe von Zuständen, die entartet sind. Aufgrund von analytischen Überlegungen [126] ist im Fall von hoch symmetrischen  $k$ -Punkten die Anzahl der an das Adsorbat koppelnden Zustände geringer, womit mehr Zustände und damit mehr Lagen benötigt werden, damit die Rechnungen konvergieren.



**Abbildung C.2.1.:** Vergleich der Konvergenz der dissipierten Energie pro Schwingung  $E_d$ , dargestellt als Verhältnis  $R_{d,100}(n_3) = \frac{E_d(n_3)}{E_d(100)}$  bezüglich der Lagenzahl  $n_3$ . Rot:  $\Gamma$ -Punkt als  $k$ -Punkt der Rechnung, Schwarz: spezieller  $k$ -Punkt ( $k_1 = 0,5, k_2 = 0,5$ ). Berechnet mit dem dreidimensionalen Modell ( $t' = 0,6 \text{ eV}$ ;  $t = 1,3 \text{ eV}$ ;  $\epsilon_a(\tau) = 2 \text{ eV} + 2 \text{ eV} \cdot \sin(2\pi \cdot \tau \cdot 0,05 \frac{1}{f_s} + \frac{1}{2}\pi)$ )

# Anhang D. Zusammenfassung der vorbereitenden Rechnungen der DFT- und TDDFT-Rechnungen

Im Rahmen der Diplomarbeit [105] des Autors wurde das System HCl auf einer Aluminium-(111)-Oberfläche bereits untersucht. Diese Untersuchungen sind nicht Bestandteil dieser Dissertation. Da jedoch auf die dort durchgeführten einleitenden Rechnungen und Konvergenzuntersuchungen im Rahmen dieser Arbeit Bezug genommen werden muss, und diese Ergebnisse über die Diplomarbeit [105] hinaus nicht veröffentlicht sind, werden sie an dieser Stelle zusammengefasst.

Die Erzeugung der auch im Rahmen dieser Dissertation benutzen Chlor und Aluminium Pseudopotentiale wurde im Rahmen der Diplomarbeit [105] durchgeführt. Diese Pseudopotentiale haben die üblichen Transferabilitätstests und Tests auf Geisterzustände bestanden.

Mit diesen Potentialen wurden Grundzustandrechnungen für HCl und einen Aluminiumkristall durchgeführt, um die Ergebnisse mit Literaturwerten zu vergleichen. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in der Tabelle D.0.1 zusammengefasst.

Es wurde festgestellt, dass für das HCl-Molekül 40  $Ry$  Abschneideenergie  $E_{cut}$  für die Konvergenz notwendig sind. Für die Konvergenz der Aluminium-Rechnungen waren 15  $Ry$  Abschneideenergie  $E_{cut}$  ausreichend. Durch Verwendung von  $E_{cut} = 10 Ry$  ergaben sich Abweichung von unter 1 % für die Gitterkonstante des Aluminiumfestkörpers und von bis zu 15 % in der Bindungsenergie des HCl-Moleküls.

Die Konvergenz der Physisorptionskurve in der  $C_{3V}$ -Symmetrie, wie sie Abbildung 4.3.1 zeigt, wurde ebenfalls untersucht. Rechnungen mit mehr als einem  $k$ -Punkt ergaben Abweichungen von unter 1  $meV$ . Die Rechnungen mit 10  $Ry$  Abschneideenergie erzeugen eine Abweichung von bis zu 15 % im Bereich des Physisorptionsminimum im Vergleich zu Rechnungen mit 30  $Ry$  Abschneideenergie. Es wurden außerdem Berechnungen mit einem anderen XC-Funktional (Lokale-Dichte-Näherung nach Ceperley und Alder [94]) durchgeführt. Dabei ergab sich ein um 200  $meV$  tiefer liegendes Physisorptionsminimum in der „DOWN“-Konfiguration. Für diese Konfiguration wurden außerdem Berechnungen

Größe	Ergebnis	Literaturwert
HCl-Bindungsabstand	2,44 $bohr$	2,40 $bohr$ [136]
HCl-Bindungsenergie	4,54 $eV$	4,47 $eV$ [136]
HCl-Vibrationsfrequenz	2675 $cm^{-1}$	2885 $cm^{-1}$ [136]
Al-Gitterkonstante	7,66 $bohr$	7,65 $bohr$ [137]

**Tabelle D.0.1.:** Ergebnisse der vorbereitenden Rechnungen zum Grundzustand der Systeme Aluminium-Festkörper und HCl-Molekül.

in den zwei anderen hoch-symmetrischen Punkten durchgeführt. Die Positionierung vor der „*fcc*-Hollow“ Position stellt dabei die energetisch günstigste Position dar. Es wurde festgestellt, dass die Dissoziation des Moleküls auf der Oberfläche  $0,56\text{ eV}$  günstiger ist, als die Physisorption.

Zur Feststellung des Starteffekts von TDDFT-Rechnungen wurden Rechnungen des schwingenden Moleküls bei einem Start aus der Ruhelage mit Rechnungen mit einer Anfangsgeschwindigkeit verglichen. Die Entwicklung der nicht-adiabatischen Energie erfolgte dabei analog. Es trat allerdings eine Anfangsverschiebung im Fall des Starts mit Anfangsgeschwindigkeit auf.

