

Hochdimensionale Adsorptions- und Desorptionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium

Moritz Hilf

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik
der Technischen Universität München
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. D. Menzel
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. W. Brenig, emeritiert
2. Univ.-Prof. Dr. A. Groß

Die Dissertation wurde am 13.03.2000 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 04.04.2000 angenommen.

*Laß die Moleküle rasen,
was sie auch zusammenknobeln!*

C. Morgenstern, Galgenlieder, 1905

Mein Dank richtet sich zuallererst an Prof. Dr. W. Brenig für seine vielfältige Unterstützung während der Erstellung dieser Arbeit sowie für sein intensives Interesse an ihren Ergebnissen und seiner ständigen Bereitschaft, Fragen aller Art zu diskutieren. Ich habe mich durch ihn stets sehr gefördert gefühlt.

Prof. Dr. R. Brako möchte ich danken für die fruchtbare Zusammenarbeit während seiner Aufenthalte hier in München. Prof. U. Höfer und Michael Dürr danke ich für die frühzeitigen Informationen über das Molekularstrahl-Experiment und für ihre Diskussionsbereitschaft.

Prof. Dr. H. Kasai danke ich für seine herzliche Gastfreundschaft und für seine Förderung während meines Aufenthaltes in seinem "lab" in Osaka. Dr. W. A. Diño sei vielenmalen für seinen Beitrag hierzu und für seine Fürsorge gedankt. Ihnen beiden und Y. Miura danke ich für die erfolgreiche Zusammenarbeit in Osaka.

Dr. E. Pehlke, Dr. P. Kratzer und Prof. Dr. A. Groß haben durch viele Anregungen meine Arbeit unterstützt. Ihnen und meinen ehemaligen und jetzigen Kollegen Dr. R. Russ, Dr. B. Gammel, Dr. F. Evers, Dr. H. Müller, Christian Bach und Markus Lischka sowie den Sekretärinnen Frau M. Glandien und Frau H. Sprzagala danke ich für die angenehme und anregende Arbeitsatmosphäre an der TUM.

Meiner Familie danke ich für ihre vielgestaltige Unterstützung und für das Sponsern meines Notebooks Max. Fürs Korrekturlesen möchte ich mich bei Christine Braun, Marion Gramsamer sowie Sigrid und Juliane Hilf bedanken.

Die Arbeit wurde aus Mitteln des Sonderforschungsbereichs 338 (Adsorption an Festkörperoberflächen: Mikroskopische Analyse von Zuständen und Prozessen) der DFG und durch ein HSP II-Stipendium des DAAD finanziert.

Garching, den 10. März 2000

MORITZ HILF

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	11
1 7-D Modell der Reaktionsdynamik	13
1.1 7-D Hamiltonian	14
1.1.1 Reaktionspfadformalismus	15
1.1.2 Translationspotential	19
1.1.3 Vibrationspotential	20
1.1.4 Rotationspotential	21
1.1.5 Korrugationspotential	23
1.1.6 Phononenpotential	24
1.2 Schlussbemerkung	25
2 Quantenmechanische Lösungsverfahren	27
2.1 Berechnung experimenteller Größen	27
2.1.1 Detailliertes Gleichgewicht	31
2.2 Zeitabhängige Methoden	33
2.3 Zeitunabhängige Methoden	34
2.3.1 Coupled-Channel Gleichung	34
2.3.2 Das INTRA-LORE Verfahren	35
Berechnung der Stufentransformationsmatrix	37
Iterationsgleichungen	38
2.3.3 Basiswahl	40
H_0 -bezogene Basis	41
Optimierte Basiswahl: Quantentrajektorien	44
Beispiel: 1-D Korrugation	51
2.3.4 Zeitunabhängiges Hybrid-Verfahren	57
3 Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium	61
3.1 Das Reaktionssystem	62
3.1.1 Das Wasserstoffmolekül	62
3.1.2 Reine Siliziumoberflächen	63
3.1.3 Wasserstoffbedeckte Siliziumoberflächen	64
Diffusion	65
3.2 Ad- und Desorptionsdynamik von $H_2/Si(001)$: Einführung	65

3.2.1	Barrier-Puzzle und phononenassistiertes Haften	66
3.2.2	Mikroskopische Bilder der Reaktionsdynamik	67
	Zweischritt Mechanismus	68
	Prepairing Mechanismus	69
3.3	Theoretische Fragestellung	70
3.4	Reaktionsdynamik fünfdimensional betrachtet	71
3.4.1	Translationbewegung	72
	Translationsheizen	73
	Anwendung von <i>Detailed Balance</i>	74
3.4.2	Gitteranregung	77
	<i>Sudden Approximation</i>	78
	Phononenassistiertes Haften	80
3.4.3	Vibrationsanregung	82
	Vibrationsheizen	84
3.4.4	Vibrationsunterstütztes Haften	85
3.4.5	Oberflächenkorrugation	86
	Winkelabhängigkeiten	88
3.4.6	Rotationsanregung	89
	Rotationskühlung	90
	Alignment	93
3.4.7	Mittlere Energien in der Desorption	95
	Vergleich mit ab initio basierter Dynamik	96
3.4.8	Schlussbemerkung	97
4	Reaktionsdynamik mit sieben Dimensionen	99
4.1	Das adaptierte Modellsystem $H_2/Si(001)$	100
4.1.1	5-D Vergleichsrechnungen	101
4.2	Abhängigkeiten des 7-D Haftfaktors	103
4.2.1	Translationsenergieabhängigkeit	104
4.2.2	Oberflächentemperaturabhängigkeit	105
4.2.3	Winkelverteilung	106
4.3	Desorptionsflussverteilung	107
4.4	Schlussbemerkung	108
	Zusammenfassung	109
	Anhang	111
A.1	Matrizelemente	111
A.1.1	Matrizelemente bzgl. Oszillatoreigenfunktionen	111
A.1.2	Matrizelemente bzgl. Morseeigenfunktionen	111
A.1.3	Matrizelemente bei optimierter Basiswahl	113
A.1.4	Matrizelemente des Korrugationspotentials	114
	Matrizelemente bzgl. ebener Wellen	114
	Matrizelemente bzgl. optimierter Basisfunktionen	114

A.1.5	Matrixelemente des Rotationspotentials	114
A.2	Programmstruktur und -performance	115
A.2.1	Parallelisierung	115
A.2.2	Vektorisierung	116
Literaturverzeichnis		119

Einleitung

Ein detailliertes Verständnis der reichhaltigen Physik der Oberfläche ist der Schlüssel zur Lösung vieler auch im industriellen Umfeld wichtiger Problemstellungen. Erwähnenswerte industrierelevante Prozesse der Oberflächenphysik sind in der Oberflächenvergütung, der Sensorik, der Halbleitertechnik, der Katalyse und in der Tribologie in großer Zahl zu finden [1, 2]. So gibt es z.B. in der Tribologie erste Ansätze, die Reibung auf mikroskopischer Ebene zu beschreiben [3], sie dadurch besser zu verstehen, um somit zielgerichteter adäquate Schmiermittel entwickeln zu können. Ein theoretisches Verständnis von Katalysereaktionen könnte es eines Tages ermöglichen, den für die jeweils gewünschte Reaktion optimalen Katalysator nur mit Hilfe von theoretischen Mitteln zu berechnen. Heute dominiert hingegen in der chemischen Industrie hierfür immer noch die sehr kostenintensive experimentelle "trial and error"-Vorgehensweise.

Thema dieser Arbeit ist die Wechselwirkung von Teilchen aus der Gasphase mit einer Oberfläche. In diesem Gebiet der Oberflächenphysik beschäftigt man sich mit dem grundlegenden Verständnis von Adsorptions-, Desorptions- und Streuvorgängen von Molekülen an Oberflächen. Sie sind ein wichtiger Teilprozess der in vielen der genannten Anwendungsgebiete genutzten Verfahren.

So ist oft, um nur ein Beispiel zu nennen, die dissoziative Adsorption eines Moleküls aus der Gasphase auf einer Katalysatoroberfläche oder die die heterogene Katalyse abschließende Desorption der Produkte zurück in die Gasphase der geschwindigkeitsbestimmende Schritt für den gesamten Prozess und somit der Schlüssel für das eingangs formulierte Ziel der Katalysatorforschung.

Die den Adsorptions- und Desorptionsprozessen innewohnende Reaktionsdynamik wird durch die elektronische Wechselwirkung der beteiligten Reaktionspartner herbeigeführt. Legt man die Born-Oppenheimer Approximation zugrunde [4], wonach die Elektronenbewegung aufgrund der Massendifferenz schnell gegenüber der Kernbewegung ist, so bedarf es zur theoretischen Simulation dieser chemischen Reaktionen zweier Schritte: Erstens der Bestimmung der elektronischen Wechselwirkung und dadurch der Berechnung der Kräfte auf die beteiligten Atomkerne in der jeweiligen Konfiguration und zweitens der Bestimmung der so induzierten Bewegung der Atome. Oder anders formuliert: Berechnung der durch die elektronische Wechselwirkung bestimmten Potentialenergiehyperfläche (PES) der Kernbewegung und Betrachtung der Dynamik der Atomkerne auf dieser PES.

Diese Arbeit beschäftigt sich hauptsächlich mit dem zweiten Schritt. Der erste Schritt wird insofern abgedeckt, als für die PES Modellansätze formuliert werden, deren Parameter vor allem durch Anpassung der theoretisch gewonnenen Ergebnisse an vorhandene experimentelle Daten und auch durch Verwendung von *ab initio* Resultaten anderer Arbeiten motiviert sind. Die so er-

haltene hochdimensionale PES kann dann in einem zweiten Schritt dazu genutzt werden, detaillierte Erkenntnisse über den mikroskopischen Reaktionsablauf zu gewinnen und dessen zugrunde liegende Modellvorstellung mit den experimentell vorhandenen Daten zu testen.

Bedarf es dabei einer quantenmechanischen Behandlung der Dynamik der Atomkerne, so erreicht man schon bei wenigen Freiheitsgraden, d.h. bei einer geringen Dimensionalität des Problems, die Grenze des numerisch Machbaren. Die Entwicklung von Lösungsverfahren, die es erlauben, diese Grenze zu höheren Dimensionen hinauszuschieben, ist somit von entscheidender Bedeutung für das Verständnis selbst einfacher Molekül-Oberflächenreaktionen und deshalb Teil dieser Arbeit.

In Kapitel 1 wird zunächst ein siebendimensionales quantenmechanisches Modell (7-D Modell) der Adsorptions- und Desorptionsdynamik eines zweiatomigen Moleküls definiert, das zusätzlich zu den sechs Kernfreiheitsgraden der beiden Molekül-atome einen an der Reaktionsdynamik beteiligten Freiheitsgrad der Oberfläche berücksichtigt.

Im Rahmen von Kapitel 2 werden dann verschiedene Methoden zur quantenmechanischen Lösung dieses 7-D Modells vorgestellt. Hier hat man stets die Wahl zwischen zeitabhängigen Lösungsstrategien, die im ersten Teil dieses Kapitels kurz erläutert werden, und zeitunabhängigen Verfahren, auf denen der Schwerpunkt dieses Kapitels liegt. Insbesondere wird das Problem auf die iterative Lösung einer Coupled-Channel Gleichung mit dem INTRA-LORE Verfahren zurückgeführt, für dessen Herleitung ein neuer Zugang vorgeschlagen wird. Für die Wahl einer Entwicklungsbasis der quantenmechanischen Wellenfunktion zur Lösung der Coupled-Channel Gleichung werden zwei unterschiedliche Ansätze vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Herleitung einer hinsichtlich des Ressourcenaufwands optimierten Basiswahl, die bereits ein Teil der Dynamik des Problems enthält. Deren Einsatzgebiet wird zunächst anhand niederdimensionaler Rechnungen für die Adsorptionsdynamik eines Wasserstoffmoleküls mit einer korrigierten Oberfläche ausgelotet und anschließend für höherdimensionale Probleme in Form eines Hybrid-Ansatzes erweitert.

Kapitel 3 enthält eine ausführliche Einleitung in die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium und stellt anschließend mit Hilfe der in Kapitel 2 entwickelten Methoden auf Grundlage des in Kapitel 1 erläuterten 7-D Modells die Implikationen der Befunde eines neueren Molekularstrahl-Experimentes im Rahmen einer über den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* verlaufenden quantenmechanischen Reaktionsdynamik dar. Diese wird in allen sieben Freiheitsgraden durch den kombinierten Blickwinkel zweier 5-D Rechnungen betrachtet, die entweder die 2-D Rotationsbewegung oder die beiden lateralen Schwerpunktskoordinaten des Moleküls innerhalb des 7-D Modells nicht berücksichtigen.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit, Kapitel 4, wird dann zum ersten Mal die volle siebendimensionale quantenmechanische Dynamik des in Kapitel 1 vorgestellten Hamiltonoperators mit dem in Kapitel 2 vorgeschlagenen Hybrid-Verfahren gelöst, wobei besonders auf den Einfluss der 2-D Korrigation in Rechnungen verschiedener Dimensionalität eingegangen wird. Die gewonnenen Erkenntnisse werden anschließend zur Beschreibung der 7-D Reaktionsdynamik von $\text{H}_2/\text{Si}(001)$ bzgl. des Intra-dimer *Transition States* verwendet.

Abschließend werden die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zusammengefasst.

Kapitel 1

7-D Modell der Reaktionsdynamik

In diesem Kapitel wird ein quantenmechanisches Modell für die dissoziative Adsorptions- und assoziative Desorptionsdynamik eines zweiatomigen Moleküls unter zusätzlicher Berücksichtigung eines Freiheitsgrades der Oberfläche beschrieben. Da im Verlauf der Adsorptionsreaktion einerseits die Molekülbindung gebrochen und andererseits eine Bindung der Molekülatome zur Oberfläche ausgebildet wird, muss als Ausgangspunkt sowohl die Elektronen- als auch die Kern- dynamik betrachtet werden. Weil in dem hier vorgestellten Modell keine elektronischen Anregungen beschrieben werden sollen, wird von der Born-Oppenheimer Näherung Gebrauch gemacht [4]: die Elektronen folgen der Kernbewegung aufgrund des sehr großen Massenunterschiedes adiabatisch. Das Gesamtsystem befindet sich dann ständig im selben elektronischen Zustand, so dass man sich auf die Beschreibung der Dynamik der Kerne auf einer Potentialenergiehyperfläche (PES) beschränken kann. Will man jedoch elektronische Übergänge, also elektronisch nichtadiabatische Kopplungen in der Dynamik explizit berücksichtigen, so muss man entweder mehrere adiabatische PES miteinander nichtadiabatisch bzw. durch Einführung von Franck-Condon Übergängen koppeln [5] oder gar explizit einen elektronischen Freiheitsgrad berücksichtigen [6]. Das hier vorgestellte Modell soll sich jedoch stets im elektronischen Grundzustand befinden. Die PES entspricht dann der Elektronengrundzustandsgesamtenergie der jeweiligen Kernkonfiguration und kann z.B. durch *ab initio* Verfahren, die gerade für Grundzustandsenergieberechnungen geeignet sind, bestimmt werden.¹ Da zweiatomige Moleküle sechs Freiheitsgrade haben und die Oberfläche in dem hier vorgestellten Modell durch die Hinzunahme eines weiteren Freiheitsgrades berücksichtigt werden soll, handelt es sich um ein Modell mit sieben involvierten Freiheitsgraden: ein 7-D Modell.

Die in diesem 7-D Modell betrachteten sieben Koordinaten $(z, y_1, y_2, r, \vartheta, \varphi, x)$ sind exemplarisch in Abb. 1.1 anhand des später in dieser Arbeit behandelten Systems Wasserstoff auf Silizium graphisch veranschaulicht. Es handelt sich dabei um die drei Schwerpunktskoordinaten (z, y_1, y_2) des zweiatomigen Moleküls, dessen interatomaren Abstand r , um die beiden Winkelkoordinaten des Moleküls bzgl. der Oberflächennormalen (ϑ, φ) sowie um eine Bewegungskordinate x des Substrates. Abb. 1.1 zeigt außerdem die drei wichtigsten Stationen der zu beschreibenden Desorptionsdynamik von links nach rechts (bzw. der Adsorptionsdynamik in der umgekehrten

¹Für die Berechnung der PES von angeregten Zuständen gibt es neuere Ansätze, in denen eine Kombination der GW-Methode mit *ab initio* Verfahren eingesetzt wird [7].

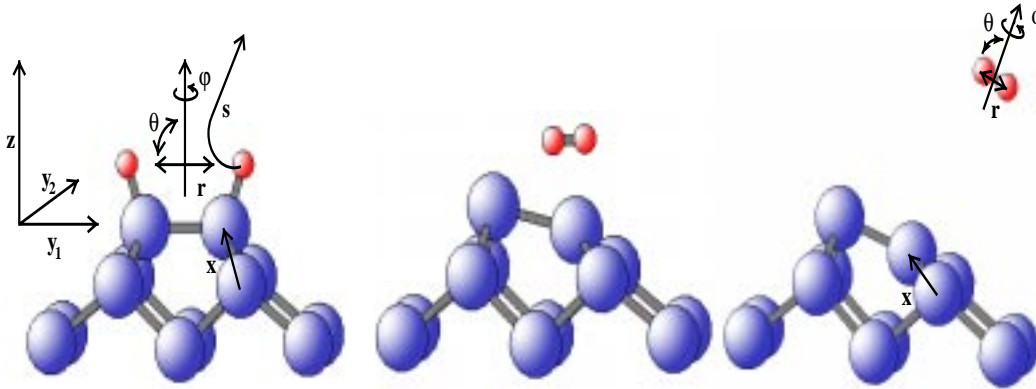


Abbildung 1.1: Die drei wichtigsten Stationen der Desorptions- und Adsorptionsdynamik, hier am Beispiel des Systems Wasserstoff auf Silizium (001): dissoziative Adsorption auf einem Siliziumdimer (links), Situation am Intra-dimer *Transition State* (mitte) und die adsorbatfreie Oberfläche nach der Desorption (rechts). Die sieben involvierten Freiheitsgrade ($z, r, \vartheta, \phi, y_1, y_2, x$) sind zusammen mit der schematisch dargestellten Reaktionspfadkoordinate s ebenfalls eingezeichnet.

Reihenfolge): dissoziative Adsorption, Situation am *Transition State*, d.h. auf der Barriere,² und die adsorbatfreie Oberfläche nach der Desorption des Moleküls.

1.1 7-D Hamiltonian

Das 7-D Modell ist durch die Angabe des Hamiltonoperators, insbesondere der zugehörigen hochdimensionalen PES, eindeutig festgelegt. Dieser hat in den oben eingeführten Koordinaten die folgende Gestalt:

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2M} (\partial_z^2 + \partial_{y_1}^2 + \partial_{y_2}^2) - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\partial_r^2 - \frac{L^2}{r^2} \right) - \frac{\hbar^2}{2M_x} \partial_x^2 + V(z, y_1, y_2, r, \vartheta, \phi, x) \quad (1.1)$$

Hierbei bezeichnet μ die reduzierte Masse und M die Gesamtmasse des Moleküls, M_x die der Substratbewegung und L den Drehimpulsoperator:

$$L = - \left(\frac{1}{\sin \vartheta} \partial_{\vartheta} (\sin \vartheta \partial_{\vartheta}) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \partial_{\phi}^2 \right) \quad (1.2)$$

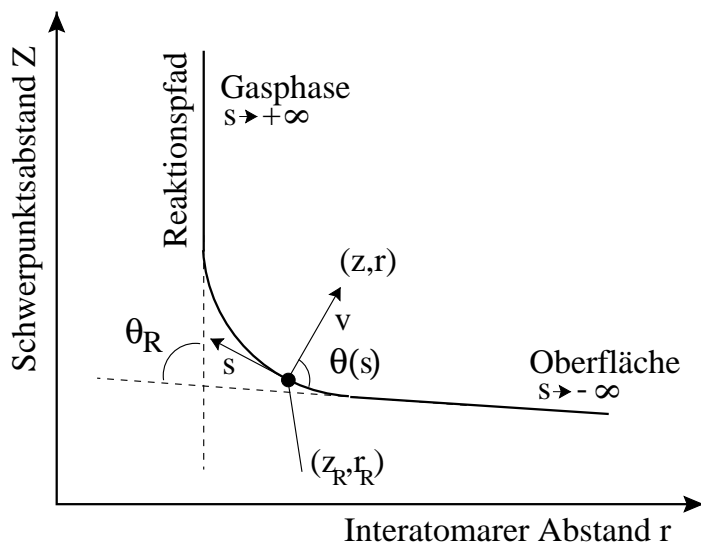
Führt man nun eine Massenskalierung aller Koordinaten auf die Gesamtmasse des Moleküls M mittels $x'_i = \sqrt{m_i/M} x_i$ durch³ und lässt alle $'$ aus Gründen der Übersichtlichkeit weg, so erhält man den massenskalierten 7-D Hamiltonoperator:

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2M} (\partial_z^2 + \partial_{y_1}^2 + \partial_{y_2}^2 + \partial_r^2 - \frac{L^2}{r^2} + \partial_x^2) + V(z, y_1, y_2, r, \vartheta, \phi, x) \quad (1.3)$$

Die Koordinaten werden auf die Gesamtmasse M skaliert, da diese die einzige Masse ist, die stets auch in jedem niederdimensionalen Modell auftritt. Denn jedes Modell der Adsorptions-

²Siehe auch Abb. 1.4.

³Die x_i stehen dabei stellvertretend für alle sieben betrachteten Koordinaten.

**Abbildung 1.2:**

Charakteristischer Verlauf des Reaktionspfades bei der assoziativen Adsorption bzw. dissoziativen Desorption eines zweiatomigen Moleküls auf einer Oberfläche. Dieser beschreibt den energetisch günstigsten Pfad durch die PES. Die Transformation auf das lokale Reaktionspfadkoordinatensystem ist ebenfalls veranschaulicht.

und Desorptionsdynamik muss natürlich zumindest die Schwerpunktsbewegung des Moleküls senkrecht zur Oberfläche in Betracht ziehen. Die Hinzunahme weiterer Freiheitsgrade, etwa die Berücksichtigung der Molekülrotation, erweitert das Modell dann konzeptionell, macht aber allein für sich betrachtet bei erwähnter Zielsetzung keinen Sinn. Die Massenskalierung an sich erleichtert außerdem die Beschreibung des Operators der kinetischen Energie in dem nun dargestellten Reaktionspfadformalismus.

1.1.1 Reaktionspfadformalismus

Hochdimensionale PES besitzen in kartesischen Koordinaten häufig eine komplizierte funktionale Struktur. Es bietet sich daher an, von der sehr praktikablen Idee des Reaktionspfadformalismus für zweiatomige Moleküle Gebrauch zu machen [8, 9]. Dieser stammt ursprünglich aus der Gasphasendynamik und beruht auf der Erkenntnis, dass die Reaktion im Wesentlichen entlang des energetisch günstigsten Pfades vom Bereich der Edukte durch die hochdimensionale PES zum Bereich der Produkte verläuft. Es ist daher lediglich wichtig, die PES in der Umgebung dieses Pfades, der Reaktionspfad genannt und dessen Bogenlänge im folgenden stets mit s bezeichnet wird, adäquat zu beschreiben. Der Reaktionspfad ist folglich eine eindimensionale Kurve im Raum aller betrachteten Koordinaten.⁴ In dem hier vorgestellten Modell, das die assoziative Desorption und den zeitumgekehrten Prozess, die dissoziative Adsorption, beschreibt, verläuft der Reaktionspfad beim Adsorptionsvorgang vom PES-Bereich des freien Moleküls in der Gasphase (Konvention: $s \rightarrow +\infty$) zum PES-Bereich des dissoziativ adsorbierten Moleküls auf der Oberfläche ($s \rightarrow -\infty$). In Letzterem ist der intramolekulare Abstand r der Atome sehr groß und der Schwerpunktsabstand z des Moleküls zur Oberfläche klein, während es in der Gasphase umgekehrt ist. Der Verlauf des Reaktionspfades hat daher in dem von Schwerpunkts- und Relativkoordinate des zweiatomigen Moleküls (z, r) aufgespannten, zweidimensionalen Unterraum den in Abb. 1.2 gezeigten charakteristisch gekrümmten Verlauf. Um die PES in der Umgebung

⁴Von der in [10] dargestellten Verallgemeinerung des Formalismus auf einen zweidimensionalen Reaktionspfad soll hier kein Gebrauch gemacht werden.

des Reaktionspfades einfach beschreiben zu können, wird ein neues lokales Koordinatensystem in diesem Unterraum eingeführt: das Reaktionspfadkoordinatensystem. Dessen zweite Koordinate v spannt mit der Reaktionspfadkoordinate s ein krummliniges, lokal rechtwinkliges, auf den Reaktionspfad bezogenes Koordinatensystem auf, wie es in Abb. 1.2 anschaulich dargestellt ist. Will man allerdings Systeme behandeln, die eine starke Krümmung des Reaktionspfades aufweisen, wie es z.B. bei Eley-Rideal Reaktionen der Fall ist [11, 12], so bezieht man das lokale Koordinatensystem auf einen weniger gekrümmten Pfad anstatt direkt auf den Reaktionspfad [13, 14].⁵ Bei der Beschreibung der assoziativen Desorption bzw. dissoziativen Adsorption, die auch als Langmuir-Hinshelwood Reaktion bezeichnet wird, ist dies jedoch nicht notwendig [15]. Aufgrund der Definition des Reaktionspfades zeigt der Einheitsvektor der Koordinate s stets in Richtung der energetisch günstigsten Translationsbewegung des Gesamtsystems,⁶ während der Einheitsvektor von v hierzu senkrecht in der (z, r) -Ebene liegt. Diese Koordinate beschreibt somit für $s \rightarrow +\infty$ die Molekylvibration des freien Moleküls und für $s \rightarrow -\infty$ die Schwingung der beiden einzelnen an der Dissoziation beteiligten Atome gegen die Oberfläche. Die Koordinatentransformation $(z, r) \rightarrow (s, v)$ wird durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} z &= z_R + v \sin \theta(s) \\ r &= r_R + v \cos \theta(s) \end{aligned} \quad (1.4)$$

beschrieben, wobei der Reaktionspfad (z_R, r_R) in diesem Unterraum durch die Angabe des Winkels $\theta(s)$ in der Form

$$\theta(s) = \theta_R \frac{1}{2} \left(1 - \tanh(\lambda_R(s - s_C^0)) \right) \quad (1.5)$$

parametrisiert wird. $\theta_R = \theta(s \rightarrow -\infty)$ bezeichnet dabei den Reaktionswinkel. Für die Krümmung des Reaktionspfades $C(s)$ erhält man mit (1.5) und dem differentialgeometrischen Zusammenhang $C(s) = -\partial_s \theta(s)$:

$$C(s) = \frac{\theta_R \lambda_R}{2} \cosh^{-2}(\lambda_R(s - s_C^0)) \quad (1.6)$$

Der Reaktionswinkel θ_R , die inverse Abfallslänge λ_R und der Krümmungsmaximalpunkt s_C^0 legen somit die Eigenschaften des Reaktionspfades in dem betrachteten Unterraum für die Reaktionsdynamik fest. Die Krümmung geht direkt in den Hamiltonoperator ein, da die Jakobi-Determinante der Koordinatentransformation (1.4)

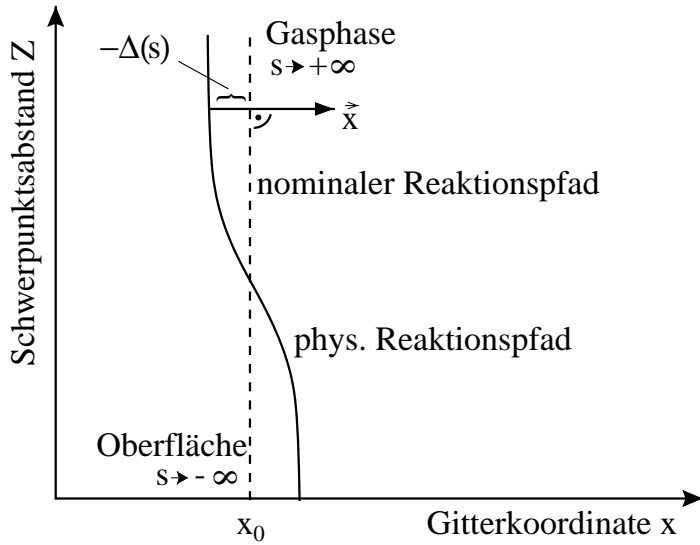
$$\eta(s) = 1 - C(s)v \quad (1.7)$$

im Operator der kinetischen Energie auftritt.

Die Beschreibung höherdimensionaler PES mit diesem Formalismus kann je nach Verlauf des Reaktionspfades durch die PES auf zwei Arten geschehen: Entweder durch die Einführung weiterer *Krümmungsfreiheitsgrade* oder durch die Hinzunahme von sogenannten *Verschiebungsfreiheitsgraden* [16]. Diese unterscheiden sich durch den asymptotisch unterschiedlichen Verlauf

⁵Hierdurch kann das Mehrdeutigkeitsgebiet der lokalen Koordinaten wesentlich verkleinert werden.

⁶Oder, je nach Vorzeichen, zeigt er in die genaue Gegenrichtung.

**Abbildung 1.3:**

Dargestellt ist die Unterscheidung zwischen physikalischem und nominalem Reaktionspfad im 2-D Unterraum (z, x) . Die reaktionspfadabhängige Verschiebung $\Delta(s)$ aus (1.8) beschreibt dabei die Entfernung des Minimums der PES senkrecht zum nominalen Reaktionspfad, auf den sich stets die Reaktionspfadkoordinate s bezieht.

des Reaktionspfades. Erstere beschreiben asymptotisch verschiedene Anregungstypen, etwa eine Atomstrettschwingung auf der Oberfläche und eine Molekülschwingung in der Gasphase, während Verschiebungsfreiheitsgrade in beiden asymptotischen Bereichen die gleiche Anregung darstellen, wie z.B. die intramolekulare Schwingung eines Moleküls, das auf der Oberfläche intakt physisorbiert haftet.

In dem hier vorgestellten Modell soll die Gitterkoordinate x durch einen Verschiebungsfreiheitsgrad repräsentiert werden:⁷ Der Verlauf des energetisch günstigsten Weges durch die PES wird durch eine Verschiebung $\Delta(s)$ des Minimums der hochdimensionalen PES in Richtung des Einheitsvektors der Koordinate x bzgl. des in dem betrachteten dreidimensionalen Unterraum durch $(z_R(s), r_R(s), x_0)$ spezifizierten Reaktionspfades in der flexiblen Form

$$\Delta(s) = \Delta_0 \left(\frac{1}{2} \left(1 + \tanh(\lambda_\Delta (s - s_\Delta^0)) \right) \right)^{n_\Delta} \quad (1.8)$$

festgelegt. Die vier Parameter der Verschiebung $\Delta_0, \lambda_\Delta, s_\Delta^0, n_\Delta$ werden dabei als Fitparameter für die Anpassung der PES an experimentelle Daten eingesetzt.

Man kann in diesem Zusammenhang auch von einer Trennung von nominalem und physikalischem Reaktionspfad sprechen, letzterer entspricht der ursprünglichen Definition als energetisch günstigste Verbindung der beiden asymptotischen Bereiche der PES [17]. Dies ist in Abb. 1.3 veranschaulicht.

In den anderen Koordinatenrichtungen entsprechend $(y_1, y_2, \varphi, \vartheta)$ soll der physikalische mit dem nominalen Reaktionspfad übereinstimmen und unabhängig von s verlaufen, so dass der physikalische Reaktionspfad als Kurve in dem betrachteten siebendimensionalen Ortsraum durch

$$R_{\text{phys}}(z_R, r_R, x = x_0 + \Delta(s), y_1 = 0, y_2 = 0, \varphi = \varphi_0, \vartheta = \vartheta_0) = 0, \quad (1.9)$$

während der nominale Reaktionspfad durch

⁷Eine Begründung hierfür kann nur systemspezifisch gegeben werden. Für das System Wasserstoff auf Silizium wird diese in Abschnitt 3.4.2 gegeben.

$$R_{\text{nom}}(z_R, r_R, x = x_0, y_1 = 0, y_2 = 0, \varphi = \varphi_0, \vartheta = \vartheta_0) = 0 \quad (1.10)$$

gegeben ist.

Der 7-D Hamiltonoperator des in diesem Kapitel vorgestellten Modells hat dann in den neuen Koordinaten $(s, v, y_1, y_2, \vartheta, \varphi, x)$ die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\frac{\hbar^2}{2M} \left(\eta^{-1} \partial_s \eta^{-1} \partial_s - \eta^{-1} C(s) \partial_v + \partial_v^2 + \partial_{y_1}^2 + \partial_{y_2}^2 + \partial_x^2 - \frac{L^2}{r_0^2(s)} \right) \\ & + V(s, v, x, y_1, y_2, \vartheta, \varphi). \end{aligned} \quad (1.11)$$

Im Drehimpulsterm von (1.11) entspricht $r_0(s)$ dem Abstand der beiden Atome des eventuell dissoziierten Moleküls entlang des Reaktionspfades. $r_0(s)$ wird definiert als der durch den Reaktionspfad (z_R, r_R) gegebene Mittelwert des Grundzustandes der Molekülvibration

$$r_0(s) = \langle r(s, v) \rangle_0. \quad (1.12)$$

Eigentlich müßte man stattdessen $r(s, v)$, den Operator der Molekülvibrationsbewegung, ansetzen,⁸ doch aufgrund des meist hohen Vibrationsquantums aber vor allem aufgrund der Form vieler Potentialenergieflächen sind höhere Vibrationszustände bei den experimentell relevanten Energien nur zu einem sehr geringen Teil beigemischt.⁹ Eine Zeitskalentrennung der Rotations- von der Vibrationsbewegung, die sich u.a. durch stark unterschiedliche Anregungsquanta ausdrückt, kann ebenfalls als Begründung herangezogen werden [19]. Bei dem in Kapitel 3 behandelten System H_2/Si ist dies jedoch nur im Gas der Fall. Auf der Oberfläche besteht diese Zeitskalentrennung nicht mehr: Vibrations- und Rotationsquant haben dort eine vergleichbare Größenordnung, da die Rotation stark frustriert ist. Jedoch greift die zuerst genannte Argumentation, wodurch die Mittelwertbildung auch dort gerechtfertigt scheint. Durch diese Ersetzung vernachlässigt man die direkte Rovib-Kopplung in der kinetischen Energie, die so nur noch indirekt über die Translationskoordinate vermittelt wird. Der Ortsmittelwert $r_0(s)$ des Vibrationsgrundzustandes¹⁰ ergibt sich in harmonischer Näherung des zugehörigen Vibrationspotentials aus der Integration der vorgegebenen Krümmung (1.6) entlang des Reaktionspfades¹¹

$$r_0(s) = r_R(s) = r_{\text{Gas}} + \int_{+\infty}^s \sin \left(\int_{+\infty}^{s'} C(s'') ds'' \right) ds' \quad (1.13-a)$$

$$= r_{\text{Gas}} + \int_{+\infty}^s \sin \left(\frac{\theta_R}{2} (\tanh \lambda_C (s' - s_0^C) - 1) \right) ds', \quad (1.13-b)$$

wobei der interatomare Abstand im Gas definitionsgemäß $r(s \rightarrow +\infty) = r_{\text{Gas}}$ ist und auf der Oberfläche $r(s \rightarrow -\infty) \propto s$, also *linear* mit s , anwächst.¹²

Die siebendimensionale PES lässt sich nun leicht in der Umgebung des *physikalischen* Reaktionspfades durch die im Rahmen des Reaktionspfadformalismus eingeführten Koordinaten und der Verschiebung $\Delta(s)$ in harmonischer Näherung approximieren, wobei o.B.d.A $x_0 = 0$ gesetzt wird:

⁸Das zugehörige Potential wird nur in der Gasphase von (1.17) beschrieben. Nur dort ist $\partial_v^2 V = \partial_x^2 V$.

⁹Trotz starken Vibrationsheizens ist z.B. der erste Anregungszustand der HH-Schwingung eines desorbierten Moleküls von Si(001) bei $T_{\text{surf}} = 780$ K nur zu ca. 1% dem Grundzustand beigemischt [18].

¹⁰Hierbei ist in diesem Zusammenhang stets die Vibration des interatomaren Abstands r gemeint.

¹¹Man kann es auch direkt aus (1.5) erhalten.

¹²Insofern scheint die Annahme in [10], dass r auf der Oberfläche exponentiell ansteigt, nicht gerechtfertigt.

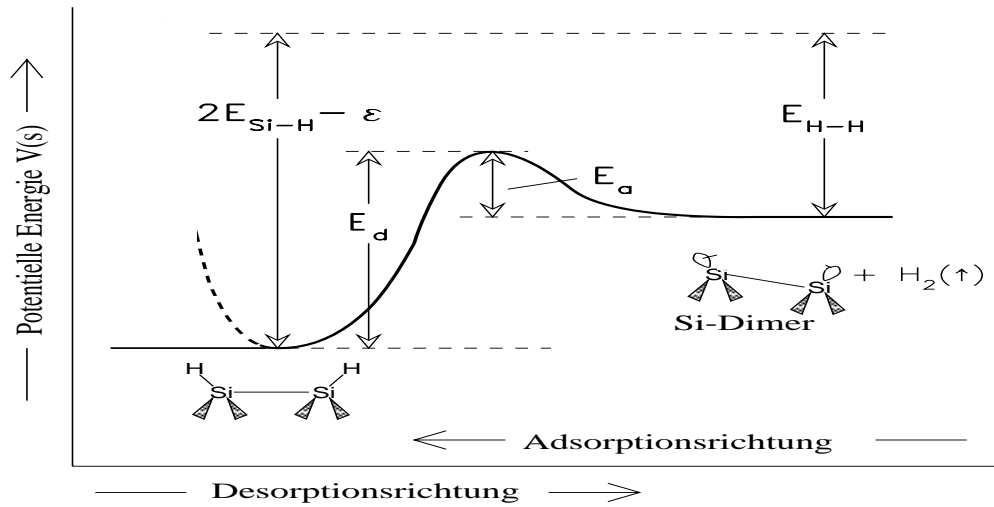


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung des Translationspotentials der Ad- und Desorption entlang des Reaktionspfades anhand des Beispiels Wasserstoff auf Silizium. ϵ bezeichnet die Bindungsenergie des H_2 -Moleküls.

$$V(s, v, \vartheta, \boldsymbol{\varphi}, y_1, y_2, x) = V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda}(s) + V_{\text{vib}}(v; s) + V_{\text{rot}}(\vartheta, \boldsymbol{\varphi}; r_0(s), s) + V_{\text{kor}}(\mathbf{y}; s) + V_{\text{phon}}^\Delta(x - \Delta(s); s) \quad (1.14)$$

Anzumerken ist, dass diese additive Zerlegung der PES keine weitere Modellannahme darstellt, sondern allein Folge der harmonischen Näherung um den physikalischen Reaktionspfad ist.¹³ Man kann nun anharmonische Effekte in erster Näherung berücksichtigen, wenn man für die einzelnen Summanden in (1.14) über die harmonische Näherung hinausgeht. Dieser weiterführende Modellansatz wird im Abschnitt 1.1.5 für das 2-D Korrugations- und im Abschnitt 1.1.6 für das Gitterpotential gewählt.

In den folgenden Abschnitten 1.1.2-1.1.6 wird nun näher auf die einzelnen Potentialterme eingegangen, ihre funktionale Form und deren Parametrisierung erläutert, ohne jedoch systemspezifisch zu werden.

1.1.2 Translationspotential

Der Potentialverlauf entlang des Reaktionspfades wird durch den Ansatz

$$V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda}(s) = V_{\text{eff}}(s) + V_{\omega_0}(s) \quad (1.15-a)$$

$$= (E_d - E_a) \frac{\tanh(\lambda s) - 1}{2} \quad (1.15-b)$$

$$\frac{1}{4} \left(E_d + E_a + 2\sqrt{E_d E_a} \right) \frac{1}{\cosh^2(\lambda s)} + V_{\omega_0}(s)$$

¹³Die in (1.14) gewählte Vorzeichenkonvention von $\Delta(s)$ ist in Abb. 1.3 veranschaulicht.

beschrieben und ist in Abb. 1.4 schematisch dargestellt. V_{ω_0} berechnet sich aus der Summe aller Nullpunktsenergien der zum Reaktionspfad orthogonalen Freiheitsgrade durch

$$V_{\omega_0}(s) = \sum_{f=1}^6 \frac{1}{2} (\hbar\omega_f(+\infty) - \hbar\omega_f(s)). \quad (1.16)$$

Zu beachten ist, dass die Dynamik durch die Form der effektiven PES des Problems bestimmt wird. Der additive Zusatzterm V_{ω_0} hebt sich weg, wenn man die effektive PES für (1.15) berechnet. Man erhält somit $V_{\text{eff}}(s)$ als effektives Translationspotential entlang des Reaktionspfades, das wie in (1.15-b) angegeben parametrisiert wird. Diese Form hat sich vor allem beim Vergleich der Resultate von Modellen unterschiedlicher Dimensionalität mit dem Experiment bewährt, da so stets die gleiche effektive PES unabhängig vom genauen Verlauf der einzelnen Frequenzen der Dynamik zu Grunde gelegt wird. Ist jedoch $V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda}$ etwa durch *ab initio* Rechnungen bekannt, so besitzt der additive Ansatz (1.15) natürlich keine Rechtfertigung.