# Literaturverzeichnis

- [1] MUINO, R. D. (Hrsg.) ; BUSNENGO, H. F. (Hrsg.): *Springer Series in Surface Sciences*. Bd. 50: *Dynamics of Gas-Surface Interactions*. Springer-Verlag, Berlin, 2013 V, VII, 1
- [2] JUARISTI, J. I. ; ALDUCIN, M. ; MUINO, R. D. ; BUSNENGO, H. F. ; SALIN, A. : Role of electron-hole pair excitations in the dissociative adsorption of diatomic molecules on metal surfaces. In: *Physical Review Letters* 100 (2008), März, Nr. 11, S. 116102 V, VII, 1, 10, 11, 13
- [3] LUNTZ, A. C. ; MAKKONEN, I. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. ; BIRD, D. M. ; MIZIELINSKI, M. S.: Comment on "Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces". In: *Physical Review Letters* 102 (2009), März, Nr. 10, S. 109601
- [4] JUARISTI, J. I. ; ALDUCIN, M. ; DIEZ MUINO, R. ; BUSNENGO, H. F. ; SALIN, A. : Comment on "Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces"Juaristi et al. Reply. In: *Physical Review Letters* 102 (2009), März, Nr. 10, S. 109602 1, 10, 11
- [5] WODTKE, A. M.: Electronically non-adiabatic influences in surface chemistry and dynamics. In: *Chem. Soc. Rev.* 45 (2016), 3641-3657 V, VII, 6
- [6] RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J. ; MICHELSEN, H. A.: Observation of direct vibrational excitation in collisions of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> with a Cu(111) surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Apr, 2547-2550 V, VII
- [7] WODTKE, A. M. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J.: Energy transfer and chemical dynamics at solid surfaces: The special role of charge transfer. In: *Progress In Surface Science* 83 (2008), April, Nr. 3, S. 167-214 V, VII, 6, 8, 9
- [8] RAN, Q. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Observation of a change of vibrational excitation mechanism with surface temperature: HCl collisions with Au(111). In: *Physical Review Letters* 98 (2007), Juni, Nr. 23, S. 237601 V, VII, 8, 9
- [9] RAHINOV, I. ; COOPER, R. ; YUAN, C. ; YANG, X. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Efficient vibrational and translational excitations of a solid metal surface: State-to-state time-of-flight measurements of HCl( $v=2, J=1$ ) scattering from Au(111). In: *The Journal of chemical physics* 129 (2008), Dezember, Nr. 21, S. 214708 V, VII, 3, 8, 9, 79
- [10] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E. : Ab initio simulation of the spin transition during chemisorption: H/AI(111). In: *Physical Review Letters* 97 (2006), November, Nr. 21, S. 216101 V, VII, 3, 5, 14
- [11] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R. : Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Annalen der Physik* 389 (1927), Nr. 20, 457-484. – ISSN 1521-3889 1
- [12] LIU, T. ; FU, B. ; ZHANG, D. H.: Six-dimensional quantum dynamics study for the dissociative adsorption of HCl on Au(111) surface. In: *The Journal of Chemical Physics* 139 (2013), Nr. 18 1
- [13] WANDEL, K. (Hrsg.): *Surface and Interface Science*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015 1, 13
- [14] WODTKE, A. M. ; TULLY, J. C. ; AUERBACH, D. J.: Electronically non-adiabatic interactions of molecules at metal surfaces: Can we trust the Born-Oppenheimer approximation for surface chemistry? In: *International Reviews In Physical Chemistry* 23 (2004), Oktober, Nr. 4, S. 513-539 1, 6, 41