Die Größen der effektiven Barrieren E_a und E_d lassen sich aus der Größenordnung und Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten bzw. der Desorptionsrate abschätzen. Letztere kann z.B. experimentell durch TPD bestimmt werden. Die inverse Abfallslänge λ ist dem Experiment nicht direkt zugänglich. Isotopeneffekte im Tunnelregime und die Tunneleffektivität an sich können jedoch Aufschlüsse über sie liefern. In dieser Arbeit wird die inverse Abfallslänge λ als auch die effektive Adsorptionsbarriere E_a in Kapitel 3 an experimentelle Befunde angepasst.

Mit Angabe des Translationspotentials in der Form (1.15) und des Hamiltonoperators (1.11) hat man die Beschreibung der hochdimensionalen Reaktionsdynamik auf die Lösung eines Streuproblems reduziert. Dessen Transmissionswahrscheinlichkeiten von positiven zu negativen s -Werten entsprechen den Haftwahrscheinlichkeiten des Moleküls auf der Oberfläche. Der in Abb. 1.4 gezeigte und in (1.15) formulierte Verlauf des Translationspotentials des Systems ist jedoch asymptotisch auf der Oberfläche nicht mehr physikalisch korrekt. Dort müssten eigentlich die Diffusionsbarrieren der einzelnen Atome auf der Oberfläche an die durch eine gestrichelte Linie angedeutete, im Translationspotential (1.15) aber nicht berücksichtigte Chemisorptionsmulde nach der Barriere anschließen. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass die Berücksichtigung einer Chemisorptionsmulde zwar zu scharfen Resonanzen im Haftkoeffizienten bei den Bindungszuständen dieser Mulde führt, doch dass das Resultat einer Mittelung des Haftkoeffizienten über diese sehr genau dem einer Transmissionsrechnung ohne Diffusionsbarriere entspricht [20]. Aus diesem Grunde wird eine Chemisorptionsmulde in dieser Arbeit nicht berücksichtigt, so dass der Haftkoeffizient sich direkt aus der Transmissionswahrscheinlichkeit ergibt.

1.1.3 Vibrationspotential

Das Vibrationspotential $V_{\text{vib}}(v; s)$ in (1.14) beschreibt die Vibrationsanregung entlang des Reaktionspfades. Im Gas entspricht diese der freien Molekülvibration mit einem bei vielen zweiatomigen Molekülen hohen Vibrationsquant $\hbar\omega_v^G$, während es auf der Oberfläche die Streckschwingung der dissoziierten Atome $\hbar\omega_v^S$ beschreibt. Nähert sich das Molekül der Oberfläche, wird die molekulare Bindung bei der dissoziativen Adsorption geschwächt, wodurch die Molekülschwingungsfrequenz abnimmt. Es zeigt sich z.B. für das Wasserstoffmolekül, dass häufig nur sehr wenige Quanten angeregt sind, so dass für V_{vib} der quadratische Ansatz

$$V_{\text{vib}}(\nu; s) = \frac{\hbar\omega_{\nu}(s)}{2} \left(\frac{\nu}{a_{\nu}} \right)^2 \quad (1.17)$$

gerechtfertigt scheint. Die Frequenz $\hbar\omega_{\nu}(s)$ hängt mit der Oszillatorlänge $a_{\nu}(s)$ über die bekannte Relation

$$\hbar\omega_{\nu}(s) = \frac{\hbar^2}{Ma_{\nu}^2(s)} \quad (1.18)$$

zusammen. Aufgrund der Massenskalierung von (1.11) tritt hierbei die Gesamtmasse M des Moleküls an Stelle der reduzierten Masse μ auf. Der Verlauf von $\hbar\omega_{\nu}(s)$ wird durch den hyperbolischen Ansatz

$$\hbar\omega_{\nu}(s) = \hbar\omega_{\nu}^G + \frac{1}{2}(\hbar\omega_{\nu}^G - \hbar\omega_{\nu}^S) \left(\tanh(\lambda_{\nu}(s - s_{\nu}^0)) - 1 \right) \quad (1.19)$$

parametrisiert, dessen asymptotische Frequenzen $\hbar\omega_{\nu}^G, \hbar\omega_{\nu}^S$ experimentell und theoretisch bestimmbar sind. λ_{ν} und s_{ν}^0 können z.B. an eventuell vorhandene theoretische Daten für den *Transition State* angepasst werden oder durch Anpassung der Modellergebnisse an experimentelle Messgrößen gewonnen werden. Sie sind experimentell schwer zugänglich.

1.1.4 Rotationspotential

Im Folgenden wird ein Ansatz für das in (1.14) eingeführte Potential der Rotationsbewegung des zweiatomigen Moleküls $V_{\text{rot}}(\vartheta, \varphi; r_0(s), s)$ hergeleitet, wobei angenommen wird, dass dieses bevorzugt liegend,¹⁴ in der lateralen Vorzugsrichtung des Einheitsvektors von y_2 ($\varphi = \pi/2$), auf der Oberfläche adsorbiert.¹⁵ Betrachtet man zuerst die beiden asymptotischen Grenzfälle der Reaktion $s \rightarrow \pm\infty$, so liegt offensichtlich das Molekül in der Gasphase als freier Rotator vor, d.h. in der Formulierung unseres Modells ist $V_{\text{rot}}(\vartheta, \varphi; r_0(s), s \rightarrow +\infty) = 0$. Ist das Molekül jedoch auf der Oberfläche dissoziiert und sind beide Atome in der Vorzugsrichtung adsorbiert, so ergibt sich das Rotationspotential für $s \rightarrow -\infty$ in der Umgebung von $\vartheta = \varphi = \pi/2$ direkt aus den einzelnen Atomschwingungen:¹⁶ Die φ -Abhängigkeit des Potentials aus der frustrierten Translation des Atoms senkrecht zur Vorzugsrichtung und die ϑ -Abhängigkeit aus der Streckschwingung der einzelnen Atome senkrecht zur Oberfläche. Beide Frequenzen sind für viele Adsorbatsysteme z.B. mit Hilfe von Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) gemessen worden und können so leicht in das hier skizzierte 7-D Modell übernommen werden. In harmonischer Näherung hat dieses asymptotische Potential auf der Oberfläche für die beiden in der Vorzugsrichtung adsorbierten Atome dann in nicht massenskalierten Größen mit der Atommasse m die folgende Gestalt:

$$V_{\text{rot}}(Z_1, Z_2, Y_1, Y_2) = \frac{1}{2}m\omega_{\vartheta}^2(Z_1^2 + Z_2^2) + \frac{1}{2}m\omega_{\varphi}^2(Y_1^2 + Y_2^2) \quad (1.20)$$

Die Y_i bezeichnen die lateralen Auslenkungen der Atome senkrecht zur Vorzugsrichtung, d.h. in Richtung des Einheitsvektors von Y_1 , und die Z_i ihren Abstand zur Oberfläche. Führt man,

¹⁴Es adsorbiert dissoziativ und damit liegend.

¹⁵Dies entspricht einer Wahl von $\vartheta_0 = \varphi_0 = \pi/2$ in (1.9.1.10).

¹⁶Ein analoger Ansatz wurde auch für $\text{H}_2/\text{Pd}(100)$ in [21] für die ϑ Abhängigkeit gemacht.

wie in Abb. 1.1 bereits veranschaulicht wurde, Winkel-, Schwerpunkts- und Relativkoordinaten $(\varphi, \vartheta, z, y_1, y_2, r)$ ein

$$z = (Z_1 + Z_2)/2 \quad \text{und} \quad Z_1 - Z_2 = r \cos \vartheta \quad (1.21)$$

$$y_1 = (Y_1 + Y_2)/2 \quad \text{und} \quad Y_1 - Y_2 = r \cos \varphi \sin \vartheta, \quad (1.22)$$

so erhält man unter der Annahme, dass die Abhängigkeit des gesamten Potentials (1.14) von den Schwerpunktskoordinaten (z, y_1, y_2) bereits durch die Terme $V(s) + V_{\text{kor}}(s, \mathbf{y})$ hinreichend beschrieben wird, für den asymptotischen Rotationsanteil in der Umgebung von $\vartheta = \varphi = \pi/2$:

$$V_{\text{rot}}(\vartheta, \varphi; r, s \rightarrow -\infty) = \frac{1}{2} \mu r^2 (\omega_{\vartheta}^2(s) \cos^2 \vartheta + \omega_{\varphi}^2(s) \cos^2 \varphi \sin^2 \vartheta) \quad (1.23)$$

Läßt man nun s -abhängige Frequenzen zu, so kann diese harmonische Näherung entlang des gesamten Reaktionspfades angewendet werden. Nach Massenskalierung von r auf die Gesamtmasse des Moleküls M und nach Ersetzung durch $r_0(s)$ erhält man die gesuchte funktionale Form des Rotationspotentials entlang des Reaktionspfades:

$$V_{\text{rot}}(\vartheta, \varphi; r_0(s), s) = \frac{1}{2} M r_0^2(s) (\omega_{\vartheta}^2(s) \cos^2 \vartheta + \omega_{\varphi}^2(s) \sin^2 \vartheta \cos^2 \varphi) \quad (1.24)$$

Dass der intramolekulare Atomabstand $r_0(s)$ in die Vorfaktoren quadratisch eingeht, ist geometrisch durch die Koordinatenwahl begründet: je weiter sich die Atome voneinander entfernen, desto mehr Energie kostet es, sie um einen bestimmten Winkel zueinander zu drehen, da das Potential für die beiden Atome asymptotisch konstant ist und damit gerade *nicht* von r , ihrem Abstand zueinander, abhängt.

Der erste Summand in (1.24) führt zu einer größeren Adsorptionsbarriere für ein Molekül in nicht horizontaler Lage ($\vartheta \neq \pi/2$), während der zweite Summand diese für nicht parallel zu der Vorzugsrichtung $\varphi = \pi/2$ ankommende Moleküle erhöht, und zwar umso weniger, je stärker ϑ von $\pi/2$ abweicht.¹⁷

Für den Verlauf der Frequenzen entlang des Reaktionspfades in (1.24) wird der folgende Ansatz gemacht:

$$\hbar \omega_{\vartheta}(s) = \frac{\hbar \omega_{\vartheta}^0}{2} \left(1 - \tanh(\lambda_{\vartheta}(s - s_{\vartheta}^0)) \right) \quad (1.25)$$

$$\hbar \omega_{\varphi}(s) = \frac{\hbar \omega_{\varphi}^0}{2} \left(1 - \tanh(\lambda_{\varphi}(s - s_{\varphi}^0)) \right) \quad (1.26)$$

Die inversen Abfallslängen λ_{ϑ} , λ_{φ} werden die Größenordnung der inversen Translationspotentialabfallslänge λ besitzen. Der Wendepunkt der Frequenzen kann mit Hilfe von s_{ϑ}^0 , s_{φ}^0 so eingestellt werden, dass z.B. die Frequenzwerte am *Transition State* mit eventuell vorhandenen *ab initio* Resultaten übereinstimmen. Mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche wird somit das Molekül immer weniger durch das Potential am Rotieren gehindert, bis es sich schließlich in der Gasphase vollkommen frei drehen kann.

Asymptotisch auf der Oberfläche sind die Eigenzustände des Hamiltonoperators aufgrund der Potentialform von $V_{\text{rot}}(\varphi, \vartheta; r_0(s), s)$ annähernd Oszillatorzustände, so dass man leicht eine

¹⁷Im trivialen Grenzfall $\vartheta = 0$ darf das Potential natürlich nicht von φ abhängen.

Abschätzung der Anzahl der zu ihrer Darstellung benötigten Rotationseigenzustände durch den Vergleich der Schwankungsquadrate

$$r_0^2(s)(\Delta\vartheta)^2 \sim (\Delta z)^2 = \frac{\hbar}{2\mu\omega_\vartheta} \quad (1.27)$$

und der Forderung

$$(\Delta\vartheta)^2 l_{max}^2 \sim 1 \quad (1.28)$$

machen kann. Da die rechte Seite von (1.27) asymptotisch konstant ist und $r(s)$ für $s \rightarrow -\infty$ linear anwächst, wird die Winkelbreite $(\Delta\vartheta)^2$ der Wellenfunktionen auf der Oberfläche mit zunehmendem Abstand zur Barriere immer kleiner: man benötigt folglich zu deren Beschreibung mehr und mehr Rotationseigenfunktionen. Um mit möglichst wenigen Funktionen auszukommen, wird z.B. die Schrödingergleichung in den in Kapitel 3 vorgestellten Rechnungen für die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium nur bis 0.3 Å hinter die Barriere (von der Gasphase aus gesehen) integriert. (1.28) liefert in diesem Fall den auch in den Rechnungen verwendeten Wert von $l_{max} = 10$. In niederdimensionalen Rechnungen kann die Konvergenz bzgl. der Wahl des Iterationsendpunktes überprüft werden. Eine Wahl zu dicht hinter der Barriere vernachlässigt Tunneleffekte, während eine zu große Entfernung die Berücksichtigung einer zu hohen Zahl von Rotationseigenzuständen erfordert.

1.1.5 Korrugationspotential

Der Potentialterm $V_{\text{korr}}(\mathbf{y}; s)$ in (1.14) beschreibt die Abhängigkeit der PES von den lateralen Koordinaten $\mathbf{y} = (y_1, y_2)$ und damit die Korrugation der Oberfläche. Im Gas hat man den trivialen Grenzfall $V_{\text{korr}}(\mathbf{y}; s \rightarrow +\infty) = 0$. Auf der Oberfläche legt dieser Term fest, wo in der Oberflächeneinheit zelle die günstigste Adsorptions- bzw. Desorptionsbarriere liegt. Von geometrischer Korrugation spricht man, wenn die Position der Barriere bzgl. s (und/oder senkrecht hierzu bzgl. v) für unterschiedliche Auftreffpunkte \mathbf{y} des Moleküls auf die Oberfläche variiert. Folglich hat man an einigen Orten eine frühere und an anderen eine spätere Barriere im Sinne der Polanyschen Regeln, d.h. bzgl. des Krümmungsmaximalpunktes des Reaktionspfades [22], als ohne Korrugation. Bei aktivierten Systemen führt die Berücksichtigung von geometrischer Korrugation zu einer starken Kopplung von lateraler und normaler Bewegung des Moleküls relativ zur Oberfläche, bei der zusätzlicher Parallelimpuls *ceteri ceribus* eine Zunahme der Haftwahrscheinlichkeit zur Folge hat [23, 24].

Unter energetischer Korrugation versteht man eine Wahl von $V_{\text{korr}}(\mathbf{y}; s)$, bei der nur die Höhe der Barriere innerhalb der Einheitszelle variiert und nicht ihre Lage. Lediglich diese wird in dem hier vorgestellten Modell in der Form

$$V_{\text{korr}}(\mathbf{y}; s) = \left(V_{\text{korr}}^{(1)}(s) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{b_1} y_1\right) \right) + V_{\text{korr}}^{(2)}(s) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{b_2} y_2\right) \right) \right) \quad (1.29)$$

berücksichtigt. Die Periodizität der Oberfläche wird dabei durch die Oberflächeneinheitlängen b_1 und b_2 festgelegt. Die reaktionspfadabhängigen Vorfaktoren $V_{\text{korr}}^{(1,2)}(s)$ lassen sich in harmonischer Näherung auf die lateralen Frequenzen $\omega_{01,2}$ des Potentials (1.14) am *Transition State* durch

$$V_{\text{korr}}^{(1,2)} = \frac{M}{4 \cosh^2(\lambda_k^{(1,2)} s)} \left(\frac{\omega_{01,2} b_{1,2}}{\pi} \right)^2 \quad (1.30)$$

zurückführen. Durch die Berücksichtigung von (1.29) in (1.14) wird folglich die Barriere für ungünstige Auftreffpunkte des Moleküls erhöht und pro Flächeneinheit $b_1 b_2$ gibt es einen energetisch bevorzugten Adsorptions- und Desorptionsweg.

Bei aktivierten Systemen führt eine energetische Korrugation bei Normalenergien des Moleküls, die kleiner als die effektive Adsorptionsbarriere sind, zu einer deutlichen Dominanz des Pfades mit kleinster Barriere und einem starken *Steering* Effekt in Richtung desselben [24]. Bei höheren Normalenergien ergibt sich eine Reduktion des Haftfaktors durch die Barrierenverteilung [23, 24]. Der Reduktionsfaktor für senkrechten Einfall, auch *Key-hole* Faktor genannt, kann mit Hilfe eines *Hole-model* abgeschätzt werden [25]. Dabei werden sämtliche *Steering*-Effekte vernachlässigt, d.h. die lateralen Freiheitsgrade werden eingefroren, und der sich vergrößernde Phasenraumbereich für haftende Trajektorien in Abhängigkeit von der Normalenergie durch die Barrierenverteilung abgeschätzt.

Anzumerken ist, dass (1.29) über den harmonischen Ansatz von (1.14) hinaus geht, wodurch die additive Ankopplung von $V_{\text{korr}}(\mathbf{y}; s)$ an die PES (1.14) zu einer weiteren Modellannahme wird.

1.1.6 Phononenpotential

In (1.8) wird die Kopplung des Gitters an die Molekültranslation durch die Einführung einer reaktionspfadabhängigen Verschiebung $\Delta(s)$ des Potentialminimums der PES in Richtung des Gitterkoordinateneinheitsvektors eingeführt. Die Umgebung dieses Minimums wird in dem hier vorgestellten Modell, wieder unter Berücksichtigung von anharmonischen Effekten und damit über die harmonische Näherung von (1.14) hinausgehend, durch ein Morsepotential

$$V_{\text{phon}}(x; s) = D(s) \left(1 - e^{-\frac{x-\Delta(s)}{a_x(s)\sqrt{N_x}}} \right)^2 \quad (1.31)$$

beschrieben. Die Potentialtiefe des Morsepotentials

$$D(s) = \frac{\hbar\omega_x(s)}{2} N_x \quad (1.32)$$

berechnet sich dabei aus einer reaktionspfadabhängigen Frequenz $\hbar\omega_x(s)$ und aus der Anzahl der Bindungszustände N_x . Letztere wird in diesem Modellansatz unabhängig von s festgelegt. Die Frequenz $\hbar\omega_x(s) = E_1(s) - E_0(s)$ entspricht der Anregungsenergie des ersten angeregten Zustandes der berücksichtigten Gitterschwingung und bestimmt die charakteristische Oszillatordlänge in (1.31) zu $a_x(s) = \sqrt{\hbar/(M_x\omega_x(s))}$. Für die effektive Phononenmasse M_x kann hier und damit auch in (1.1) z.B. die Masse eines Gitteratoms gewählt werden oder die, falls bekannt, einer involvierten Oberflächenmode.

Der quantitative Verlauf der Gitterfrequenz in Abhängigkeit des Reaktionspfades wird analog zu (1.19) durch den hyperbolischen Ansatz

$$\hbar\omega_x(s) = \hbar\omega_x^G + \frac{1}{2}(\hbar\omega_x^G - \hbar\omega_x^S) \left(\tanh(\lambda_x(s - s_x^0)) - 1 \right) \quad (1.33)$$

gewählt, mit den asymptotischen Schwingungsfrequenzen $\hbar\omega_x^G$ bzw. $\hbar\omega_x^S$ der adsorbatfreien bzw. der mit einem dissoziativ adsorbierten Molekül bedeckten Oberfläche. In (1.33) geht die Idee ein,

dass die Oberflächenschwingung durch das Adsorbat beeinflusst wird. So findet man z.B. bei dem System Wasserstoff auf Silizium eine Aufweichung der Frequenz im Vergleich zur adsorbatfreien Oberfläche.

1.2 Schlussbemerkung

Das in diesem Kapitel dargelegte 7-D Modell baut im Wesentlichen auf das in [26, 27, 28] vorgestellte 5-D Modell zur Beschreibung der Dynamik von Wasserstoff auf Silizium auf. Erweitert wurde es einerseits um die Berücksichtigung der Molekülrotationen und andererseits durch die ausführlichere und nicht systemspezifische Darstellung. Dadurch sollte es leichter auch auf andere Systeme anwendbar sein, in denen die Oberfläche bei der Adsorptions- und Desorptionsdynamik eines zweiatomigen Moleküls eine wichtige Rolle spielt. Unter Anwendbarkeit soll in diesem Zusammenhang die Fähigkeit des Modells verstanden werden, anhand eines physikalisch plausiblen Parametersatzes die wesentlichen experimentellen Befunde für ein System theoretisch reproduzierbar zu machen und darüber hinaus tiefere physikalische Erkenntnisse zu liefern. Und zwar Erkenntnisse, die über die in das Modell hineingesteckten Annahmen hinausgehen. Das vorgestellte Modell sollte natürlich auch eine Brücke zwischen unabhängigen Experimenten bauen, die verschiedene Teilaspekte der Reaktionsdynamik beleuchten, und so ein vollständiges Bild der Reaktionsdynamik des betrachteten Systems liefern.

In Kapitel 3 wird dieses für das System Wasserstoff auf Silizium mit einem auf neuen experimentellen Ergebnissen beruhenden Parametersatz des hier vorgestellten 7-D Modells präsentiert.

Vorher werden jedoch in Kapitel 2 verschiedene quantenmechanische Methoden erläutert, die es erlauben, Teile oder sogar, wie in Kapitel 4 dargestellt wird, das volle durch den Hamiltonoperator in (1.11) gegebene siebendimensionale Streuproblem zu lösen.

Kapitel 2

Quantenmechanische Lösungsverfahren

Dieses Kapitel befaßt sich mit den Werkzeugen der Theorie, die zur Lösung der Schrödingergleichung Verwendung finden können. Diese Werkzeuge, in diesem Zusammenhang auch Methoden genannt, lassen sich entsprechend ihres Ansatzpunktes in zwei Klassen einteilen. Die eine Klasse von Methoden geht von der zeitabhängigen Schrödingergleichung aus und versucht, diese möglichst effizient zu lösen, während die andere Klasse von Verfahren sich die ressourcensparende Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung zum Ziel gesetzt hat. Es ist natürlich klar, dass beide Werkzeugklassen in Abhängigkeit des gestellten Problems ihre Vor- und Nachteile haben und ihr gestecktes Ziel mehr oder weniger optimal erreichen. Einem kurzen Überblick über zeitabhängige Methoden in Abschnitt 2.2 folgt die ausführliche Darstellung und Neuentwicklung eines zeitunabhängigen Verfahrens im Abschnitt 2.3. Zuvor wird jedoch in dem nun folgenden Abschnitt 2.1 die Bestimmung experimentell messbarer, zustandsaufgelöster und gemittelter Verteilungen aus der bei beiden Ansätzen am Ende einer Rechnung bestimmten Streumatrix U des durch den Hamiltonoperator (1.11) definierten siebendimensionalen Streuproblems erläutert.

2.1 Berechnung experimenteller Größen

Die Streumatrixen

$$U = \begin{Bmatrix} L & S \\ D & R \end{Bmatrix} \quad (2.1)$$

als Lösung der in Kapitel 1 auf ein Streuproblem abgebildeten Reaktionsdynamik eines zweiatomigen Moleküls auf einer Oberfläche enthalten die drei hierfür relevanten Matrizen S , R und D . Deren Matrixelemente sind die im Prinzip experimentell zugänglichen zustandsaufgelösten Haft-, Reflexions- und Desorptionswahrscheinlichkeiten

$$S(E)_{\mathbf{Qm} \mathbf{Pn}}, D(E)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}, R(E)_{\mathbf{P}'\mathbf{n}' \mathbf{Pn}} \quad (2.2)$$

für die gassseitige Gesamtenergie der Reaktion E . Hierbei bezeichnet $\mathbf{n} = (n_x, n_v, n_r)$ als Multiindex den Quantenzustand n_x der Gitter- bzw. n_v der Molekülschwingung und durch $n_r = (l, m)$ die

Drehimpuls- bzw. Magnetquantenzahl jeweils auf der Gasseite der Barriere. $\mathbf{P} = 2\pi\hbar(\frac{n_1}{b_1}, \frac{n_2}{b_2})$ ist der laterale Impuls des Molekülschwerpunktes vor der Wechselwirkung mit der Oberfläche, wobei eine Periodizität von (b_1, b_2) entsprechend der Oberflächeneinheitszelle auch in der Gasphase angenommen wird. Dementsprechend kennzeichnen $\mathbf{m} = (m_x, m_y, m_z)$ und $\mathbf{Q} = 2\pi\hbar(\frac{m_1}{b_1}, \frac{m_2}{b_2})$ die gleichen Größen auf der Oberflächenseite, d.h. in den Konventionen von Kapitel 1 für $s \rightarrow -\infty$.

Es sei angemerkt, dass die Zustände (\mathbf{Q}, \mathbf{m}) nicht die schwer zu modellierenden realen physikalischen Zustände auf der Oberflächenseite der Barriere sind, denn in dem hier vorgestellten Ansatz gemäß (1.15) gibt es dort keine Chemisorptionsmulde und auch keine Diffusionsbarrieren in den lateralen Richtungen bzw. in dem *subsurface* Bereich. Sie sind vielmehr Zwischenzustände, die kurz nach der Ad- bzw. vor der Desorption vom System eingenommen werden (siehe auch die Diskussion hierzu auf Seite 20). Da diese Zwischenzustände experimentell nicht zugänglich sind, macht es Sinn, sie durch Summation über (\mathbf{Q}, \mathbf{m}) zu eliminieren, so dass man folgende gaszustands- und energieaufgelöste Größen erhält:

$$s(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E) = \sum_{\mathbf{Qm}} |S(E)_{\mathbf{Qm} \mathbf{Pn}}|^2 = 1 - \sum_{\mathbf{P'n'}} |R(E)_{\mathbf{P'n'} \mathbf{Pn}}|^2 \quad (2.3)$$

$$d(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E) = \sum_{\mathbf{Qm}} |D(E)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 \quad (2.4)$$

s ist somit die zustandsaufgelöste Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül auf der Oberfläche haftet, wenn sich das System vorher in der Gasphase mit Gesamtenergie E im Quantenzustand (\mathbf{P}, \mathbf{n}) befunden hat, und r die entsprechende Reflexionswahrscheinlichkeit, während d die Wahrscheinlichkeit für eine Desorptionsreaktion in dem gasseitigen Quantenzustand (\mathbf{P}, \mathbf{n}) bei Gesamtenergie E darstellt. Die zweite Relation in Gleichung (2.3) spiegelt die Unitarität der Reaktion in dem Sinne wider, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül auf der Oberfläche haften bleibt, gleich der Wahrscheinlichkeit ist, dass es nicht reflektiert wird.

Eine Energiebilanz in beiden asymptotischen Bereichen, d.h. auf der Oberfläche und in der Gasphase (im Folgenden mit den Subskripts Surf bzw. Gas gekennzeichnet), liefert nach Einführung der Bindungsenergie $-B$, den kinetischen Energien $\epsilon(p) = p^2/(2M)$ entlang des Reaktionspfades bzw. $\epsilon(\mathbf{P}) = \mathbf{P}^2/(2M)$ parallel zur Oberfläche und der inneren Anregungsenergie $\epsilon_{\mathbf{n}} = \epsilon(n_x) + \epsilon(n_y) + \epsilon(l, m)$ des Systems einerseits in der Gasphase

$$E_{\text{Gas}} = \epsilon(p) + \epsilon(\mathbf{P}) + \epsilon_{\mathbf{n}}, \quad (2.5)$$

und andererseits auf der Oberflächenseite mit analogen Bezeichnungen

$$E_{\text{Surf}} - B = \epsilon(q) + \epsilon(\mathbf{Q}) + \epsilon_{\mathbf{m}} - B. \quad (2.6)$$

Folglich drückt sich die Energieerhaltung der Gesamtenergie E der Ad- bzw. Desorptionsreaktion durch die Relation

$$E = E_{\text{Gas}} = E_{\text{Surf}} - B \quad (2.7)$$

aus.

Eine Oberflächentemperatur T_{Surf} kann eingeführt werden, wenn man annimmt, dass sich nicht nur die physikalischen Endzustände auf der Oberfläche, sondern auch die eingeführten Zwischenzustände im thermischen Gleichgewicht befinden. Diese Annahme ist gerechtfertigt,

wenn eine starke Kopplung zwischen den Zwischenzuständen und den Adsorptionseinständen besteht.¹ Die Besetzungswahrscheinlichkeit der Zwischenzustände für ein Impulsintervall dq kann dann durch eine Boltzmann-Verteilung $\propto \exp(-E_{\text{Surf}}/(k_B T_{\text{Surf}}))dq$ beschrieben werden. Es ist zu beachten, dass experimentell in der Desorption stets *Flüsse* F detektiert werden.² Für diese gilt dank der durch die Energiehaltung (2.7) und (2.6) gegebenen Beziehung $q/m dq = d\varepsilon(q) = dE_{\text{Surf}} = dE_{\text{Gas}} = dE$:

$$F \propto |D(E)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 q/M dq = |D(E)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 dE. \quad (2.8)$$

Mit (2.7) erhält man für den endzustandsaufgelösten Desorptionsfluss

$$\begin{aligned} d(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E_{\text{Gas}}; T_{\text{Surf}}) dE_{\text{Gas}} &= \frac{1}{k_B T_{\text{Surf}} Z_{\text{Surf}}} \sum_{\mathbf{Qm}} |D(E_{\text{Surf}})_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 e^{-\beta_{\text{Surf}} E_{\text{Surf}}} dE_{\text{Surf}} \quad (2.9) \\ &= \frac{1}{k_B T_{\text{Surf}} Z_{\text{Surf}}} \sum_{\mathbf{Qm}} |D(E_{\text{Gas}} + B)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 e^{-\beta_{\text{Surf}} (E_{\text{Gas}} + B)} dE_{\text{Gas}} \quad (2.10) \end{aligned}$$

und den bis auf die Oberflächenphononen anfangszustandsaufgelösten Haftfaktor

$$s(\mathbf{P}, n_v, n_r, E_{\text{Gas}}; T_{\text{Surf}}) = \frac{1}{Z_{n_x}} \sum_{\mathbf{Qm} n_x} |S(E_{\text{Gas}})_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}}|^2 e^{-\beta_{\text{Surf}} \varepsilon(n_x)}, \quad (2.11)$$

jeweils als Funktion der Oberflächentemperatur $T_{\text{Surf}} = 1/(k_B \beta_{\text{Surf}})$ und der Gesamtenergie der Reaktion E_{Gas} . Letztere wird im Experiment schon allein aufgrund der Schwierigkeit, die Zustände der Gitterschwingung n_x detektieren zu können, generell nicht bestimmt, so dass die Größen (2.10, 2.11) für einen Vergleich der theoretischen Ergebnisse mit experimentellen Daten nicht geeignet sind; sie bilden jedoch die Basis für viele messbaren Größen.

So lässt sich der Haftfaktor, der in einem thermischen Gasadsorptions-Experiment gemessen wird, als Funktion der Gastemperatur $T_{\text{Gas}} = 1/(k_B \beta_{\text{Gas}})$ und der Oberflächentemperatur T_{Surf} durch

$$\begin{aligned} s(T_{\text{Gas}}, T_{\text{Surf}}) &= \frac{1}{k_B T_{\text{Surf}} Z_{\text{Gas}}} \sum_{\mathbf{P} n_v n_r} \int dE_{\text{Gas}} s(\mathbf{P}, n_v, n_r, E_{\text{Gas}}, T_{\text{Surf}}) \quad (2.12) \\ &\quad \times e^{-\beta_{\text{Gas}} (\varepsilon(p) + \varepsilon(\mathbf{P}) + \varepsilon(n_v) + \varepsilon(n_r))} \end{aligned}$$

berechnen. Hierbei ist $Z_{\text{Gas}} = Z_{n_x} Z_{\mathbf{P}} Z_{n_v} Z_{n_r}$, wobei die Oberflächentemperatur für Z_{n_x} und die Gastemperatur für Z_{n_v} , Z_{n_r} und $Z_{\mathbf{P}}$ Verwendung finden. Entsprechend erhält man für den Gesamtdesorptionsfluss bei einer bestimmten Oberflächentemperatur T_{Surf} :

$$d(T_{\text{Surf}}) = \sum_{\mathbf{Pn}} \int dE_{\text{Gas}} d(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E_{\text{Gas}}, T_{\text{Surf}}) \quad (2.13)$$

In einem Molekularstrahl-Experiment kann dahingegen der Haftfaktor winkelaufgelöst und als Funktion der kinetischen Energie, welche ihrerseits normalerweise direkt von der gewählten

¹Dies ist z.B. bei langsamen Diffusionsprozessen vor dem eigentlichen Desorptionsprozess nicht der Fall, so dass dann die Diffusionsbarriere explizit in der Reaktionsdynamik berücksichtigt werden muss.

²Für Anmerkungen hierzu siehe auch [29].

Düsentemperatur T_{Nozzle} abhängt, gemessen werden. Durch Isotopen- oder Edelgasbeimischung³ zum Strahl ist es sogar möglich, die Translationsenergie von der Düsentemperatur T_{Nozzle} zu entkoppeln und so weitere Details der Reaktionsdynamik zu studieren (siehe z.B. [30]).

Zur Berechnung des Haftfaktors, der mit einem Molekularstrahl gemessen werden kann, bedarf es der Einführung von Polarkoordinaten im Impulsraum $(p_{\text{trans}}, \vartheta, \varphi)$ in der Form

$$\mathbf{p} = (p, \mathbf{P}) = p_{\text{trans}}(\cos \vartheta, \cos \varphi \sin \vartheta, \sin \varphi \sin \vartheta), \quad (2.14)$$

wobei $p_{\text{trans}} = |\mathbf{p}|$ der Betrag des Gesamtimpulses des Moleküls in der Gasphase ist. Die Translationsenergie des Moleküls in der Gasphase für eine durch die Winkelwahl $\Omega = (\varphi, \vartheta)$ gegebene Richtung ergibt sich dadurch zu

$$E_{\text{trans}} = \varepsilon(p_{\text{trans}}) = \frac{p^2 + \mathbf{P}(\Omega)^2}{2M} = \frac{p_{\text{trans}}^2}{2M}. \quad (2.15)$$

Hiermit kann der gesuchte Haftfaktor durch

$$s(E_{\text{trans}}, \Omega, T_{\text{Surf}}, T_{\text{Nozzle}}) = \frac{1}{Z_{n_v} Z_{n_r}} \sum_{n_v, n_r} s(\mathbf{P}(\Omega), n_v, n_r, T_{\text{Surf}}, E = \varepsilon(p_{\text{trans}}) + \varepsilon_{\mathbf{n}}) e^{-\beta_{\text{Nozzle}}(\varepsilon_{n_v} + \varepsilon_{n_r})} \quad (2.16)$$

berechnet werden. Zu beachten ist, dass die Gesamtenergie E stets wie angedeutet eine Funktion der Quantenzahlen \mathbf{n} ist und dass dadurch in (2.16) über diese bei festgehaltener Translationsenergie E_{trans} summiert wird.

In Gleichung (2.16) wird vorausgesetzt, dass im Molekularstrahl $T_{\text{Nozzle}} = T_{\text{vib}} = T_{\text{rot}}$ ist. Dies ist jedoch bei einem Molekularstrahl im Allgemeinen nicht der Fall. So ist häufig die Rotationstemperatur im Vergleich zur Vibrationstemperatur leicht gekühlt, da die Rotation i.d.R. schneller relaxiert [31]. Es bedarf daher einer Differenzierung zwischen T_{rot} und T_{vib} , so dass sich der detektierbare Haftfaktor eines Molekularstrahl-Experimentes schließlich durch

$$s(E_{\text{trans}}, \Omega, T_{\text{Surf}}, T_{\text{vib}}, T_{\text{rot}}) = \frac{1}{Z_{n_v} Z_{n_r}} \sum_{n_v, n_r} s(\mathbf{P}(\Omega), n_v, n_r, T_{\text{Surf}}, E = \varepsilon(p_{\text{trans}}) + \varepsilon_{\mathbf{n}}) e^{-\beta_{\text{vib}} \varepsilon_{n_v} - \beta_{\text{rot}} \varepsilon_{n_r}} \quad (2.17)$$

bestimmt. So wird z.B. für die Modellierung des molekularen Wasserstoffstrahls des Experimentes von [32] im dritten Kapitel $T_{\text{rot}} = 0.8T_{\text{Nozzle}} = 0.8T_{\text{vib}}$ verwendet (siehe Seite 72).

Einem *zeitumgekehrten* Molekularstrahl-Experiment entspricht die Detektion des winkel- und translationsenergieaufgelösten Desorptionsflusses als Funktion der Oberflächentemperatur T_{Surf} in ein bestimmtes Winkelement $d^3\mathbf{p} = dp d^2\mathbf{P} = p_{\text{trans}}^2 dp_{\text{trans}} d\Omega$. Dieser berechnet sich durch

$$d(p_{\text{trans}}, \Omega, T_{\text{Surf}}) dE d^2\mathbf{P} = \sum_{\mathbf{n}} d(\mathbf{P}(\Omega), \mathbf{n}, E = \varepsilon(p_{\text{trans}}) + \varepsilon_{\mathbf{n}} + B, T_{\text{Surf}}) \frac{p_{\text{trans}}^3}{M} \cos \vartheta dp_{\text{trans}} d\Omega, \quad (2.18)$$

wobei $dE = p/M dp = p_{\text{trans}}/M \cos \vartheta dp$ und auch die im Zusammenhang mit (2.17) erläuterten Summationseigenschaften Anwendung finden. Es sei angemerkt, dass in (2.18) ein senkrecht zur Oberflächennormalen ausgerichteter Detektor mit lateraler Impulsunschärfe $d\mathbf{P}$ angenommen wird.⁴

³Entscheidend ist das Massenverhältnis des zugemischten Elements zum eigentlichen Strahlelement.

⁴Diese ergibt sich aus der Detektoröffnung und der Geometrie der Detektoranordnung.

2.1.1 Detailliertes Gleichgewicht

Das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts folgt direkt aus der Zeitumkehrinvarianz des zugrundeliegenden Streuproblems. Bei Zeitumkehr werden in der hier behandelten Reaktionsdynamik von Oberflächenstreuproblemen aus Haftwahrscheinlichkeiten Desorptionswahrscheinlichkeiten und *vice versa*. Liegt Inversionssymmetrie der Oberfläche vor, so gilt in der Notation des vorherigen Abschnittes:

$$S(E)_{\mathbf{Qm} \mathbf{Pn}} = D(E)_{\mathbf{Pn} \mathbf{Qm}} \quad (2.19)$$

Ansonsten bedarf es zusätzlich auf der rechten Seite der Ersetzung der lateralen Impulse \mathbf{P} , \mathbf{Q} durch ihre zeitumgekehrten Größen.

Aus dieser elementaren Beziehung (2.19) folgen experimentell überprüfbare Relationen für die im vorherigen Abschnitt 2.1 eingeführten Haftkoeffizienten und Desorptionsflüsse. So hängt der Gesamtdesorptionsfluss $d(T_{\text{Surf}})$ aus (2.13) für $T = T_{\text{Gas}} = T_{\text{Surf}}$ direkt mit dem Haftfaktor eines thermischen Gases (2.12) über

$$d(T_{\text{Surf}} = T) = s(T_{\text{Gas}} = T, T_{\text{Surf}} = T) e^{\frac{-B}{k_B T}} \frac{Z_{\text{Gas}}}{Z_{\text{Surf}}} \quad (2.20)$$

zusammen. Auch der endzustandsaufgelöste Desorptionsfluss (2.10) und die anfangszustandsaufgelöste Haftwahrscheinlichkeit (2.3) sind für $T = T_{\text{Gas}} = T_{\text{Surf}}$ durch (2.19) gemäß

$$d(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E_{\text{Gas}}; T_{\text{Surf}} = T) dE_{\text{Gas}} = s(\mathbf{P}, \mathbf{n}, E_{\text{Gas}}) e^{-\frac{E_{\text{Gas}} + B}{k_B T}} \frac{1}{k_B T Z_{\text{Surf}}} dE_{\text{Gas}} \quad (2.21)$$

miteinander genauso verknüpft wie die entsprechenden winkelaufgelösten Größen (2.18) und (2.17) :

$$d(p_{\text{trans}}, \Omega, T_{\text{Surf}} = T) dE d^2\mathbf{P} = s(E_{\text{trans}}, \vartheta, T) \cos \vartheta p_{\text{trans}}^3 e^{-\frac{\varepsilon(p_{\text{trans}}) + B}{k_B T}} \frac{Z_{\text{Gas}}}{Z_{\text{Surf}}} dp_{\text{trans}} d\Omega \quad (2.22)$$

Die letzten beiden Relationen zeigen, dass eine Abweichung der Desorptionsflussverteilung von einer Boltzmann-Verteilung der Oberflächentemperatur $T_{\text{Surf}} = T$ durch die Energie- bzw. Zustandsabhängigkeit des Haftkoeffizienten erklärt werden kann. Nimmt etwa der zustandsaufgelöste Haftkoeffizient mit steigender Quantenzahl oder der energieaufgelöste Haftfaktor mit steigender Translationsenergie zu, so führt dies gemäß (2.21) bzw. (2.22) zu einer im Vergleich zu $T_{\text{Surf}} = T$ entsprechenden überthermischen Verteilung in der Desorption. Analog folgt für die Abnahme des Haftfaktors eine unterthermische Verteilung der desorbierenden Moleküle. Auch eine Variation der Steigung des Haftfaktors z.B. mit der Translationsenergie findet sich aufgrund (2.22) unmittelbar in der Desorptionsverteilung wieder. Experimentell kann somit die Desorptionsverteilung zumindest relativ zum Gesamtfluss durch alleinige Messung des Haftfaktors bestimmt werden und umgekehrt. Da es experimentell wesentlich leichter ist, desorbierende Moleküle zustandsaufgelöst zu detektieren anstatt einen Molekularstrahl zustandsspezifisch zu präparieren, kann man in der Regel durch Desorptionsexperimente mehr Informationen über ein Reaktionssystem gewinnen.⁵ Die drei Beziehungen (2.20-2.22) können natürlich durch unabhängige Desorptions-

⁵Die zustandsspezifische Präparation eines Molekularstrahls ist mit großem experimentellen Aufwand möglich und wird bei sogenannten State to State Streuexperimenten verwirklicht [33]. Anzumerken ist dabei, dass State to State jedoch nur für die Streuung von Molekülen an Oberflächen und nicht für eine Ad- und Desorptionsreaktion durchführbar ist.

und Adsorptionsmessungen experimentell überprüft werden. Die quantenmechanischen Lösungen für die Haft- und Desorptionskoeffizienten des in Kapitel 1 vorgestellten Modells hingegen erfüllen trivialerweise diese drei Ausdrucksformen des detaillierten Gleichgewichts (2.19).