- [15] TULLY, J. C.: Perspective: Nonadiabatic dynamics theory. In: *The Journal of chemical physics* 137 (2012), Dezember, Nr. 22, S. 22A301–22A301
- [16] GOLIBRZUCH, K. ; BARTELS, N. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: The Dynamics of Molecular Interactions and Chemical Reactions at Metal Surfaces: Testing the Foundations of Theory. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 66 (2015), Nr. 1, 399–425. – PMID: 25580627 1
- [17] WODTKE, A. M. ; HUANG, Y. H. ; AUERBACH, D. J.: Non-Arrhenius surface temperature dependence in vibrational excitation of NO on Au(111): possible evidence for the importance of surface electronic states. In: *Chemical Physics Letters* 364 (2002), Oktober, Nr. 3-4, S. PII S0009–2614(02)01313–1 1, 6
- [18] WODTKE, A. M. ; HUANG, Y. H. ; AUERBACH, D. J.: Interaction of NO( $v=12$ ) with LiF(001): Evidence for anomalously large vibrational relaxation rates. In: *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), Mai, Nr. 17, S. 8033–8041 6
- [19] LARUE, J. ; SCHAEFER, T. ; MATSIEV, D. ; VELARDE, L. ; NAHLER, N. H. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Vibrationally promoted electron emission at a metal surface: electron kinetic energy distributions. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 1, S. 97–99 1, 6, 7, 8
- [20] CARBOGNO, C. : *Non-adiabatic effects in the dissociative adsorption of O<sub>2</sub> on aluminum (111) surface*, Universität Ulm, Diss., 10 2009 1
- [21] MEYER, J. : *Ab initio modeling of energy dissipation during chemical reactions at transition metal surfaces*, Freien Universität Berlin, Diss., 2012 2
- [22] MEYER, J. ; REUTER, K. : Modellierung von Wärmedissipation auf der Nanoskala: ein Einbettungsansatz für chemische Reaktionen auf Metalloberflächen. In: *Angewandte Chemie* 126 (2014), Nr. 18, 4813–4816. – ISSN 1521–3757 2
- [23] LINDENBLATT, M. ; VAN HEYS, J. ; PEHLKE, E. : Molecular dynamics of nonadiabatic processes at surfaces: Chemisorption of H/Al(111). In: *Surface Science* 600 (2006), September, Nr. 18, S. 3624–3628 3, 5, 14
- [24] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E. : Time-dependent density-functional molecular-dynamics study of the isotope effect in chemisorption. In: *Surface Science* 600 (2006), Nr. 23, S. 5068–5073 3, 5, 14
- [25] NIENHAUS, H. ; BERGH, H. S. ; GERGEN, B. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: Electron-hole pair creation at Ag and Cu surfaces by adsorption of atomic hydrogen and deuterium. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), Januar, Nr. 2, S. 446–449 4
- [26] NIENHAUS, H. ; GLASS, S. : Probing the distribution of hot charge carriers generated in Mg surfaces by oxidation. In: *Surface Science* 600 (2006), September, Nr. 18, S. 4285–4289 4
- [27] NIENHAUS, H. ; BERGH, H. S. ; GERGEN, B. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: Selective H atom sensors using ultrathin Ag/Si Schottky diodes. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 26, 4046–4048 15
- [28] NIENHAUS, H. ; WEYERS, S. J. ; GERGEN, B. ; MCFARLAND, E. W.: Thin Au/Ge Schottky diodes for detection of chemical reaction induced electron excitation. In: *Sensors and Actuators B-chemical* 87 (2002), Dezember, Nr. 3, S. PII S0925–4005(02)00303–9 4
- [29] DIESING, D. ; KOVACS, D. ; STELLA, K. ; HEUSER, C. : Characterization of atom and ion-induced “internal“ electron emission by thin film tunnel junctions. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 269 (2011), Nr. 11, 1185–1189. – ISSN 0168–583X 4
- [30] NIENHAUS, H. : Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces. In: *Surface Science Reports* 45 (2002), Nr. 1-2, S. 3–78 4, 5

- [31] HAGEMANN, U. ; KRIX, D. ; NIENHAUS, H. : Electronic Excitations Generated by the Deposition of Mg on Mg Films. In: *Physical Review Letters* 104 (2010), Januar, Nr. 2, S. 028301 4
- [32] HAGEMANN, U. ; TIMMER, M. ; KRIX, D. ; KRATZER, P. ; NIENHAUS, H. : Electronic excitations in magnesium epitaxy: Experiment and theory. In: *Physical Review B* 82 (2010), Oktober, Nr. 15, S. 155420 4, 14, 15
- [33] KRIX, D. ; NUENTHEL, R. ; NIENHAUS, H. : Generation of hot charge carriers by adsorption of hydrogen and deuterium atoms on a silver surface. In: *Physical Review B* 75 (2007), Februar, Nr. 7, S. 073410 5
- [34] RAN, Q. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Direct translation-to-vibrational energy transfer of HCl on gold: Measurement of absolute vibrational excitation probabilities. In: *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 258 (2007), Mai, Nr. 1, S. 1–6 6, 29
- [35] UETA, H. ; GLEESON, M. A. ; KLEYN, A. W.: Scattering of Hyperthermal Nitrogen Atoms from the Ag(111) Surface. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 113 (2009), Nr. 52, 15092-15099. – PMID: 19916510 6
- [36] LYKKE, K. R. ; KAY, B. D.: Rotationally inelastic gas–surface scattering: HCl from Au(111). In: *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990), Nr. 4, 2614-2623 6
- [37] WODTKE, A. M.: Chemistry with stretched molecules. In: *Physics and Chemistry of the Earth Part C-solar-terrestrial and Planetary Science* 26 (2001), Nr. 7, S. European Geophys Soc 6
- [38] WODTKE, A. M. ; YUHUI, H. ; AUERBACH, D. J.: Insensitivity of trapping at surfaces to molecular vibration. In: *Chemical Physics Letters* 413 (2005), September, Nr. 4-6, S. 326–330
- [39] WODTKE, A. M. ; HUANG, Y. H. ; AUERBACH, D. J.: Observation of orientational influences on vibrational energy transfer at metal surfaces: Rotational cooling associated with vibrational relaxation at a metal surface. In: *Chemical Physics Letters* 414 (2005), Oktober, Nr. 1-3, S. 138–142 6
- [40] WODTKE, A. M. ; CHEN, J. ; WHITE, J. ; MATSIEV, D. ; RAN, Q. ; AUERBACH, D. J.: Electronically non-adiabatic interactions at the molecule metal interface. In: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 230 (2005), August, S. U2865–U2866
- [41] WODTKE, A. M. ; COOPER, R. ; BARTELS, C. ; SCHAEFER, T. ; LARUE, J. ; LI, Z. ; AUERBACH, D. J.: Energy transfer at metal surfaces beyond the Born-Oppenheimer approximation. In: *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 241 (2011), März, S. Amer Chem Soc 6
- [42] RAHINOV, I. ; COOPER, R. ; MATSIEV, D. ; BARTELS, C. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Quantifying the breakdown of the Born-Oppenheimer approximation in surface chemistry. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 28, S. 12680–12692 7
- [43] HUANG, Y. ; WODTKE, A. M. ; HOU, H. ; RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J.: Observation of vibrational excitation and deexcitation for NO( $\nu = 2$ ) scattering from Au(111): Evidence for electron-hole-pair mediated energy transfer. In: *Physical Review Letters* 84 (2000), März, Nr. 13, S. 2985–2988 6
- [44] HUANG, Y. H. ; RETTNER, C. T. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Vibrational promotion of electron transfer. In: *Science* 290 (2000), Oktober, Nr. 5489, S. 111–114 6
- [45] SILVA, M. ; JONGMA, R. ; FIELD, R. W. ; WODTKE, A. M.: The dynamics of “stretched molecules“: Experimental studies of highly vibrationally excited molecules with stimulated emission pumping. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 52 (2001), S. 811–852 6

- [46] WHITE, J. D. ; CHEN, J. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Vibrationally promoted electron emission from low work-function metal surfaces. In: *Journal of Chemical Physics* 124 (2006), Februar, Nr. 6, S. 064702 6
- [47] WHITE, J. D. ; CHEN, J. ; MATSIEV, D. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Vibrationally promoted emission of electrons from low work function surfaces: Oxygen and Cs surface coverage dependence. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 23 (2005), Juli, Nr. 4, S. AVS
- [48] LARUE, J. L. ; SCHÄFER, T. ; MATSIEV, D. ; VELARDE, L. ; NAHLER, N. H. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Electron Kinetic Energies from Vibrationally Promoted Surface Exoemission: Evidence for a Vibrational Autodetachment Mechanism. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011), Nr. 50, 14306-14314 6, 7
- [49] SHENVI, N. ; ROY, S. ; TULLY, J. C.: Nonadiabatic dynamics at metal surfaces: independent-electron surface hopping. In: *The Journal of chemical physics* 130 (2009), Mai, Nr. 17, S. 174107 7, 12, 13
- [50] SHENVI, N. ; ROY, S. ; TULLY, J. C.: Dynamical Steering and Electronic Excitation in NO Scattering from a Gold Surface. In: *Science* 326 (2009), November, Nr. 5954, S. 829–832 7, 12
- [51] KRÜGER, B. C. ; BARTELS, N. ; BARTELS, C. ; KANDRATSENKA, A. ; TULLY, J. C. ; WODTKE, A. M. ; SCHÄFER, T. : NO Vibrational Energy Transfer on a Metal Surface: Still a Challenge to First-Principles Theory. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 6, 3268-3272 7
- [52] KOROLIK, M. ; SUCHAN, M. ; JOHNSON, M. ; ARNOLD, D. ; REISLER, H. ; WITTIG, C. : Survival of HCl( $v=2$ ) in trapping-desorption from MgO(100). In: *Chemical Physics Letters* 326 (2000), Nr. 1-2, 11 - 21. – ISSN 0009–2614 9
- [53] SHIRHATTI, P. R. ; GEWEKE, J. ; STEINSIEK, C. ; BARTELS, C. ; RAHINOV, I. ; AUERBACH, D. J. ; WODTKE, A. M.: Activated Dissociation of HCl on Au(111). In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 7 (2016), Nr. 7, 1346-1350. – PMID: 26990513 9
- [54] MARQUES, M. A. L. (Hrsg.) ; MAITRA, N. T. (Hrsg.) ; NOGUEIRA, F. M. S. (Hrsg.) ; GROSS, E. K. U. (Hrsg.) ; RUBIO, A. (Hrsg.): *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*. Berlin : Springer, 2012 (Lecture Notes in Physics, Vol. 837) 10, 20, 21, 22
- [55] GOIKOETXEA, I. ; JUARISTI, J. I. ; ALDUCIN, M. ; DIEZ MUINO, R. : Dissipative effects in the dynamics of N<sub>2</sub> on tungsten surfaces. In: *Journal of Physics-condensed Matter* 21 (2009), Juli, Nr. 26, S. 264007 10, 13, 109
- [56] TULLY, J. C. ; PRESTON, R. K.: Trajectory Surface Hopping Approach to Nonadiabatic Molecular Collisions: The Reaction of H<sup>+</sup> with D<sub>2</sub>. In: *The Journal of Chemical Physics* 55 (1971), Nr. 2, 562-572 11
- [57] TULLY, J. C.: Molecular dynamics with electronic transitions. In: *The Journal of Chemical Physics* 93 (1990), Nr. 2, 1061-1071 11, 12
- [58] TAPAVICZA, E. ; TAVERNELLI, I. ; ROTH LISBERGER, U. : Trajectory Surface Hopping within Linear Response Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), Jan, 023001 12
- [59] TAPAVICZA, E. ; TAVERNELLI, I. ; ROTH LISBERGER, U. ; FILIPPI, C. ; CASIDA, M. E.: Mixed time-dependent density-functional theory/classical trajectory surface hopping study of oxirane photochemistry. In: *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), Nr. 12
- [60] DOLTSINIS, N. L. ; MARX, D. : Nonadiabatic Car-Parrinello Molecular Dynamics. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Apr, 166402