2.2 Zeitabhängige Methoden

Ziel der zeitabhängigen quantenmechanischen Methoden ist es, die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t, \mathbf{x}) = H(t, \mathbf{x}) \Phi(t, \mathbf{x}) \quad (2.23)$$

zu lösen. Bei H kann es sich z.B. um den in Kapitel 1 vorgestellten zeitunabhängigen Hamiltonoperator (1.11) handeln. Sind keine zeitabhängigen Felder Teil des zu lösenden Problems, so sieht man sich in der Ad- und Desorptionsdynamik auf Oberflächen mit zeitunabhängigen Hamiltonoperatoren konfrontiert. Die Lösung von (2.23) kann dann formal auf die Bestimmung des Zeitentwicklungsoperators

$$U(t, t_0) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t - t_0)} \quad (2.24)$$

reduziert werden. Kennt man den Anfangszustand $\Phi(t_0, \mathbf{x})$, so erhält man den Endzustand zur Zeit t durch

$$\Phi(t, \mathbf{x}) = U(t, t_0) \Phi(t_0, \mathbf{x}). \quad (2.25)$$

Die Verfahren zur Berechnung von U untergliedern sich in zwei Klassen: Langzeitpropagationsverfahren oder Kurzzeitpropagationsalgorithmen. Bei Ersterem entwickelt man den Zeitentwicklungsoperator (2.24) nach Chebychev-Polynomen [34] oder nach anderen Funktionsbasen [35, 36, 37] und erhält durch Anwendung von (2.25) direkt aus dem Anfangszustand den gesuchten Endzustand des quantenmechanischen Systems, während man bei den Kurzzeitpropagationsalgorithmen das Zeitintervall $t - t_0$ in hinreichend kleine Zeitintervalle Δt zerlegt, so dass Näherungsansätze für (2.24) oder (2.23) mit Δt als kleiner Größe angewendet werden können. Die bekanntesten Verfahren dieser Klasse sind die Split-Operator Methode [38] und die direkte Integration der Schrödinger-Gleichung nach erfolgter Diskretisierung der Zeitachse [39].

Eine detaillierte Beschreibung der erwähnten Verfahren hinsichtlich ihrer Anforderungen an den Hamiltonoperator sowie eine Diskussion ihrer Stärken und Schwächen und ihres verfahrensbedingten Fehlers finden sich z.B. in [40, 41].

Für den Vergleich mit der im Folgenden beschriebenen zeitunabhängigen Methode ist den zeitabhängigen Verfahren eine Eigenschaft gemeinsam: gemäß (2.25) muss die gesamte Wellenfunktion zumindest für jeden Zeitschritt bekannt sein. Benötigt man für jeden Freiheitsgrad n Punkte zur Darstellung der Wellenfunktion (z.B. im Ortsraum oder in einem Funktionsraum), so muss man für die Behandlung eines f -dimensionalen Reaktionsproblems n^f Punkte in einer Rechnung berücksichtigen und dort die Zeitentwicklung der Wellenfunktion $\Phi(t, x_1, \dots, x_f)$ verfolgen. Bei den zeitunabhängigen Verfahren aus Abschnitt 2.3 tritt an Stelle der Zeitvariablen t als Iterationsvariable die Reaktionspfadkoordinate s , so dass die Darstellung der Wellenfunktion lediglich an n^{f-1} Punkten notwendig ist. Dieser Unterschied ermöglicht es den zeitunabhängigen Methoden, sehr hochdimensionale Problemstellungen anzugehen. Andererseits skaliert die Rechenzeit z.B. des Split-Operator Verfahrens bei Verwendung einer Fast Fourier Transformation mit $\propto \log(n^f)n^f$, während das im nächsten Abschnitt vorgestellte zeitunabhängige INTRA-LORE Verfahren aufgrund seines Matrixiterationsalgorithmusses mit $\propto n^{3(f-1)}$ und somit bei entsprechend hohem n ungünstiger skaliert. Es zeigt sich aber, dass aufgrund der heute zur Verfügung

stehenden Ressourcenausstattung für die möglichen Werte von n^f nicht das Skalierungsverfahren alleine ausschlaggebend für die Verwendbarkeit der Methode ist, sondern auch der Vorfaktor der Skalierung berücksichtigt werden muss. Dieser ist bei den zeitabhängigen Methoden in der Regel günstiger.⁶

2.3 Zeitunabhängige Methoden

Zeitunabhängige Verfahren lösen die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$H\Phi(s, \mathbf{x}) = E\Phi(s, \mathbf{x}). \quad (2.26)$$

Für den in Kapitel 1 vorgestellten Modell-Hamiltonian (1.11), der eine siebendimensionale Kern-dynamik (mit $(s, \mathbf{x}) = (s, x_1, \dots, x_6) := (s, v, x, y_1, y_2, \vartheta, \varphi)$) einer Ad- bzw. Desorptionsreaktion beschreibt, stellen die Lösungen $\Phi(s, \mathbf{x})$ in Abhängigkeit der gewählten Anfangsbedingungen den Reaktionsverlauf für die gewählte Gesamtenergie E dar. Für die folgenden Überlegungen, in denen zwei Lösungsstrategien für (2.26) mit dem Hamiltonoperator (1.11) vorgestellt werden, ist es zweckmäßig, die Energiegrößen mit $2M/\hbar^2$ zu reskalieren und die folgenden Definitionen einzuführen:

$$\varepsilon = \frac{2M}{\hbar^2} E \quad (2.27\text{-a})$$

$$H_0(s) = -\partial_v^2 - \partial_x^2 - \partial_{y_1}^2 - \partial_{y_2}^2 + \frac{L^2}{r_0^2(s)} \quad (2.27\text{-b})$$

$$+\eta^{-1}C(s)\partial_v + \frac{2M}{\hbar^2}V(s, v, x, y_1, y_2, \vartheta, \varphi)$$

$$q^2(s) = \eta(s)(\varepsilon - H_0(s))\eta(s) \quad (2.27\text{-c})$$

H_0 stellt somit den umskalierten Anteil des Hamiltonoperators (1.11) dar, der die gesamte Bewegung des Systems bis auf die Translationsbewegung entlang des Reaktionspfades enthält. Mit Hilfe von (2.27) läßt sich nun die Schrödingergleichung (2.26) in der übersichtlichen Form

$$\partial_s \eta^{-1} \partial_s \Phi(s, \mathbf{x}) = -q(s)^2 \eta(s)^{-1} \Phi(s, \mathbf{x}) \quad (2.28)$$

schreiben.

2.3.1 Coupled-Channel Gleichung

Für die numerische Lösung dieser mehrdimensionalen partiellen Differentialgleichung zweiter Ordnung (2.28) ist es zweckmäßig, sie auf ein System von gekoppelten eindimensionalen, gewöhnlichen Differentialgleichungen der gleichen Ordnung abzubilden. Hierfür wird die Wellenfunktion für alle Koordinaten außer der Reaktionspfadkoordinate s nach vollständigen Orthonormalbasissystemen der Form $\langle x_i; s | n_i \rangle = \varphi_{n_i}(x_i; s)$ entwickelt

$$\Phi(s, \mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(s) \prod_i \varphi_{n_i}(x_i; s) = \sum_{\mathbf{n}} \psi_{\mathbf{n}}(s) \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}; s), \quad (2.29)$$

⁶Ein detaillierterer Vergleich findet sich z.B. in [17].

so dass man für die Koeffizienten $\psi_n(z)$ ein gekoppeltes Gleichungssystem der Form

$$\sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{n} | (\partial_s + \partial) \eta^{-1} (\partial_s + \partial) | \mathbf{m} \rangle \psi_{\mathbf{m}}(s) = \sum_{\mathbf{m}} \langle \mathbf{n} | \eta(H_0(s) - \varepsilon) | \mathbf{m} \rangle \psi_{\mathbf{m}}(s) \quad (2.30)$$

erhält. Der Zusatzterm

$$\langle \mathbf{n} | \partial | \mathbf{m} \rangle = \langle \mathbf{n} | \frac{\partial}{\partial s} | \mathbf{m} \rangle \quad (2.31)$$

ergibt sich dabei aufgrund der zugelassenen Reaktionspfadabhängigkeit der Basisfunktionen durch

$$\frac{\partial \Phi(s, \mathbf{x})}{\partial s} = \sum_{\mathbf{n}} (\partial_s + \partial) \varphi_{\mathbf{n}}(\mathbf{x}; s) \psi_{\mathbf{n}}(s), \quad (2.32)$$

wobei hier und in (2.30) ∂_s nur noch auf die Koeffizienten $\psi_{\mathbf{m}}(s)$ und nicht mehr auf die Basisfunktionen $\langle \mathbf{x}; s | \mathbf{n} \rangle$ wirkt. Die Schrödingergleichung (2.30) kann dadurch als Matrixgleichung der Koeffizienten ψ geschrieben werden, wobei die $\psi(s) = (\psi_0, \dots, \psi_{\mathbf{m}}, \dots)^T$ einen Vektor und sämtliche andere Größen Matrizen bzw. Vielfaches der Einheitsmatrix⁷ darstellen:

$$(\partial_s + \partial) \eta^{-1} (\partial_s + \partial) \psi(s) = \eta(H_0(s) - \varepsilon) \psi(s) = -q^2 \eta^{-1} \psi(s) \quad (2.33)$$

In dieser Gleichung werden verschiedene Basiszustände, in diesem Zusammenhang spricht man von Kanälen, durch die nichtdiagonalen Matrizen ∂ und H_0 miteinander gekoppelt: die Schrödingergleichung ist somit auf eine Coupled-Channel Gleichung abgebildet worden.

Für deren Lösung bedarf es zweier Schritte. Zum einen müssen die Basisfunktionen $\varphi_{n_i}(x_i; s)$ festgelegt werden und zum anderen muss ein Lösungsverfahren für die Differentialgleichung gefunden werden.

Im nächsten Abschnitt wird zuerst ein numerisch sehr stabiles Lösungsverfahren für die Coupled-Channel Gleichung (2.33) unabhängig von der schließlich gewählten Basis vorgestellt,⁸ bevor in den beiden folgenden Abschnitten auf mögliche Basiswahlen eingegangen wird.

2.3.2 Das INTRA-LORE Verfahren

Zur Darstellung des hier vorgestellten Lösungsverfahrens für die Coupled-Channel Gleichung (2.33) ist es zweckmäßig, von der Schrödingergleichung (2.28) auszugehen und die Projektion auf eine Basis erst nach einigen Vorüberlegungen durchzuführen. Hierbei ist zu beachten, dass q gemäß (2.27-c) ein Operator ist. Für die Wellenfunktion $\Phi(s, \mathbf{x})$ als Lösung von (2.28) wird mit Einführung der beiden Größen τ, σ der folgende Ansatz gewählt:

$$\Phi(s, \mathbf{x}) =: \eta(s) (\tau - \sigma) \quad (2.34-a)$$

$$\partial_s \Phi(s, \mathbf{x}) =: -i \eta(s) q(s) (\tau + \sigma) \quad (2.34-b)$$

Die Vorzeichen in (2.34-b) sind so gewählt, dass die Lösungen von τ und σ in unterschiedliche Richtungen entlang des Reaktionspfades mit dem Impuls $q(s)$ propagieren.⁹ σ und τ beschreiben somit entweder den reflektierten bzw. transmittierten Anteil der Wellenfunktion Φ .

⁷Dies ist für ε und ∂_s der Fall.

⁸Die Basiswahl versteckt sich in der basisspezifischen Form von ∂ und in den letztendlich zu bildenden Matrixelementen.

⁹Es sei an die Konvention von Kapitel 1 erinnert, nach der die Gasphase bei großen positiven s -Werten liegt.

Löst man nun (2.34) nach τ, σ auf und differenziert einmal nach der Reaktionspfadkoordinate s , dann erhält man unter Verwendung der Schrödingergleichung (2.28) die beiden gekoppelten Differentialgleichungen erster Ordnung

$$\sigma'(s) = iq(s)\sigma(s) - \frac{1}{2q(s)}q'(s)(\sigma(s) + \tau(s)) + \frac{1}{2\eta(s)}\eta'(s)(\sigma(s) - \tau(s)) \quad (2.35-a)$$

$$\tau'(s) = -iq(s)\tau(s) - \frac{1}{2q(s)}q'(s)(\sigma(s) + \tau(s)) - \frac{1}{2\eta(s)}\eta'(s)(\sigma(s) - \tau(s)). \quad (2.35-b)$$

Die Lösungsidee besteht nun darin, alle s -abhängigen Größen, d.h. vor allem den Hamiltonoperator H_0 aus (2.27-b) als auch die Reaktionspfadabhängigkeit der Basiszustände $\varphi_n(\mathbf{x}; s)$, als stückweise konstant bzgl. s anzunehmen, wodurch man die Lösungen für σ, τ entlang s aus Lösungen an den Unstetigkeitsstellen (bei $s = s_i$) und aus den dann trivialen Lösungen auf den Plateaus zusammensetzen kann (deren Länge sei $d = s_{i+1} - s_i$ und äquidistant gewählt). Auf den Plateaus sei $q_i = q(s_i + 0)$ sowie $\eta_i = \eta(s_i + 0)$, wobei für deren Ableitungen $q'_i = \eta'_i = 0$ gilt, so dass man (2.35) dort leicht zu

$$\sigma(s_{i+1} - 0) = e^{iq_i d} \sigma(s_i + 0) \quad (2.36-a)$$

$$\tau(s_{i+1} - 0) = e^{-iq_i d} \tau(s_i + 0) \quad (2.36-b)$$

integrieren kann. An den Unstetigkeitsstellen s_i erhält man aufgrund der Stetigkeit der Wellenfunktion Φ und ihrer ersten Ableitung für σ und τ aus (2.34) die Sprungbedingungen

$$\sigma_+ - \tau_+ = \sigma_- - \tau_- \quad (2.37-a)$$

$$\eta_+ q_+ (\sigma_+ + \tau_+) = \eta_- q_- (\sigma_- + \tau_-), \quad (2.37-b)$$

wobei die Suffixe (+, -) gleichbedeutend mit $(s_i + 0, s_i - 0)$ die beiden Seiten der jeweiligen Sprungstelle kennzeichnen.¹⁰

Projiziert man nun (2.37) auf eine gewählte Entwicklungsbasis $\varphi_n(\mathbf{x}; s)$, so muss beachtet werden, dass diese auf benachbarten Plateaus aufgrund ihrer möglichen Reaktionspfadabhängigkeit unterschiedlich sein kann. Mit der Namenskonvention $\varphi_m^+(\mathbf{x}) = \varphi_m(\mathbf{x}; s_+)$ bzw. $\varphi_m^-(\mathbf{x}) = \varphi_m(\mathbf{x}; s_-)$ kann der Reaktionspfadabhängigkeit durch die Einführung unitärer Basistransformationen \hat{u} an jeder Stufe gemäß

$$\varphi_m^+ = \hat{u} \varphi_m^- \quad (2.38)$$

mit den Matrixelementen

$$\hat{u}_{m,n} = (\varphi_m^-, \varphi_n^+) = (\varphi_m^-, \hat{u} \varphi_n^-) = (\varphi_m^+, \hat{u} \varphi_n^+) \quad (2.39)$$

Rechnung getragen werden. Man erhält mit den Matrixelementen der Impulse

$$q_{m,n}^\pm = (\varphi_m^\pm, q^\pm \varphi_n^\pm) \quad (2.40)$$

und den beiden verallgemeinerten Diffraktionsmatrizen

¹⁰Auf die explizite Indizierung aller Größen an den Stufen mit dem Stufenindex i wird aus Gründen der Übersichtlichkeit hier und im folgenden verzichtet.

$$\hat{n}_{\mathbf{m},\mathbf{n}} = \left(\frac{1}{\eta^-} \hat{u} \eta^+ \right)_{\mathbf{m},\mathbf{n}} \quad (2.41\text{-a})$$

$$n_{\mathbf{m},\mathbf{n}} = \left(\frac{1}{q^-} \hat{u} q^+ \right)_{\mathbf{m},\mathbf{n}}, \quad (2.41\text{-b})$$

sowie den Vektorkomponenten

$$\sigma_m^\pm = (\varphi_m^\pm, \sigma_\pm) \quad \tau_m^\pm = (\varphi_m^\pm, \tau_\pm) \quad (2.42)$$

für die Sprunggleichungen (2.37) nun unter Berücksichtigung reaktionspfadabhängiger Entwicklungsbasen:

$$\hat{n} (\sigma^+ - \tau^+)_m = (\sigma^- - \tau^-)_m \quad (2.43\text{-a})$$

$$n (\sigma^+ + \tau^+)_m = (\sigma^- + \tau^-)_m \quad (2.43\text{-b})$$

Der nächste Schritt besteht in der Berechnung der Stufentransformationsmatrix \hat{u} aus der Reaktionspfadabhängigkeit der verwendeten Entwicklungsbasen.

Berechnung der Stufentransformationsmatrix

Die Entwicklungsbasen $\varphi_m(\mathbf{x}; s)$ werden so gewählt, dass sie bzgl. der Reaktionspfadkoordinate s von $Max(k)$ stückweise konstanten Parametern A_k abhängig sind. Für die Parameter A_k gilt daher in der durch $s_i - d < s < s_i + d$ gegebenen unmittelbaren Umgebung der Stufe s_i unter Verwendung der Stufenfunktion

$$\theta(s) = \begin{cases} 0 & \text{für } s < s_i \\ 1 & \text{für } s > s_i \\ 0.5 & \text{für } s = s_i \end{cases} \quad (2.44)$$

und den Abkürzungen $A_k^- := A_k(s_i - 0)$, $A_k := A_k(s_i)$ und $A_k^+ := A_k(s_i + 0)$:

$$A_k(s) = A_k^- + \Delta A_k \theta(s) \quad (2.45\text{-a})$$

$$A_k = A_k^- + \Delta A_k / 2 \quad (2.45\text{-b})$$

$$A_k^+ = A_k^- + \Delta A_k \quad (2.45\text{-c})$$

Die in (2.32) eingeführte Größe ∂ enthält aufgrund ihrer Definition (2.31) stets Ableitungen der $A_k(s)$ nach der Reaktionspfadkoordinate s und hat somit als direkte Folge des Stufencharakters der $A_k(s)$ an jeder Stufe einen deltaartigen Verlauf, während sie auf den Plateaus verschwindet. Dies legt es nahe, ihre s -Abhängigkeit an einer Stufe s_i explizit durch

$$\partial_i = \Delta c(\Delta A_0, \dots, \Delta A_k, \dots) \delta(s - s_i) \quad (2.46)$$

darzustellen. Die genaue Form der Funktion Δc hängt dabei von der Form der gewählten Basis ab und wird im Abschnitt 2.3.3 bestimmt. Mit Hilfe der Stufentransformation (2.38) kann man eine im Vergleich zu φ_m^\pm symmetrischere Basis φ_m an jeder Stufe durch

$$\varphi_m = \hat{u}^{1/2} \varphi_m^- \quad (2.47)$$

mit den Matrixelementen

$$\hat{u}_{m,n} = (\varphi_m, \hat{u} \varphi_n) \quad (2.48)$$

definieren. Diese erlaubt es nun zusammen mit (2.46), die Lösung der für die Entwicklungsbasen in (2.31) erhaltenen Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial s} \varphi_m(\mathbf{x}; s) = \partial \varphi_m(\mathbf{x}; s) \quad (2.49)$$

durch

$$\varphi_m(\mathbf{x}; s) = \hat{u}(s) \varphi_m(\mathbf{x}; s) \quad (2.50)$$

mit

$$\hat{u}(s) = e^{\Delta c \theta(s)} \quad (2.51)$$

allgemein, d.h. unabhängig von einer speziellen Basiswahl, anzugeben. Insbesondere gilt nach (2.45) an den drei relevanten Stellen einer Stufe:

$$\hat{u}(s_i + 0) = \hat{u}, \quad \hat{u}(s_i) = \hat{u}^{1/2}, \quad \hat{u}(s_i - 0) = 1, \quad (2.52)$$

so dass die Stufentransformationsmatrix \hat{u} durch

$$\hat{u} = e^{\Delta c} \quad (2.53)$$

gegeben ist. Sind die Entwicklungsbasen durch die Wahl der Parameterfunktionen $A_k(s)$ und ihrer funktionalen Form festgelegt, kann durch Integration der Gleichung (2.46) Δc bestimmt werden und somit die Stufentransformationsmatrix \hat{u} an jeder Stufe einzeln berechnet werden.

In den folgenden Überlegungen wird allerdings zuerst davon ausgegangen, dass \hat{u} bekannt ist.

Iterationsgleichungen

Aus den beiden Stetigkeitsbedingungen von σ und τ an den Stufen (2.43) und deren Lösungen auf den Plateaus (2.36) können nun nach Vorgabe adäquater Startbedingungen Lösungen entlang des gesamten Reaktionspfades zusammengesetzt werden. Allerdings liefert dieser Zugang, auch als Transfermatrixmethode bekannt, für geschlossene Kanäle bzgl. s exponentiell anwachsende Lösungen der Größe τ und ist dadurch numerisch instabil.

Abhilfe schafft hier die Idee, nicht die Vektoren σ und τ entlang des Reaktionspfades zu iterieren, sondern stattdessen die Matrizen σ_{nm}, τ_{nm} durch Kennzeichnung der verschiedenen Anfangszustände der Gestalt $\varphi_m = \prod_i \varphi_{m_i}(x_i; s)$ durch den zweiten Index¹¹ einzuführen. Die physikalisch relevanten Randbedingungen des Streuproblems z.B. eines von der Gasphase aus einfallenden Teilchens lassen sich nun sehr übersichtlich durch

$$\sigma(-\infty) = 0, \quad \tau(+\infty) = 1 \quad (2.54-a)$$

$$\sigma(+\infty) = r, \quad \tau(-\infty) = t \quad (2.54-b)$$

¹¹Er numeriert die verschiedenen Spalten der Matrizen.

angeben.¹² Nach (2.54) hat man aufgrund der Randbedingung $\tau_{nm}(+\infty) = \delta_{nm}$ eine Reflexionsamplitude der Wellenfunktion auf der Oberflächenseite von Null und gemäß (2.54-b) eine Transmissionsamplitude dort von t_{nm} , wohingegen die Reflexionsamplitude auf der Gasphasenseite durch r_{nm} gegeben ist. Zu beachten ist, dass (2.54) ein Randwert- und kein Anfangswertproblem darstellt.

Die numerischen Instabilitäten der Transfermatrixmethode können durch Einführung der Matrix

$$r(s) = \sigma(s) \frac{1}{\tau(s)}, \quad (2.55)$$

sie kann man als *LOkale REflexionsmatrix* auffassen [42], und der Matrix

$$t(s) = t \frac{1}{\tau(s)} \quad (2.56)$$

als *INverse TRANsmissionsmatrix* [43] überwunden werden. Erstere wird im Folgenden mit LORE und Letztere mit INTRA bezeichnet. Die Verwendung von $r(s), t(s)$ gegenüber $\sigma(s), \tau(s)$ hat dabei drei entscheidende Vorteile:

- exponentiell anwachsenden Lösungen von $\tau(s)$ fallen bei $t(s)$ exponentiell ab.
- es treten keine exponentiell anwachsende Lösungen in den Iterationsgleichungen mehr auf. Das Iterationsverfahren wird dadurch numerisch sehr stabil.
- das Randwertproblem (2.54) wird durch (2.55,2.56) in ein leichter handhabbares Anfangswertproblem der Form

$$r(-\infty) = 0 \quad , \quad t(-\infty) = 1 \quad . \quad (2.57)$$

transformiert.¹³ Asymptotisch erhält man auf der anderen Seite des Reaktionsgebietes direkt die für die weiteren Schritte benötigten Reflexions- und Transmissionsmatrizen:

$$r(+\infty) = r \quad , \quad t(+\infty) = t \quad . \quad (2.58)$$

Mit den folgenden Abkürzungen

$$r_i = r(s_i + 0) \quad , \quad t_i = t(s_i + 0) \quad , \quad e_i = e^{iq_i d} \quad (2.59)$$

findet man schließlich unter Verwendung von (2.36) die beiden INTRA-LORE Matrixiterationsvorschriften

$$r_{i+1} = \frac{1}{(\hat{n}_i + n_i) + e_i r_i e_i (\hat{n}_i - n_i)} \left((\hat{n}_i - n_i) + e_i r_i e_i (\hat{n}_i + n_i) \right) \quad (2.60-a)$$

$$t_{i+1} = \frac{1}{2} t_i e_i \left((n_i + \hat{n}_i) + (n_i - \hat{n}_i) r_{i+1} \right), \quad (2.60-b)$$

¹²Analog dazu ist bei einem Desorptionsproblem das Voreichen jeweils von ∞ umzukehren.

¹³Die angegebenen Bedingungen beziehen sich hier stets auf ein Haftproblem mit einfallender und reflektierter Amplitude auf der Gasphasenseite der Barriere (d.h. für $s = +\infty$).

mit den Anfangswerten z.B. einer Adsorptionsreaktion:

$$r(s = -\infty) = r_0 = 0 \quad , \quad t(s = -\infty) = t_0 = 1 \quad (2.61)$$

Folglich sind die Anfangswerte der Iteration bezogen auf die Dynamik des einfallenden Teilchens stets auf der entgegengesetzten Seite des Kopplungsgebietes gegeben. Man iteriert somit bei einem Desorptionsproblem von der Gasphasenseite zur Oberfläche hin und bei dem hier stets angenommenen Haftproblem von der Oberflächenseite ausgehend von (2.61) mit (2.60) zur Gasphase hin. Nach Flussnormierung mit den asymptotischen Wellenzahlmatrizen¹⁴ erhält man die zustandsaufgelösten Reflexions- und Haftwahrscheinlichkeiten¹⁵ für die jeweils betrachtete Gesamtenergie E

$$R(E)_{\mathbf{n}' \mathbf{n}} = \left(\sqrt{q(+\infty)} \quad r \quad \sqrt{q(+\infty)}^{-1} \right)_{\mathbf{n}' \mathbf{n}} \quad (2.62-a)$$

$$S(E)_{\mathbf{m} \mathbf{n}} = \left(\sqrt{q(-\infty)} \quad t \quad \sqrt{q(+\infty)}^{-1} \right)_{\mathbf{m} \mathbf{n}} \quad , \quad (2.62-b)$$

sowie bei umgekehrter Iteration oder durch Anwendung von *Detailed Balance* nach (2.19) die zustandsaufgelösten Desorptionswahrscheinlichkeiten $D(E)_{\mathbf{n} \mathbf{m}}$. Diese drei zustands- und gesamtenergieaufgelösten Wahrscheinlichkeiten dienen dann gemäß den in Abschnitt 2.1 dargestellten Überlegungen als Ausgangsgrößen für die Berechnung aller experimentell messbaren Abhängigkeiten.

2.3.3 Basiswahl

Bisher konnte auf die konkrete Einführung einer Basis verzichtet werden. Zur Berechnung der für die Iteration benötigten Matrizen ist dies unvermeidbar. Allerdings sollte stets beachtet werden, dass die genaue Wahl der Basis natürlich nicht ergebnisrelevant ist, da man die Wellenfunktion Φ gemäß (2.29) nach jeder vollständigen Basis entwickeln und auch alle Matrixelemente für jede gewählte Basis zumindest numerisch berechnen kann. Jedoch kann man den numerischen Aufwand durch geschickte Wahl der Basis enorm vermindern. In einer Rechnung wird man stets die Anzahl der eigentlich unendlichen Basiszustände auf ein gerade noch lösungskonvergentes Minimum zu reduzieren versuchen, da sonst die Matrizen zu groß werden und der Speicher- bzw. der Rechenzeitbedarf stark anwächst. Zu bedenken ist dabei, dass der Speicherbedarf einer Matrix mit der zweiten und die Rechenzeit für eine Matrixmultiplikation mit der dritten Potenz ihre Größe (gegeben durch die Anzahl der Basiszustände) skaliert. Bei den heute im Einsatz befindlichen Höchstleistungsrechnern begrenzt dabei im Wesentlichen die Ressourcenlimitierung des Speichers die Behandlung von sehr großen Systemen.

Während die drastische Verminderung der benötigten Basiszustände die Hauptmotivation für die im übernächsten Abschnitt vorgestellte Wahl einer optimierten Basis ist, liegt die Idee der im nun folgenden Abschnitt dargelegten H_0 -bezogenen Basiswahl hauptsächlich in der Reduzierung des numerischen Aufwands zur Bestimmung der Potentialmatrixelemente.

¹⁴Sind diese nicht diagonal (z.B. bei Berücksichtigung der Rotationen durch (1.24)), so müssen sie diagonalisiert und die Multiplikationen der Matrizen r, t mit den Wurzeln der Eigenwerte von $q(\pm\infty)$ in der Eigenbasis von $q^2(\pm\infty)$ durchgeführt werden. Anschließend werden die so erhaltenen Matrizen wieder in die ursprüngliche Matrix zurücktransformiert.

¹⁵Die Impulsquantenzahlen \mathbf{P}, \mathbf{Q} sind in (2.62) nicht explizit wie in (2.2) aufgeführt, sondern sind gegebenenfalls in den Multiindizes $\mathbf{n}, \mathbf{n}', \mathbf{m}, \mathbf{m}'$ enthalten.

H_0 -bezogene Basis

Häufig ist die harmonische Näherung für die Beschreibung des für die Reaktionsdynamik relevanten Bereiches, der sich oft in der näheren Umgebung des Reaktionspfades befindet, in einer hochdimensionalen PES recht gut. Es ist daher oft möglich, die Basis direkt aus analytisch bekannten Eigenfunktionen des die Bewegung senkrecht zum Reaktionspfad beschreibenden Hamiltonoperators H_0 (vergleiche auch (2.27)) zusammensetzen, d.h. entweder auf Oszillator- oder, wenn man wie in (1.31) anharmonische Korrekturen in Form eines Morsepotentials berücksichtigt hat, auf Morse-eigenfunktionen zurückzugreifen. Dies hat zum einen den unmittelbaren Vorteil, dass man deren Matrixelemente kennt und ohne numerischen Aufwand die benötigten Matrixelemente berechnen kann, und zum anderen wird H_0 in diesen Freiheitsgraden diagonal, wodurch weniger Kopplungen in q^2 auftreten.¹⁶

Für die eventuell in H_0 vertretenen Rotationsfreiheitsgrade als auch für die 2-D Korrugation kennt man zumindest asymptotisch in der Gasphase bzw. auf beiden Seiten der Barriere die Eigenzustände der entsprechenden Anteile von H_0 (Kugelflächenfunktionen oder, da das periodische Korrugationspotential im Asymptotischen jeweils verschwindet, ebene Wellen). Es bietet sich daher an, die Entwicklungsbasis auch aus diesen zusammensetzen.

Im Folgenden wird die H_0 -bezogene Basiswahl für H_0 aus (2.27-b), d.h. für das in Kapitel 1 vorgestellte siebendimensionale Modell einer Reaktionsdynamik mit Berücksichtigung eines Gitterfreiheitsgrades, durchgeführt. Die Betrachtung von H_0 mit der eingesetzten Darstellung der 7D-PES (1.14) und ihren Potentialdefinitionen (1.17,1.24,1.29,1.31) sowie den dimensionslosen Größen

$$\xi_v = \frac{v}{a_v(s)} \quad \xi_x = \frac{x - \Delta(s)}{a_x(s)} \quad (2.63)$$

liefert:

$$\frac{\hbar^2}{2M} H_0(s) = + \frac{\hbar \omega_v(s)}{2} \left(-\partial_{\xi_v}^2 + \xi_v^2 \right) \quad (2.64-a)$$

$$+ \frac{\hbar \omega_x(s)}{2} \left(-\partial_{\xi_x}^2 + N_x \left(1 - e^{-\frac{\xi_x}{\sqrt{N_x}}} \right)^2 \right) \quad (2.64-b)$$

$$- \frac{\hbar^2}{2M} (\partial_{y_1}^2 + \partial_{y_1}^2) + V_{\text{kor}}(\mathbf{y}; s) \quad (2.64-c)$$

$$+ \frac{\hbar^2 L^2}{2M r_0^2(s)} + V_{\text{rot}}(\vartheta, \varphi, r_0(s), s) \quad (2.64-d)$$

$$+ \frac{\hbar^2}{2M a_v(s)} \eta^{-1} C(s) \partial_{\xi_v} + V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda} \quad (2.64-e)$$

¹⁶Ist der Reaktionspfad gekrümmt, d.h. $C(s) \neq 0$, so entstehen durch den Krümmungsterm in H_0 Kopplungen.

Dieser legt die Verwendung der folgenden Basissysteme nahe:

- **Vibration:** Oszillatoreigenfunktionen für $\xi_v = v/a_v(s)$

$$\frac{1}{\sqrt{a_v(s)}} \varphi_{n_v}(\xi_v) = \frac{1}{\sqrt{a_v(s)}} \frac{1}{\pi^{1/4} \sqrt{2^{n_v} n_v!}} e^{-\frac{\xi_v^2}{2}} h_{n_v}(\xi_v) = \varphi_{n_v} \left(\frac{v}{a_v(s)} \right) \quad (2.65)$$

mit den Hermite-Polynomen $h_{n_v} = H_{n_v} / \sqrt{n_v! 2^{n_v} \sqrt{\pi}}$ und den Eigenwerten des 1-D Hamiltonoperators $-\partial_{\xi_v}^2 + \xi_v^2$:

$$e_{n_v} = (2n_v + 1) \quad (2.66)$$

- **Gitterbewegung:** Morse-eigenfunktionen für $\xi_x = (x - \Delta(s))/a_x(s)$

$$\frac{1}{\sqrt{a_x(s)}} \varphi_{n_x}(\xi_x) = \frac{1}{\sqrt{a_x(s)}} \sqrt{\frac{\alpha n_x!}{\Gamma(2N_x - n_x)}} \delta^{\alpha/2} e^{-\delta/2} L_{n_x}^{(\alpha)}(\delta) = \varphi_{n_x} \left(\frac{x - \Delta(s)}{a_x(s)} \right) \quad (2.67)$$

mit den Definitionen $\alpha := 2N_x - 2n_x - 1$, $\delta := 2N_x e^{-\xi_x/\sqrt{N_x}}$ und den verallgemeinerten Laguerre-Polynomen $L_{n_x}^{(\alpha)}$, wobei N_x die Anzahl der gebundenen Zustände bezeichnet.

Die Eigenwerte von $-\partial_{\xi_x}^2 + N_x(1 - \exp(-\xi_x/\sqrt{N_x}))^2$ berechnen sich nach [44] zu:

$$e_{n_x} = (2n_x + 1) \left(1 - \frac{1}{2N_x} \left(n_x + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (2.68)$$

- **Korrugation:** ebene Wellen für (y_1, y_2) mit

$$\varphi_{n_1, n_2}(y_1, y_2) = \frac{1}{\sqrt{b_1 b_2}} e^{-i \left(\frac{2\pi}{b_1} y_1 n_2 + \frac{2\pi}{b_2} y_2 n_2 \right)}, \quad (2.69)$$

wobei die Periodizitätslängen der Oberflächeneinheitszelle $b_1 \times b_2$ durch (1.29) festgelegt sind. Die Eigenwerte des kinetischen Energieoperators $-\hbar^2/(2M)(\partial_{y_1}^2 + \partial_{y_2}^2)$ von (2.69) lauten:

$$e_{n_1, n_2} = \frac{\hbar^2}{2M} \left(\left(\frac{2\pi}{b_1} \right)^2 n_1^2 + \left(\frac{2\pi}{b_2} \right)^2 n_2^2 \right). \quad (2.70)$$

- **Rotation:** sphärische Kugelflächenfunktionen für (ϑ, φ) mit

$$\varphi_{lm}(\vartheta, \varphi) = Y_{lm}(\vartheta, \varphi) \quad (2.71)$$

und den bekannten m-entarteten Eigenwerten des Drehimpulsoperators aus (1.2) $\langle l' m' | L^2 | l m \rangle = l(l+1) \delta_{l m, l' m'}$.

Die unübliche Normierung der Vibrations- und Morse-eigenfunktionen in (2.65, 2.67) mit der Wurzel der Oszillatorlänge führt einerseits zu einer symmetrischeren Form von ϑ und andererseits brauchen die letztendlich zu berechnenden Transmissionswahrscheinlichkeiten nicht mehr wie in [16, 17] mit dieser renormiert werden.

Die Gesamtbasis ergibt sich nach (2.29) aus dem direkten Produkt dieser Basen, so dass sich für q^2 mit (2.27-c) und mit der Kanalenergie

$$e_C(s) = \varepsilon - \frac{2M}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar\omega_v(s)}{2} e_{n_v} + \frac{\hbar\omega_x(s)}{2} e_{n_x} + \frac{\hbar^2}{2M} e_{n_1, n_2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2Mr_0^2(s)} + V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda}(s) \right) \quad (2.72)$$

eine zumindest im Asymptotischen diagonale Form ergibt:¹⁷

$$\langle n'_v n'_x n'_1 n'_2 l' m' | q^2 | n_v n_x n_1 n_2 l m \rangle = \langle n'_v | \eta^2 e_C - \frac{C}{a_v} \partial_{\xi_v} \eta | n_v \rangle \delta_{n'_x n'_1 n'_2 l' m', n_x n_1 n_2 l m} \quad (2.73)$$

$$- \langle n'_v | \eta^2 | n_v \rangle \langle n'_1 n'_2 | V_{\text{kor}} | n_1 n_2 \rangle \delta_{n'_x l' m', n_x l m} \quad (2.74)$$

$$- \langle n'_v | \eta^2 | n_v \rangle \langle l' m' | V_{\text{rot}} | l m \rangle \delta_{n'_x n'_1 n'_2, n_x n_1 n_2} \quad (2.75)$$

Die Matrixelemente des Korrigations- und Rotationspotentials als auch der Operatoren ξ_v und ∂_{ξ_v} mit den jeweiligen Basiszuständen sind im Anhang A.1.4 bzw. A.1.5 aufgelistet.¹⁸ Anzumerken bzgl. des Rotationspotentials (1.24) ist dabei, dass dieses die m-Entartung in H_0 aufhebt und jeweils Kopplungen mit $m' = m \pm 2$ (und $l' = l \pm 2$) enthält, während das Korrigationspotential (1.29) nichtverschwindende Außerdiagonalelemente für $n'_{1,2} = n_{1,2} \pm 1$ aufweist.

Um die INTRA-LORE Iteration durchführen zu können, bedarf es noch der Bestimmung der Größe $\Delta c(s)$ und ihrer Matrixelemente an den Stufen. $\Delta c(s)$ ist durch Gleichung (2.46) über ∂ definiert. Für ∂ erhält man mit (2.31, 2.63)

$$\partial = - \frac{a'_v(s)}{2a_v(s)} (\xi_v \partial_{\xi_v} + \partial_{\xi_v} \xi_v) - \frac{a'_x(s)}{2a_x(s)} (\xi_x \partial_{\xi_x} + \partial_{\xi_x} \xi_x) + \frac{\Delta'(s)}{a_x(s)} \partial_{\xi_x}. \quad (2.76)$$

Durch Integration von (2.76) und unter Verwendung des Stufenfunktionscharakters (2.45) für $\Delta(s)$ und für $\ln a_v(s)$ bzw. $\ln a_x(s)$ erhält man an einer Stufe s_i mit

$$\frac{a'_{v,x}}{a_{v,x}} = (\ln a_{v,x})' = \Delta(\ln a_{v,x}) \delta(s - s_i) \quad (2.77)$$

$$\ln a_{v,x} = \frac{1}{2} (\ln a_{v,x}^+ + \ln a_{v,x}^-) \rightarrow a_{v,x} = \sqrt{a_{v,x}^+ a_{v,x}^-}, \quad (2.78)$$

schließlich die die Stufentransformationsmatrix \hat{u} mittels (2.53) bestimmende Matrix

$$\langle n'_v n'_x n'_1 n'_2 l' m' | \Delta c | n_v n_x n_1 n_2 l m \rangle = - \frac{1}{2} \Delta(\ln a_v) \langle n'_v | \xi_v \partial_{\xi_v} + \partial_{\xi_v} \xi_v | n_v \rangle \delta_{n'_x n'_1 n'_2 l' m', n_x n_1 n_2 l m} \quad (2.79)$$

$$- \frac{1}{2} \Delta(\ln a_x) \langle n'_x | \xi_x \partial_{\xi_x} + \partial_{\xi_x} \xi_x | n_x \rangle \delta_{n'_v n'_1 n'_2 l' m', n_v n_1 n_2 l m} \quad (2.80)$$

$$- \frac{\Delta(\Delta)}{a_x} \langle n'_x | \partial_{\xi_x} | n_x \rangle \delta_{n'_v n'_1 n'_2 l' m', n_v n_1 n_2 l m}. \quad (2.81)$$

Alle hierfür benötigten Matrixelemente der Operatoren ∂_{ξ_v} , $\xi_v \partial_{\xi_v}$, $\partial_{\xi_v} \xi_v$ sowie ∂_{ξ_x} , $\xi_x \partial_{\xi_x}$, $\partial_{\xi_x} \xi_x$ sind im Anhang A.1.1 bzw. A.1.2 aufgeführt. Sie werden nur einmal am Anfang einer gesamten Rechnung berechnet, da sie selbst unabhängig von der Reaktionspfadkoordinate s sind.