- [61] HABENICHT, B. F. ; CRAIG, C. F. ; PREZHDO, O. V.: Time-Domain *Ab Initio* Simulation of Electron and Hole Relaxation Dynamics in a Single-Wall Semiconducting Carbon Nanotube. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), May, 187401
- [62] CRAIG, C. F. ; DUNCAN, W. R. ; PREZHDO, O. V.: Trajectory Surface Hopping in the Time-Dependent Kohn-Sham Approach for Electron-Nuclear Dynamics. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Oct, 163001
- [63] PREZHDO, O. V. ; ROSSKY, P. J.: Mean-field molecular dynamics with surface hopping. In: *The Journal of Chemical Physics* 107 (1997), Nr. 3, 825-834
- [64] ZHU, C. ; JASPER, A. W. ; TRUHLAR, D. G.: Non-Born-Oppenheimer trajectories with self-consistent decay of mixing. In: *The Journal of Chemical Physics* 120 (2004), Nr. 12, 5543-5557
- [65] JASPER, A. W. ; STECHMANN, S. N. ; TRUHLAR, D. G.: Fewest-switches with time uncertainty: A modified trajectory surface-hopping algorithm with better accuracy for classically forbidden electronic transitions. In: *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002), Nr. 13, 5424-5431 12
- [66] ROY, S. ; SHENVI, N. ; TULLY, J. C.: Dynamics of Open-Shell Species at Metal Surfaces. In: *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), September, Nr. 37, S. 16311–16320 13
- [67] BAER, R. ; SIAM, N. : Real-time study of the adiabatic energy loss in an atomic collision with a metal cluster. In: *The Journal of Chemical Physics* 121 (2004), Nr. 13, 6341-6345 13, 58
- [68] QUIJADA, M. ; BORISOV, A. G. ; NAGY, I. ; MUINO, R. D. ; ECHENIQUE, P. M.: Time-dependent density-functional calculation of the stopping power for protons and antiprotons in metals. In: *Physical Review A* 75 (2007), April, Nr. 4, S. 042902
- [69] ALDUCIN, M. ; BUSNENGO, H. F. ; DIEZ MUINO, R. : Dissociative dynamics of spin-triplet and spin-singlet O<sub>2</sub> on Ag(100). In: *Journal of Chemical Physics* 129 (2008), Dezember, Nr. 22, S. 224702
- [70] GONZALEZ, M. G. ; RODRIGUEZ, J. D. ; RUBIO-LAGO, L. ; GARCIA-VELA, A. ; BANARES, L. : Slice imaging and wave packet study of the photodissociation of CH<sub>3</sub>I in the blue edge of the A-band: evidence of reverse <sup>3</sup>Q<sub>0</sub> ← <sup>1</sup>Q<sub>1</sub> non-adiabatic dynamics. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13 (2011), Nr. 36, S. 16404–16415
- [71] MARTIN-GONDRE, L. ; BOCAN, G. ; ALDUCIN, M. ; JUARISTI, J. ; NO, R. D. M.: Energy dissipation channels in the adsorption of N on Ag(1 1 1). In: *Computational and Theoretical Chemistry* 990 (2012), 126 - 131. – ISSN 2210–271X 13, 109
- [72] FEYNMAN, R. P.: Forces in Molecules. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), Aug, Nr. 4, S. 340–343 13
- [73] LI, X. S. ; TULLY, J. C. ; SCHLEGEL, H. B. ; FRISCH, M. J.: Ab initio Ehrenfest dynamics. In: *Journal of Chemical Physics* 123 (2005), August, Nr. 8, S. 084106 14
- [74] ISBORN, C. M. ; LI, X. ; TULLY, J. C.: Time-dependent density functional theory Ehrenfest dynamics: collisions between atomic oxygen and graphite clusters. In: *The Journal of chemical physics* 126 (2007), April, Nr. 13, S. 134307 14
- [75] BOCKSTEDTE, M. ; KLEY, A. ; NEUGEBAUER, J. ; SCHEFFLER, M. : Density-functional theory calculations for poly-atomic systems: electronic structure, static and elastic properties and ab initio molecular dynamics. In: *Computer Physics Communications* 107 (1997), Nr. 1-3, 187 - 222. – ISSN 0010–4655 14, 24, 25, 120
- [76] VAN HEYS, J. ; LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E. : Molecular-dynamics simulations of non-adiabatic processes at surfaces. In: *Phase Transitions* 78 (2005), September, Nr. 9-11, S. Deutsch Forsch Gemeinsh; Konrad Krieger Stift; Duisburger Univ Gesell 14, 24, 121