Damit sind alle Matrizen für die Iterationsgleichungen (2.60) bestimmt. Die Matrizen q_i , \hat{n}_i , n_i werden für jeden Schritt entlang des Reaktionspfades neu berechnet und liefern gemäß (2.60) und zusammen mit den Matrizen r_{i-1} , t_{i-1} deren Werte für den nächsten Iterationsschritt s_i .

¹⁷Die Matrixelemente von ∂_v finden sich im Anhang A.1.1. Die s -Abhängigkeit ist in (2.73) nicht explizit angegeben.

¹⁸Es sei an (1.7) $\eta(s) = 1 - C(s)v = 1 - a_v(s)C(s)\xi_v$ erinnert.

Optimierte Basiswahl: Quantentrajektorien

Ziel dieses Abschnittes ist es, Basiszustände zu finden, die die Kopplungen in der Coupled-Channel Gleichung (2.30) minimieren und die dadurch zu einer starken Reduktion der für die Lösungskonvergenz notwendig zu berücksichtigenden Anzahl der Kanäle führen. Im Gegensatz zu dem in [45] verfolgten Ansatz, dieses direkt durch Berechnung der Kopplungsterme in (2.30) zu erreichen, wird hier der in [46] beschrittene Weg verfolgt. Dieser führt letztendlich zu einer Schrödingergleichung für die gesuchten Basisfunktionen, aus der mit Hilfe des Ehrenfestschen Theorems Bestimmungsgleichungen für die Parameter einer geeignet parametrisierten Basis abgeleitet werden können.

Im Folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit und des leichteren Verständnisses wegen dieses neue Konzept nur für einen repräsentativen Freiheitsgrad mit der Koordinate x senkrecht zu einem nicht gekrümmten Reaktionspfad (d.h. $\eta(s) = 1$) vorgestellt. Das zugehörige zweidimensionale Problem der Reaktionsdynamik wird dann in Vereinfachungen der entsprechenden höherdimensionalen Gleichungen (2.27) durch

$$(\partial_s + \partial)(\partial_s + \partial)\Psi(s) = (H_0(s) - \varepsilon)\Psi(s) = -q^2(s)\Psi(s) \quad (2.82-a)$$

$$H_0(s) = -\partial_x^2 + \frac{2M}{\hbar^2}V(s, x), \quad (2.82-b)$$

sowie durch Ersetzung von \mathbf{n} bzw. \mathbf{x} durch n bzw. x beschrieben. Die Geamtbasis eines höherdimensionalen Problems kann natürlich aus optimierten oder H_0 -bezogenen Basen für die einzelnen Freiheitsgrade gemäß (2.29) multiplikativ zusammengesetzt werden. Sie ist zwar dann nur in einigen oder gar einem Freiheitsgrad des Problems optimal, doch ermöglicht die so bewirkte Reduktion der benötigten Basiszustände bereits die Lösung von sehr hochdimensionalen Problemen, die mit einer reinen H_0 -bezogenen Basiswahl nicht lösbar wären. So wird nach näherer Erläuterung dieser Hybrid-Methode im Abschnitt 2.3.4 schließlich in Kapitel 4 auf diese Weise zum ersten Mal eine volle siebendimensionale quantenmechanische Reaktionsdynamik durchgeführt.¹⁹

Alle Kopplungen in (2.82-a) sind in den reaktionspfadabhängigen Größen ∂ und H_0 enthalten, wobei häufig in Problemen der Reaktionsdynamik an Oberflächen die s -Abhängigkeit von H_0 und damit bei einer H_0 -bezogenen Basiswahl auch die seiner Eigenfunktionen $\phi_n(x; s)$ schwächer ist als die der Wellenfunktionskoeffizienten $\psi_n(s)$ selbst (vergleiche (2.29)). Im Extremfall dieses *adiabatischen* Limes kann man in (2.82-a) ∂ vernachlässigen und erhält, wenn man die Eigenfunktionen von H_0 als Entwicklungsbasis nimmt, leicht zu lösende, ungekoppelte, eindimensionale gewöhnliche Differentialgleichungen der Form

$$\partial_s^2 \psi_n(s) = (\varepsilon_{0n}(s) - k^2) \psi_n(s) = -q_n^2(s) \psi_n(s). \quad (2.83)$$

Es ist daher naheliegend, die gesuchten optimierten, d.h. die Kopplung minimierenden, Basiszustände in der Nähe dieses Limes zu suchen.

Für die Bestimmung einer Optimierungsbedingung für die Basisfunktionen $\phi_{\underline{n}}(x; s)$, sie seien im Folgenden zur Abgrenzung gegenüber einer H_0 -bezogenen Basis stets mit einem unterstrichenen Index gekennzeichnet, ist es notwendig, eine Reihe von Annahmen an die betrachteten Gleichungen zu stellen. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass diese Annahmen in keinsten Weise

¹⁹Der bisherige Rekord liegt bei sechs quantenmechanisch berücksichtigten Freiheitsgraden in einer Dynamikrechnung (siehe Anmerkungen und Zitate in Kapitel 4).

ergebnisrelevant für das Streuproblem sind. Denn ist die Basis aufgrund einer nicht adäquaten Näherung bei der Herleitung ihrer Bestimmungsgleichungen nicht optimal, so bedeutet dies lediglich, dass man Lösungskonvergenz erst bei einer recht hohen Anzahl von berücksichtigten Basiszuständen erhält. Aufgrund der stets Verwendung findenden orthonormalen und vollständigen Basen steht jedoch die Lösungskonvergenz an sich auch bei noch so ungeschickter Basiswahl außer Frage, da in die Lösung der Schrödingergleichung (2.82-a) nur die kontrollierbare Näherung einer Beschränkung der Anzahl der berücksichtigten Basiszustände eingeht.

Nimmt man an, dass bereits ein einziger Basiszustand $\varphi_0(x; s)$ in der Entwicklung (2.29) eine brauchbare Näherung darstellt, so erhält man mit (2.34, 2.35) und

$$\tau(s, x) = \tau(s)\varphi_0(x; s) \quad , \quad \sigma(s, x) = \sigma(s)\varphi_0(x; s) \quad (2.84)$$

sowie mit $\eta' = (1)' = 0$ und unter Vernachlässigung des q' -Summanden die beiden entkoppelten Differentialgleichungen

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} \varphi_0(x; s) \right) \tau(s) + \varphi_0(x; s) \left(\frac{\partial}{\partial s} \tau(s) \right) = -iq(s)\varphi_0(x; s)\tau(s) \quad (2.85-a)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} \varphi_0(x; s) \right) \sigma(s) + \varphi_0(x; s) \left(\frac{\partial}{\partial s} \sigma(s) \right) = iq(s)\varphi_0(x; s)\sigma(s). \quad (2.85-b)$$

Die Vernachlässigung des q' -Terms entspricht einer semiklassischen Näherung, da hierdurch eine Entkopplung der Reflexion von der Transmission erreicht wird. Projiziert man diese Gleichungen auf den verwendeten Basiszustand $\varphi_0(x; s)$, so erhält man mit den Erwartungswerten $\langle q \rangle = \langle \underline{0} | q | \underline{0} \rangle$ und $\partial_0 = \langle \underline{0} | \frac{\partial}{\partial s} | \underline{0} \rangle$ die beiden Gleichungen:

$$\frac{\partial}{\partial s} \tau(s) = -(i \langle q \rangle + \partial_0) \tau(s) \quad (2.86-a)$$

$$\frac{\partial}{\partial s} \sigma(s) = -(-i \langle q \rangle + \partial_0) \sigma(s) \quad (2.86-b)$$

Aus (2.85-a) kann man die Größe $\tau(s)$ mit Hilfe von Gleichung (2.86-a) eliminieren und bekommt eine einer zeitabhängigen Schrödingergleichung ähnliche Bedingung für den angesetzten Basiszustand gemäß

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} - \partial_0 \right) \varphi_0 = -i(q - \langle q \rangle) \varphi_0. \quad (2.87)$$

Da es sich hierbei um eine Differentialgleichung erster Ordnung handelt, ist der Basiszustand φ_0 bereits bis auf Anfangsbedingungen eindeutig festgelegt.

Jedoch kann die Bestimmung des optimierten Grundzustandes φ_0 vereinfacht werden, wenn man q mit Hilfe der Größe

$$Q^2 = \varepsilon - \langle H_0 \rangle \quad (2.88)$$

um den Mittelwert von H_0 aus (2.82-b), also um den adiabatischen Grenzfall, unter der Annahme, dass $\Delta H_0 = H_0 - \langle H_0 \rangle$ klein ist, entwickelt:

$$q(z) = (Q^2(z) - \Delta H_0)^{1/2} = Q(z) - \frac{1}{2}(\Delta H_0)/Q(z) + \frac{1}{8}(\Delta H_0)^2/Q^3(z) + \dots \quad (2.89)$$

Mit Gleichung (2.87) und den beiden ersten Gliedern dieser q -Entwicklung erhält man, da $\langle \Delta H_0 \rangle = 0$ ist:

$$2 Q(z) \left(\frac{\partial}{\partial s} - \partial_0 \right) \varphi_0(x; s) = +i (H_0(s) - \langle H_0(s) \rangle) \varphi_0(x; s). \quad (2.90)$$

Diese Gleichung wird von $\varphi_0(x; s)$ exakt erfüllt, wenn diese Lösung von

$$2 Q \frac{\partial}{\partial s} \varphi_0(x; s) = +i H_0(s) \varphi_0(x; s) \quad (2.91)$$

ist, da die Projektion dieser Gleichung auf $\varphi_0(x, s)$ die hierfür hinreichende Bedingung

$$2 Q \partial_0 = i \langle H_0 \rangle \quad (2.92)$$

liefert. Führt man eine *effektive* Zeit t mit

$$dt = -ds \frac{m}{\hbar Q(s)} \quad (2.93)$$

für s ein, so erkennt man, dass Gleichung (2.91) nichts anderes als eine zeitabhängige Schrödingergleichung mit H_0 als Zeitentwicklungsoperator für die Wellenfunktion φ_0 darstellt:

$$\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_0(x; s) = -i H_0 \varphi_0(x; s) \quad (2.94)$$

Ihre Lösung beschreibt eine mögliche optimierte reaktionspfadabhängige Basis in dem Sinne, dass, falls die durchgeführten Näherungen adäquat waren, die Basis, wenn überhaupt, auf diesen einzigen Basiszustand beschränkt werden sollte.

Da es allerdings einigen Aufwand erfordern würde, für jeden Iterationsschritt die Basis numerisch aus (2.94) zu bestimmen und dann die entsprechenden Matrixelemente zu berechnen, und aufgrund der bereits in Abschnitt 2.3.3 erwähnten guten Qualität der harmonischen Näherung der PES in der Umgebung des Reaktionspfades, wird φ_0 als Grundzustand einer von vier Parametern $K(s), X(s), w_r(s), w_i(s)$ abhängigen verallgemeinerten Oszillatorbasis φ_n der Form

$$\varphi_n(x; s) = \frac{1}{\sqrt{a(s)}} \chi_n(\xi) = \frac{1}{\sqrt{a(s)}} e^{iKa\xi} e^{-\frac{\omega_r + i\omega_i}{\omega_r} \frac{\xi^2}{2}} h_n(\xi), \quad (2.95)$$

unter Einführung der dimensionslosen Koordinate

$$\xi = \frac{x - X(s)}{a(s)} \quad (2.96)$$

angesetzt²⁰ (mit den bereits in (2.65) eingeführten Hermite-Polynomen h_n) [45]. $X(s)$ stellt dabei eine Verschiebung des Symmetriepunktes der Basis im Ortsraum dar, während $K(s)$ durch den Phasenfaktor $e^{iKa\xi}$ eine Verschiebung $P(s) = \hbar K(s)$ dessen im Impulsraum ermöglicht. Die reaktionspfadabhängige Breite der Grundzustands-Gaußfunktion φ_0 wird durch die Oszillatorlänge $a(s)$ beschrieben und hängt über

²⁰Auf die Suffixkennzeichnung aller Größen mit x wird in diesem Abschnitt verzichtet, da stets nur eine Koordinate betrachtet wird.

$$a = a(s) = \sqrt{\frac{\hbar}{M\omega_r(s)}} \quad (2.97)$$

mit dem Realteil der komplexen Frequenz

$$\omega = \omega(s) = \omega_r(s) + i\omega_i(s) \quad (2.98)$$

zusammen. Diese wird komplex gewählt, da dadurch die Grundzustandsfunktion φ_0 alleine bereits die Lösung einer zeitabhängigen potentialfreien Schrödingergleichung mit einer Gaußfunktion mit minimaler Energie als Anfangszustand für alle Zeiten darstellen kann. Eine solche Situation existiert z.B. in der *sudden approximation* der Reaktionsdynamik eines lateralen Translationsfreiheitsgrades eines Teilchens auf einer korrigierten Oberfläche. Auf der Barriere ist die Wellenfunktion lateral für kleine Gesamtenergien in harmonischer Näherung durch eine Gaußfunktion gegeben. Schaltet man das Potential plötzlich ab (bzw. desorbiert das Teilchen instantan), so lässt sich die Verbreiterung des Gaußpaketes durch eine zeitabhängige komplexe Frequenz beschreiben.

Es sollte erwähnt werden, dass die Vollständigkeit und Orthogonalität von (2.95) durch die zusätzlich zu den Eigenfunktionen eines Oszillators (entsprechend $K = X = \omega_i = 0$) berücksichtigten Terme nicht beeinträchtigt werden, da diese lediglich als komplexe Phasen hinzukommen.

Die vier Parameter $X(s)$, $K(s)$ und $\omega(s)$ können mit Hilfe des Ehrenfestschen Theorems für die zeitabhängige Schrödingergleichung (2.94) bestimmt werden, nach dem die klassischen Gleichungen für die Mittelwerte quantenmechanischer Messgrößen gelten. Mit den Zeitableitungen²¹ der Operatoren x und k

$$\frac{d}{dt}x = i\frac{\hbar}{2M} [H_0, x] = \frac{\hbar}{M}k \quad (2.99-a)$$

$$\frac{d}{dt}k = i\frac{\hbar}{2M} [H_0, k] = -\frac{\hbar}{2M} \frac{\partial}{\partial x}V \quad (2.99-b)$$

erhält man für die Parameter X und K , als Erwartungswerte von x , k , die Bestimmungsgleichungen:

$$\frac{d}{dt}X(t) = \frac{\hbar}{M}K(t) \quad (2.100-a)$$

$$\frac{d}{dt}K(t) = -\frac{\hbar}{2M} \langle \varphi_0(t) | \frac{\partial}{\partial x}V | \varphi_0(t) \rangle \quad (2.100-b)$$

Diese entsprechen den Hamiltonschen Bewegungsgleichungen in der durch (2.93) eingeführten *effektiven Zeit* t .

Für die drei Schwankungen

$$\Delta x := x - X(t) \quad , \quad \Delta k := k - K(t) = \frac{1}{i} \partial_x - K(t) \quad , \quad \Delta \partial_x V := \partial_x V - \langle \partial_x V \rangle \quad (2.101)$$

kann man mit (2.100) Relationen für die entsprechenden Schwankungsquadrate ableiten:

²¹Für V wird im folgenden stets (wie auch schon für H_0) die Einheit $1/l^2$ verwendet.

$$\frac{d}{dt} \langle (\Delta x(t))^2 \rangle = \frac{\hbar}{M} \langle \Delta x \Delta k + \Delta k \Delta x \rangle \quad (2.102\text{-a})$$

$$\frac{d}{dt} \langle (\Delta k(t))^2 \rangle = -\frac{\hbar}{2M} \langle \Delta \partial_x V \Delta k + \Delta k \Delta \partial_x V \rangle \quad (2.102\text{-b})$$

$$\frac{d}{dt} \langle \Delta x(t) \Delta k(t) + \Delta k(t) \Delta x(t) \rangle = \frac{\hbar^2}{M} \langle \Delta k^2 \rangle - \frac{\hbar}{M} \langle \Delta \partial_x V \Delta x \rangle \quad (2.102\text{-c})$$

Die Erwartungswerte der linken Seiten dieser drei Gleichungen (2.102) sind für den verallgemeinerten Oszillatorgrundzustand $\varphi_0(x; s)$ auch direkt analytisch auswertbar:

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle = \frac{a^2}{2} = \frac{\hbar}{2M\omega_r} = \frac{M}{\hbar} \left(\omega - \frac{\omega^2}{2\omega_r} \right) \quad (2.103\text{-a})$$

$$\langle (\Delta k)^2 \rangle = \frac{1}{a^2} \frac{\omega^* \omega}{2\omega_r^2} = \frac{M}{2\hbar} \left(\omega_r + \frac{\omega_i^2}{\omega_r} \right) \quad (2.103\text{-b})$$

$$\langle \Delta x \Delta k + \Delta k \Delta x \rangle = -\frac{\omega_i}{\omega_r} \quad (2.103\text{-c})$$

Die Gleichungen (2.102-c, 2.103-c, 2.102-b) liefern nun eine Bestimmungsgleichung für die komplexe Frequenz ω mit

$$\frac{d}{dt} \omega(t) = \dot{\omega}(t) = i \left(\frac{\hbar}{M} \omega_r \langle \Delta \partial_x V \Delta x \rangle - \omega^2(t) \right) \quad (2.104)$$

bzw. mit (2.93) in Abhängigkeit der Reaktionspfadkoordinate s :

$$-\frac{\hbar Q(s)}{M} \frac{d}{ds} \omega(s) = -\frac{\hbar Q(s)}{M} \omega'(s) = i \left(\frac{\hbar}{M} \omega_r \langle \Delta \partial_x V \Delta x \rangle - \omega^2(s) \right) \quad (2.105)$$

In die Bestimmungsgleichungen für $K(s)$, $\omega(s)$ und damit auch implizit in die für X geht das Potential $V(x, s) = V(X(s) + a(s)\xi, s)$ ein. Nähert man dieses lokal harmonisch um X , so erhält man

$$V(x, s) = V(X(s), s) + V_x(X(s), s) a(s)\xi + \frac{1}{2} V_{xx}(X(s), s) a^2(s)\xi^2 \quad (2.106)$$

oder in abkürzender Schreibweise:

$$V(x, s) = V(s) + V_x(s) a \xi + \frac{1}{2} V_{xx} a^2 \xi^2 \quad (2.107)$$

Eine Auswertung von (2.101) liefert mit dieser harmonischen Näherung und der Definition $\omega_0^2 = \hbar^2 V_{xx} / (2M^2)$

$$\Delta \partial_x V = \frac{2M^2}{\hbar^2} \omega_0^2 \Delta x, \quad (2.108)$$

so dass die ω -Gleichung in dieser Näherung die einfache Gestalt

$$-\frac{\hbar Q(s)}{M} \omega'(s) = i (\omega_0^2 - \omega^2(s)) \quad (2.109)$$

annimmt. Angemerkt sei, dass diese Gleichung durch Einführung der Größe ρ durch

$$\omega =: \omega_0 \frac{1 + \rho}{1 - \rho} \quad (2.110)$$

auf eine Differentialgleichung in ρ umgeformt werden kann, die analog zu einem eindimensionalen INTRA-LORE Verfahren gelöst werden kann [16].

Gleichung (2.109) kann in zwei Grenzfällen leicht interpretiert werden. Ist einerseits entsprechend einer adiabatischen Näherung $\omega' \simeq 0$, so erhält man als reelle Lösung $\omega(s) = \omega_0(s)$ mit der Schwingungsfrequenz ω_0 des Potentials in harmonischer Näherung. Andererseits bekommt man für $V = V_{xx} = \omega_0 = 0$, also für eine *sudden* Näherung in dem Sinne, dass das Potential plötzlich ausgeschaltet wird, aus (2.109) die Gleichung $\dot{\omega} = i\omega^2$. Diese Beziehung stellt die bekannte komplexe Lösung für ein Gaußpaket der zeitabhängigen potentialfreien Schrödingergleichung dar, ausgedrückt durch die Zeitentwicklung seiner komplexen Breite im Ortsraum. Diese Erkenntnis diente bereits als Motivation der Einführung einer komplexen Frequenz in (2.95).

Die ω -Gleichung (2.105) kann durch Mitnahme weiterer Entwicklungsterme in (2.89) verbessert werden. So erhält man z.B. in zweiter Ordnung von ΔH_0 den in [45] aufgeführten Zusatzterm (er ist von X' , K' abhängig). In der Möglichkeit durch Berücksichtigung höherer Terme in (2.89) *optimalere* Bestimmungsgleichungen bekommen zu können, liegt die Stärke des hier vorgestellten Zugangs im Vergleich zu dem in [45] dargestellten Ansatzes. In Letzterem führt die Überbestimmtheit des erhaltenen Gleichungssystems für die Basisparameter dazu, dass man für dessen Lösung weitere Annahmen machen muss, die nicht durch eine systematische Entwicklung einer kleinen Größe motiviert werden können.

Allerdings sei in diesem Zusammenhang nochmals darauf hingewiesen, dass die Güte der Bestimmungsgleichungen der Basiszustände lediglich die Konvergenz bzgl. der mitzunehmenden Kanäle beeinflusst und nicht, Konvergenz vorausgesetzt, die Lösung an sich. Insofern können stets nicht optimale Bestimmungsgleichungen durch Berücksichtigung einer größeren Basis kompensiert werden.

Die optimalen Parameter des Basisansatzes (2.95) als Lösungen der Differentialgleichungen (2.100,2.105) beschreiben eine Quantentrajektorie, die neben der Orts- und Impulsvariable X , K (wie jede klassische Trajektorie) zusätzlich noch durch eine komplexe Breite ω beschrieben wird. Mit Vorgabe eines Wertetripels (X, K, ω) an einem Punkt des Reaktionspfades ist die Quantentrajektorie eindeutig festgelegt. Bei aktivierten Systemen bietet sich der *Transition State* als ausgezeichnete Ort der PES an. Es ist naheliegend anzunehmen, dass die Wellenfunktion zumindest für tiefe Temperaturen auf der Barriere am ehesten durch eine Gaußfunktion mit minimaler Energie (als exakte Lösung der harmonischen Potentialnäherung senkrecht zum Reaktionspfad) beschrieben werden kann. Insofern kann in harmonischer Näherung dort $\omega_r = \omega_0$ und $\omega_i = 0$ gesetzt sowie X und K entsprechend der Lage des *Transition States* gewählt werden (K gemäß seiner Orientierung) und so die optimierte Basis durch Lösung der drei Differentialgleichungen (2.100,2.105) von der Barriere in Richtung der beiden Asymptotiken bestimmt werden. Dieser Weg, allerdings unter Berücksichtigung anharmonischer Korrekturen, wird im Abschnitt 2.3.3 zur Behandlung eines 2-D Reaktionsproblems beschrritten.

Als nächster Schritt nach Festlegung der optimierten Basis müssen nun die für die Iterationsgleichungen (2.60) benötigten Matrizen H_0 , ∂ , Δc bestimmt werden. Hierzu ist es nützlich, die beiden Operatoren

$$\xi := \frac{x - X(s)}{a(s)} \quad (2.111\text{-a})$$

$$\frac{1}{i}\partial_\xi := a(s) \left(\frac{1}{i}\partial_x - K(s) \right) \quad (2.111\text{-b})$$

einzuführen, durch die der kinetische Energieanteil von H_0 in (2.82-b) durch

$$-\partial_x^2 = -\frac{1}{a^2} (\partial_\xi + iKa)^2 = K^2 - 2i\frac{K}{a}\partial_\xi - \frac{1}{a^2}\partial_\xi^2 \quad (2.112)$$

ausgedrückt werden kann. Zusammen mit der harmonischen Approximation des Potentials $V(x, s)$ in (2.107) kann somit die Bestimmung von H_0 und damit die Berechnung von q^2 auf die Bestimmung der Matrixelemente der Operatoren $\xi, \xi^2, \partial_\xi, \partial_\xi^2$ mit den optimierten Basiszuständen zurückgeführt werden. Mit den im Anhang A.1.3 angegebenen Relationen kann man diese leicht aus den in A.1.1 angegebenen Matrixelementen einer Oszillatorbasis (entsprechend (2.95) mit $X = K = \omega_i = 0$) erhalten. Oder man berechnet die Matrixelemente des Potentials $V(x, s)$ mit den optimierten Basiszuständen exakt und kann dadurch auf die harmonische Näherung (2.107) verzichten. Dieser Zugang wird in Abschnitt 2.3.3 gewählt.

Aufgrund der reaktionspfadabhängigen Parametrisierung der Basiszustände ergibt sich mit (2.31) der zur Bestimmung von Δc benötigte Operator

$$\partial = \left(iK'a\xi - \left(\frac{\omega}{\omega_r} \right)' \frac{\xi^2}{2} - \frac{a'}{2a} (\xi\partial_\xi + \partial_\xi\xi) - \frac{X'}{a} \partial_\xi \right), \quad (2.113)$$

wobei auch hier der dritte Summand aufgrund des explizit berücksichtigten Normierungsfaktors \sqrt{a} aus (2.95) symmetrisiert auftritt. ∂ bekommt dadurch antihermiteschen Charakter, da $(\omega/\omega_r)' = i(\omega_i/\omega_r)'$ ist.

Mit (2.46) kann nun aus (2.113), genau wie bei der H_0 -bezogenen Basiswahl im Zusammenhang mit (2.79), die Erzeugende Δc der Stufentransformation \hat{u} unter Anwendung der Stufenbedingungen (2.45) für $X, K, \omega/\omega_r$ und für $\ln a$ gemäß (2.77) zu

$$\Delta c = \left(i(\Delta K)a\xi - \Delta \left(\frac{\omega}{\omega_r} \right) \frac{\xi^2}{2} - \frac{1}{2}\Delta(\ln a) (\xi\partial_\xi + \partial_\xi\xi) - \frac{\Delta X}{a} \partial_\xi \right) \quad (2.114)$$

berechnet werden. Auch die Matrixelemente des Operators $\xi\partial_\xi$ sind im Anhang A.1.3 aufgeführt, wodurch alle für die Iterationsvorschrift (2.60) notwendigen Matrizen bestimmt sind und die Iteration z.B. mit den Anfangsbedingungen (2.61) durchgeführt werden kann. Am Ende jeder Gesamtenergieiteration erhält man die beiden Matrizen σ, τ und nach Flussnormierung mit (2.62) aus ihnen die Haft- bzw. Desorptions- und Reflexionswahrscheinlichkeiten jeweils für die asymptotischen optimierten Basiszustände $\langle s = +\infty, x|\underline{n} \rangle = \varphi_{\underline{n}}(x; s = +\infty)$ bzw. $\langle s = -\infty, x|\underline{m} \rangle = \varphi_{\underline{m}}(x; s = -\infty)$, die, um die gesuchten zustandsaufgelösten Reflexions- und Haftwahrscheinlichkeiten gemäß (2.2) berechnen zu können, noch in die asymptotischen Basen des Reaktionsproblems $\langle s = +\infty, x|n \rangle$ bzw. $\langle s = -\infty, x|m \rangle$ transformiert werden müssen. Die zugehörigen Transformationsmatrizen auf beiden Seiten $s = \pm\infty$ des Reaktionspfades lauten

$$U_{\underline{m}\underline{n}}^+ = \int dx \langle \underline{n} | s = +\infty, x \rangle \langle s = +\infty, x | \underline{n} \rangle \quad (2.115\text{-a})$$

$$U_{\underline{m}\underline{m}}^- = \int dx \langle \underline{m} | s = -\infty, x \rangle \langle s = -\infty, x | \underline{m} \rangle, \quad (2.115\text{-b})$$

so dass sich z.B. für die anfangszustandsaufgelöste aber endzustandssummierte Haftwahrscheinlichkeit (2.3) für das hier betrachtete zweidimensionale Problem und die Gesamtenergie E

$$s(n, E) = \sum_m \left| \sum_{\underline{m} \underline{n}} U_{m\underline{m}}^{-*} S_{\underline{m} \underline{n}}(E) U_{\underline{m} n}^+ \right|^2 \quad (2.116-a)$$

$$= \sum_{\underline{m} \underline{n} i k} U_{\underline{k} n}^{+*} S_{i \underline{k}}^*(E) S_{\underline{m} \underline{n}}(E) U_{\underline{m} n}^+ \quad (2.116-b)$$

aufgrund der Unitaritätsrelation $\sum_m U_{m\underline{m}}^{-*} U_{mi}^- = \delta_{m,i}$ auf der Oberflächenseite ergibt. Berücksichtigt man in einer optimierten Rechnung lediglich einen Kanal bzw. nur die energetisch tiefsten n_{\max} Diagonalterme, d.h. ist in einer Nichtkopplungsnäherung

$$t_{\underline{n} \underline{m}} = \delta_{\underline{n}, \underline{m}} t_{\underline{n}} \quad n \leq n_{\max}, \quad (2.117)$$

so vereinfacht sich (2.116) aufgrund (2.62) wesentlich zu

$$s(n, E) = \sum_{\underline{n}} |U_{\underline{m} \underline{n}}^+|^2 |S_{\underline{n} \underline{n}}(E)|^2. \quad (2.118)$$

Die asymptotische Transformationsmatrix $U_{m\underline{m}}^-$ auf der Seite des Reaktionspfades, die die transmittierte Seite beschreibt (bei der hier zugrundegelegten Haftrechnung also die Oberflächenseite), braucht folglich nicht berechnet zu werden. Von dem Näherungsansatz (2.117), der sämtliche Kopplungen der optimierten Zustände vernachlässigt, wird im Kapitel 4 Gebrauch gemacht.

Abschließend seien noch einmal die wesentlichen Unterschiede in der Vorgehensweise bei der Verwendung einer optimierten Basis im Vergleich zu einer H_0 -bezogenen Basis herausgestellt:

- Für die Basisbestimmung müssen im Gegensatz zu einer durch H_0 gegebenen Basis die drei Differentialgleichungen (2.100, 2.105) für $X(s)$, $K(x)$, $\omega(s)$ gelöst werden.
- Die beiden ersten Summanden in (2.113) und damit auch in (2.114) treten in (2.76) bzw. (2.79) nicht auf, wohingegen in diesen $X(s)$ durch $\Delta(s)$ repräsentiert wird. Sie haben jedoch eine unterschiedliche Bedeutung, da $\Delta(s)$ allein durch die PES bestimmt wird, während X durch (2.100-a) dynamisch und somit nur zum Teil durch die PES festgelegt wird.
- Die am Ende eine Iteration erhaltenen Matrizen R , S müssen bei der optimierten Basiswahl noch mit (2.115, 2.116) in die asymptotische, physikalisch leichter zu interpretierende Basis transformiert werden.

Im nächsten Abschnitt wird die optimierte Basiswahl verwendet, um mit dem INTRA-LORE Verfahren die zweidimensionale Reaktionsdynamik eines Wasserstoffmoleküls mit einer korrigierten Oberfläche zu betrachten.

Beispiel: 1-D Korrugation

Um einen Einblick in die Leistungsfähigkeit der optimierten Basiswahl zu bekommen, wird dieses Verfahren nun zuerst auf die zweidimensionale Modell-Dynamik eines mit einer korrigierten Oberfläche wechselwirkenden Wasserstoffmoleküls angewendet. Dieses Modell wird jedoch bereits so spezifiziert, dass es die im nächsten Kapitel beschriebenen wesentlichen Eigenschaften

des Systems Wasserstoff auf Silizium aufweist. Als Korrugationspotential²² dient das in (1.29) definierte Potential (nunmehr in einer Dimension und mit der Periodizitätslänge $b = 3.68 \text{ \AA}$, entsprechend dem Dimer-Dimer Abstand auf Si(001))

$$V_{\text{kor}}(x; s) = \frac{M}{4 \cosh^2(\lambda_k s)} \left(\frac{\omega_0 b}{\pi} \right)^2 \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{b}x\right) \right). \quad (2.119)$$

mit $\lambda_k = 2 \text{ \AA}^{-1}$, $M = 2 \text{ u}$ und $\omega_0 = 0.02 \text{ eV}$. Als Translationspotential wird (1.15) mit $E_a = 0.15 \text{ eV}$, $E_d = 2.5 \text{ eV}$ und $\lambda_t = 2.7 \text{ \AA}$ gewählt, so dass sich für den Hamiltonian dieses krümmungsfreien Reaktionssystems

$$H(s, x) = -\frac{\hbar^2}{2M}(\partial_s + \partial)(\partial_s + \partial) + V_{\text{trans}}(s) - \frac{\hbar^2}{2M}\partial_x^2 + V_{\text{kor}}(x; s), \quad (2.120)$$

ergibt. Die Adsorptionbarriere wird dabei so groß gewählt, dass die mittlere Translationsenergie in der Desorption in etwa der des Systems Wasserstoff auf Silizium entspricht.²³ Bei diesem System liegt zwar die Adsorptionsbarriere,²⁴ wie sich im folgenden Kapitel zeigen wird, bei ca. 0.72 eV und damit deutlich über dem hier gewählten Wert von 0.15 eV , doch geht ein Großteil dieser Energie in die Gitteranregung des Substrates. Dieses wird in dem hier betrachteten 2-D Modell durch die kleiner gewählte Adsorptionsbarriere simuliert.

Die Lösung der Bestimmungsgleichungen (2.100) für die Parameter X, K der optimierten Basis ist für (2.119), da $\partial V_{\text{kor}}/\partial x = 0$ ist, trivial und durch $X(s) = K(s) = 0$ gegeben. Für den Potentialterm in (2.105) erhält man mit (2.119)

$$\langle \Delta \partial_x V \Delta x \rangle = \frac{M}{\hbar} \frac{\omega_0^2}{2\omega_r} e^{-\frac{\hbar\pi^2}{M\omega_r b^2}} \quad (2.121)$$

eine anharmonische Korrektur zum harmonischen Wert, der nach (2.103-a, 2.108) $M\omega_0^2/(2\hbar\omega_r)$ wäre.²⁵ Man erhält nun mit (2.121) für den komplexen Optimierungsparameter ω die Bestimmungsgleichung

$$-\frac{\hbar Q(s)}{M}\omega'(s) = i \left(\omega_0^2(s) e^{-\frac{\hbar\pi^2}{M\omega_r b^2}} - \omega^2(s) \right), \quad (2.122)$$

für deren Lösung nur noch ein geeigneter Anfangswert fehlt, wenn $Q(s)$ durch

$$Q^2(s) = \varepsilon - \langle \underline{Q} | H_0(s) | \underline{Q} \rangle = \varepsilon - \langle \underline{Q} | -\frac{1}{a^2} \partial_\xi^2 + V_{\text{kor}} | \underline{Q} \rangle \quad (2.123)$$

mit (2.112, 2.107) entlang des Reaktionspfades bestimmt wird. Da es sich hier um ein aktiviertes Reaktionssystem handelt, ist anzunehmen, dass die Transmission im Wesentlichen durch den energetisch tiefsten Zustand auf der Barriere (bei $s = s_b$) laufen wird. Dieser müsste eigentlich durch eine Minimierung der Energie auf der Barriere gewonnen werden, doch ist er unter

²²In diesem Beispiel wird die laterale Koordinate mit x bezeichnet, um Konsistenz mit den Bezeichnungen des Abschnittes zu wahren.

²³Für Details siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 66ff.

²⁴Entscheidend ist in diesem Zusammenhang der energetische Abfall von der Barriere zur Gasphase hin.

²⁵Mit den gewählten Potentialparametern kann man den Exponentialterm am *Transition State* durch Einsetzen von ω_0 statt ω_r zu 0.93 abschätzen: es handelt sich also um eine 7%-Korrektur der ω -Gleichung.

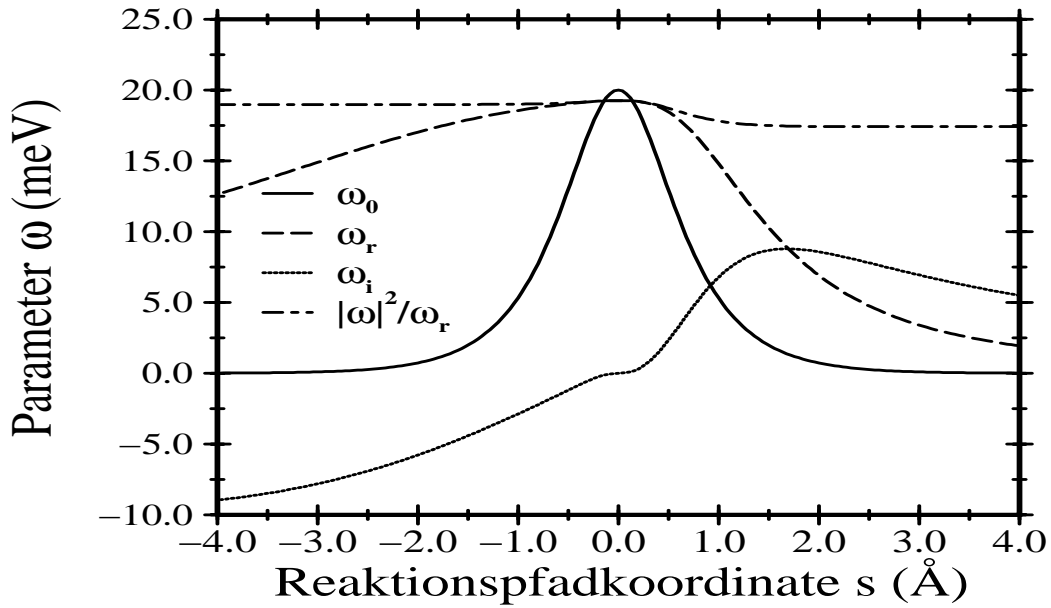


Abbildung 2.1: Optimierungsparameter ω als Funktion der Reaktionspfadkoordinate s für eine Translationsenergie $\hbar^2 Q(s_b)/(2M)$ des optimierten Grundzustandes auf der Barriere von 50 meV. Zum Vergleich ist auch die Frequenz der harmonischen Näherung des Korrugationspotentials dargestellt. Der Unterschied am *Transition State* entspringt dem anharmonischen Korrekturfaktor in (2.124). Die zusätzlich gezeigte Größe $|\omega|^2/\omega_r \propto \langle (\Delta k)^2 \rangle$ legt die Winkelverteilung fest und strebt außerhalb des Kopplungsgebietes einen konstanten Wert an.

Vernachlässigung anharmonischer Korrekturen durch den Grundzustand eines Oszillators mit der Nullpunktsenergie $\hbar\omega_0/2$ gegeben. Die Berücksichtigung anharmonischer Korrekturen führt zu einer Absenkung dieser Nullpunktsenergie. Diesem wird im Folgenden zum Teil durch die Wahl des Anfangswerts

$$\omega(s_b) = \omega_0(s) e^{-\frac{\hbar\pi^2}{2M\omega_0 b^2}} \quad (2.124)$$

auf der Barriere Rechnung getragen, wobei für die Phase $\omega_i(s_b)$ dort willkürlich der Wert Null gewählt wird und im Exponentialterm in guter Näherung ω_0 für ω_r angesetzt wird.²⁶

Hauptmotivation der Wahl von (2.124) ist allerdings einerseits, dass so $\dot{\omega}(s_b) = 0$ ist und $\omega(s)$ dadurch keinen Sprung in der ersten Ableitung an dem ausgezeichneten Punkt s_b des Reaktionspfades hat und andererseits, dass hierdurch die mit größerem Abstand von der Barriere immer wichtiger werdenden anharmonischen Korrekturen in der ω -Gleichung (2.122) bzw. (2.105) auch auf der Barriere Berücksichtigung finden.

Die ω -Gleichung für die 1-D Korrugation (2.122) wird nun ausgehend von (2.124) in beide Richtungen, d.h. $s \rightarrow \pm\infty$, numerisch integriert. Die Lösung für den gesamten Reaktionspfad ergibt sich aus der Lösung in Transmissionsrichtung und aus den zeitumgekehrten Werten ($\omega_i \rightarrow -\omega_i$) der Lösung, die entgegen der anschließend im INTRA-LORE Verfahren verwendeten Transmissionsrichtung berechnet wird. Anzumerken ist, dass diese Optimierungsparameter für jede Gesamtenergie bestimmt werden müssen.

²⁶Für die hier gewählten Parameter ist der relative Unterschied zur exakten Lösung von (2.124), d.h. mit ω_r anstatt ω_0 im Exponenten, auf der Barriere kleiner 0.2%.