- [77] TIMMER, M. ; KRATZER, P. : Electron-hole spectra created by adsorption on metals from density functional theory. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), Apr, 165407 14, 15
- [78] TIMMER, M. ; KRATZER, P. : Theoretical investigation of the influence of isotope mass on chemi-currents during adsorption of H on K(110). In: *Surface Science* 604 (2010), August, Nr. 17-18, S. 1452–1458 15
- [79] TIMMER, M. : *Ab initio theory of electronic excitations at surfaces*, Universität Duisburg Essen, Diss., 2010 14, 15
- [80] MIZIELINSKI, M. S. ; BIRD, D. M.: Accuracy of perturbation theory for nonadiabatic effects in adsorbate-surface dynamics. In: *Journal of Chemical Physics* 132 (2010), Mai, Nr. 18, S. 184704 15, 17
- [81] D'AGLIANO, E. G. ; KUMAR, P. ; SCHAICH, W. ; SUHL, H. : Brownian motion model of the interactions between chemical species and metallic electrons: Bootstrap derivation and parameter evaluation. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), Mar, 2122–2143 15
- [82] TRAIL, J. R. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. : Electron-hole pair creation by atoms incident on a metal surface. In: *Journal of Chemical Physics* 119 (2003), August, Nr. 8, S. 4539–4549 15, 16
- [83] TRAIL, J. R. ; GRAHAM, M. C. ; BIRD, D. M.: Electronic damping of molecular motion at metal surfaces. In: *Computer Physics Communications* 137 (2001), Nr. 1, 163 - 173. – ISSN 0010–4655
- [84] TRAIL, J. R. ; GRAHAM, M. C. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. : Energy loss of atoms at metal surfaces due to electron-hole pair excitations: First-principles theory of “chemicurrents“. In: *Physical Review Letters* 88 (2002), April, Nr. 16, S. 166802 15, 16
- [85] NIENHAUS, H. ; BERGH, H. S. ; GERGEN, B. ; MAJUMDAR, A. ; WEINBERG, W. H. ; MCFARLAND, E. W.: Direct detection of electron-hole pairs generated by chemical reactions on metal surfaces. In: *Surface Science* 445 (2000), Januar, Nr. 2-3, S. 335–342 16
- [86] MIZIELINSKI, M. S.: *A theory of electron-hole pair excitation in the adsorption of simple atoms on metal surfaces*, University of Bath, Diss., 2007 16, 17
- [87] MIZIELINSKI, M. S. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. : Electronic nonadiabatic effects in the adsorption of hydrogen atoms on metals. In: *Journal of Chemical Physics* 122 (2005), Februar, Nr. 8, S. 084710 17
- [88] MIZIELINSKI, M. S. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. : Spectrum of electronic excitations due to the adsorption of atoms on metal surfaces. In: *The Journal of chemical physics* 126 (2007), Januar, Nr. 3, S. 034705
- [89] MIZIELINSKI, M. S. ; BIRD, D. M. ; PERSSON, M. ; HOLLOWAY, S. : Newns-Anderson model of chemicurrents in H/Cu and H/Ag. In: *Surface Science* 602 (2008), Juli, Nr. 14, S. 2617–2622 17
- [90] ANDERSON, P. W.: Localized Magnetic States in Metals. In: *Phys. Rev.* 124 (1961), Oct, 41–53 17
- [91] NEWNS, D. M.: Self-Consistent Model of Hydrogen Chemisorption. In: *Phys. Rev.* 178 (1969), Feb, 1123–1135 17
- [92] HOHENBERG, P. ; KOHN, W. : Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev.* 136 (1964), Nov, Nr. 3B, S. B864–B871 19
- [93] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), Nov, A1133–A1138 19

- [94] CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J.: Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), Aug, Nr. 7, S. 566–569 20, 143
- [95] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M. : Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Oct, Nr. 18, S. 3865–3868 20, 23, 31, 53
- [96] THONHAUSER, T. ; COOPER, V. R. ; LI, S. ; PUZDER, A. ; HYLDGAARD, P. ; LANGRETH, D. C.: Van der Waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der Waals bond. In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 76 (2007), Nr. 12, 125112 20
- [97] RUNGE, E. ; GROSS, E. K. U.: Density-Functional Theory for Time-Dependent Systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), Mar, Nr. 12, S. 997 20
- [98] VIGNALE, G. : Real-time resolution of the causality paradox of time-dependent density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 77 (2008), Jun, 062511 21
- [99] PECHUKAS, P. ; LIGHT, J. C.: On the Exponential Form of Time-Displacement Operators in Quantum Mechanics. In: *The Journal of Chemical Physics* 44 (1966), Nr. 10, 3897-3912 22
- [100] REINING, L. ; OLEVANO, V. ; RUBIO, A. ; ONIDA, G. : Excitonic Effects in Solids Described by Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Jan, 066404 22, 75
- [101] SHARMA, S. ; DEWHURST, J. K. ; SANNA, A. ; GROSS, E. K. U.: Bootstrap Approximation for the Exchange-Correlation Kernel of Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 107 (2011), Oct, 186401
- [102] SOTTILE, F. ; OLEVANO, V. ; REINING, L. : Parameter-Free Calculation of Response Functions in Time-Dependent Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Jul, 056402
- [103] BOTTI, S. ; FOURREAU, A. ; NGUYEN, F. m. c. ; RENAULT, Y.-O. ; SOTTILE, F. ; REINING, L. : Energy dependence of the exchange-correlation kernel of time-dependent density functional theory: A simple model for solids. In: *Phys. Rev. B* 72 (2005), Sep, 125203 22, 75
- [104] ENGEL, E. ; DREIZLER, R. M.: *Density Functional Theory*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011 23, 41
- [105] GROTEMEYER, M. : *Elektronische Energiedissipation bei Streuung von Molekülen an Metalloberflächen: HCl/Al(111)*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Diplomarbeit, 2009 25, 29, 31, 40, 51, 52, 54, 75, 121, 143
- [106] GROTEMEYER, M. ; PEHLKE, E. : Electronic Energy Dissipation During Scattering of Vibrationally Excited Molecules at Metal Surfaces: *Ab initio* Simulations for HCl/Al(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), Jan, 043201 25
- [107] GROTEMEYER, M. ; PEHLKE, E. : Non-adiabatic Effects at Surfaces Simulated with TDDFT Molecular Dynamics. In: MUINO, R. D. (Hrsg.) ; BUSNENGO, H. F. (Hrsg.): *Dynamics of Gas-Surface Interactions* Bd. 50. Springer-Verlag, Berlin, 2013, Kapitel 12, S. 299–321 25
- [108] HAYNES, W. M. (Hrsg.): *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC Press, 2012 26
- [109] HOLLEMANN, A. F. ; WIBERG, E. : *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Berlin : Walter de Gruyter & Co, 1971 29
- [110] NEEDS, R. J.: Calculations of the Surface Stress Tensor at Aluminum (111) and (110) Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 58 (1987), Jan, 53–56 29
- [111] ALDUCIN, M. ; DIEZ MUIÑO, R. ; BUSNENGO, H. F. ; SALIN, A. : Low sticking probability in the nonactivated dissociation of N<sub>2</sub> molecules on W(110). In: *Journal of Chemical Physics* 125 (2006), Oktober, Nr. 14, S. 144705 30

- [112] ALDUCIN, M. ; MUIÑO, R. D. ; BUSNENGO, H. F. ; SALIN, A. : Dissociative adsorption of N<sub>2</sub> on W(110): Theoretical study of the dependence on the incidence angle. In: *Surface Science* 601 (2007), September, Nr. 18, S. 3726–3730 30
- [113] KLEINMAN, L. ; BYLANDER, D. M.: Efficacious Form for Model Pseudopotentials. In: *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), May, Nr. 20, S. 1425–1428 31, 53, 121
- [114] SHENYAVSKAYA, E. A. ; YUNGMAN, V. S.: NIST-JANAF Thermochemical Tables. III. Diatomic Hydrogen Halide Gases. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 33 (2004), S. 923–957 31
- [115] DION, M. ; RYDBERG, H. ; SCHRÖDER, E. ; LANGRETH, D. C. ; LUNDQVIST, B. I.: Van der Waals Density Functional for General Geometries. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Jun, Nr. 24, S. 246401 37
- [116] RYDBERG, H. ; DION, M. ; JACOBSON, N. ; SCHRÖDER, E. ; HYLDGAARD, P. ; SIMAK, S. I. ; LANGRETH, D. C. ; LUNDQVIST, B. I.: Van der Waals Density Functional for Layered Structures. In: *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003), Sep, Nr. 12, S. 126402 37
- [117] BERLAND, K. ; COOPER, V. R. ; LEE, K. ; SCHRÖDER, E. ; THONHAUSER, T. ; HYLDGAARD, P. ; LUNDQVIST, B. I.: van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW-DF method. In: *Reports on Progress in Physics* 78 (2015), Nr. 6, 066501 37
- [118] GRIMME, S. : Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. In: *Journal of Computational Chemistry* 27 (2006), Nr. 15, 1787–1799. – ISSN 1096–987X 37, 38
- [119] BADER, R. : *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. New York : Oxford University Press, 1990 40, 41
- [120] FOX, R. E.: Negative Ion Formation in Hydrogen Chloride by Electron Impact. In: *The Journal of Chemical Physics* 26 (1957), Nr. 5, 1281–1284 40
- [121] EASTMENT, R. M. ; MEE, C. H. B.: Work function measurements on (100), (110) and (111) surfaces of aluminium. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 3 (1973), Nr. 9, 1738 41
- [122] HOLLOWAY, S. ; NORSKOV, J. K.: *Bonding at Surfaces*. Liverpool : Liverpool University Press, 1991 44, 90
- [123] LINDENBLATT, M. ; PEHLKE, E. ; DUVENBECK, A. ; RETHFELD, B. ; WUCHER, A. : Kinetic excitation of solids: The concept of electronic friction. In: *Nuclear Instruments & Methods In Physics Research Section B-beam Interactions With Materials and Atoms* 246 (2006), Mai, Nr. 2, S. 333–339 66, 71
- [124] LIEBSCH, A. : *Electronic Excitations at Metal Surfaces*. Springer, 1997 71
- [125] ASHCROFT, N. ; MERMIN, D. : *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2012. – ISBN 9783486713015 82, 88
- [126] PEHLKE, ECKHARD: Private Mitteilung 99, 142
- [127] MOSHINSKY, M. ; SADURNI, E. : Transient Phenomena in Quantum Bound States Subjected to a Sudden Perturbation. In: *SIGMA* 1 (2005), S. 9 104
- [128] MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Jun, Nr. 12, S. 5188–5192 120
- [129] EVARESTOV, R. A. ; SMIRNOV, V. P.: Special points of the brillouin zone and their use in the solid state theory. In: *physica status solidi (b)* 119 (1983), Nr. 1, 9–40. – ISSN 1521–3951 120