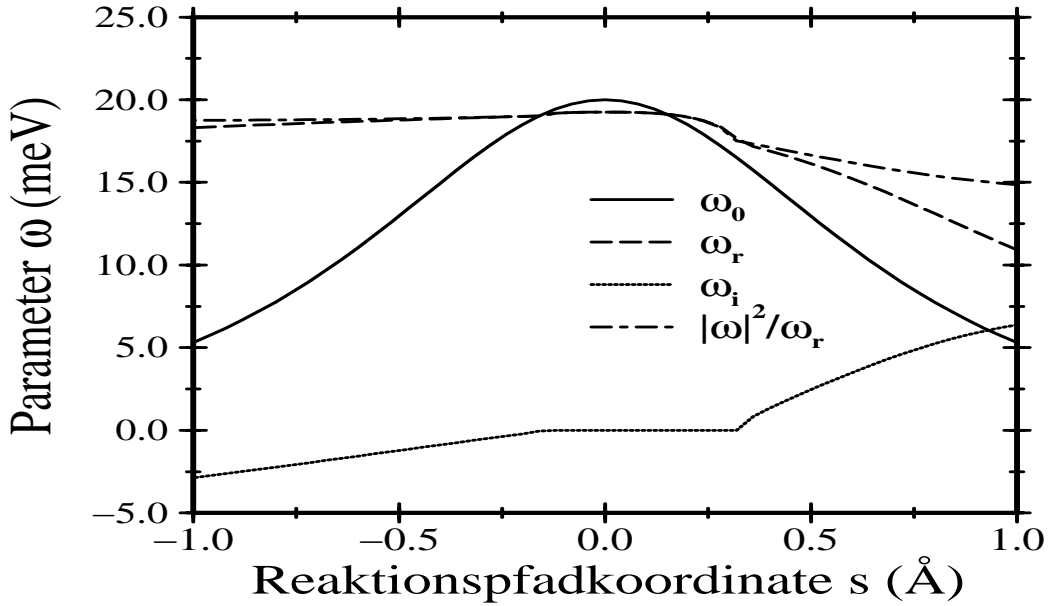


Abbildung 2.2: Optimierungsparameter ω als Funktion der Reaktionspfadkoordinate s für eine Translationsenergie $\hbar^2 Q_T(s_b)/(2M)$ des optimierten Grundzustandes von -50 meV auf der Barriere, d.h. für den Tunnelfall. Im klassisch verbotenen Gebiet ist $\omega_i = 0$, während ω_r vom Wert auf der Barriere aus abfällt und an den beiden klassischen Umkehrpunkten einen Knick aufweist. Zum Vergleich ist auch die Frequenz der harmonischen Näherung des Korrugationspotentials dargestellt. Die Breite der Impulsverteilung $\langle (\Delta k)^2 \rangle \propto |\omega|^2/\omega_r$ ist ebenfalls eingezeichnet.

Die komplexe Frequenz ω für $E_{\text{trans}} = 50$ meV auf der Barriere ist in Abb. 2.1 als Funktion der Reaktionspfadkoordinate s dargestellt. Der Unterschied bei $s_b = 0$ zwischen ω_0 und ω_r entsteht durch den anharmonischen Korrekturfaktor (2.124) und ist entsprechend klein. Man erkennt, dass der adiabatische Grenzfall nicht vorliegt, da $\omega(s)$ nicht so stark abfällt wie $\omega_0(s)$. Die Reaktionspfadabhängigkeit von $Q(s)$ wird, da die Nullpunktenergien klein sind, im Wesentlichen durch den Verlauf des Translationspotentials bestimmt. Als Folge dessen ist Q (2.123) auf der Oberflächenseite der Barriere (d.h. für $s \rightarrow -\infty$) wesentlich größer als auf der Gasseite, wodurch die Variation von ω gemäß (2.122) dort gestreckt gegenüber der Gasseite ist. Die Optimierungsgleichungen müssen mindestens bis in das für sie relevante asymptotische Gebiet integriert werden. In diesem ändert sich die Breite der Impulsverteilung $\langle (\Delta k)^2 \rangle \propto |\omega|^2/\omega_r$ (aus (2.102-b)) des gewählten Anfangszustandes nicht mehr. Diese Größe ist ebenfalls in Abb. 2.1 dargestellt. Sie legt in diesem Korrugationsbeispiel letztendlich die Winkelverteilung fest.

Ist der Erwartungswert von H_0 des Grundzustandes in (2.123) größer als die Gesamtenergie ϵ , so hat man eine Tunnelsituation vorliegen, in der $Q^2 < 0$ und $Q = \pm iQ_T$ komplex wird (Q_T reell). Für die ω -Gleichung (2.122) ergibt sich im Tunnelfall

$$\mp \frac{\hbar Q_T(s)}{M} \omega'(s) = \left(\omega_0^2(s) e^{-\frac{\hbar \pi^2}{M \omega_r b^2}} - \omega^2(s) \right) \quad (2.125)$$

eine Gleichung mit reellen Koeffizienten. Da in dieser Gleichung ω_i am *Transition State* Null gesetzt wird, verändert sich dieser Wert im gesamten verbotenen Bereich nicht. Für die Vorzeichenwahl von Q_T hat es sich für die Lösungskonvergenz hinsichtlich zu berücksichtigenden Anzahl von Zuständen als zweckmäßig erwiesen, sie in Abhängigkeit der Iterationsrichtung so zu

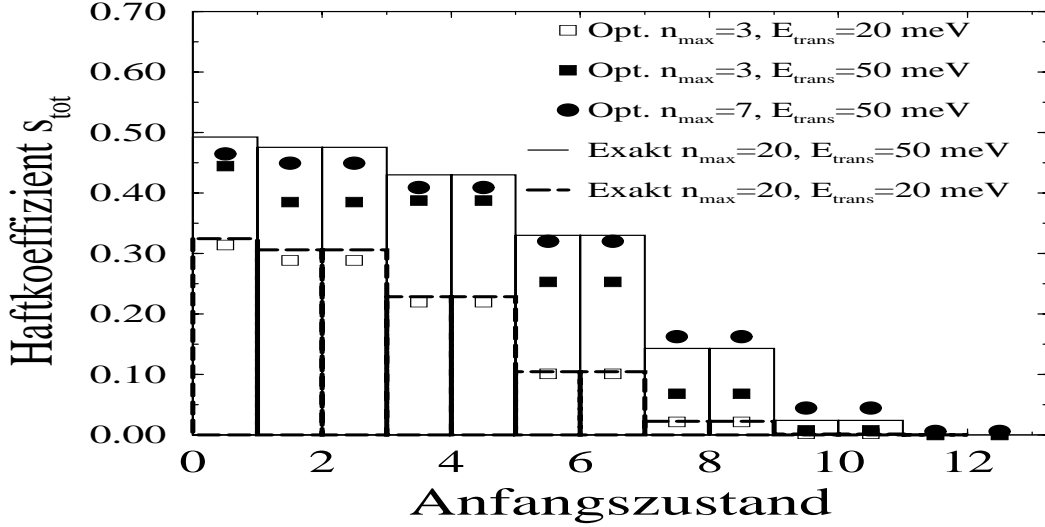


Abbildung 2.3: Zustandsaufgelöster Haftkoeffizient für $\hbar^2 Q^2(s_b)/(2M)$ von 20 meV bzw. 50 meV für verschiedene Basiswahlen. Wenn eine genügend hohe Anzahl von Diagonalelementen n_{\max} der Iterationsmatrizen gemäß (2.117) berücksichtigt wird, erhält man Lösungskonvergenz. Mit zunehmender Gesamtenergie liefert die optimierte Basiswahl bei wenigen Kanälen schlechtere Ergebnisse.

wählen, dass $\omega_r(s)$ im Tunnelgebiet von seinem Wert auf der Barriere aus in Richtung der beiden klassischen Umkehrpunkte hin abfällt. An diesen Punkten ist $1/Q$ singular, wodurch die erste Ableitung von $\omega_r(s)$ dort einen Sprung aufweist, während ω_l linear in s startet.

In Abb. 2.2 ist der Optimierungsparameter $\omega(s)$ für eine Tunnelsituation dargestellt. Die in (2.95) definierte und hier durch (2.122) bzw. (2.125) und (2.124) bestimmte optimierte Basis weist nicht die durch (2.119) festgelegte Periodizität auf. Diese kann jedoch durch Einführung der Blochzustände

$$\varphi_{k,\underline{n}}(x; s) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mu} e^{ikb\mu} \varphi_{\underline{n}}(x - \mu b; s) \quad (2.126)$$

entsprechend einer *tight-binding* Näherung berücksichtigt werden. Bei der Berechnung der Transformationsmatrix (2.115) mit diesen Zuständen kann man sich auf $k = 0$ beschränken, wenn man für die asymptotische Basis ebene Wellen mit den reziproken Gittervektoren als Impulse verwendet. Wird die Ausdehnung der konstruierenden Zustände $\varphi_{\underline{n}}(x; s)$ im Vergleich zur Periodizitätslänge b zu groß, so wird die Näherung (2.126) ungünstig. Dies geschieht zum einen für hohe n und zum anderen in direkter Abhängigkeit von ω_0 für große Breiten a (über (2.97) und (2.122)). Insofern muss im Folgenden angenommen werden, dass nur die niedrigsten Zustände wichtig für die Berechnung der Transmissions- und Reflexionswahrscheinlichkeiten sind. Es zeigt sich aber durch Vergleich der so erzielten Resultate mit exakten Lösungen einer H_0 -bezogenen ebenen Wellenbasis Rechnung, dass diese Annahme für die in dieser Arbeit betrachteten Systeme gerechtfertigt ist.

So ist in Abb. 2.3 bzw. Abb. 2.4 der zustandsaufgelöste Haftkoeffizient des betrachteten 2-D Reaktionsproblems für zwei bzw. eine Gesamtenergie, entsprechend einer Translationsenergie des optimierten Grundzustandes auf der Barriere $\hbar^2 Q^2/(2M)$ von 50 und 20 meV bzw. für den Tunnelfall von -50 meV, für verschiedene Basiswahlen dargestellt. Da die optimierte Basiswahl

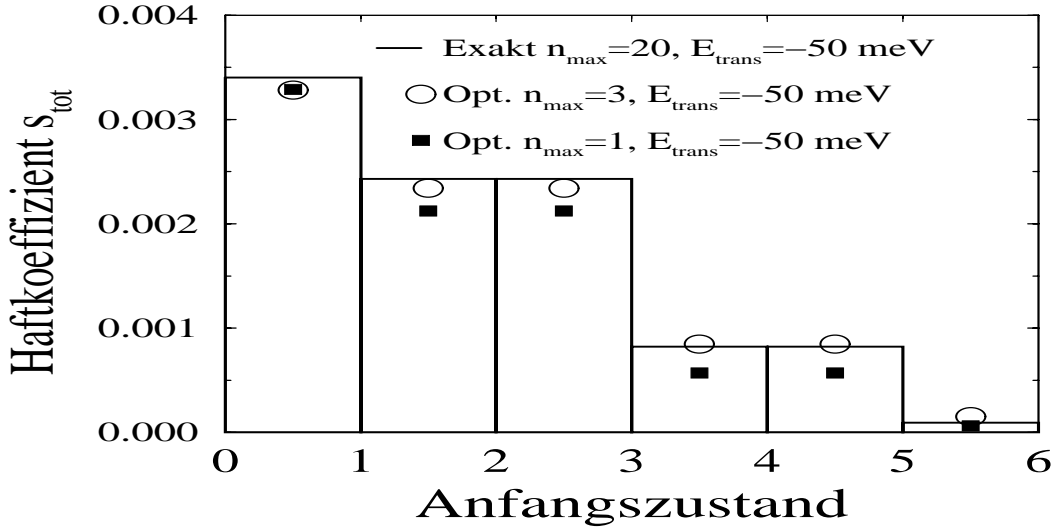


Abbildung 2.4: Zustandsaufgelöster Haftkoeffizient für $\hbar^2 Q_T^2(s_b)/(2M) = -50 \text{ meV}$, d.h. für den Tunnelfall. Auch die sehr kleinen Werte des Haftkoeffizienten können mit einer optimierten Basiswahl reproduziert werden, wobei diese bereits bei drei (d.h. $n_{\max} = 3$ in (2.117)) berücksichtigten Diagonalelementen konvergiert ist.

in Kapitel 4 auf hochdimensionale Probleme angewendet werden soll, bei denen die Anzahl der Kanäle aufgrund der Ressourcenknappheit so weit wie möglich reduziert werden muss, wird in den optimierten Rechnungen in Abb. 2.3, 2.4 stets von der Näherung (2.117) Gebrauch gemacht, d.h. man vernachlässigt eine mögliche Kopplung der optimierten Zustände untereinander. n_{\max} bezeichnet die Anzahl der Basiszustände, für die die INTRA-LORE Iteration jeweils als Einkanal-Rechnung durchgeführt wird, jeweils mit den zum entsprechenden Grundzustand und der gewählten Gesamtenergie gehörenden Optimierungsparametern. Die in Abb. 2.3, 2.4 dargestellten zustandsaufgelösten Haftkoeffizienten ergeben sich dann direkt aus (2.118). Wie man in Abb. 2.3 erkennt, konvergiert die Lösung mit optimierter Basiswahl mit zunehmenden n_{\max} gegen die exakte Lösung, die sich aus einer INTRA-LORE Rechnung mit zwanzig ebenen Wellen bestimmt. Diese Konvergenz ist erwartungsgemäß umso schlechter, je höher die gewählte Gesamtenergie ist. Denn dann sind auf der Barriere mehr Kanäle offen und tragen zum Haftkoeffizienten bei. Abb. 2.4 zeigt den gleichen Sachverhalt für die Tunnelsituation und verdeutlicht, dass hier n_{\max} sehr klein gewählt werden kann und dass mit der optimierten Basiswahl selbst die sehr kleinen Haftwahrscheinlichkeiten eines Tunnellevents berechnet werden können.

Aus den zustandsaufgelösten Haftwahrscheinlichkeiten kann mittels (2.17) die Translationsenergieabhängigkeit bei normalem Einfall berechnet werden. Diese ist in Abb. 2.5 gezeigt. Zwei Erkenntnisse können aus diesem Vergleich gewonnen werden. Zum einen konvergiert eine Rechnung mit gekoppelten optimierten Zuständen erwartungsgemäß gegen die exakte Lösung und zum anderen ist der Unterschied zwischen optimierter Basiswahl mit lediglicher Berücksichtigung von drei bzw. sieben Diagonalelementen gemäß (2.117) gegenüber dem exakten Resultat nur bei hohen Energien relevant. Und dort wird er signifikant kleiner, wenn man n_{\max} erhöht.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die optimierte Basiswahl besonders für kleine Gesamtenergien eine große Reduktion der Kanalzahl ermöglicht und dass so die Tür für die Behandlung von aktivierten hochdimensionalen Problemstellungen geöffnet wird, für deren

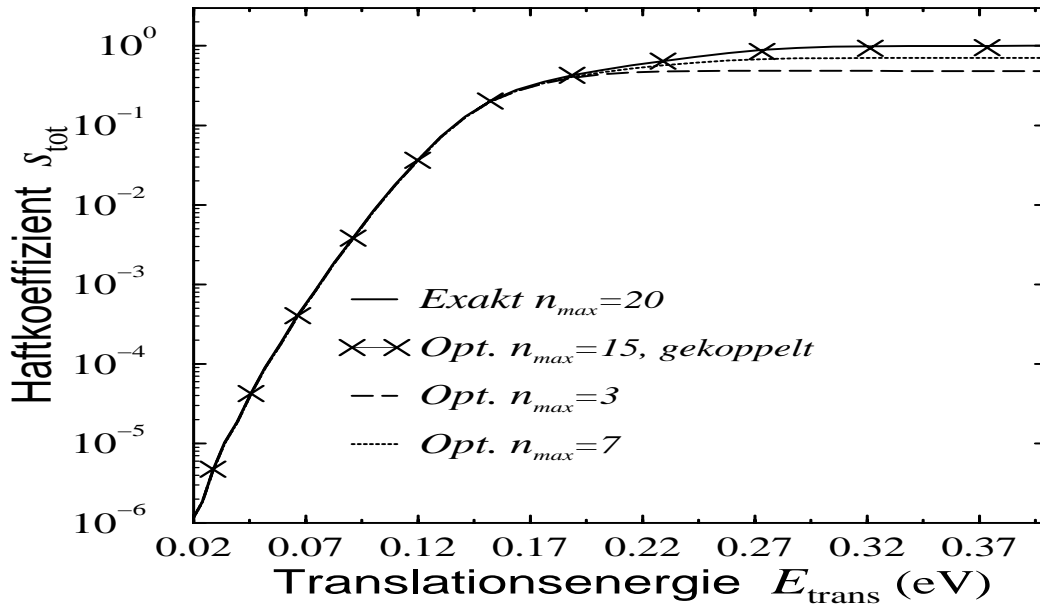


Abbildung 2.5: Haftkoeffizient für senkrechten Einfall als Funktion der Translationsenergie für verschiedene Basiswahlen. Bei höheren Energien wird die optimierte Basiswahl mit wenigen ungekoppelten Kanälen unzulänglich, nähert sich jedoch bei genügend hoher Kanalzahl dem exakten Resultat an. Verwendet man viele gekoppelte optimierte Zustände, so konvergiert die Lösung gegen das exakte Resultat.

Behandlung bisher mehrere zehntausend Kanäle berücksichtigt werden mussten. Im nächsten Abschnitt wird deshalb die Einbettung der optimierten Basiswahl in das mehrdimensionale INTRA-LORE Verfahren erläutert, so dass mit dem so erhaltenen Hybrid-Verfahren dann in Kapitel 4, nach einigen Vergleichsrechnungen mit vier bzw. fünf berücksichtigten Freiheitsgraden, die volle siebendimensionale Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium quantenmechanisch gelöst werden kann.

2.3.4 Zeitunabhängiges Hybrid-Verfahren

Für die Lösung einer mehrdimensionalen Reaktionsdynamik mittels des INTRA-LORE Verfahrens ist die Bestimmung eines Basissystems für alle Freiheitsgrade senkrecht zum Reaktionspfad notwendig. Als Gesamtbasis wird gemäß (2.29) dann das Produkt der Basen der einzelnen Freiheitsgrade genommen. Da der in Kapitel 1 definierte und hier stets als Grundlage verwendete Hamiltonoperator (1.11) die einzelnen qualitativ unterschiedlichen Freiheitsgrade untereinander nur über die Translationskoordinate s koppelt, können alle benötigten Matrixelemente mit den im Anhang A.1 angegebenen Formeln für die einzelnen Freiheitsgrade separat berechnet werden. Insofern führt die Verwendung von optimierten Basen kombiniert mit H_0 -bezogenen Basissystemen in den INTRA-LORE Iterationsgleichungen (2.60) auf keinerlei Probleme.

Allerdings benötigt man für die Lösung der Bestimmungsgleichungen der Parameter der optimierten Basen den Impuls $Q(s)$, der sich gemäß (2.88) aus dem Erwartungswert von H_0 entlang des Reaktionspfades und der jeweiligen Gesamtenergie ε berechnet. Der Erwartungswert sollte dabei mit der Wellenfunktion $\Phi^Q(s, \mathbf{x})$ zur Gesamtenergie ε gebildet werden, die den wahrscheinlichsten Reaktionsverlauf beschreibt. Diese ist jedoch nur in den Koordinaten, für die eine

optimierte Basis verwendet werden soll, bekannt und durch $\varphi_0(s; x)$ gemäß (2.95) und den Überlegungen des vorherigen Abschnittes gegeben, während sie sich für alle anderen Freiheitsgrade aus einer Linearkombination der H_0 -bezogenen Basiszustände zusammensetzt und, wenn man die H_0 -bezogenen Basisfunktionen mit \mathbf{i} und den optimierten u.U. mehrdimensionalen Grundzustand mit $\underline{\mathbf{0}}$ kennzeichnet, folgende Gestalt hat:

$$\Phi^Q(s, \mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{i}} \psi_{\mathbf{i}}^Q(s) \langle s, \mathbf{x} | \mathbf{i} \underline{\mathbf{0}} \rangle \quad (2.127)$$

Für die Bestimmung der Koeffizienten $\psi_{\mathbf{i}}^Q(s)$ bedarf es jedoch der Lösung der Schrödingergleichung (2.33), die ihrerseits die Kenntnis der Optimierungsparameter voraussetzt. Da aber die Anfangswerte der Optimierungsparameter auf der Barriere und die der INTRA-LORE Iterationsgleichungen (2.60) stets nur in einer der beiden Asymptotiken gegeben sind, ist eine simultane Integration der Iterationsgleichungen mit den Bestimmungsgleichungen für die Optimierungsparameter (2.105, 2.100) nicht möglich. Insofern kann der Erwartungswert von H_0 mit Φ^Q *a priori* nicht exakt berechnet werden.²⁷

Für die weiteren Überlegungen wie $\langle \Phi^Q | H_0 | \Phi^Q \rangle$ bestimmt werden kann, ist es zweckmäßig, H_0 aufgrund seiner in den Freiheitsgraden (es seien f_{tot} insgesamt berücksichtigt) additiven Form in zwei Anteile zu zerlegen: in h_0^{opt} , er enthält alle Terme der f_{opt} Freiheitsgrade, für die eine optimierte Basiswahl angesetzt wird, und in einen Anteil h_0 , der aus allen Summanden von H_0 der f_{H_0} Freiheitsgrade besteht, für die eine H_0 -bezogene Basis verwendet wird. Man erhält somit die Aufspaltung:

$$\langle \Phi^Q | H_0 | \Phi^Q \rangle = \sum_{\mathbf{ij}} \psi_{\mathbf{i}}^* \psi_{\mathbf{j}} \langle \mathbf{i} | h_0 | \mathbf{j} \rangle + \langle \underline{\mathbf{0}} | h_0^{\text{opt}} | \underline{\mathbf{0}} \rangle \quad (2.128\text{-a})$$

$$=: \langle h_0 \rangle + \langle h_0^{\text{opt}} \rangle \quad (2.128\text{-b})$$

Hierbei ist zu beachten, dass h_0 in der H_0 -bezogenen Basis nur asymptotisch diagonal ist. Während nun $\langle h_0^{\text{opt}} \rangle$ synchron mit der Iteration der Differentialgleichungen für die f_{opt} Optimierungsparametersätze berechnet werden kann, muss für die Bestimmung von $\langle h_0 \rangle$ aufgrund der geschilderten Unzugänglichkeit der $\psi_{\mathbf{i}}$ notgedrungen ein anderer Weg gewählt werden: statt des f dimensionalen Streuproblems wird in einem ersten Schritt das zugehörige $f_{H_0} = (f_{\text{tot}} - f_{\text{opt}})$ dimensionale Teilproblem für jede Gesamtenergie E mit an das jeweilige Problem angepassten Anfangsbedingungen gelöst und asymptotisch $\langle h_0 \rangle(s \rightarrow \pm\infty)$ berechnet. Auf die Bestimmung von $\langle h_0 \rangle(s)$ entlang des gesamten Reaktionspfades wird zu Gunsten der einfachen Abschätzung

$$\langle h_0 \rangle(s) = \begin{cases} s < s_b & (\langle h_0 \rangle(s_b) - \langle h_0 \rangle(s \rightarrow -\infty)) e^{+\lambda(s - s_b)} + \langle h_0 \rangle(s \rightarrow -\infty) \\ s \geq s_b & (\langle h_0 \rangle(s_b) - \langle h_0 \rangle(s \rightarrow +\infty)) e^{-\lambda(s - s_b)} + \langle h_0 \rangle(s \rightarrow +\infty) \end{cases} \quad (2.129)$$

mit der inversen Abfallslänge λ des Translationspotentials (1.15) verzichtet. Die so erhaltene Reaktionspfadabhängigkeit von $\langle h_0 \rangle(s)$ wird dann mittels (2.128, 2.88, 2.100, 2.105) in einem zweiten Schritt verwendet, um die Parameter der optimierten Basis (2.95) für die f_{opt} Freiheitsgrade zu bestimmen.

²⁷In Frage käme eventuell eine selbstkonsistente Lösungsstrategie, die aber aufgrund des hierfür erforderlichen Aufwands nicht in Betracht gezogen wird.

Mit der so erhaltenen Basis wird dann die INTRA-LORE Iteration in allen f_{tot} Dimensionen als Hybrid-Verfahren durchgeführt und so für jede Gesamtenergie E die gesuchte Haftwahrscheinlichkeit²⁸ $S_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{m}}\mathbf{n}'\underline{\mathbf{n}}}$ in der kombinierten Basis bestimmt,²⁹ die schließlich noch mit der Verallgemeinerung von (2.116) für kombinierte Basissysteme

$$s(\mathbf{n}', \mathbf{n}, E) = \sum_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{m}}} \left| \sum_{\underline{\mathbf{m}} \underline{\mathbf{n}}} U_{\underline{\mathbf{m}}\underline{\mathbf{m}}}^{-*} S_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{m}}\mathbf{n}'\underline{\mathbf{n}}}(E) U_{\underline{\mathbf{n}}\underline{\mathbf{n}}}^+ \right|^2 \quad (2.130\text{-a})$$

$$= \sum_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{m}} \underline{\mathbf{n}} \underline{\mathbf{i}} \underline{\mathbf{k}}} U_{\underline{\mathbf{k}}\underline{\mathbf{n}}}^{+*} S_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{i}}\mathbf{n}'\underline{\mathbf{k}}}(E) S_{\mathbf{m}'\underline{\mathbf{m}}\mathbf{n}'\underline{\mathbf{n}}}(E) U_{\underline{\mathbf{n}}\underline{\mathbf{n}}}^+ \quad (2.130\text{-b})$$

mit den Transformationsmatrizen aus (2.115) in die asymptotische Basis transformiert werden muss.

²⁸Für die Reflexionswahrscheinlichkeit gelten die analogen Überlegungen.

²⁹Die ' bezeichnen dabei die Indizes der Freiheitsgrade, für die eine H_0 -bezogene Basis gewählt wird.

Kapitel 3

Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium

Die chemische Reaktion von molekularem Wasserstoff mit Siliziumoberflächen, in dieser Arbeit speziell mit der Si(001), ist ein ideales und wichtiges Testsystem für das grundlegende Verständnis von Adsorptions- und Desorptionsprozessen auf Halbleiteroberflächen.

Ideal ist es, da zum einen die sauberen, d.h. adsorbatfreien Siliziumoberflächen zu den experimentell und theoretisch ausgiebigst untersuchten Oberflächen gehören, wodurch ein reichhaltiges Wissen z.B. über deren geometrische und elektronische Struktur angehäuft wurde [47, 48, 49, 50, 51, 52]. Und zum anderen ist molekularer Wasserstoff mit einer Massenzahl von 2 das leichteste existierende Molekül, so dass, wenn dann hier quantenmechanische Effekte in der Dynamik eine Rolle spielen sollten.¹ Noch dazu besitzt es mit seinen zwei Atomkernen für ein Molekül die kleinst mögliche Anzahl von Freiheitsgraden für die Kernbewegung und für den Experimentalphysiker ist die zustandsspezifische Detektion des Wasserstoffmoleküls mit Hilfe von modernen Lasertechniken (REMPI)² relativ einfach und etabliert [54]. Außerdem ist für die Ad- und Desorptionsdynamik bei diesem System die Möglichkeit wesentlich, mittels SHG-Methoden³ die Wasserstoffbedeckung von Siliziumoberflächen in *real-time* beobachten und somit den Haftfaktor sehr genau und bis zu sehr kleinen Werten messen zu können [55].

Wichtig ist das hier behandelte System aufgrund der dominanten Präsenz von Silizium in der Halbleitertechnologie. Die Adsorption/Desorption von atomaren/molekularen Wasserstoff von Silizium spielt dabei z.B. bei der Passivierung im Waferherstellungsprozess (zum Schutz der Oberfläche) als auch beim epitaktischen Wachstum von Siliziumoberflächen mittels CVD von Silan eine wichtige Rolle [56, 57, 58, 59]. So ist es nicht verwunderlich, dass auch die wasserstoffbedeckte Siliziumoberfläche Gegenstand vieler experimenteller und theoretischer Untersuchungen war und ist [60, 61, 62, 63, 64].

Des weiteren ist die grundlegende Untersuchung eines Halbleitersystems, mit seinen stark rekonstruierten Oberflächen und dem hohen kovalenten Bindungsanteil der Substratbindungen,

¹Es gibt allerdings auch Quanteneffekte bei der Adsorption von schweren Teilchen, so z.B. bei der Adsorption von schweren Edelgasatomen bei tiefen Oberflächentemperaturen. Diese sind Folge der Quantisierung der Phononen des Substrates und des dadurch beeinträchtigten Energieübertrags [53].

²REMPI=*Resonance Enhanced Multi Photon Ionisation*.

³SHG=*Second Harmonic Generation*

der nächste Schritt in Richtung eines vollständigen Verständnisses von Adsorptions- und Desorptionsprozessen, nachdem die Forschergemeinde sich ausgiebig mit der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Metallen beschäftigt hatte [65, 66, 67, 68, 69].

Es ist deshalb naheliegend, Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von Halbleiteroberflächen für das System Wasserstoff auf Silizium grundlegend zu untersuchen. Diese Arbeit liefert hierzu einen kleinen Mosaikstein und knüpft mehr oder weniger direkt an viele vorangehende Untersuchungen dieses Reaktionssystems an [70, 71, 72, 73, 12, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 55, 26, 27, 28, 87, 88, 89, 90, 91, 67, 92, 32, 93, 94].

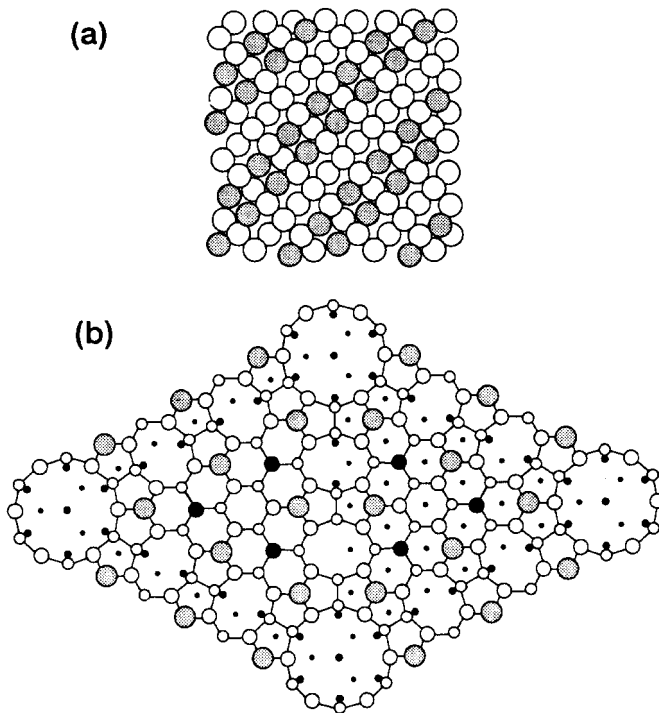
3.1 Das Reaktionssystem

Bevor man sich der Adsorptions- und Desorptionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium zuwenden kann, bedarf es zunächst des Verständnisses der beiden asymptotischen Grenzfälle der Dynamik: das H_2 -Molekül in der Gasphase und die reine, nicht von einem Adsorbat bedeckte Siliziumoberfläche als Grenzfall vor der Adsorption als auch die wasserstoffbedeckte Oberfläche als Zustand nach der Desorption müssen charakterisiert werden.

3.1.1 Das Wasserstoffmolekül

Wasserstoff tritt, da es aus zwei Protonen mit Spin $\frac{1}{2}$ besteht, in der Natur je nach Ausrichtung der Kernspins zueinander in Form von ortho- und para- H_2 auf. Deren Häufigkeit ist entsprechend der Entartungsfaktoren des symmetrischen bzw. asymmetrischen tiefsten Zustandes im Verhältnis von 3:1 zugunsten des ortho-Wasserstoffs verteilt⁴ [95]. Das freie Wasserstoffmolekül mit einer Masse von fast genau 2 u hat im für die Dynamik wichtigen elektronischen Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ einen Bindungsabstand von 0.742 Å und damit eine Rotationskonstante $B = \hbar^2/2\mu r^2$ von 3.8 meV [96]. Da es kein permanentes elektrisches Dipolmoment besitzt, kann das Rotationsspektrum nur mit Hilfe der Raman-Spektroskopie gemessen werden und nicht etwa mittels Mikrowellenabsorptions-Spektroskopie. Des weiteren beträgt die Dissoziationsenergie im elektronischen Grundzustand $X^1\Sigma_g^+$ des hier stets betrachteten 1H_2 -Moleküls 4.47 eV und das Energiequant des Schwingungsübergangs von $v=0 \rightarrow 1$ ist gleich 0.516 eV mit einer Anharmonizitätskonstanten von $\omega_e x_e = 117 \text{ cm}^{-1}$ [96]. So ist z.B. das Anregungsquant des Übergangs $v=1 \rightarrow 2$ als auch das von $v=2 \rightarrow 3$ jeweils um ca. 5% kleiner als das des nächst energetisch tiefer liegenden Übergangs. Für eine rotations- und vibrationszustandsselektive Detektion des Wasserstoffmoleküls wird im allgemeinen 2+1 REMPI unter Verwendung des $E, F, ^1\Sigma_g^+$ Übergangs eingesetzt [18, 54].

⁴Das Verhältnis ist nicht genau 3:1, da die beiden Zustände etwas unterschiedliche Energie haben. Anzumerken ist, dass es in der hier vorgestellten quantenmechanischen Betrachtung der Kerndynamik einer expliziten Differenzierung zwischen ortho- und para-Wasserstoff nicht bedarf, da diese Unterscheidung aufgrund des zustandsspezifischen Zugangs der Quantenmechanik automatisch Berücksichtigung (u.a. in den Auswahlregeln $\Delta l = \pm 2$ für die Kopplung der Rotationszustände) findet.

**Abbildung 3.1:**

(a) Struktur der $\text{Si}(001)2 \times 1$. Die Dimerketten verlaufen in Richtung $[110]$ [97, 98]. Die Entstehung wird im Text mit Hilfe von Abb. 3.2 erläutert.

(b) Struktur der $\text{Si}(111)7 \times 7$. Durch die Bildung dieser komplexen Überstruktur, in der die Anzahl der *Dangling Bonds* von 49 auf 19 reduziert ist, wird ein Energiegewinn von ca. 0.7 eV pro Oberflächenatom erzielt [99]. Die 7×7 ist unterhalb von $T_{\text{surf}} = 1130 \text{ K}$ stabil, oberhalb geht sie in eine 1×1 Überstruktur über [100].

Die tiefer im Volumen liegenden Atome sind kleiner gezeichnet und alle grau oder schwarz gefüllten Atome tragen ein *Dangling Bond*.

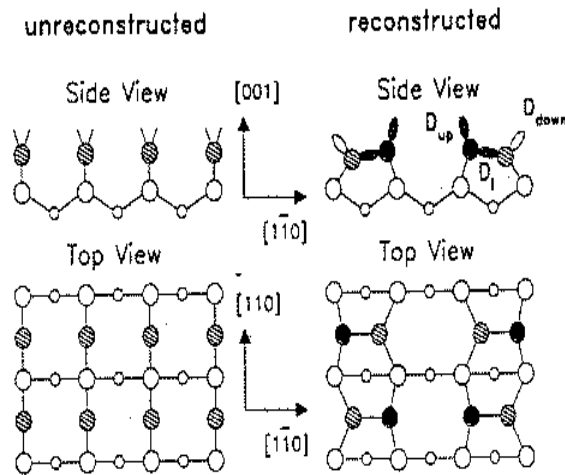
(Bild entnommen aus [18])

3.1.2 Reine Siliziumoberflächen

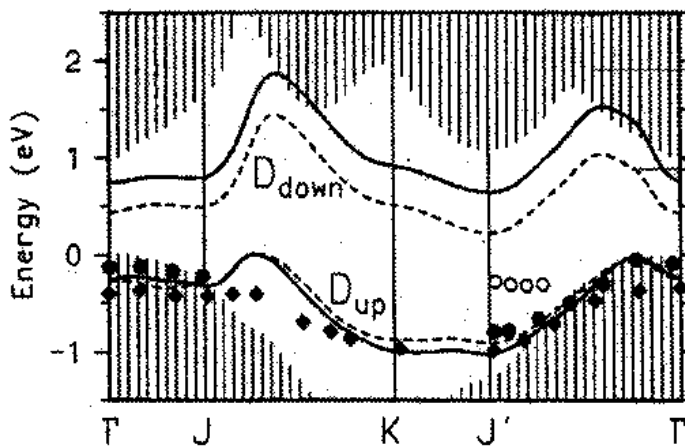
Im Gegensatz zu Metalloberflächen hat Silizium wie viele andere Halbleiter stark rekonstruierte Oberflächenstrukturen. Eine Eigenschaft, die auch die beiden meist untersuchtesten Siliziumoberflächen zeigen: die 7×7 der $\text{Si}(111)$ und die 2×1 der $\text{Si}(001)$, deren Strukturen in Abb. 3.1 dargestellt sind. Die Rekonstruktion entsteht durch die Absättigung eines Teils der bei Bildung der Oberfläche, z.B. aufgrund eines Schnitts des Kristalls, gebrochenen kovalenten Substratbindungen, den sog. *Dangling Bonds*. Dadurch kann die elektronische Energie der Oberfläche reduziert werden. So werden auf der $\text{Si}(001)$ die in Abb. 3.1 dargestellten charakteristischen Dimerreihen gebildet, wodurch die Hälfte aller *Dangling Bonds* der Oberfläche für die Dimer Si-Si Bindung Verwendung finden (siehe Abb. 3.2) und pro Dimer ein Energiegewinn von etwa 2 eV entsteht. Von einer Dimerbindung kann gesprochen werden, da dieser Energiegewinn lediglich um 0.3 eV kleiner ist als die Kohäsionsenergie einer Bindung des Siliziums im Volumen [50]. Der atomare Abstand der beiden Si Dimer Atome ist mit ca. 2.30 Å im Vergleich zum Si-Si Abstand im Volumen mit 2.35 Å minimal gestaucht [48, 52]. Die in Abb. 3.2 gezeigte optimale Verkipfung des Dimers beträgt 19° und ist gegenüber der symmetrischen Ausrichtung energetisch um etwa 0.15 eV bevorzugt [103, 50, 79]. Ursache hierfür ist ein dem Jahn-Teller-Effekt der Molekülphysik ähnlicher Mechanismus. Die zu den *Dangling Bonds* gehörenden Oberflächenbänder eines nicht gekippten Dimers auf der $\text{Si}(001)$ überlappen durch Zufall, wodurch es nach Jahn und Teller einen energetisch günstigeren Zustand mit geringerer Symmetrie geben muss⁵: ein gekippter Dimer⁶ [50, 104]. Abb. 3.3 zeigt die Dispersion der zu den beiden *Dangling Bonds* des gekippten

⁵Auf $\text{C}(001)$ findet man symmetrische Dimere, da hier eine (zufällige) Entartung als Voraussetzung des Jahn-Teller Effektes nicht gegeben ist [50].

⁶Dieses wird auch als *Buckling* der $\text{Si}(001)2 \times 1$ bezeichnet.

**Abbildung 3.2:**

Rekonstruktion der Si(001). Von den zwei *Dangling Bonds* pro Si-Atom der unrekonstruierten Oberfläche werden zwei bei der Rekonstruktion für die Ausbildung der Si-Si-Dimer Bindung D_i verbraucht. Bei tiefen Temperaturen sind benachbarte Dimere alternierend gekippt, wodurch die gezeigte $c(4 \times 2)$ -Überstruktur entsteht [101], während sie bei höheren Temperaturen im STM zwar symmetrisch erscheinen [98] aber vermutlich hin und her flippen [102]. (Bild entnommen aus [93])

**Abbildung 3.3:**

Bandstruktur der beiden in Abb. 3.2 dargestellten *Dangling Bonds* des asymmetrischen Dimers auf der Si(001) 2×1 . Die durchgezogene Linie kennzeichnet die Ergebnisse einer GWA-Rechnung, die gestrichelte die einer LDA-Rechnung. Experimentelle Photoemissionsdaten sind ebenfalls eingezeichnet [106, 107]. (Bild entnommen aus [52])

Dimers gehörenden Bänder. Es zeigt sich, dass das obere *Dangling Bond* D_{up} energetisch tiefer liegt, im Gegensatz zum unteren *Dangling Bond* des Dimers besetzt ist und dass durch die Aufhebung der Entartung der Oberflächenbänder die Oberfläche der Si(001) 2×1 halbleitend wird [52]. Die bei einem symmetrisch ausgerichteten Dimer von den *Dangling Bonds* gebildete π -Bindung wird durch das *Buckling* zumindest teilweise zerstört, wobei die *Dangling Bond*-Zustände hauptsächlich p-Charakter annehmen [105].

3.1.3 Wasserstoffbedeckte Siliziumoberflächen

Mit Wasserstoff terminierte Siliziumoberflächen erhält man am leichtesten, indem man sie atomaren Wasserstoff aussetzt, sei es durch Predissoziation⁷ von H_2 in der Gasphase oder durch nasschemisches Ätzen mit einer HF- oder, um glattere Oberflächen zu erhalten, mit einer NH_4F -Lösung [110, 111]. Wasserstoff sättigt zuerst die *Dangling Bond* des Siliziumoberfläche ab und bildet eine kovalente Bindung mit dem Siliziumatom aus, wobei auf der Si(001) die oben geschilderte Rekonstruktion im wesentlichen erhalten bleibt [112, 113]. Die mit einem Wasserstoff terminierten Dimere richten sich fast symmetrisch und die doppelt besetzten Dimere vollkommen

⁷Der Haftkoeffizient von atomaren Wasserstoff ist im Gegensatz zum molekularen sehr groß und hat die Größenordnung eins [108, 109].

symmetrisch aus [114]. Das *Buckling* wird somit in der Monohydridphase komplett aufgehoben [63]. Das Aufrichten des Dimers in eine symmetrische Lage ist Folge der Reaktion der jeweils einfach besetzten Wasserstoff 1s Orbitale mit den *Dangling Bonds* des Dimers. Diese werden zu neu gebildeten σ und σ^* -Bindungen, die nun energetisch weiter auseinander liegen als die *Dangling Bond*-Zustände vorher [115, 112] und nicht entartet sind, so dass die Voraussetzung des Jahn-Teller Effektes nicht mehr erfüllt ist. Die Bindungslänge des mit Wasserstoff terminierten Dimers ist dabei um ca. 2% größer als die des nichtterminierten [105].

Wasserstoffatome besetzen die Dimere der Si(001) bevorzugt paarweise [116]. Als zugehörige Paarungsenergie liefern Experiment und Theorie in guter Übereinstimmung 0.25 eV [70, 117]. Diese Paarungsenergie entspricht in etwa der Energie der π -Bindung des symmetrisch ausgerichteten Dimers, da bei nicht paarweiser Adsorption zweier Wasserstoffatome zwei π -Bindungen aufgebrochen werden müssen (anstatt einer bei paarweise Adsorption auf einem Dimer). Anzumerken ist jedoch, dass der genannte Wert der Paarungsenergie sowohl experimentell als auch theoretisch unter Vernachlässigung der Wechselwirkung der Dimere untereinander bestimmt wurde. Dass diese durchaus relevant sein kann, zeigt sich z.B. experimentell bei tiefen Oberflächentemperaturen, bei der die Dimere sich korreliert in einer $c(4 \times 2)$ Rekonstruktion ausrichten [101] als auch theoretisch in LDA-Rechnungen mit einer großen Superzelle [114].

Sind alle *Dangling Bonds* lokal abgesättigt und wird weiterer atomarer Wasserstoff angeboten, dann bilden sich bei entsprechend kleiner Oberflächentemperatur auf Kosten der Dimer Si-Si Bindung Dihydride auf der Siliziumoberfläche. Mit zunehmender Oberflächentemperatur entstehen jedoch mehr und mehr Monohydrid-Bereiche, die ab ca. 600 K die ganze Oberfläche bedecken [113].

Diffusion

Verglichen mit der Adsorbatdiffusion auf Metalloberflächen [118] hat Wasserstoff auf Siliziumoberflächen aufgrund der gerichteten kovalenten Struktur der H-Si Bindung sehr hohe und für die verschiedenen Richtungen stark unterschiedliche Diffusionsbarrieren. Durch STM-Experimente wurde auf der Si(001) 2×1 die Diffusionsbarriere entlang der Dimerkette zu 1.68 eV bestimmt⁸ [119]. Für die Intra-dimer Diffusionsbarriere eines Wasserstoffatoms auf der Si(001) 2×1 liefert die Theorie in etwa die gleichen bzw. leicht kleinere Werte⁹ als für die Inter-dimer Diffusionsbarriere, während die Diffusion von Dimerreihe zu Dimerreihe wesentlich stärker unterdrückt ist [120, 75, 83]. Einheitliches Merkmal der Wasserstoffdiffusion auf Silizium ist dabei, dass sich das Substrat beim Diffusionsprozess selbst verzerrt und somit aktiv den Vorgang unterstützt. Ansonsten wären die Diffusionsbarrieren des Wasserstoffatoms sehr viel höher [120, 75].

3.2 Ad- und Desorptionsdynamik von H₂/Si(001): Einführung

Nach diesem Exkurs über die zeitlich gesehenen asymptotischen Zustände des betrachteten Reaktionssystems, wendet sich dieser Abschnitt der Adsorptions- und Desorptionsdynamik von Wasserstoff auf Siliziumoberflächen zu. Es zeigt sich, dass die Betrachtung der Reaktionsdynamik

⁸Bei der Auswertung wurde eine Sprungfrequenz von 10^{13} s angenommen.

⁹Die aber je nach verwendetem Funktional und zugrunde gelegtem Slab- oder Cluster-Modell zwischen 1.2 eV [120] und 1.7 eV [83] variieren.

dieses Halbleitersystems zu neuen Aspekten führt, die z.B. von Metallsystemen her nicht bekannt waren. So unterschied man bisher deutlich zwischen zwei möglichen Szenarien der Adsorption,¹⁰ klassifiziert nach der Art und Weise wie ein Molekül, um auf der Oberfläche haften zu können, seine kinetische Energie dissipiert: entweder muss es, falls es nicht dissoziiert, seine kinetische Energie an das Substrat, etwa an dessen Phononen oder Elektronen, direkt dissipieren oder aber das Molekül dissoziiert beim Haftvorgang. Bei Letzterem kann es seine anfängliche kinetische Energie normal zur Oberfläche in kinetische Energie der auseinanderfliegenden Fragmente parallel zur Oberfläche bzw. in andere innere Anregungen der Fragmente transferieren.

Die dissoziative Adsorption von Wasserstoff auf Silizium ist nun eines der ersten bekannten Systeme, bei denen diese beiden Energiedissipationsprozesse gleichzeitig und gleichberechtigt betrachtet werden müssen.

3.2.1 Barrier-Puzzle und phononenassistiertes Haften

Ausgangspunkt für diese Erkenntnis waren Desorptionsexperimente, die eine thermische mittlere Translations-Energieverteilung der desorbierenden Wasserstoffmoleküle zeigten [73], wohingegen schon lange bekannt war, dass Wasserstoffmoleküle auf Silizium einen sehr kleinen Haftkoeffizienten haben [108, 121, 122]. Letzteres lässt in einer einfachen eindimensionalen Betrachtungsweise der Reaktionsdynamik (siehe zur Veranschaulichung Abb. 1.4) auf eine große Adsorptionsbarriere schließen, während ersteres auf einen, wenn überhaupt, nur sehr kleinen Abfall der Barriere zur Gasphase hindeutet, da die desorbierenden Moleküle die Oberfläche kaum beschleunigt verlassen. Diese anscheinende Diskrepanz, auch als *Barrier-Puzzle* bekannt, widerspricht jedoch scheinbar dem Grundsatz des detaillierten Gleichgewichts [123, 124, 125], der besagt, dass die Adsorption lediglich der zeitumgekehrte Vorgang der Desorption ist, und dass für beide Vorgänge dieselbe Adsorptionsbarriere (in Abb. 1.4 durch E_{ad} gekennzeichnet) relevant sein sollte.

Brenig *et al* konnten diesen anscheinenden Gegensatz im Rahmen eines zweidimensionalen Modells für die Reaktionsdynamik auflösen [12]. Kerngedanke ist dabei die zusätzliche Berücksichtigung der Dynamik des Siliziumsubstrates im dissoziativen Adsorptions- und assoziativen Desorptionsvorgang des Wasserstoffmoleküls in Form einer *generalisierten* Gitterkoordinate x , wie sie auch in Kapitel 1 im Zusammenhang mit der Definition des Hamiltonoperators (1.1) eingeführt wurde. Das zweidimensionale Modell berücksichtigt dabei die Abhängigkeit von der generalisierten Gitterkoordinate x in Form eines Morse-Potentials gemäß $V_{\text{phon}}(s, x)$ aus (1.31) und einen Potentialverlauf entlang des Reaktionspfades entsprechend (1.15) mit $E_a \simeq 0.7$ eV. Um die mittels Laser induzierter Desorption gemessene thermische Translationsenergieverteilung [73] trotz der hohen Adsorptionsbarriere mit diesem Ansatz beschreiben zu können, haben Brenig *et al* die Verschiebung $\Delta(s)$, abweichend von der in dieser Arbeit bevorzugten Definition gemäß (1.8) auf Seite 17, so gewählt, dass entlang der zum *Transition State* gehörenden Aquipotentiallinie des 2-D Potentials $V_{\text{phon}}(s, x)$ kein Abfall in Richtung der Gasphase vorhanden ist [12]. Es ergibt sich

¹⁰Und damit auch in der Desorption als zeitumgekehrten Vorgang.

aufgrund des Morse-Potentialansatzes somit die funktionale Form

$$\Delta(s) = \begin{cases} \sqrt{N_x} \ln\left(1 - \sqrt{2 \frac{V_{\text{eff}}^b - V_{\text{eff}}(s-s_b)}{N_x \hbar \omega_x (s-s_b)}}\right) & \text{falls } s \geq 0, \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases} \quad (3.1)$$

wobei V_{eff} bei s_b den maximalen Wert V_{eff}^b annimmt, d.h. dort die Barriere der PES liegt. Durch diesen Ansatz *fühlen* die Teilchen, nachdem sie den *Transition State* erreicht haben, zwar eine Kraft in x - aber kaum eine in z -Richtung: die Energie der Adsorptionsbarriere wird, wie gewünscht, fast komplett in eine Gitterschwingung, repräsentiert durch die generalisierte Gitterkoordinate x , transferiert, während die kinetische Energie der Teilchen senkrecht zur Oberfläche ihren thermischen Wert in guter Näherung beibehält [12]. Auf diese Weise können die sich scheinbar widersprechenden experimentellen Ad- und Desorptionsergebnisse innerhalb eines geschlossenen 2-D Reaktionsdynamikmodells erklärt werden, ohne das Prinzip des detaillierten Gleichgewichts zu verletzen.

Die Einführung einer *generalisierten* Koordinate hat dabei den großen Vorteil, dass sie mikroskopisch zunächst nicht spezifiziert zu werden braucht, sondern ihre Relevanz allein durch die durch sie implizierten und mit dem Experiment vergleichbaren Ergebnisse manifestieren kann.

Eine direkte Konsequenz dieser Modellierung war die Voraussage des *phononenassistierten* Haftens: da das Siliziumsubstrat in der Desorption einen Großteil der Energie des Systems aufnimmt, sollte eine Energiezufuhr an das Substrat den zeitumgekehrten Prozess der Adsorption stark unterstützen. Der Haftkoeffizient für molekularen Wasserstoff auf Silizium sollte folglich eine starke Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur aufweisen, quantifizierbar durch ein Arrheniusverhalten des Haftfaktors bzgl. der inversen Oberflächentemperatur von ca. 0.65 eV [12]. Diese Abhängigkeit wurde experimentell mittels SHG-Messungen qualitativ als auch quantitativ eindrucksvoll bestätigt [81, 84] und hat eine rege Debatte über das mikroskopische Abbild der *generalisierten* Koordinate entfacht als auch in der Diskussion des mikroskopischen Bildes der gesamten Reaktion einen dominanten Platz eingenommen.

In einem in jüngster Zeit durchgeführten Molekülstrahl-Experiment von M. Dürr und U. Höfer, bei dem der Haftkoeffizient von Wasserstoffmolekülen auf Si(001) in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie gemessen wurde, wurde eine weitere diesbezgl. Vorhersage des Modells von *Brenig et. al* überprüft. Es stellte sich allerdings heraus, dass die Abhängigkeit $s(E_{\text{trans}})$ experimentell stärker ist als sich mit Hilfe des theoretischen Modells aus den bisher bekannten experimentellen Daten schließen ließ [93, 32, 12]. Die Konsequenzen dieses Befundes und die Modellierung dieser neuen experimentellen Daten sind Teil dieser Arbeit und werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels, nach einer nun folgenden kurzen Vorstellung der Diskussion des relevanten mikroskopischen Bildes der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Si(001), ausführlich erörtert.

3.2.2 Mikroskopische Bilder der Reaktionsdynamik

Zur Klärung des mikroskopischen Bildes des Ablaufes der Reaktionsdynamik wurden von verschiedenen Theorie-Gruppen *ab initio* Rechnungen und von experimenteller Seite zustandsaufgelöste und bedeckungsabhängige Experimente durchgeführt, so dass nun ein grosser Fundus an Daten für dieses System existiert. Ein mikroskopisches Bild der Reaktionsdynamik von H₂ auf

der glatten¹¹ Si(001) muss danach folgende experimentellen Erkenntnisse erklären können:

- H1** sehr kleiner Haftkoeffizient s , so ist z.B. $s < 10^{-10}$ bei Zimmertemperatur [84, 32];
- H2** der Haftkoeffizient zeigt eine starke Oberflächentemperaturabhängigkeit der Form:
 $s(T_{\text{Surf}}) \propto \exp(-E_A/(k_B T_{\text{Surf}}))$ mit $E_A \simeq 0.7$ eV [84, 32];
- H3** starke Abhängigkeit von s_0 von der Translationsenergie der einfallenden Moleküle [32];
- H4** stark vorwärtsgepeakte und sehr anisotrope Winkelabhängigkeit des Haftkoeffizienten [128];
- D1** sehr geringe mittlere Translationsenergie in der Desorption [73].
- D2** Bedeckungsabhängigkeit der Desorption ist erster Ordnung, mit Abweichung zur zweiten Ordnung bei sehr kleinen Bedeckungen [129, 130, 131, 132, 70];
- D3** moderat vorwärtsgepeakte Winkelverteilung in der Desorption [71, 72];
- D4** deutliches Vibrationsheizen in der Desorption mit $T_{\text{Vib}} = 1700 \pm 330$ K bei $T_{\text{Surf}} = 780$ K [133];
- D5** starke Rotationskühlung in der Desorption mit $T_{\text{Rot}} = 330 \pm 50$ K bei $T_{\text{Surf}} = 780$ K [133].

Jeder dieser Punkte wird im nächsten Abschnitt 3.4 im Rahmen der Vorstellung und Vergleichs der wesentlichen Resultate dieses Kapitels mit den aufgezählten experimentellen Daten genauer quantifiziert. Zuerst wird jedoch das in der Forschergemeinde noch teilweise propagierte Bild eines Zweischritt Mechanismus der Wasserstoff Ad- und Desorption auf Si(001) dargestellt und als mögliches Szenario ausgeschlossen. Anschließend erfolgt eine Darstellung des in dieser Arbeit zugrundegelegten mikroskopischen Bildes des *Prepairing* bzw. Einschritt-Mechanismus.

Zweischritt Mechanismus

Die zwei Schritte in diesem mikroskopischen Bild bestehen aus der Bildung von Defekten auf der Siliziumoberfläche, an denen sich als Zwischenzustand Dihydride bilden, und von denen dann die Desorption, ohne eine wesentliche Adsorptionbarriere “herabfallen” zu müssen, geschehen kann [134, 135, 136, 137, 138, 139]. Auf diese Weise kann die verschwindende kinetische Energie der desorbierenden Wasserstoffmoleküle (Punkt D1) erklärt werden. Die Temperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten von T_{Surf} (Punkt H2) ist in diesem Bild durch eine mögliche Temperaturabhängigkeit der Bildungswahrscheinlichkeit der Defekte und durch die der Diffusion der Wasserstoffatome zu diesen Defekten erklärbar, während sein sehr geringer Wert (Punkt H1) als eine Folge der sehr kleinen Defekt-Bildungswahrscheinlichkeit verstanden werden kann.

Motiviert wird dieser Mechanismus durch DFT-Cluster Resultate, die für die im nächsten Abschnitt propagierten Einschritt-Mechanismen eine im Vergleich zum Experiment ($\simeq 2.5$ eV [70])

¹¹In jüngster Zeit wurden verstärkt Untersuchungen an gestuften Siliziumoberflächen durchgeführt [126, 127, 105, 93], wobei die Ergebnisse von [76] für die glatte Si(001) mit den Stufenresultaten so gut übereinstimmen, dass sie diesen zugerechnet werden müssen: die untersuchte Siliziumoberfläche in [76] war folglich höchstwahrscheinlich gestuft [32, 93]. Deshalb werden sie hier in der Besprechung der glatten Si(001) nicht berücksichtigt.

und auch im Vergleich zu DFT-Slab Rechnungen (2.4-2.6 eV [74, 77, 82]) mit 3.4-4.1 eV viel zu hohe Desorptionsbarriere erhalten, was demnach einen Einschritt-Mechanismus energetisch ausschließen würde [134, 135, 136, 138, 139]. Allerdings haben neuere Vergleichsrechnungen zwischen Slab- und Cluster-DFT Modellen für Wasserstoff auf Silizium gezeigt, dass letztere gegen erstere konvergieren, wenn man mindestens einen Cluster aus drei Silizium Dimeren verwendet [140]. Dies war bei den zitierten Cluster-DFT Rechnungen nicht der Fall.

Auch aus experimenteller Sicht kann man mittlerweile das Zweischritt Szenario ausschließen, denn nach Punkt H3 ist die Adsorption ein aktivierter Prozess mit erheblicher Adsorptionsbarriere [32]. Noch dazu konnte jüngst die Ad- bzw. Desorption von Wasserstoff an Defekten in Form von Stufen in SHG-Experimenten klar von der hier betrachteten Reaktionsdynamik des Wasserstoffs auf glatten Siliziumoberflächen getrennt werden. Sie zeigt quantitativ ein anderes Verhalten als auf den Terrassen [93, 126].

Es fällt darüberhinaus schwer, die Bedeckungsabhängigkeit des Haftkoeffizienten erster Ordnung auf der Si(001) (Punkt D2) und zweiter Ordnung auf der Si(111) [141] mit einem für beide Oberflächen ähnlichen¹² Zweischritt-Szenario in Einklang zu bringen [73].

Aus diesen Gründen, vor allem aufgrund der so nicht erklärbaren Aktivierung der Adsorption [32], kann dieses Szenario als möglicher Reaktionsmechanismus der Wasserstoff Ad- und Desorption auf Si(001) ausgeschlossen werden.

Preparing Mechanismus

Beim *Preparing Mechanismus* geht man im Gegensatz zum vorherigen Mechanismus davon aus, dass sich die Wasserstoffatome (aufgrund der gemessenen Paarungsenergie von 0.25 eV) bevorzugt als Paare auf *einem* Dimer anordnen und von diesen dann in einem Schritt assoziativ desorbieren [70, 116, 113]. Dies liefert somit eine naheliegende Erklärung für die beobachtete Desorptionskinetik erster Ordnung und auch ihrer Abweichungen hin zur zweiten Ordnung bei kleineren Bedeckungen [70], da dann aus entropischen Gründen nicht mehr genug Dimere doppelt besetzt sind. *Slab ab initio* Rechnungen haben für diesen Reaktionsmechanismus zwei mögliche Intra-dimer Übergangszustände mit relativ kleiner Barriere gefunden, die beide in der durch die Oberflächennormale und die Achse der Si-Si Dimerbindung gebildeten Ebene liegen:

- a) einen bzgl. einer senkrecht zu der genannten Ebene und genau zwischen den Si-Dimeratomen gelegenen Spiegelebene symmetrischen *Transition State* mit einer Adsorptionsbarriere von ca. 0.6-0.7 eV [85, 77];
- b) einen zu dieser Spiegelebene asymmetrischen *Transition State*, der näher beim unteren Si-Atom des Dimers liegt und eine Adsorptionsbarriere von 0.3-0.4 eV besitzt [74, 77, 85, 79]. Dieser hat jedoch einen kleineren Phasenraum, so dass er nicht unbedingt den symmetrischen *Transition State* dominieren muss [85].

Der asymmetrische Intra-dimer Reaktionsmechanismus der Ad- und Desorption ist in Abb. 1.1 auf Seite 14 veranschaulicht. Um einen wasserstofffreien und gekippten Siliziumdimer in die Position entsprechend eines der beiden *Transition States* zu bewegen, bedarf es nach *ab initio* Rechnungen einer elastischen Energie von ca. 0.15 eV [79]. Diese Gitterverzerrung koppelt folglich an die

¹²Beide Systeme zeigen ansonsten ähnliche Endzustandsverteilungen in der Desorption [142].

Wasserstoffad- und desorption an, so dass die Reaktionsdynamik des Systems von der Oberflächentemperatur abhängig wird, wodurch Punkt H2 zumindest qualitativ verstanden werden kann.

Auch stimmen die mittels Slab-DFT Rechnungen berechneten Desorptionsbarrieren von 2.4-2.6 eV, wie oben bereits erwähnt, für diese beiden Übergangszustände gut mit dem experimentellen Wert von 2.5 eV überein [70, 74, 77, 82].

Die Resultate klassischer *ab initio* Molekulardynamikrechnungen als auch quantenmechanischer Dynamikrechnungen auf den durch Slab-DFT berechneten Potentialhyperflächen [78, 85, 88] für diese *Transition States* haben jedoch gezeigt, dass sowohl die Verzerrungsenergie als auch die Adsorptionsbarriere an sich einen zu geringen Wert haben, um die sehr starke Oberflächentemperaturabhängigkeit und den sehr kleinen Haftfaktor des Wasserstoffmoleküls auf der Si(001) zu erklären (siehe Punkt H1-2). Diese quantitative Diskrepanz ist entweder Folge der notgedrungenen Approximation der unbekannteren Austauschkorrelationsenergie in den Dichtefunktionalrechnungen, die eben nur eine Lösung für diese Näherung liefern [143], oder aber der Reaktionsmechanismus ist ein gänzlich anderer.

Quantendynamische Rechnungen, die auf einem an die experimentellen Ergebnisse angepassten Modellpotential durchgeführt wurden und auf dem erläuterten zweidimensionalen Modell zur Lösung des *Barrier Puzzles* aufbauen, haben jedoch gezeigt, dass, wenn man eine im Vergleich zu den *ab initio* Resultaten höhere Adsorptionsbarriere und eine stärkere Gitterverzerrung annimmt, alle die zum damaligen Zeitpunkt bekannten experimentellen Fakten H1-3 und D1-3 im Rahmen des Intra-dimer Reaktionsweges in einem konsistenten Modell theoretisch reproduziert werden können [27].

3.3 Theoretische Fragestellung

Die beiden in diesem Kapitel zu beantwortenden Fragen sind:

- 1.) Kann man sämtliche experimentelle Fakten, insbesondere die neusten Ergebnisse H4-5 des Molekularstrahl-Experimentes von M. Dürr und U. Höfer [32, 93], mit dem in Kapitel 1 dargestellten 7-D Modell, das die Reaktionsdynamik des Systems mit dem *Prepairing* Mechanismus beschreibt, verstehen?
- 2.) Welche Schlussfolgerungen bzw. experimentell überprüfbare Vorhersagen kann man mit dem durch Frage eins definierten Modell gewinnen?

Der in Tabelle 3.1 dargestellte und physikalisch plausible Parametersatz des diskutierten 7-D Modells definiert eine mögliche siebendimensionale Potentialhyperfläche der Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Si(001) mit Vorbedeckung Null,¹³ deren implizierte quantenmechanische Dynamik alle auf Seite 68 zusammengefassten experimentellen Charakteristika H1-5 und D1-4 aufweist. Die Eindeutigkeit des Parametersatzes ist natürlich nicht gegeben, doch auch nicht sonderlich relevant. Wichtig ist vor allem seine Existenz, so dass Frage eins schon hier positiv beantwortet werden kann. Seine Existenz ist außerdem notwendig, um im Sinne der zweiten Frage Konsequenzen aus den simulierten Experimenten ziehen zu können.

¹³Diese Einschränkung ist notwendig, da es neuere STM- und SHG-Experimente als auch DFT-Vorhersagen gibt, die Reaktionspfade mit verschwindender Adsorptionsbarriere für eine mit atomarem Wasserstoff vorbedeckte Siliziumoberfläche finden [92, 144, 94].

V_{trans}	V_{vib}	V_{rot}	V_{korr}	V_{phon}
$m = 2 \text{ u}$	$\mu = 0.5 \text{ u}$	$\mu = 0.5 \text{ u}$	$m = 2 \text{ u}$	$M = 28 \text{ u}$
$E_d = 2.5 \text{ eV}$			$b_1 = 3.68 \text{ \AA}$	$N_x = 39, n_\Delta = 7$
$E_a = 0.72 \text{ eV}$		$r_{\text{Gas}} = 0.75 \text{ \AA}$	$b_2 = 7.36 \text{ \AA}$	$\Delta_0 = 0.55 \text{ \AA}$
$\lambda = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda_v = 1.6 \text{ \AA}$	$\lambda_\vartheta = 2\lambda_\phi = 1.5 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda_k = 2 \text{ \AA}^{-1}$	$\lambda_x, \lambda_\Delta = 2.0, 2.7 \text{ \AA}^{-1}$
	$\hbar\omega_v^G = 0.516 \text{ eV}$	$\hbar\omega_\vartheta^0 = 0.26 \text{ eV}$	$\hbar\omega_1 = 0.005 \text{ eV}$	$\hbar\omega_x^G = 0.055 \text{ eV}$
$\theta_R = 65^\circ$	$\hbar\omega_v^S = 0.08 \text{ eV}$	$\hbar\omega_\phi^0 = 0.08 \text{ eV}$	$\hbar\omega_2 = 0.008 \text{ eV}$	$\hbar\omega_x^S = 0.043 \text{ eV}$
$\lambda_R = 4 \text{ \AA}^{-1}$	$s_v^0 = 0.15 \text{ \AA}$	$s_\vartheta^0 = -0.05 \text{ \AA}$		$s_x^0 = 0.00 \text{ \AA}$
$s_C^0 = 0.1 \text{ \AA}$		$s_\phi^0 = 0.50 \text{ \AA}$		$s_\Delta^0 = -0.15 \text{ \AA}$

Tabelle 3.1: Parametersatz des 7-D Modells aus Kapitel 1, der gute Übereinstimmung mit den Experimenten liefert.

In den nun folgenden Abschnitten werden, nach einer kurzen Darstellung des Lösungsweges mittels der zeitunabhängigen Verfahren aus Kapitel 2, die Wahl der einzelnen Parameter erläutert, die Dynamik in den sieben berücksichtigten Freiheitsgraden untersucht und mit dem Experiment verglichen.

3.4 Reaktionsdynamik fünfdimensional betrachtet

Durch den in Tabelle 3.1 angegebenen Parametersatz und den Modell-Hamiltonoperator (1.11) ist die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Si(001) im Rahmen des Preparing-Mechanismusses durch ein quantenmechanisches Streuproblem definiert, dessen Lösung einen direkten Vergleich mit den zustandsaufgelösten, temperatur- und translationsenergieabhängigen Verteilungen der Experimente ermöglicht.

Die volle siebendimensionale quantenmechanische Lösung der Ad- und Desorptionsdynamik ist jedoch mit den herkömmlichen Methoden aufgrund der hohen Ressourcenanforderung nicht ohne weiteres durchführbar.¹⁴ Sie kann nur unter großen numerischen Anstrengungen durch ein Hybrid-Verfahren, wie es in Abschnitt 2.3.4 vorgeschlagen und in Kapitel 4 angewendet wird, bewerkstelligt werden. Aus diesem Grund hat es sich als hilfreich erwiesen, für die Erlangung eines siebendimensionalen Einblickes in die Reaktionsdynamik zuerst weniger aufwendige fünfdimensionale Quantendynamik-Rechnungen mit dem im Abschnitt 2.3.2 vorgestellten INTRA-LORE Verfahren durchzuführen. Dabei werden entweder die beiden lateralen oder die beiden Freiheitsgrade der Rotation aus der Rechnung herausgenommen [145, 146]. Die Kombination der dadurch erzielten 5-D Resultate lassen dann einen vollständigen Vergleich mit den zumindest in sieben Dimensionen stattfindenden Experiment zu. Und sie ermöglichen so eine Anpassung der Parameter der 7-D PES an die gemessenen Verteilungen und zustandsaufgelösten Charakteristika des Systems.

In wieweit dieser fünfdimensionale Zugang vom Ergebnis her gerechtfertigt ist, zeigt sich in Kapitel 4 dieser Arbeit: hier werden erstmals 7-D Resultate der quantenmechanischen Reaktionsdynamik auf der in diesem Kapitel durch 5-D Rechnungen an das Experiment angepassten 7-D PES vorgestellt.

¹⁴Der bisherige Weltrekord hinsichtlich der Anzahl der berücksichtigten Freiheitsgrade liegt in der quantenmechanischen Adsorptions- und Desorptionsdynamik bei sechs und wurde zuerst für das nicht aktivierte System H₂/Pd(100) aufgestellt [69].

In den nun folgenden Abschnitten wird die Wahl der Parameter aus Tabelle 3.1 für alle sieben Freiheitsgrade nacheinander einzeln begründet und die zugehörigen Verteilungen und Abhängigkeiten als Ergebnis der beiden fünfdimensionalen Dynamik-Rechnungen diskutiert. Die Parameter der 7-D PES werden dabei entweder aus vorhandenen *ab initio* Resultaten, direkt aus bekannten experimentellen Daten oder durch Anpassung an die neusten experimentellen Ergebnisse zur Reaktionsdynamik gewonnen.

3.4.1 Translationbewegung

Es ist schon seit 1959 bekannt, dass der experimentelle Haftkoeffizient von Wasserstoff auf Silizium bei Zimmertemperatur kleiner als 10^{-8} ist [108]. Diese frühen Messungen wurden von einigen Gruppen bestätigt [121, 122, 84], jedoch von einer nicht bestätigt [76, 147].¹⁵ Die aktuellsten Experimente für dieses System [32] liefern allerdings ebenfalls den sehr kleinen Haftkoeffizienten. Eine Anpassung der Adsorptionsbarriere E_a und ihrer Abfallslänge an diese Messungen ergibt Werte von $E_a = 0.72$ eV und $\lambda = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$. Über die Höhe der Desorptionsbarriere herrscht dagegen experimentell weitgehend Einigkeit. Sie ist in mehreren Experimenten zu $E_d \simeq 2.5$ eV bestimmt worden [148, 141, 70], ein Wert, der hier übernommen wird. Die Wahl aller weiteren zu den anderen Freiheitsgraden gehörenden Parameter, die die Translationsenergieabhängigkeit zusätzlich beeinflussen, wird in den entsprechenden Abschnitten erläutert.

Die Translationsenergieabhängigkeit des Haftfaktors eines Wasserstoff Molekularstrahls für verschiedene Temperaturen T_{Surf} der Siliziumoberfläche wird gemäß Gleichung (2.17) berechnet, wobei zu beachten ist, dass die Translationsenergie mit $\langle E_{\text{trans}} \rangle \simeq \frac{4.7 \dots 5.3}{2} k_B T_{\text{Nozzle}}$ eine direkte Funktion der Düsentemperatur T_{Nozzle} ist [93, 149] und dass die Anregung der inneren Freiheitsgrade der Wasserstoffmoleküle im Strahl aufgrund von Stößen leicht gekühlt sein kann. So ist bei einem Wasserstoff-Molekularstrahl zwar die Besetzungsverteilung der Molekülviibration noch in guter Näherung thermisch durch die Düsentemperatur T_{Nozzle} gegeben, die Rotationszustandsverteilung jedoch typischerweise um ca. 20% gekühlt [150, 31], d.h. in Gleichung (2.17) wird $T_{\text{rot}} = 0.8T_{\text{Nozzle}} = 0.8T_{\text{vib}}$ verwendet. In Abb. 3.4 ist der mit diesen Temperaturwerten durch (2.17) berechnete Haftkoeffizient für normalen Einfall und für verschiedene Oberflächentemperaturen als Resultat der beiden fünfdimensionalen Rechnungen auf der durch (1.14) und Tab. 3.1 definierten PES unter Nichtberücksichtigung entweder der beiden lateralen oder der Rotationsfreiheitsgraden des Systems graphisch den experimentellen Molekularstrahl Resultaten von [32] gegenübergestellt. Die Übereinstimmung ist über einen weiten Energiebereich recht gut durch Anpassung von V_{phon} innerhalb des funktionellen Rahmens von (1.31) an die experimentellen Werte erreichbar. Da eine genaue Flussbestimmung des Molekularstrahls experimentell sehr schwierig ist, kann der Vorfaktor des experimentellen Haftkoeffizienten noch um ca. 40% variieren [32].¹⁶

Es fällt auf, dass die $s(E_{\text{trans}})$ -Kurven bei sehr kleinen Translationsenergien stärker abfallen als die experimentellen Messpunkte und dass dieses Verhalten für die 5-D Rechnung unter Berücksichtigung der Rotation weniger drastisch im Vergleich zur 5-D Rechnung mit Korrugation, d.h. unter Berücksichtigung der beiden lateralen Koordinaten (y_1, y_2) , ist. Ein näheres Verständnis

¹⁵Vermutlich waren die hier untersuchten Oberflächen nicht planar.

¹⁶Sollte gar ein Inter-dimer *Transition State* der Übergangszustand bei Wasserstoffvorbedeckung Null sein [94, 105], so liegen die experimentellen Werte als Folge einer sofortigen Nachadsorption über den benachbarten Inter-dimer *Transition State* mit dann verschwindender Adsorptionsbarriere [94, 105] gar bis zu einem Faktor zwei zu hoch.

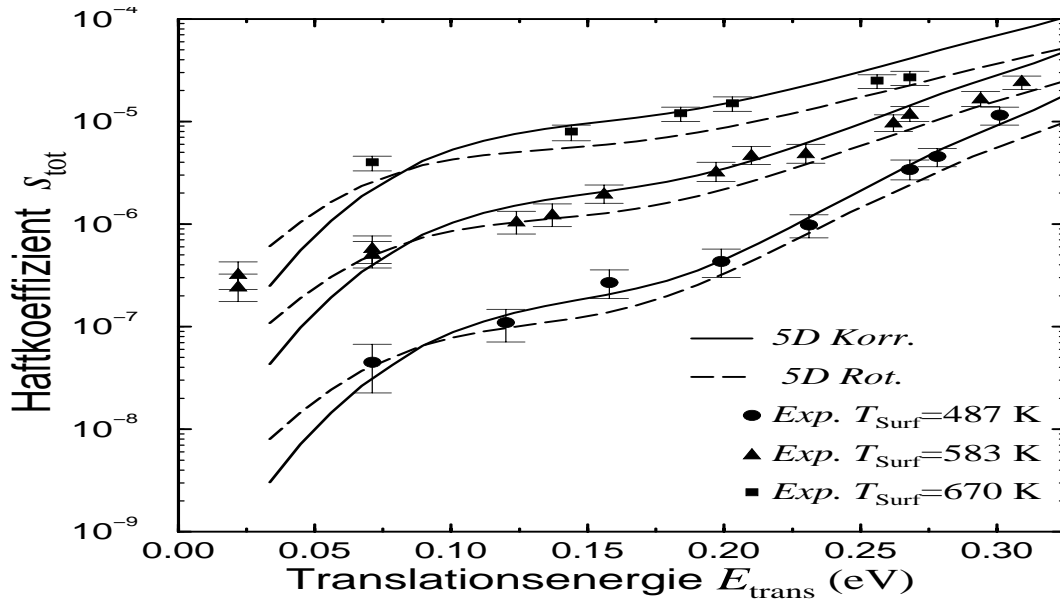


Abbildung 3.4: Haftkoeffizient $s(E_{\text{trans}}(T_{\text{Nozzle}}), \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Nozzle}}, T_{\text{Surf}})$ für die drei im Molekularstrahl-Experiment [32] untersuchten Oberflächentemperaturen als Funktion der Translationsenergie. Es sind die Ergebnisse zweier 5-D Dynamik Rechnungen entweder unter Berücksichtigung der Rotationen oder der 2-D Korrigation zusammen mit den Molekularstrahl Daten dargestellt.

dieses Abfalls kann durch die in Abschnitt 3.4.2 erläuterte *Sudden Approximation* erreicht werden (siehe auch Fig. 3.9). Zum Teil ist dieser Abfall sicherlich auch Folge des Morse-Potential Ansatzes (1.31) für V_{phon} , der zum einen einen zu starken Anstieg für die nicht ausgelenkte Gitterkoordinate hat (siehe auch Abschnitt 3.4.2) und zum anderen von einer vom Abstand des Wasserstoffmoleküls unabhängigen und konstanten Anzahl von Bindungszuständen ausgeht, was sicher in der Realität nicht der Fall ist. Da bei der Rotationsrechnung dieser Abfall nicht ganz so stark ist, kann man dies auch für die Resultate einer 7-D Rechnung erwarten (siehe Kapitel 4).

Wesentlich ist aber, dass im Rahmen des Modells (1.14) die starke experimentelle Abhängigkeit des Haftfaktors von der Translationsenergie als auch dessen Größe wiedergegeben werden kann (vgl. Punkt H1,H3).

Translationsheizen

Dies starke Zunahme von $s(E_{\text{trans}}, \vartheta, \varphi, T_{\text{Surf}})$ mit E_{trans} hat Konsequenzen für die Desorptionsverteilungen. Nach dem in Gleichung (2.21) ausgedrückten Prinzip des detaillierten Gleichgewichts bedingt eine starke Zunahme des Haftfaktors mit der Translationsenergie verstärktes Translationsheizen der Moleküle in der Desorption. Dieser Zusammenhang wird deutlich, wenn man die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Translationsenergie für kleine Gesamtenergien mit $s \propto \exp(+E_{\text{trans}}/k_B T_0)$ ansetzt, wobei bei einem aktivierten System von $T_0 \simeq T_{\text{Gas}}$ auszugehen ist. In dieser Betrachtung wird $T_{\text{Surf}} = T_{\text{Gas}}$ gesetzt, so dass man mit (2.19) für die entsprechende Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit

$$d(E_{\text{trans}}, \vartheta, \varphi, T_{\text{Surf}}) \propto e^{-\left(\frac{1}{k_B T_{\text{Surf}}} + \frac{1}{k_B T_0}\right) E_{\text{trans}}} = e^{-\frac{T_0 - T_{\text{Surf}}}{T_0 T_{\text{Surf}}} \frac{E_{\text{trans}}}{k_B}} \quad (3.2)$$

erhält. Die mittlere Translationsenergie in der Desorption kann nun durch eine effektive Temperatur T_{eff} ausgedrückt werden:

$$\langle E_{\text{trans}} \rangle = 2k_B T_{\text{eff}} \quad (3.3)$$

$$= 2k_B \left(\frac{T_0 T_{\text{Surf}}}{T_0 - T_{\text{Surf}}} \right) \quad (3.4)$$

Eine stärkere Zunahme des Haftkoeffizienten mit E_{trans} , entsprechend einem kleinerem T_0 , führt nach (3.3) und

$$\frac{\partial}{\partial T_0} T_{\text{eff}} = 1 - \frac{T_0^2}{(T_0 - T_{\text{Surf}})^2} \leq 0 \quad \text{für } T_0 > 0.5 T_{\text{Surf}} \quad (3.5)$$

zu einem größerem T_{eff} , da $T_0 \simeq T_{\text{Surf}}$ ist. Dies ist nach (3.3) gleichbedeutend mit einem erhöhten Translationsheizen in der Desorption.

Anwendung von *Detailed Balance*

Berechnet man einerseits aus den in Abb. 3.4 dargestellten Molekularstrahl-Daten mit Hilfe von Gleichung (2.22) die Werte der zugehörigen Desorptionsflussverteilung und andererseits diese Flussverteilung direkt mit den beiden quantendynamischen 5-D Modellen,¹⁷ so wird das durch Abb. 3.4 und aufgrund der zu Gleichung (3.5) führenden Überlegung implizierte Translationsheizen für das hier behandelte System offenkundig. Abb. 3.5 zeigt $d(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Surf}})$ gemäß (2.18) für die drei in Abb. 3.4 dargestellten und experimentell untersuchten Oberflächentemperaturen. $d(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Surf}})$ ist jeweils im Vergleich zu einer auf das gleiche Maximum normierten Maxwell-Verteilung für $T_{\text{Des}} = T_{\text{Surf}}$ und den auf die Desorption umgerechneten experimentellen Molekularstrahl-Daten gezeigt. Bei letzteren ist die Höhe der Datenpunkte durch das Haftexperiment nicht ohne weitere Annahmen bestimmbar, da experimentell die Werte der Zustandssummen in (2.21) als auch der Gesamtdesorptionsfluss nicht bekannt ist.¹⁸ Sie werden deshalb ebenfalls auf das Maximum der Desorptionsverteilung des Modells normiert. Es wird in Abb. 3.5 deutlich, dass sowohl die Maxima der Modellergebnisse als auch die der umgerechneten Molekularstrahl-Daten im Vergleich zu den gezeigten thermischen Verteilungen zu größeren Translationsenergien hin verschoben sind. Die mittels der 5-D Dynamik berechneten mittleren normalen Translationstemperaturen T_{Des} sind in Tabelle 3.2 angegeben. In guter Näherung erhält man

$$T_{\text{Des}} = \langle E_{\text{trans}}(\vartheta = 0^\circ) \rangle / 2k_B \sim 1.9 T_{\text{Surf}} \quad (3.6)$$

und für die über alle Winkel integrierte mittlere Translationsenergie

$$\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_B \sim 100K + 1.25 T_{\text{Surf}} \quad (3.7)$$

Normal zur Oberfläche hat man somit in etwa eine doppelt so hohe Desorptionstemperatur T_{Des} als man bei thermischer Desorption erwarten würde, während der winkelintegrierte Wert etwa 25% geheizt ist. Für einen Vergleich mit dem Laser induzierten Desorptionsexperiment [73] ist aufgrund des dort verwendeten Detektors, die normale mittlere Desorptionsenergie (3.6) heranzuziehen. Abb. 3.6 zeigt einen direkten Vergleich dieser bei $T_{\text{Surf}} = 920$ K mittels Laser induzierter

¹⁷Die Flussverteilungen des quantendynamischen Modells entsprechen natürlich exakt nach Anwendung von (2.22) den $s(E_{\text{trans}})$ -Kurven des gleichen Modells.

¹⁸Dessen Kenntnis ist für die Normierung der dargestellten Dichten notwendig.