- 
- [130] FUCHS, M. ; SCHEFFLER, M. : Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. In: *Computer Physics Communications* 119 (1999), Nr. 1, 67 - 98. – ISSN 0010-4655 121
- [131] HAMANN, D. R.: Generalized norm-conserving pseudopotentials. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Aug, 2980-2987 121
- [132] VAN HEYS, J. : *Ultraschnelle Dynamik der Si(001)-Oberfläche*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Diss., 2007 121
- [133] SUZUKI, M. : General Nonsymmetric Higher-Order Decomposition of Exponential Operators and Symplectic Integrators. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 61 (1992), Nr. 9, 3015-3019 122
- [134] SUZUKI, M. ; YAMAUCHI, T. : Convergence of unitary and complex decompositions of exponential operators. In: *Journal of Mathematical Physics* 34 (1993), Nr. 10, 4892-4897
- [135] SUGINO, O. ; MIYAMOTO, Y. : Density-functional approach to electron dynamics: Stable simulation under a self-consistent field. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Jan, Nr. 4, S. 2579-2586 122
- [136] ALAVI, S. ; SORESCU, D. C. ; THOMPSON, D. L.: Adsorption of HCl on Single-Crystal  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001) Surface; A DFT Study. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Nr. 1, 186-195 143
- [137] HERMANN, K. : *Crystallography and Surface Structure: An Introduction for Surface Scientists and Nanoscientists*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011 143



# Veröffentlichungen und Konferenzbeiträge

## Veröffentlichungen

- GROTEMEYER, Michael ; PEHLKE, Eckhard: Electronic Energy Dissipation During Scattering of Vibrationally Excited Molecules at Metal Surfaces: *Ab initio* Simulations for HCl/Al(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 112 (2014), Jan, 043201
- GROTEMEYER, Michael ; PEHLKE, Eckhard: Non-adiabatic Effects at Surfaces Simulated with TDDFT Molecular Dynamics. In: MUINO, R. D. (Hrsg.) ; BUSNENGO, H. F. (Hrsg.): *Dynamics of Gas-Surface Interactions* Bd. 50. Springer-Verlag, Berlin, 2013, Kapitel 12, S. 299–321 29

## Konferenzbeiträge

### Poster

- **23. März 2010** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
Ab initio molecular dynamics simulation of electronic energy dissipation: HCl/Al(111)  
*DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg, Deutschland*
- **27. März 2012** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
Electronic energy dissipation - obtain mechanisms and models from TDDFT  
*DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Berlin, Deutschland*
- **1. April 2014** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
Electron-hole pair-vibrational coupling during scattering of HCl/Al(111): TDDFT-MD and model study  
*DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Dresden, Deutschland*

### Vorträge

- **17. März 2011** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
Electronic energy dissipation of vibrationally excited HCl/Al(111): model study and ab initio results  
*DPG Frühjahrstagung der Sektion AMOP und der Sektion Kondensierte Materie, Dresden, Deutschland*
- **1. September 2011** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
Energy transfer from molecular vibrations to substrate electron-hole pair excitations

for HCl/Al(111): from ab initio simulations to model Hamiltonian  
*European Conference on Surface Science, Wrocław, Polen*

- **14. März 2013** Michael GROTEMEYER und Eckhard PEHLKE  
The effect of vibrational amplitude on electronic energy dissipation via electron-hole pair-vibrational coupling  
*DPG Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, Regensburg, Deutschland*

# Lebenslauf

## PERSÖNLICHE DATEN

---

Michael Karl Grotemeyer  
geboren am 23. Februar 1983 in Bielefeld  
verheiratet, 1 Kind  
deutsch

## SCHULAUSSBILDUNG

---

09/1989-07/1993 St. Lantbert Grundschule, Freising  
09/1993-07/1999 Röntgen-Gymnasium-Würzburg  
08/1999-06/2002 Humboldt Schule Kiel  
06/2002 Allgemeine Hochschulreife

## STUDIUM

---

10/2002-10/2004 Grundstudium der Physik an der Christian-Albrechts  
Universität zu Kiel  
10/2002-11/2004 Grundstudium der Mathematik an der Christian-Albrechts  
Universität zu Kiel  
10/2004-03/2009 Hauptstudium der Physik an der Christian-Albrechts  
Universität zu Kiel  
11/2007-03/2009 Diplomarbeit am Institut für theoretische Physik und  
Astrophysik, Christian-Albrechts Universität zu Kiel  
*Elektronische Energiedissipation bei Streuung von Molekülen  
an Metalloberflächen: HCl/Al(111)*  
03/2009 Diplom Physik

## PROMOTION

---

03/2009-2016 Promotion am Institut für theoretische Physik und  
Astrophysik, Christian-Albrechts Universität zu Kiel  
*Ab initio Berechnungen zur Anregung von  
Elektronen-Loch-Paaren durch Molekülschwingungen am  
Beispiel von HCl auf Al(111)*



## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass die vorliegende Dissertation – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer und der Verwendung der angegebenen Hilfsmittel – nach Inhalt und Form meine eigene ist.

Sie hat weder ganz noch teilweise an einer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind in Teilen bereits in wissenschaftlichen Fachzeitschriften veröffentlicht worden. Eine ausführliche Publikationsliste findet sich auf Seite 155ff.

Diese Arbeit ist unter Einhaltung der Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft entstanden.

Kiel, den