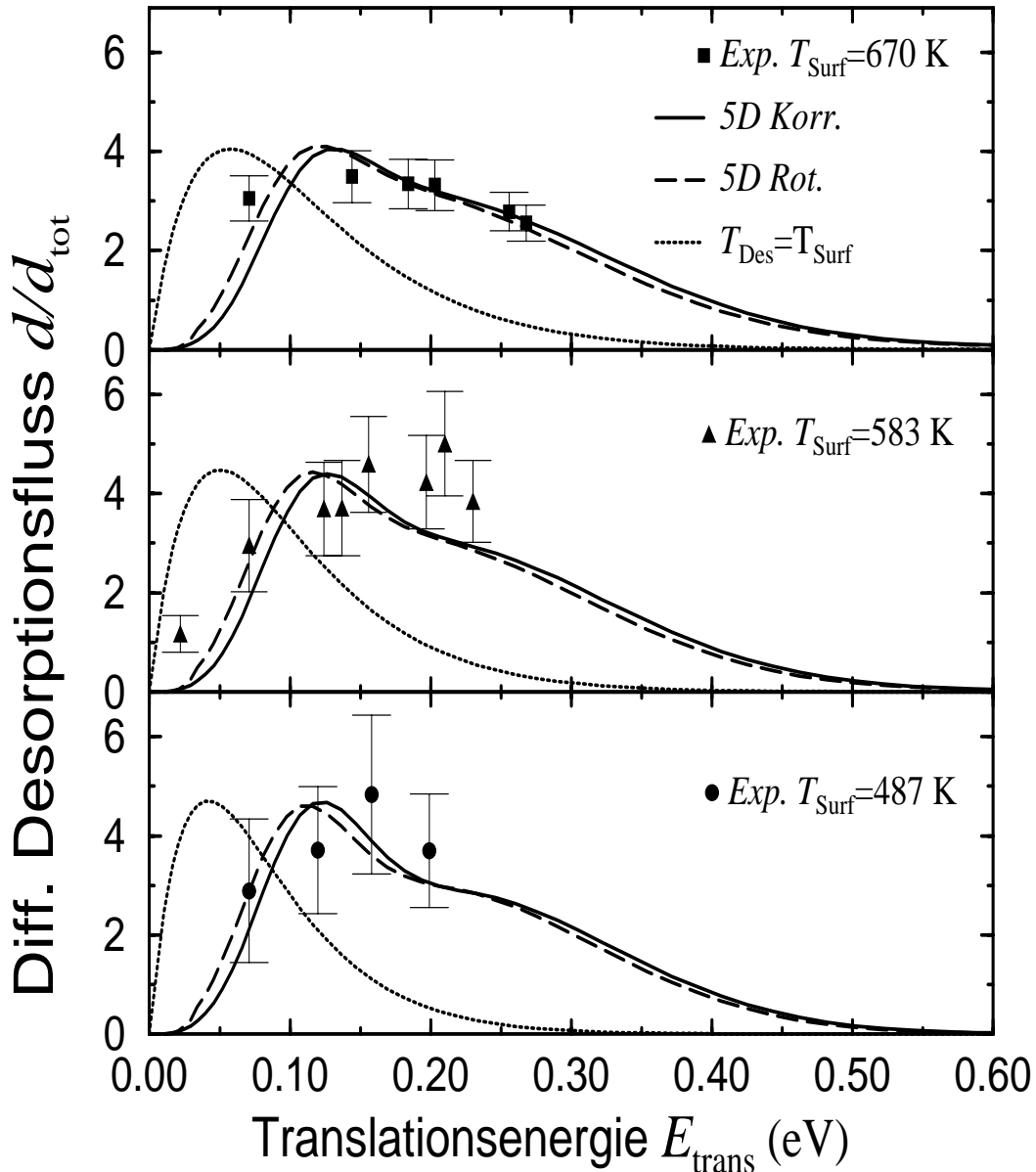


Abbildung 3.5: Differentielle Desorptionsflussdichte $d(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Surf}})$ für die drei experimentell untersuchten Oberflächentemperaturen. Es sind die Ergebnisse der beiden 5-D Rechnungen, die umgerechneten Molekularstrahl-daten von [32] und thermische, auf das Maximum der Modellresultate normierte, Desorptionsflussverteilung entsprechend $T_{\text{Des}} = T_{\text{Surf}}$ zur Verdeutlichung der überthermischen Desorptionsflussverteilung dargestellt.

Desorption gemessenen Verteilung mit $T_{\text{Des}} = 960 \pm 200$ K und den Ergebnissen des hier vorge-stellten Modells, das an die Molekularstrahl-Ergebnisse von [32] angepasst wurde.

Anstatt der gemessenen mittleren normalen Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}}(\vartheta = 0^\circ) \rangle \simeq 165 \pm 35$ meV liefert das Modell für $T_{\text{Surf}} = 920$ K mit $\langle E_{\text{trans}}(\vartheta = 0^\circ) \rangle = 300$ meV einen, wie die Ergebnisse für kleinere Oberflächentemperaturen erwarten ließen, größeren Wert.

Zwar sind die Messwerte des Laser induzierten Desorptionsexperimentes (LIS) vor allem auf-grund der Schwierigkeit, schnelle Teilchen sicher zu detektieren, mit einem großen Fehler behaf-

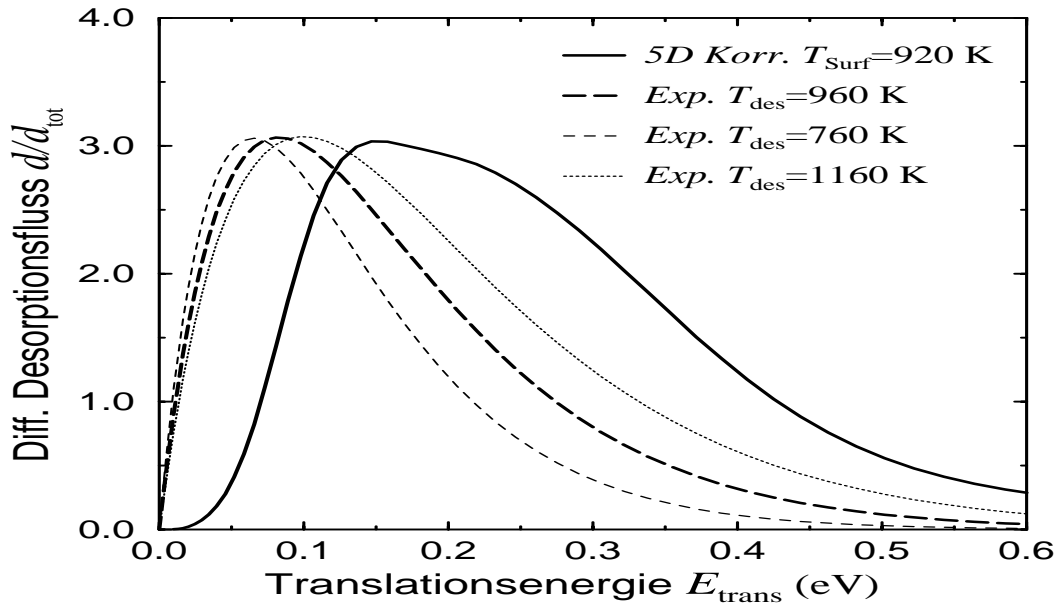


Abbildung 3.6: Differenzielle Desorptionsflussdichte $d(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{surf}})$ des Modells im Vergleich zu der direkt mittels Laser induzierter Desorption gemessenen nahezu thermischen Verteilung mit $T_{\text{Des}} = 920 \pm 200$ K bei $T_{\text{surf}} = 920$ K. Das an die experimentellen Molekularstrahl-Daten angepaetzte Modell führt zu einer deutlich höheren mittleren Desorptionstemperatur.

tet, doch liegt die berechnete Translationsenergieverteilung klar ausserhalb der experimentellen Fehlertoleranz. Ursache für diese Diskrepanz kann in der unterschiedlichen Ausgangssituation liegen. So wurde beim LID-Experiment die Desorption von einer Monolage Wasserstoff ausgeführt [73], während die hier vorgestellte Dynamik, dem im Molekularstrahl-Experiment vorliegenden, entgegengesetzten Grenzfall der wasserstofffreien Siliziumoberfläche simuliert, so dass hier sämtliche bedeckungsabhängige Effekte nicht berücksichtigt sind.

Es bleibt festzuhalten, dass das stark in der Translationsenergie aktivierte Verhalten des mittels SHG/Molekularstrahl-Techniken gemessenen Haftkoeffizienten von Wasserstoff auf Si(001) eine überthermische Desorptionsenergieverteilung impliziert, die zwar immer noch klein gegenüber der Adsorptionsbarriere ist, jedoch über den bisher propagierten LID-Werten liegt.

Abb. 3.4 verdeutlicht, dass die Punkte H1 und H3 der Aufzählung auf Seite 68 durch das Modell wiedergegeben werden können, während die sehr geringe mittlere Translationsenergie (Punkt D1) als Konsequenz der Modellierung in der geschilderten Weise nach oben korrigiert werden muss.

T_{surf}	487	583	670	800	920	1100
(a) T_{Des}	1221	1277	1364	1551	1767	2118
(b) T_{Des}	1167	1212	1301	1504	1731	2242

Tabelle 3.2: Mittlere normale Desorptionstemperaturen $T_{\text{Des}} = \langle E_{\text{trans}}(\vartheta = 0^\circ) \rangle / 2k_B$ in Abhängigkeit der Oberflächentemperatur T_{surf} für: (a) 5-D Rechnung mit 2-D Korrugation und (b) 5-D Rechnung mit 2-D Rotationen. Die Temperaturen sind in Kelvin angegeben.

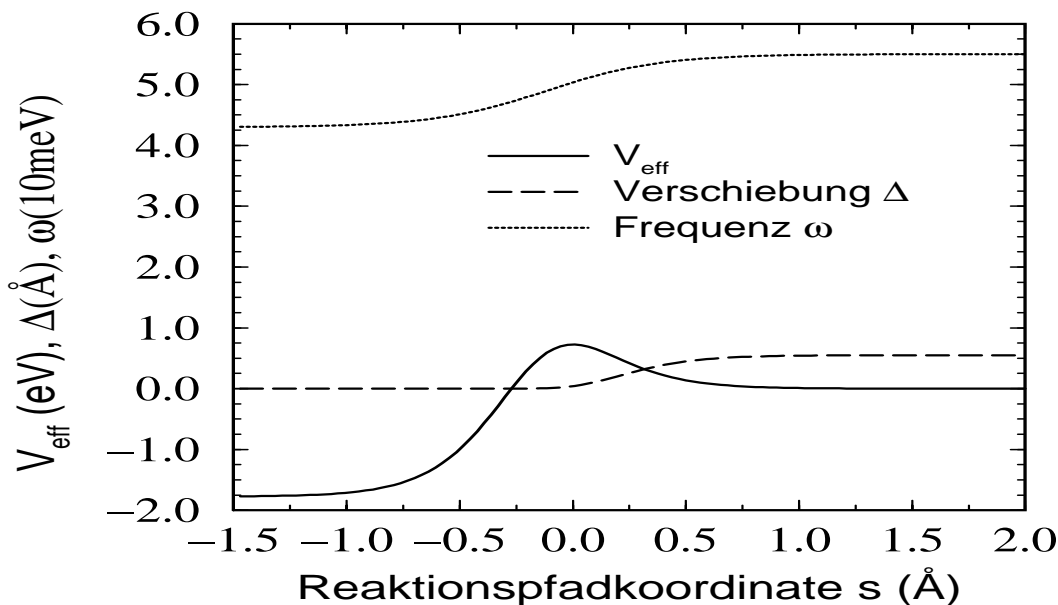


Abbildung 3.7: Parameter des Gitterpotentials $V_{\text{phon}}(s, x)$. Für die Anpassung an die experimentellen Molekularstrahl-daten ist die Wahl der Verschiebung $\Delta(s)$ relativ zum effektiven Translationspotential V_{eff} wesentlich. Letzteres ist für beide 5-D Rechnungen *per constructionem* durch (1.15) gleich.

3.4.2 Gitteranregung

Die Diskussion der Dynamik der weiteren Freiheitsgrade neben der Translationsbewegung beginnt mit dem für die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium wichtigsten: der Gitterbewegung x während der Ad- bzw. Desorption des Wasserstoffs, die gemäß (1.14) durch eine reaktionspfadabhängige Verschiebung $\Delta(s)$ des Morse-Potentials (1.31) an die Translationsbewegung s des Systems angekoppelt ist.

Als Ausgangspunkt für die Bestimmung der in Tabelle 3.1 aufgeführten Parameter für V_{phon} wird für die Masse der Gitterschwingung die Siliziummasse verwendet und für die Frequenz $\hbar\omega_x^G$ der wasserstofffreien Oberfläche ein Mittelwert der Energien der optischen Oberflächenmoden des Siliziumgitters mit $\hbar\omega_p(\infty) \simeq 55 \text{ meV}$ angesetzt [151, 152]. *Ab initio* Rechnungen haben außerdem gezeigt, dass diese entlang des Reaktionspfades abnimmt [78], so dass hier als Modellierung dieses Verhaltens eine Abnahme von ca. 20% auf einer Längenskala von 0.5 \AA angenommen wird (womit λ_x und $\hbar\omega_x^S$ festgelegt sind). Die Anzahl der Bindungszustände N_x wird im Rahmen dieses Modellansatzes unabhängig von s zu $N_x = 39$ gewählt; ein Wert bei dem genügend Bindungszustände vorhanden sind, um die vor allem beim Desorptionsvorgang ins Gitter transferierte Energie aufnehmen zu können. Sämtliche Parameter der Verschiebung $\Delta(s)$ werden dahingegen durch Anpassung der Modell-PES an die Resultate des Molekularstrahl-Experimentes [32] gewonnen. Hierzu wird mittels niederdimensionaler Quantendynamik-Rechnungen eine Grobbestimmung durchgeführt¹⁹ und die Verschiebungsparameter dann in fünfdimensionalen Rechnungen feiner mit den experimentellen Daten von [32] abgestimmt.

Eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen $s(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}})$ des Molekularstrahl-

¹⁹Hauptsächlich in drei Dimensionen, wobei neben der Gitterbewegung und der Translation auch die Vibration im Form von (1.17) berücksichtigt wird.

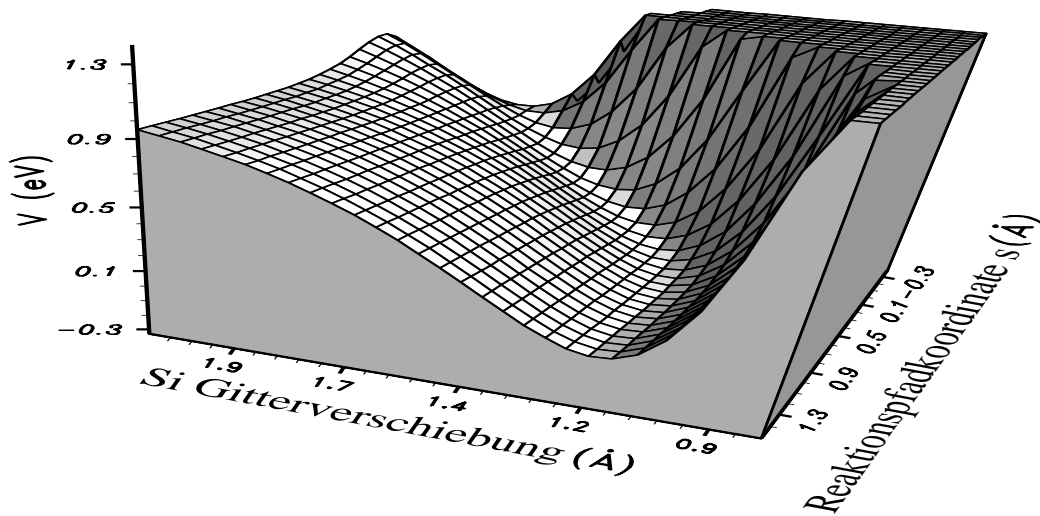


Abbildung 3.8: 3-D Plot des Potentials der Gitterverzerrung des Siliziums $V_{\text{phon}}(x, s)$. Dargestellt ist der Blick von der Gasseite aus auf die Adsorptionsbarriere. Der *Transition State* liegt offensichtlich bei einer endlichen Elongation der Gitterkoordinate x , während die Barriere für $x = 0$, entsprechend $T_{\text{Surf}} = 0$ im Vergleich dazu sehr hoch ist.

perimentes [32] wird auf diese Weise mit den in Tab. 3.1 dargestellten Werten für $\Delta_0, \lambda_\Delta, n_\Delta, s_\Delta^0$ erreicht und ist bereits in Abb. 3.4 dargestellt worden. Es zeigt sich bei der Anpassung ans Experiment, dass die Parameter der Verschiebung $\Delta(s)$ im Gegensatz zu den restlichen Parametern des Phononenpotentials einen wesentlichen Einfluss auf die Abhängigkeit des Haftfaktors von der Oberflächentemperatur T_{Surf} und der kinetischen Energie des Molekularstrahls E_{trans} haben, und dass diese vor allem durch den relativen Verlauf der Verschiebung zum Translationspotential $V_{\text{trans}}^{E_a, E_d, \lambda}(s)$ bestimmt werden. Für die schließlich gewählten Parameter sind diese Verläufe zusammen mit der Frequenz $\hbar\omega_x(s)$ in Abb. 3.7 dargestellt. Anhand Abb. 3.8, die eine dreidimensionale Darstellung des dadurch festgelegten Potentials der Gitterverzerrung $V_{\text{phon}}(x, s)$ enthält, wird der erwähnte Zusammenhang verständlich: je größer die Gitterelongation auf der Barriere ist, desto größer ist *ceteri paribus* das Potential bei $x = 0$ (relevant für eine Adsorptionsdynamik mit $T_{\text{Surf}} = 0$) und damit die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von T_{Surf} . Die Abhängigkeit des Haftfaktors von E_{trans} wird zum Teil durch den, falls vorhandenen, Abfall des Potentials in Richtung der Gasphase bei festgehaltener Elongation x_b bestimmt. Dies ist um so mehr der Fall, je kürzer die Abfallslängen sind, wodurch das Kopplungsgebiet von Translations- und Gitterbewegung immer kleiner wird und man schließlich den Grenzfall einer *Sudden Approximation* vorliegen hat.

Sudden Approximation

Durch eine klassische *Sudden Approximation* kann eine einfache Abschätzung für die Translationsenergie- und Oberflächentemperaturabhängigkeit des Haftfaktors erfolgen. Man nimmt dabei an, dass die Molekültranslation sehr schnell gegenüber der Bewegung des Gitters erfolgt, und dass nur Moleküle haften, die auch klassisch haften würden. Im Limit entspricht ersteres einer Nullsetzung aller Abfallslängen des Modells, d.h. es gibt keine Kopplung mehr

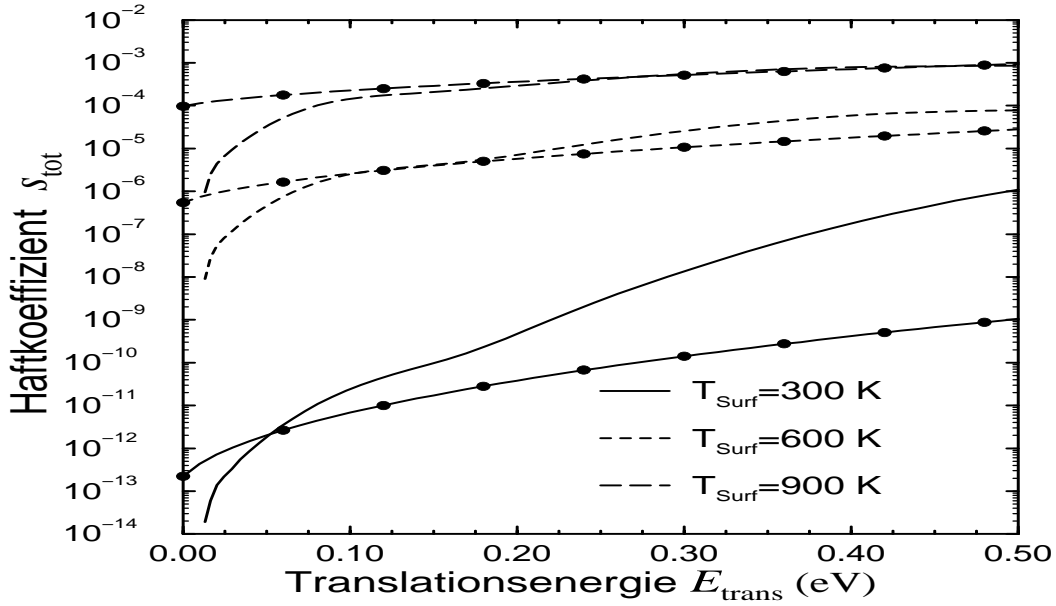


Abbildung 3.9: Haftfaktor $s(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}})$ des 2-D Potentials $V_{\text{phon}}(x, s)$ aus (1.31) als Resultat einer quantenmechanischen Rechnung in diesem Unterraum und in *Sudden Approximation* (gekennzeichnet durch Kreise) für drei verschiedene Oberflächentemperaturen. Besonders bei geringen Translationsenergien und kleinen Oberflächentemperaturen zeigen sich Unterschiede.

zwischen der Gitterbewegung und der Molekültranslation, und letzteres der Vernachlässigung aller Tunneleffekte. Der Haftfaktor in dieser Näherung ergibt sich somit aus der durch einen Boltzmannfaktor gegebenen Wahrscheinlichkeit, dass das Gitter beim Einfall des Wasserstoffmoleküls so verzerrt ist (d.h. im mikroskopischen Bild des *Prepairing*, der Dimer so verkippt ist), dass die kinetische Energie des Moleküls ausreicht, die der Verzerrung bzw. Verkipfung entsprechende Barriere B zu überwinden:

$$s(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}}) = s_0 \frac{1}{Z} \int_{E_{\text{trans}} + V_{\text{phon}}(s=\infty, x) \geq B + V_{\text{phon}}(s=0, x)} e^{-\frac{V_{\text{phon}}(s=\infty, x)}{k_B T_{\text{Surf}}}} dx \quad (3.8)$$

Der Vorfaktor s_0 ist für ein zweidimensionales Modell gleich eins. Werden weitere Dimensionen, wie z.B. die Korrugation, berücksichtigt, so ist dieser entsprechend des zugehörigen *Key-hole* Faktors kleiner eins und gegebenenfalls leicht translationsenergieabhängig. In Abb. 3.9 ist ein Vergleich dieser Näherung mit der exakten quantenmechanischen zweidimensionalen Rechnung für das auch in der fünfdimensionalen Rechnung verwendete Phononenpotential (1.31) dargestellt. Man erkennt zum einen, dass besonders bei kleinen Oberflächentemperaturen und großen Translationsenergien der quantenmechanische Haftfaktor größer ist, wobei dieser Unterschied mit steigender Oberflächentemperatur abnimmt. Dies lässt sich durch das vernachlässigte Tunneln der Moleküle in der *Sudden Approximation* erklären, da dies bei kleinen T_{Surf} und großen E_{trans} aufgrund der hauptsächlich in der Phononenkoordinate liegende Barriere besonders stark zum Haftfaktor beitragen sollte.²⁰ Und zum anderen zeigt die *Sudden Approximation* im Gegensatz zur quantenmechanischen Rechnung keinen Abfall bei kleinen Translationsenergien. Dieses

²⁰Selbst bei den in Abb. 3.9 gezeigten hohen Translationsenergien befindet man sich im Falle $T_{\text{Surf}} = 0$ K energetisch noch unterhalb der Barriere, also im Tunnelregime.

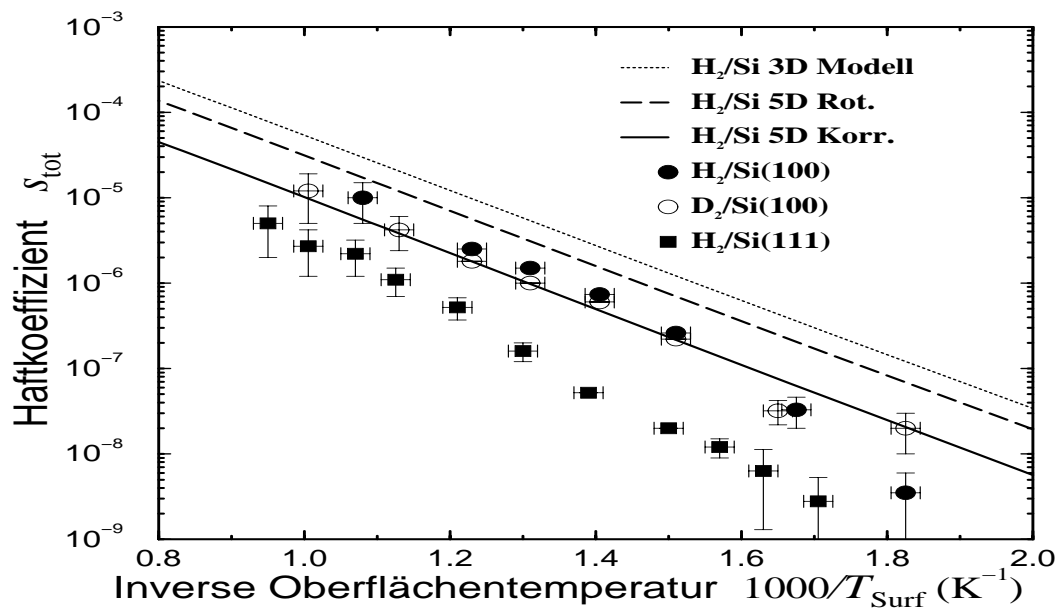


Abbildung 3.10: Haftkoeffizient eines thermischen Gases mit $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$ als Funktion der inversen Oberflächentemperatur. Gezeigt sind Messpunkte eines thermischen Gasadsorptionsexperiment [84] als auch die Resultate der beiden 5-D Rechnungen mit Rotationen bzw. mit Korrigation.

schon in Abschnitt 3.4.1 erwähnte Verhalten dürfte deshalb durch die zweite Näherung der *Sudden Approximation* bedingt sein, die Vernachlässigung der Kopplung zwischen Gitter und Molekültranslation. Trotz dieser beiden Abweichungen von der quantenmechanischen Lösung gibt die *Sudden Approximation* den Haftkoeffizienten, vor allem seine Größenordnung als Funktion der Oberflächentemperatur T_{Surf} , erstaunlich gut wieder.

Phononenassistiertes Haften

Die Abhängigkeit des Haftfaktors von der Oberflächentemperatur für ein thermisches Gas der Temperatur T_{Gas} ist in Abb. 3.10 in Gestalt eines Arrheniusplots veranschaulicht. Der dargestellte Zusammenhang, dass die Haftwahrscheinlichkeit mit zunehmender Oberflächentemperatur drastisch zunimmt, wird *phononenassistiertes Haften* genannt, und kann durch eine zugehörige Arrheniusenergie quantifiziert werden. Die 5-D Dynamik liefert für sie einen Wert von $E_A = 0.64 \text{ eV}$, der gut mit dem experimentellen Wert von $\simeq 0.7 \text{ eV}$ für Si(001) übereinstimmt [84], so dass auch die experimentelle Eigenschaft H2 auf Seite 68 von dem hier vorgestellten Modell erfüllt wird. Die Resultate des thermischen Gasadsorptionsexperimentes [84] sind folglich im Einklang mit den Ergebnissen des Molekularstrahl-Experimentes [32] und können beide im Rahmen des *Preparing-Mechanismus* verstanden werden. In Abb. 3.10 ist neben den beiden 5-D Resultaten auch die Arrheniusgerade für eine 3-D Rechnung ohne Rotationen und Korrigation dargestellt. Durch Vergleich dieser mit den beiden Geraden der 5-D Rechnungen erhält man einen Eindruck des *Key-hole* Effektes der beiden zusätzlichen Freiheitsgrade. Dieser ist bei der 2-D Korrigation wesentlich größer und liegt in etwa bei einer Größenordnung. Die Steigung wird dahingegen durch die Mitnahme der jeweiligen beiden zusätzlichen Dimensionen nicht beeinträchtigt. Dies ist Folge der Verwendung des gleichen effektiven Potentials für alle drei Rechnungen gemäß des

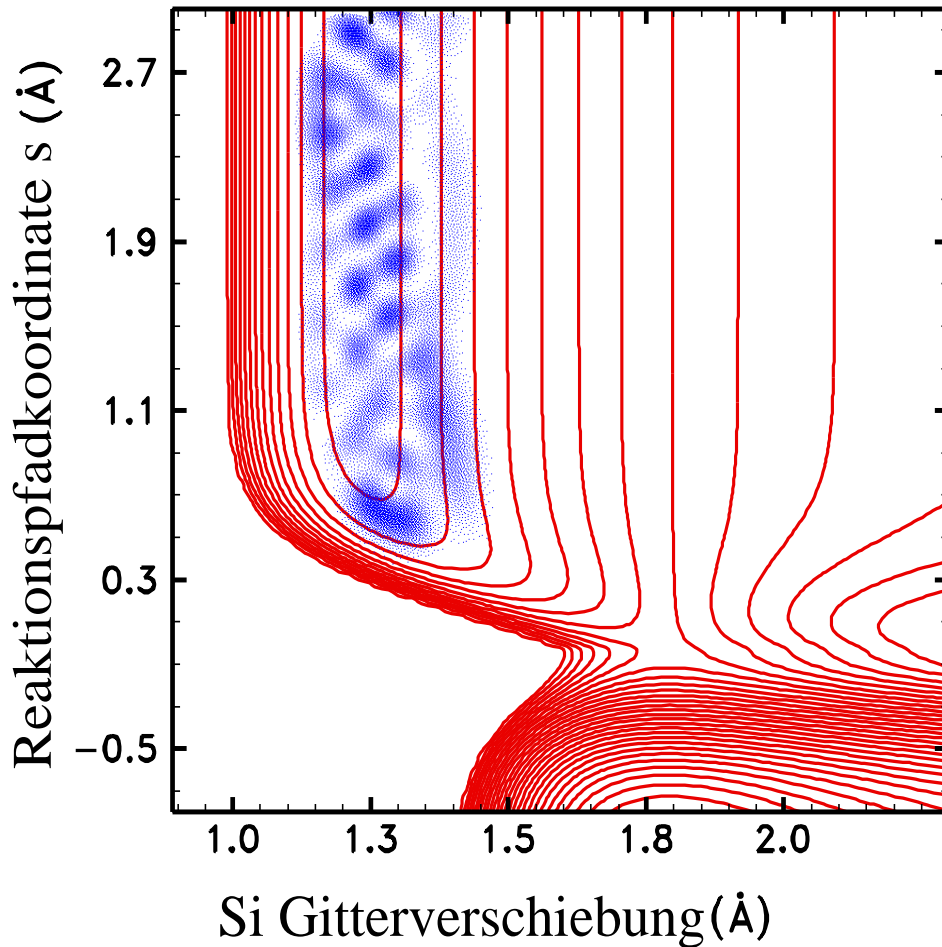


Abbildung 3.11: Aus einer 3-D Rechnung erhaltene Wahrscheinlichkeitsdichte für die Gitter- und Translationsbewegung des Systems, wobei sich das Wasserstoffmolekül anfänglich im Vibrationsgrundzustand befindet. Es ist die Adsorptionsdynamik für $T_{\text{Surf}} = 0$ K und $E_{\text{trans}} = 0.2$ eV dargestellt. Man erkennt, dass für ein nicht thermisch angeregtes Gitter die Moleküle nicht haften bleiben. Der Abstand der Konturlinien des Gitterpotentials $V_{\text{phon}}(x, s)$ beträgt 0.1 eV.

Modellansatzes (1.15). Dadurch kann eine gute Abschätzung der Arrheniussteigung schon allein durch eine 3-D Rechnung erreicht werden (siehe auch Kapitel 4).

Zur Veranschaulichung des phonenassistierten Haftens ist ein Blick auf das Verhalten der Wahrscheinlichkeitsdichten des Systems im (x, s) -Unterraum der zugrundegelegten 7-D PES nützlich.

Zwei Wahrscheinlichkeitsdichten, die aus zeitunabhängigen 3-D Rechnungen unter zusätzlicher Berücksichtigung der Vibration gewonnen wurden, sind deshalb in Abb. 3.11 und Abb. 3.12 dargestellt. Abb. 3.11 stellt dabei einen Adsorptionsversuch eines sich ursprünglich im Vibrationsgrundzustand befindenden Wasserstoffmoleküls mit einer Translationsenergie von $E_{\text{trans}} = 0.2$ eV auf einer kalten Oberfläche ($T_{\text{Surf}} = 0$) dar. Man sieht, dass es auf eine sehr hohe Barriere trifft und vollständig reflektiert wird. Abb. 3.12 zeigt dahingegen die Desorption eines Wasserstoffmoleküls, startend aus dem Vibrations- und Gittergrundzustand und einer Translationsenergie von

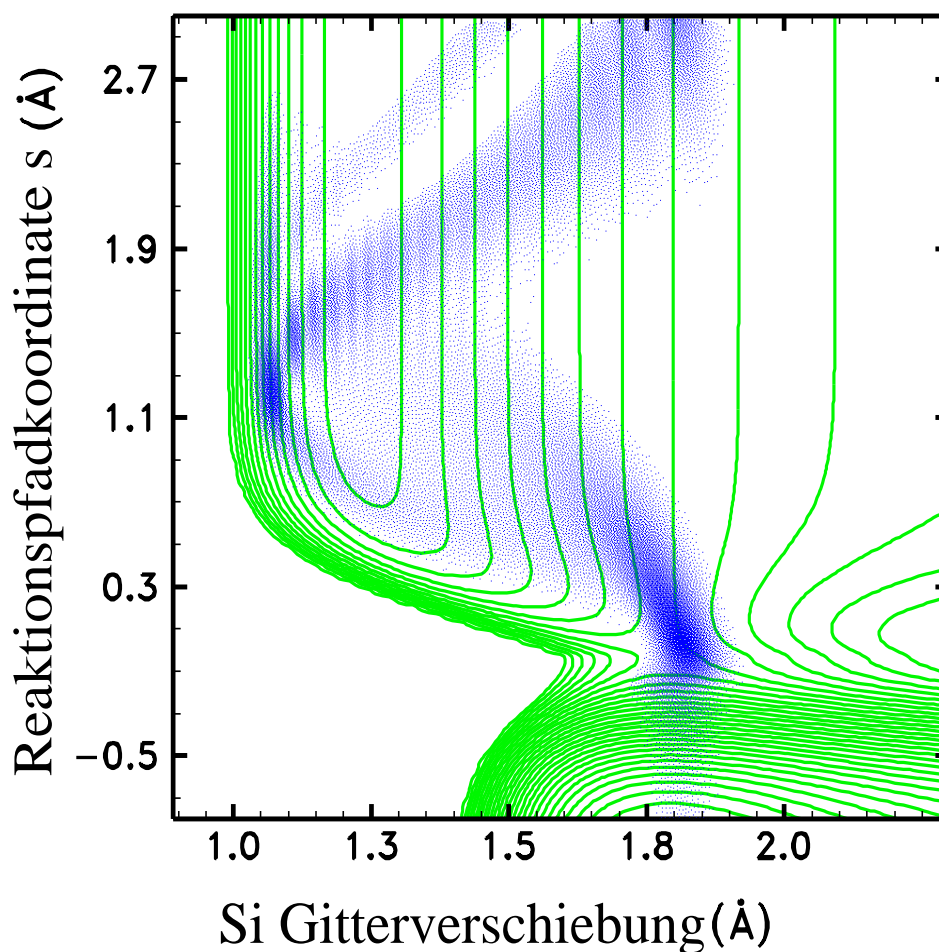


Abbildung 3.12: Aus einer 3-D Rechnung erhaltene Wahrscheinlichkeitsdichte der Gitter- und Translationsbewegung des Systems, wobei sich das Wasserstoffmolekül anfänglich im Vibrationsgrundzustand befindet. Es ist die Desorptionsdynamik für $E_{\text{trans}} = 0.1$ eV auf der Barriere dargestellt. Man erkennt die starke Anregung des Gitters nach der Desorption des Wasserstoffmoleküls, entsprechend der Oszillation der Dichte für $s \rightarrow \infty$. Der Abstand der Konturlinien des Gitterpotentials $V_{\text{phon}}(x, s)$ beträgt 0.1 eV.

$E_{\text{trans}} = 0.1$ eV auf dem *Transition State*. Man erkennt an der großen Oszillation der Wahrscheinlichkeitsdichte bzgl. x , dass das Gitter nach der Desorption ($s \rightarrow \infty$) sehr stark angeregt ist. In einer zeitumgekehrten Betrachtung dieser Dynamik bedeutet dies, dass ein Molekül leichter haften kann, wenn das Gitter stark angeregt ist, was mit steigender Oberflächentemperatur, wie in Abb. 3.10 gezeigt, zunehmend der Fall ist.

3.4.3 Vibrationsanregung

Die Kopplung der Vibrationsbewegung des Wasserstoffmoleküls an die Reaktionspfadkoordinate s wird in (1.11) durch die Einführung eines gekrümmten Reaktionspfades und einem senkrecht hierzu harmonischen Potentialansatzes gemäß (1.14,1.17) berücksichtigt. Der Frequenzverlauf entlang des Reaktionspfades und aufgrund der harmonischen Näherung damit auch das Potential insgesamt wird nach (1.19) durch die vier Parameter $\hbar\omega_v^G, \hbar\omega_v^S, \lambda_v, s_v^0$ festgelegt. Experimen-

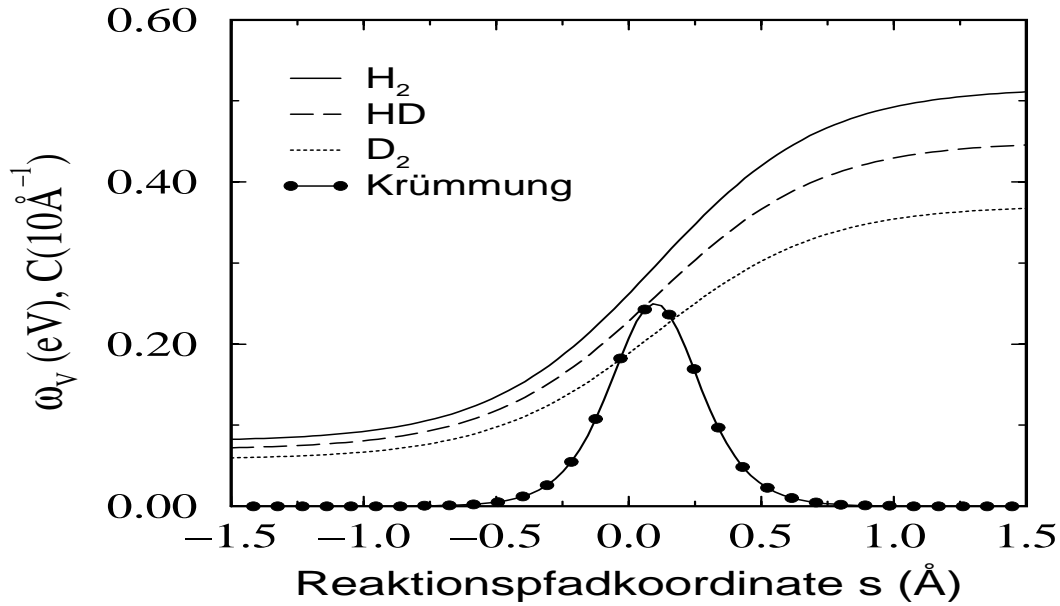


Abbildung 3.13: Frequenzen $\omega_v(s)$ des Vibrationspotentials $V_{\text{vib}}(s, r)$ für die drei untersuchten Wasserstoffisotope gemäß (1.19) und der Parameter aus Tab. 3.1 bzw. Tab. 3.3. Der Krümmungsverlauf entlang des Reaktionspfades ist ebenfalls dargestellt.

tell sind für $\hbar\omega_v^G$ und $\hbar\omega_v^S$ die in Tab. 3.3 angegebenen Werte gemessen worden, wobei letztere die Streckschwingungsfrequenz eines Wasserstoffatoms gegen die Siliziumoberfläche bezeichnet [153]. Die für λ_v, s_v^0 in Tab. 3.1 angegebenen Werte sind innerhalb eines physikalisch sinnvollen Rahmens so gewählt, dass sich am symmetrischen Intra-dimer *Transition State* der mittels *ab initio* Rechnungen bestimmte Frequenzwert ergibt [77, 85]. Auch die in Tab. 3.1 angegebenen drei Krümmungsparameter sind durch die gleichen *ab initio* Resultate [77] begründet. Dies erscheint gerechtfertigt, da quantendynamische Dynamikrechnungen auf einer komplett durch *ab initio* Rechnungen bestimmten 3-D PES gezeigt haben, dass hierdurch das experimentell gefundene Vibrationsverhalten sogar quantitativ reproduziert werden kann [78]. Abb. 3.13 zeigt die Frequenzverläufe für die drei betrachteten Isotope und die Krümmung entlang des Reaktionspfades. Das sich durch diese Parameterwahl ergebene 2-D Potential ist in Abb. 3.14 als Konturplot dargestellt. Es zeigt die für die dissoziative Adsorption bzw. assoziative Desorption in diesem 2-D Unterraum charakteristische Form eines *Elbows* der betrachteten Langmuir-Hinshelwood Reaktion.

	m [u]	μ [u]	$\hbar\omega_v^G$ [meV]	$\hbar\omega_v^S$ [meV]	$\hbar\omega_v(s_b)$ [meV]
H ₂	2	0.5	516	80	260
HD	3	0.75	450	70	228
D ₂	4	1	371	58	184

Tabelle 3.3: Verwendete Frequenzen der Vibrationsschwingung und die entsprechenden Massen der Wasserstoffisotope für die Berechnung der Vibrationseigenschaften des Modells. Für D₂ und HD ersetzen diese Werte die in Tab. 3.1 und hier ebenfalls dargestellten Größen für H₂. Es sind die *ab initio* Werte für die Frequenz am symmetrischen Intra-dimer *Transition State* bei $s = s_b$ für H₂ und D₂ ebenfalls angegeben [77, 85]. Der entsprechende Wert für HD wurde mit dem gleichen Reduktionsfaktor bzgl. des Gasphasenwertes skaliert.

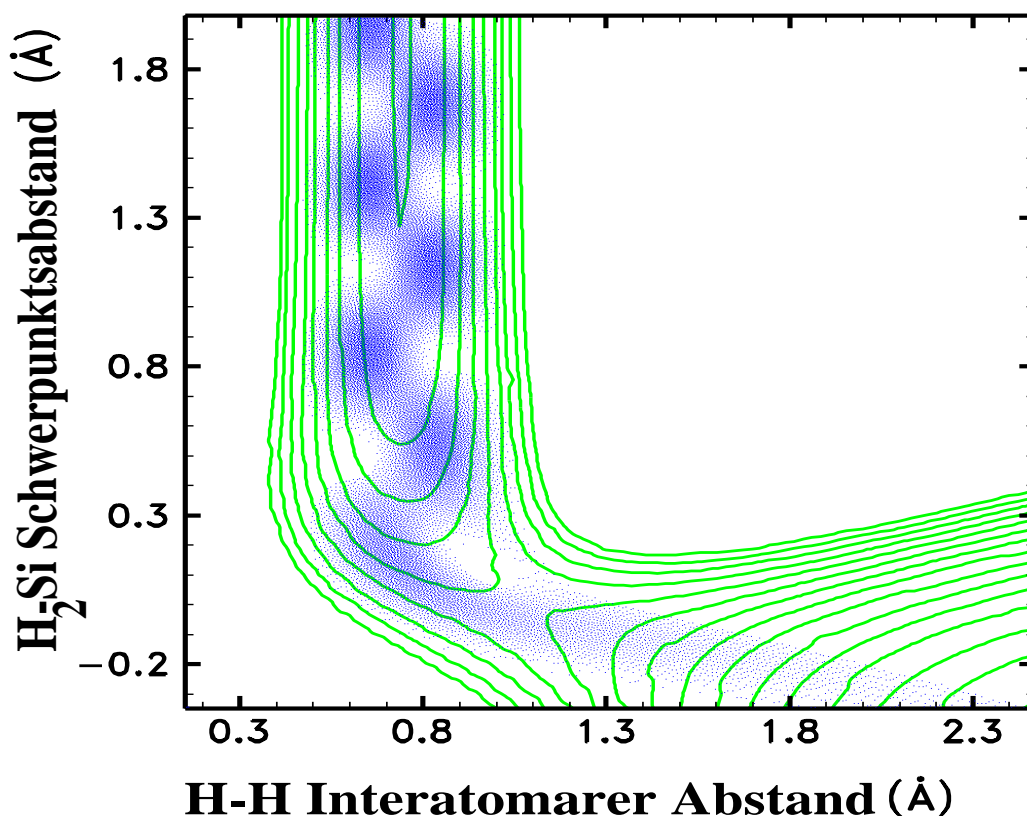


Abbildung 3.14: 3-D Wahrscheinlichkeitsdichte der Vibrationsbewegung. Es ist die Desorption aus dem Vibrationsgrundzustand auf der Oberfläche für $E_{\text{trans}} = 0.6$ eV auf dem *Transition State* gezeigt. Die hohe Translationsenergie wurde gewählt, um die Vibrationsanregung im Desorptionskanal zu veranschaulichen. Der Abstand der Konturlinien beträgt 0.1 eV.

Vibrationsheizen

Abb. 3.14 zeigt in diesem Unterraum ebenfalls einen Dichteplot der unter zusätzlicher Berücksichtigung der Gitterbewegung berechnete 3-D Wahrscheinlichkeitsdichte des Systems für die Desorption aus dem quantenmechanischen Grundzustand mit einer Translationsenergie von $E_{\text{trans}} = 0.6$ eV auf dem *Transition State*. Im Desorptionskanal wird ein starkes Vibrationsheizen deutlich, wobei angemerkt sei, dass aufgrund des hohen Vibrationsquants von Wasserstoff dieses erst bei der verwendeten hohen Translationsenergie optisch wahrnehmbar wird. Das es signifikant ist, zeigt sich deutlicher durch Berechnung des Besetzungsverhältnisses des ersten angeregten Vibrationszustandes des Wasserstoffmoleküls in der Gasphase im Verhältnis zum entsprechenden Vibrationsgrundzustand. Abb. 3.15 zeigt diese Größe als Funktion der Oberflächentemperatur zusammen mit experimentellen Daten, die aus zustandsaufgelösten Desorptionsmessungen bei $T_{\text{surf}} = 780$ K gewonnenen wurden [133], und einer thermischen Besetzung. Der erste Anregungszustand ist etwa um den Faktor 20 überthermisch besetzt. Wichtig ist in Abb. 3.15, dass der experimentell beobachtete Isotopeneffekt theoretisch modellinhärent durch den alleinigen Austausch der Vibrationsfrequenzen und Massen gemäß Tab. 3.3 wiedergegeben werden kann.

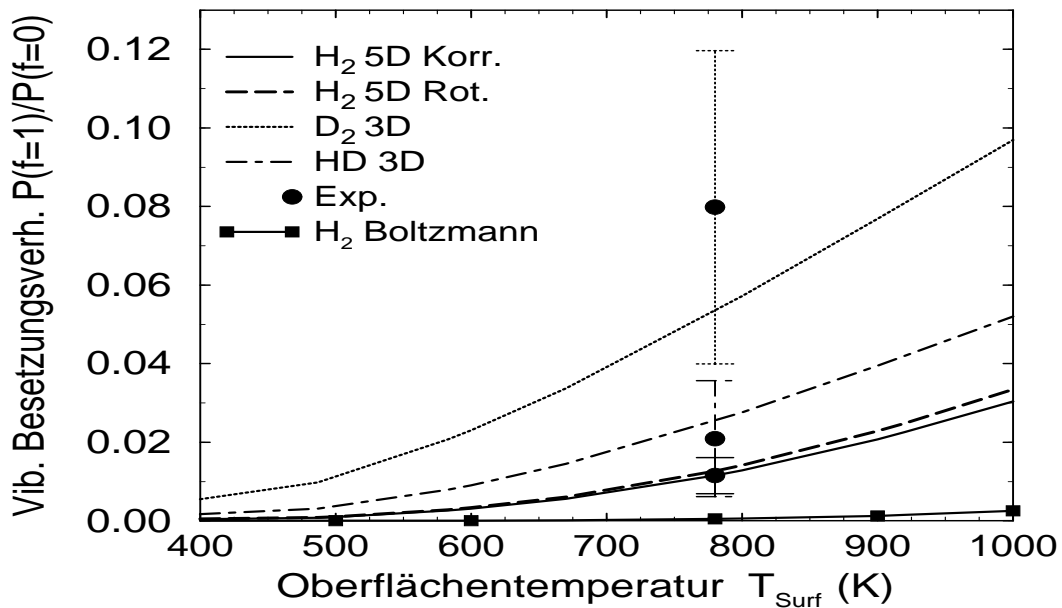


Abbildung 3.15: Besetzungsverhältnis der Wasserstoffvibration der beiden tiefsten Zustände in der Desorption als Funktion der Oberflächentemperatur für die Isotope H_2 , HD und D_2 . Für H_2 unterscheiden sich die 5-D Resultate nicht von denen einer 3-D Rechnung unter Berücksichtigung der Vibration und der Gitterverzerrung. Deswegen und aufgrund der kleinen Frequenzen sind für HD und D_2 lediglich die Resultate einer 3-D Rechnung gezeigt. Außerdem ist neben den experimentellen Ergebnissen von [133] das thermische Besetzungsverhältnis zur Verdeutlichung des im Vergleich dazu starken Vibrationsbeitrags dargestellt.

3.4.4 Vibrationsunterstütztes Haften

Nicht nur in der Desorption beeinflusst die Krümmung des Reaktionspfades den Reaktionsvorgang. Aufgrund der Invarianz der Schrödingergleichung gegenüber Zeitumkehr erwartet man für Systeme, bei denen die Moleküle vibrationsangeregt von einer Oberfläche desorbieren, dass vibrationsangeregte Moleküle auch leichter auf dieser haften können. Es ist in der Tat wichtig für aktivierte Systeme dieses *Vibrational Assisted Sticking* zu berücksichtigen, wenn man experimentell bestimmte Haftkoeffizienten (die dieses stets beinhalten) theoretisch ermitteln will. Abb. 3.16 zeigt den Unterschied zwischen den Haftkoeffizienten mit und ohne Berücksichtigung des vibrationsunterstützten Haftens im Vergleich zu den schon in Abb. 3.4 dargestellten Datenpunkten eines Molekularstrahlexperimentes²¹ [32]. Die Vernachlässigung dieses Effektes entspricht der Nullsetzung der Vibrationstemperatur des Molekularstrahls $T_{\text{vib}} = 0$ K und somit dem Haftkoeffizienten des Vibrationsgrundzustandes des Wasserstoffmoleküls. Besonders bei großen Translationsenergien wird der Unterschied zu dem mit $T_{\text{vib}} = T_{\text{Nozzle}}$ berechneten und dem diesen entsprechenden gemessenen Haftkoeffizienten des Molekularstrahls deutlich. Denn je höher die Strahlenergie bzw. gleichbedeutend die Düsentemperatur ist, desto höher ist auch die Vibrationstemperatur der sich im Strahl befindenden Wasserstoffmoleküle und desto mehr können die vibrationsangeregten Moleküle zum Haftkoeffizienten beitragen.

Die Berücksichtigung der Vibrationsbewegung des Wasserstoffmoleküls in einer hochdimen-

²¹In Abb. 3.4 wurde bereits dem vibrationsunterstützten Haften Rechnung getragen.

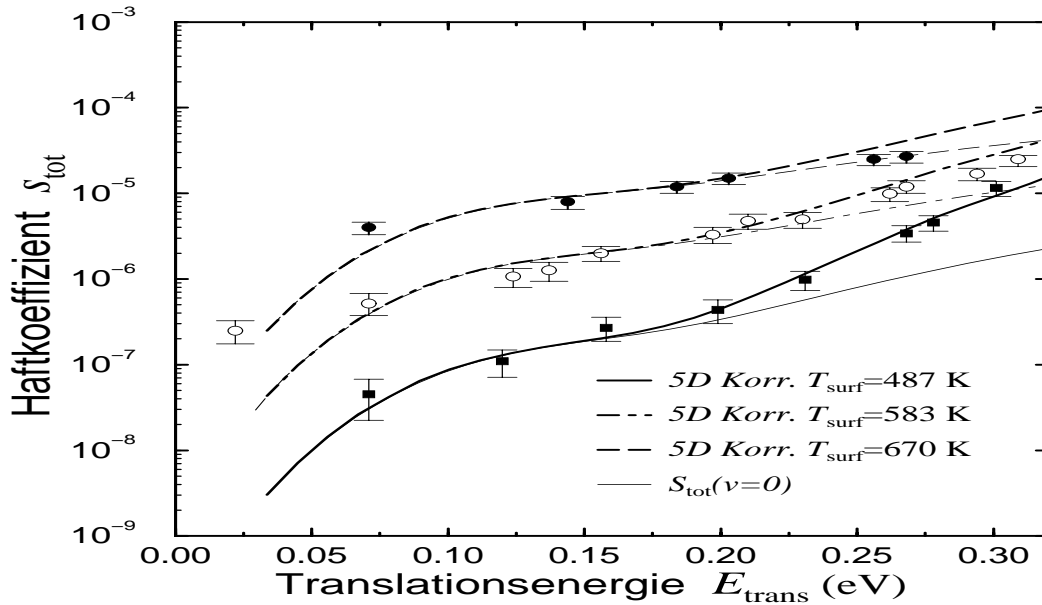


Abbildung 3.16: Haftkoeffizient des Vibrationsgrundzustandes $s(v=0) = s(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{surf}}, T_{\text{vib}} = 0)$ der 5-D Rechnung mit Korrugation als Funktion der Translationsenergie und dreier Oberflächentemperaturen im Vergleich zum entsprechenden Haftkoeffizienten eines Molekularstrahls, der eine thermischen Verteilung der Vibration gemäß $T_{\text{vib}} = T_{\text{Nozzle}}$ aufweist. Bei großen Translationsenergien wird das bei $s(v=0)$ unterdrückte vibrationsunterstützte Haften zur Beschreibung der experimentellen Molekularstrahl-Daten von [32] wichtig.

sionalen Quantendynamik-Rechnung ist somit nicht nur aufgrund der Nullpunkteffekte²² wichtig, sondern auch aufgrund des den Haftkoeffizienten bei großen Translationsenergien beträchtlich beeinflussenden *Vibrational Assisted Sticking*.

3.4.5 Oberflächenkorrugation

Der Ansatz für die Korrugation der Oberfläche (1.29) variiert die Höhe der Barriere in Abhängigkeit ihrer lateralen Position. Die Periodizität der Oberflächeneinheit zelle spiegelt sich in der Periodizität dieser Barrierenvariation wider, indem für die beiden Parameter des Korrugationspotentials $b_{1,2}$ die Längen der Oberflächeneinheit zelle der Si(001) gewählt werden (siehe Tab. 3.1). Für die Abfallslänge der Korrugation wird mit $\lambda_k = 2 \text{ \AA}^{-1}$ ein Wert in der Größenordnung der anderen Abfallslängen gewählt. Dahingegen werden die Frequenzen $\omega_{1,2}$, welche die Größe der Barrierenvariation festlegen, durch Anpassung an die Ergebnisse des Molekularstrahl-Experimentes gewonnen. Dies ist insofern leicht möglich, da sie im Wesentlichen den Vorfaktor des Haftkoeffizienten beeinflussen. Je kleiner die Frequenzen sind, desto größer ist das Gebiet auf der Oberfläche, in dem ein Molekül bei einer bestimmten Gesamtenergie ohne zu Tunneln haften kann. In Abb. 3.17 ist dahingegen die 3-D Wahrscheinlichkeitsdichte für einen Desorptionsvorgang zusammen mit dem zugehörigen Korrugationspotential dargestellt.

Wählt man als Ausgangswert der Anpassung für die beiden Frequenzen *ab initio* Werte einer GGA-Rechnung für den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* [77], so erhält man einen

²²Diese werden aufgrund der Konstruktion von V_{trans} gemäß (1.15-b) weitestgehend dadurch eliminiert, dass ihnen schon in niederdimensionalen Betrachtungen Rechnung getragen wird.

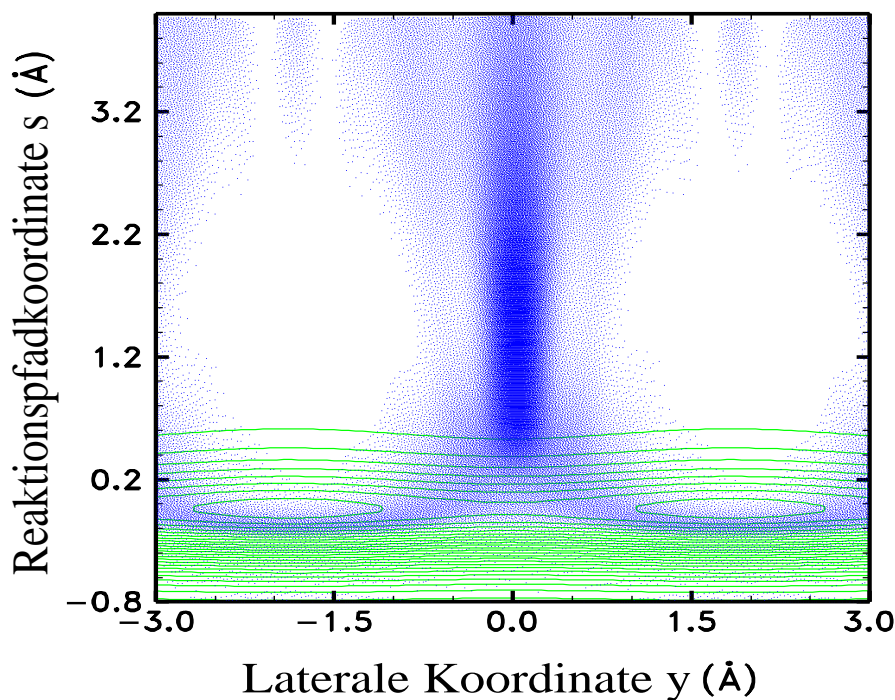


Abbildung 3.17: 3-D Wahrscheinlichkeitsdichte der lateralen Bewegung des Molekülschwerpunktes senkrecht zur Dimerachse der Si(001) unter zusätzlicher Berücksichtigung der Gitterbewegung und der Reaktionspfadkoordinate s . Es ist die Desorption für $E_{\text{trans}} = 0.1$ eV auf dem *Transition State* gezeigt. Der Abstand der Konturlinien beträgt 0.1 eV.

im Vergleich zum Experiment zu kleinen Haftfaktor. Es stellt sich heraus, dass eine ca. 50% kleinere Wahl für beide Frequenzen ($\hbar\omega_1 = 5$ meV bzw. $\hbar\omega_2 = 8$ meV) die gemessene Lage des Haftkoeffizienten gut wiedergibt (siehe hierzu Abb. 3.4). Zu bedenken ist jedoch, dass die absolute Lage des Haftkoeffizienten experimentell aufgrund der Schwierigkeit, den Gesamtfluss eines Molekularstrahls exakt zu bestimmen, mit einem Fehler von ca. 40% behaftet ist [32] und dass eine andere Geometrie bzw. ein anderer Haftmechanismus als der hier zugrundegelegte Adsorptionspfad über einen Intra-dimer *Transition-State* eventuell einen anderen Vorfaktor als Folge hätte. Sollte z.B. die Adsorption zuerst über den Inter-dimer *Transition State* geschehen, dann würde neueren *ab initio* Rechnungen zu Folge eine Nachadsorption über den direkt benachbarten Inter-dimer Übergangszustand ohne nennenswerte Barriere stattfinden [144]. Für die Interpretation der SHG-Molekularstrahl-Daten bedeutet dies, da das SHG-Signal proportional zur Anzahl der *Dangling Bonds* der Siliziumoberfläche ist, dass sämtliche experimentellen Datenpunkte des Haftfaktors um den bis zu einem Faktor zwei zu groß sind. Falls dieses Adsorptions-Szenario der Fall sein sollte, könnte man folglich größere Frequenzwerten verwenden, um eine Anpassung des Modells an die Molekularstrahl Daten zu verwirklichen. Noch dazu gibt es genau doppelt so viele Inter-dimer wie Intra-dimer²³ Adsorptionspfade auf der Si(001), so dass ein Unterschied zwischen den hier berechneten Haftfaktoren und den gemessenen Werten von bis zu vier mit Hilfe des Intra-dimer Adsorptionspfades erklärt werden könnte. Dieser Punkt sollte jedoch nicht über-

²³Bei dieser Abzählung wird angenommen, dass nur ein Intra-dimer Übergangszustand pro Dimer für die Dynamik relevant ist.

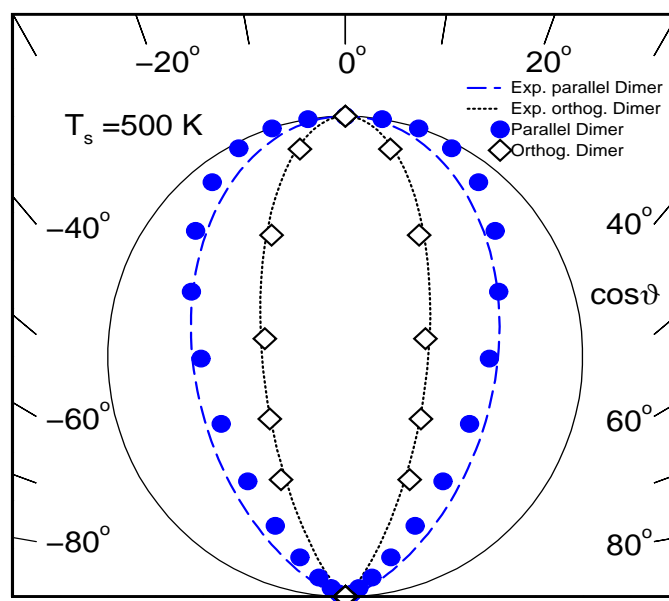


Abbildung 3.18: Winkelabhängigkeit des Haftkoeffizienten $s(E_{\text{trans}} = 245\text{meV}, \vartheta^\circ, T_{\text{surf}} = 500\text{K})$ senkrecht und parallel zur Dimerachse im Vergleich zu den gemessenen und durch Linien gekennzeichneten Daten des Molekularstrahl-Experimentes [128].

bewertet werden, da die Bestimmung der lateralen Frequenzen durch GGA-DFT Rechnungen mit einer großen Unsicherheit behaftet ist.

Winkelabhängigkeiten

Das im Vergleich zu früheren Modellrechnungen [12, 26] verstärkte Translationsheizen der desorbierenden Moleküle schlägt sich qualitativ auch in der Winkelverteilung nieder. Da die desorbierenden Wasserstoffmoleküle in Richtung der Oberflächennormalen stärker beschleunigt werden, wird die Winkelverteilung mehr in diese Richtung (also vorwärts) gepeakt. Senkrecht zum Dimer ist im Molekularstrahl-Experiment eine Abhängigkeit von $s(\vartheta) \propto \cos^{11.6}$ festgestellt worden [128], die durch die hier vorgestellten Modellrechnungen leicht reproduziert werden kann [145]. Dies widerlegt die in [89] aufgestellte Behauptung, dass der *Prepairing* Mechanismus eine starke Winkelverteilung ausschließen würde.

Die durchgeführten Rechnungen zeigen auch, dass der Einfluss der Frequenzwahl am *Transition State* auf die Schärfe der Winkelverteilung nicht sehr groß ist. Die lateralen Frequenzwerte legen im Wesentlichen den absoluten Wert des Haftkoeffizienten fest und führen lediglich bei größeren Werten zu einer schärferen Winkelverteilung als im Experiment gemessen wird. Es ist jedoch nicht möglich die mit $s(\vartheta) \propto \cos^{3.2}$ relativ breite Winkelverteilung des Molekularstrahl-Experimentes für die laterale Richtung parallel zur Dimerachse der Si(001) im Rahmen der hier zugrundegelegten geometrischen Korrugation wiederzugeben, wenn gleichzeitig die gemessene Translationsenergieabhängigkeit des Haftfaktors dieses Experimentes reproduziert werden soll.

Die breite Winkelverteilung parallel zum Dimer kann jedoch durch eine Überlagerung zweier schmälere aber gegenseitig um einen Winkel verkippten Winkelverteilungen wiedergegeben werden. So liefert, wie Abb. 3.18 auch zeigt, $s(\vartheta) \propto (\cos^{11}(\vartheta + 15^\circ) + \cos^{11}(\vartheta - 15^\circ))$ innerhalb

der experimentellen Unsicherheit eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, das keinen Hinweis auf eine Asymmetrie findet. Die Überlagerung kann man als nachträgliche Einführung einer geometrischen Korrugation verstehen, bedingt etwa durch das alternierende Buckeln der Dimere der freien Si(001) bei tiefen Temperaturen. Auf diese Weise kann man sowohl die Breite der Winkelverteilung parallel und ihre Schärfe senkrecht zur Dimerachse verstehen. Die Abhängigkeit des Haftkoeffizienten vom Einfallswinkel, die mit der Winkelverteilung der Desorption gemäß (2.22) direkt zusammenhängt, ist in Abb. 3.18 für beide lateralen Vorzugsrichtungen den erwähnten experimentellen Ergebnissen [128] gegenüber gestellt.

Das frühere Desorptions-Experimente für beide Vorzugsrichtungen eine eher der breiten Winkelverteilung des Molekularstrahl-Experimentes entsprechende Verteilung gemessen haben, lässt sich durch die dort verwendeten *Multi-domain* Oberfläche im Vergleich zu der im Molekularstrahl-Experiment verwendeten *Single-domain* Siliziumoberfläche verstehen. Bei Ersterer wurde dementsprechend eine Mittelung über beide Winkelverteilungen gemessen.

Dass das Molekularstrahl-Experiment keine Asymmetrie in der Winkelverteilung findet steht im Gegensatz zu DFT-Resultaten, die für den von ihnen favorisierten asymmetrischen Intra-dimer *Transition State*, eine sehr starke Asymmetrie der Winkelverteilung mit Peaks in Richtung von $\vartheta = 40^\circ - 60^\circ$ erwarten lassen würden bzw. finden [78, 88]. Dies stärkt das verwendete Bild, dass eher der hier simulierte symmetrische anstelle des asymmetrischen Intra-dimer *Transition States* die Hauptrolle in der Reaktionsdynamik bei Vorbedeckung Null spielt, solange eventuelle Inter-dimer Übergangszustände keine Rolle spielen (siehe hierzu auch die Diskussion auf Seite 69 und die Schlussbemerkung auf Seite 97).

Es bleibt festzustellen, dass unter zugrundelegen des *Prepairing* Mechanismus und letztendlich bedingt durch die starke Translationsenergieabhängigkeit des Haftfaktors, eine starke, zur Oberflächennormalen symmetrische Abhängigkeit des Haftfaktors vom Polarwinkel ϑ mit Hilfe einer energetischen Korrugation gefunden wird, die mit wenigen Zusatzannahmen in Einklang mit des Resultaten des Molekularstrahl-Experimentes und anderen *Multi-domain* Desorptionsexperimenten [32, 72, 71] gebracht werden kann.

3.4.6 Rotationsanregung

Der in Abschnitt 1.1.4 dargestellte Ansatz für das Rotationspotential (1.24) wird nun durch die Wahl der sechs Parameter $\omega_\varphi^0, \lambda_\varphi, s_\varphi^0, \omega_\vartheta^0, \lambda_\vartheta, s_\vartheta^0$ systemspezifisch konkretisiert. Die asymptotischen Frequenzen der adsorbierten Wasserstoffatome sind durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) für die frustrierte Translation lateral zur Oberfläche zu $\hbar\omega_\varphi^0 = 0.08$ eV und zu $\hbar\omega_\vartheta^0 = 0.26$ eV für die energiereichere Wasserstoffstrettschwingung bestimmt worden [153]. Zur Bestimmung der restlichen vier Parameter werden *ab initio* Frequenzresultate am symmetrischen Intra-dimer *Transition State* herangezogen. Diese liefern für die frustrierte *Helikopter* Rotation des H₂-Systems²⁴ $\hbar\omega_\varphi(s_b) = 0.08$ eV bzw. für die frustrierte *Cartwheel* Rotation²⁵ $\hbar\omega_\vartheta(s_b) = 0.115$ eV [77]. Die in Tab. 3.1 aufgeführten Werte werden so gewählt, dass diese Frequenzwerte am *Transition State* angenommen werden. Dabei wird $\lambda_\vartheta = 2\lambda_\varphi$ angesetzt, damit die asymptotisch zur Strettschwingung gehörende Frequenz $\hbar\omega_\vartheta$ stets größer ist als die zur frustrierten Translation

²⁴Diese entspricht asymptotisch der frustrierten lateralen Translation eines adsorbierten Wasserstoffatoms (siehe hierzu auch Abschnitt 1.1.4).

²⁵Asymptotisch geht diese in die Strettschwingung eines adsorbierten Wasserstoffatoms über.

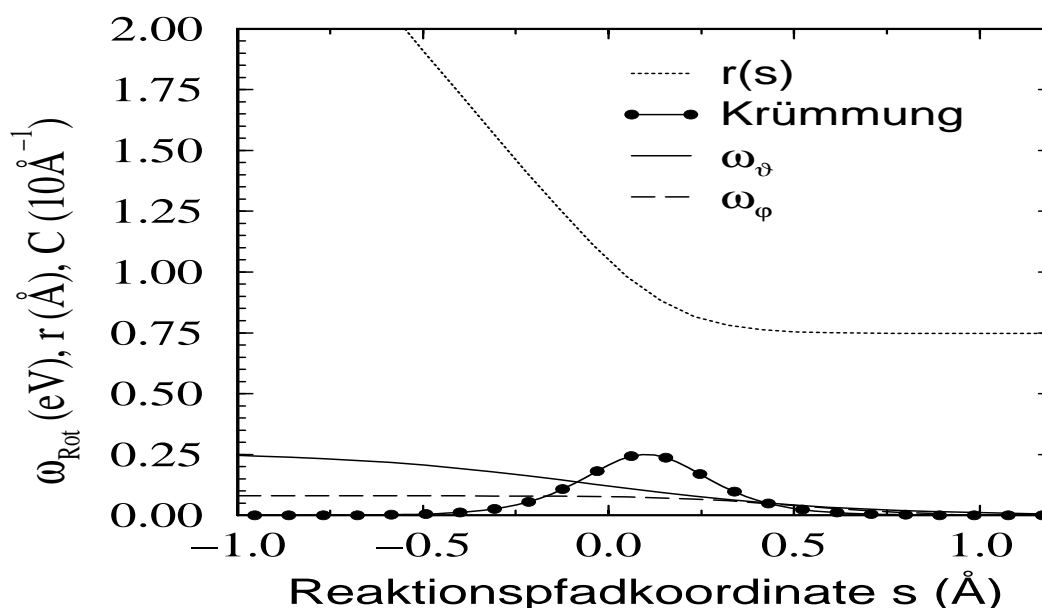


Abbildung 3.19: Gezeigt sind die beiden Frequenzen des Rotationspotentials, der intramolekulare Abstand des Wasserstoffmoleküls und der Krümmungsverlauf jeweils als Funktion der Reaktionspfadkoordinate s . Im Gas, d.h. für $s \rightarrow +\infty$, ist das Wasserstoffmolekül ein freier Rotator mit einem intramolekularen Abstand von $r_{\text{gas}} = 0.74 \text{ \AA}$, während asymptotisch auf der Oberfläche das System bzgl. der Rotation aufgrund der dort nicht verschwindenden Frequenzen frustriert ist.

gehörende Frequenz $\hbar\omega_{\varphi}$. Es ergeben sich somit die in Abb. 3.19 gezeigten Frequenzverläufe. Die durch die Wahl von $\hbar\omega_{\vartheta}$ festgelegte Abhängigkeit des Rotationspotentials (1.24) vom Polarwinkel stellt Abb. 3.20 als Konturplot dar. Der deutliche Anstieg des Potentials zur Oberfläche hin tritt aufgrund der r^2 -Abhängigkeit in (1.24) auf. In Abb. 3.19 ist außerdem der Krümmungsverlauf und der Gleichgewichtsabstand der beiden Wasserstoffatome jeweils als Funktion der Reaktionspfadkoordinate s gezeigt. Beide hängen unmittelbar über (1.13) zusammen, wobei für das Wasserstoffmolekül in der Gasphase der experimentelle Wert $r_{\text{Gas}} = 0.74 \text{ \AA}$ angenommen wird [95].

Dank der so zumindest hinsichtlich der Rotationen ohne einen Fit an ein Experiment bestimmten PES können nun die als Resultate der zugehörigen quantenmechanischen Dynamik gewonnenen zustandsaufgelösten und Boltzmann-gemittelten Rotationsverteilungen mit den entsprechenden experimentellen Resultaten verglichen werden und daraus auf die Plausibilität *aller* verwendeten und in Tab. 3.1 aufgelisteten Parameter geschlossen werden. Denn eine deutliche Diskrepanz der theoretischen Dynamikergebnisse für die Rotationseigenschaften des Systems zu den bekannten experimentellen Ergebnissen würde die Anwendbarkeit des hier zugrunde gelegten Modells (1.11) in Frage stellen.

Rotationskühlung

Abb. 3.21 zeigt die mittels fünfdimensionaler Quantendynamik berechneten rovibronische Besetzungsverhältnisse des Wasserstoffmoleküls nach der Desorption als Funktion der Rotationsenergie für die im Experiment gewählte Oberflächentemperatur von $T_{\text{Surf}} = 780 \text{ K}$ im Vergleich zu dessen

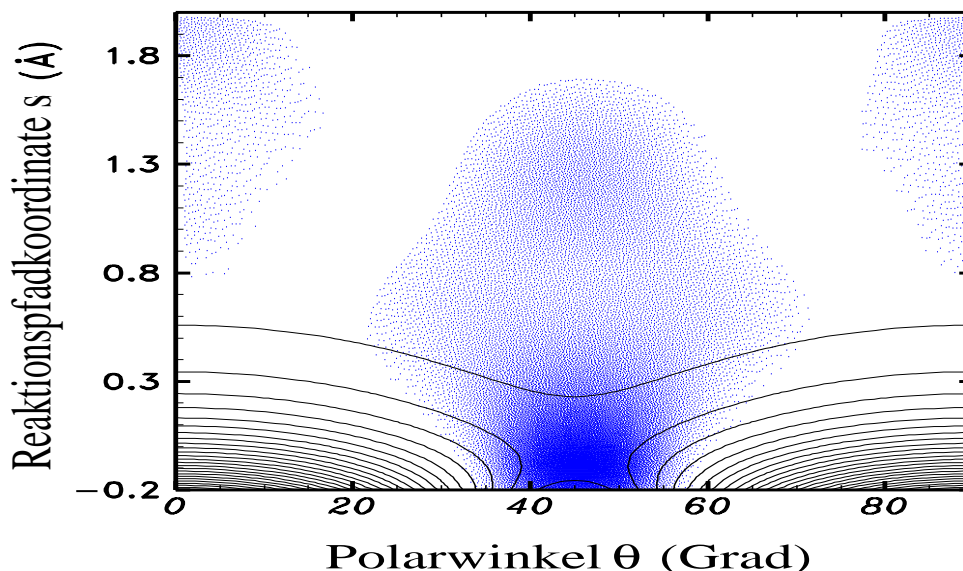


Abbildung 3.20: Aus 3-D Rechnungen erhaltene und über φ integrierte Wahrscheinlichkeitsdichte für die Rotationsbewegung des Wasserstoffmoleküls hinsichtlich des Polarwinkels ϑ . Die Abbildung zeigt die Desorptionsdynamik aus dem quantenmechanischen Grundzustand des Systems für eine Wahl von $E_{\text{trans}} = 0.5$ eV auf dem *Transition State*. Der Abstand der Konturlinien des ϑ -Rotationspotentialanteils (1.24) beträgt 0.1 eV.

Resultaten [80]. Sowohl die mittels LID und REMPI-Detektion gemessenen rovibronischen Daten als auch die hier theoretisch produzierten Ergebnisse zeigen für die Rotation ein im Gegensatz zur Molekylvibration deutliches Kühlen der desorbieren Moleküle auf. Im Gegensatz zur stark überthermischen Vibrationsanregung (siehe hierzu auch Abb. 3.15) ist die Rotation vor allem bei kleinen j 's mit bis zu $T_{\text{rot}} \simeq 0.5T_{\text{surf}}$ gekühlt. Während die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beim ersten Vibrationszustand gut gegeben ist, liegen die Modellresultate beim Vibrationsgrundzustand vor allem bei größeren Drehimpulsquantenzahlen über den experimentellen Werten:²⁶ das *Rotational Cooling* ist im Experiment etwas stärker als in dem hier vorgestellten Modell.

Eine Variation der Rotationspotential-Parameter zeigt, dass der Frequenzverlauf von $\hbar\omega_{\varphi}(s)$ kaum Einfluss auf die gezeigten Kurven hat. Dies ist Folge der schwachen azimuthalen Anisotropie des Rotationspotentials. Im Gegensatz hierzu hat jedoch die Wahl von $\hbar\omega_{\vartheta}(s)$ Auswirkungen in der Art, dass z.B. eine größere Frequenz am *Transition State* stärkeres *Cooling* bewirkt. In die gleiche Richtung beeinflusst eine längere Abfallslänge λ_{ϑ}^{-1} die Rotationseigenschaften des Modellsystems. Diese Abhängigkeiten vom Frequenzverlauf bestätigen die im Folgenden erläuterte Vorstellung des Ursprungs des Kühlens.

Es entsteht, wenn die zugehörige Frequenz eines Freiheitsgrades auf der Oberfläche größer als in der Gasphase ist und langsam genug zu dieser hin abfällt. Dadurch kann das System quasi-adiabatisch der Frequenzabsenkung folgen, wodurch die anfangs auf der Oberfläche vorliegende thermische Besetzung der einzelnen Anregungszustände zur Gasphase hin bzgl. der Quantenzah-

²⁶Es sei angemerkt, dass diese Diskrepanz nicht Folge einer mangelnden Konvergenz der quantendynamischen Rechnung ist. Die 5-D Resultate für $j_{\text{max}} = 8$ und $j_{\text{max}} = 10$ unterscheiden sich für die gezeigten j -Werte kaum.

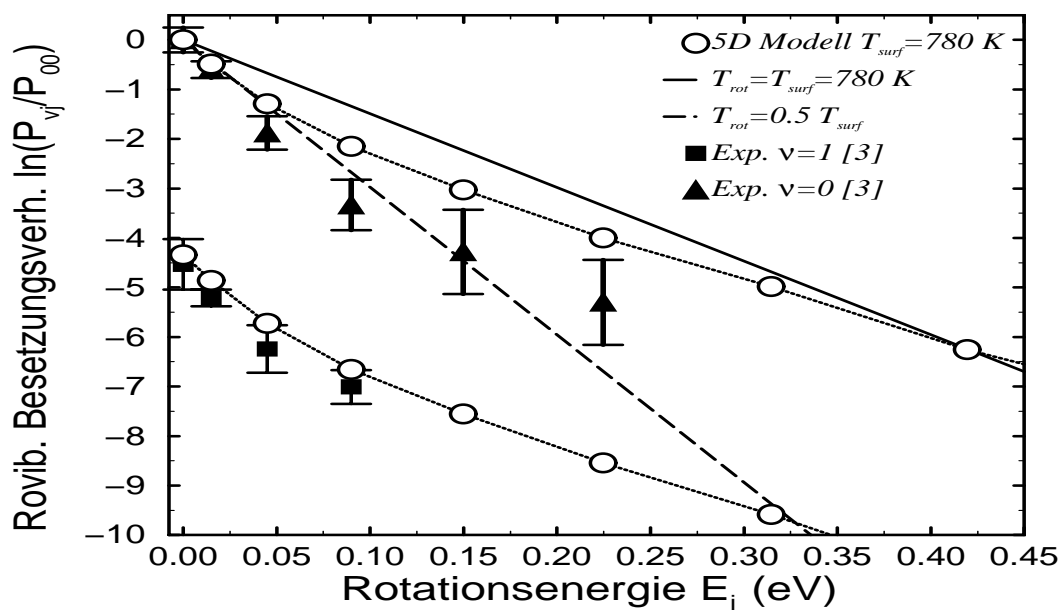


Abbildung 3.21: Rovibronische Besetzungsverhältnisse nach der Desorption für die ersten beiden Vibrationszustände des Wasserstoffmoleküls als Funktion der Rotationsenergie der ersten acht Drehimpulsquantenzahlen $j = 1..8$ für eine Oberflächentemperatur von $T_{\text{surf}} = 780$ K. Zum Vergleich sind sowohl experimentelle Resultate von [80] als auch zwei Geraden, entsprechend einer Boltzmann-Verteilung der Rotationseigenzustände mit $T_{\text{rot}} = T_{\text{surf}} = 780$ K bzw. $T_{\text{rot}} = 0.5T_{\text{surf}} = 390$ K, eingezeichnet. Vor allem für kleinere Rotationsanregungen erkennt man ein deutliches Rotationskühlen.

len kaum geändert wird. Da dort die Frequenz jedoch geringer ist,²⁷ ist die Besetzung im Vergleich zu einer thermischen Verteilung gekühlt. Eine größere Abfallslänge verstärkt die Adiabatzität des Abfalls und somit das Kühlen, während eine größere Frequenzwahl auf der Oberfläche gleichbedeutend mit einem größeren Frequenzunterschied zur Gasphase ist und somit *ceteri paribus* die Besetzungsverteilung im Gas hinsichtlich ihrer Energieabhängigkeit stärker von der Ausgangsverteilung auf der Oberfläche abweicht. Im Limes einer *Sudden Approximation*, entsprechend einer verschwindend kleinen Abfallslänge, bliebe die Besetzung unabhängig von der Frequenzwahl bzgl. ihrer Energieabhängigkeit erhalten, wodurch in der Gasphase die gleiche thermische Verteilung wie auf der Oberfläche aufzufinden wäre.

Die experimentellen Ergebnisse für die Rotationanregung könnten basierend auf den so gewonnenen Erkenntnissen sicherlich durch einen Fit der Rotationsparameter exakter im Vergleich zum Experiment reproduziert werden als dies in Abb. 3.21 zeigt. Doch ist dies, wie eingangs erwähnt, nicht die Intention der hier vorgestellten Untersuchung für die Rotationseigenschaften gewesen.

Aus Abb. 3.15 ist des weiteren ersichtlich, dass das Rotationskühlen in der Modellrechnung als auch im Experiment zu größeren Drehimpulsquantenzahlen hin deutlich abnimmt. Diese qualitative Abweichung von einer Boltzmann-Verteilung weisen die Modell-Rotationsverteilungen für beide Vibrationszustände in Übereinstimmung mit dem experimentellen Daten auf, wodurch die hier vorgestellte Modellvorstellung ebenfalls bestätigt wird.

Das Verhalten einer für kleine Drehimpulsquantenzahlen stärkeren und für größere schwä-

²⁷Sie nimmt als Extremfall in der Gasphase den Wert Null an.

cheren Kühlung tritt auch bei aktivierten *Late-barrier* Metallsystemen wie z.B. $\text{H}_2/\text{Cu}(111)$ und vermutlich auch bei dem bisher nur theoretisch untersuchten System $\text{H}_2/\text{Ag}(100)$ auf [154, 155, 156, 66]. Diesem und dem hier behandelten System gemeinsam ist die Existenz und die von der Gasphase aus gesehene bzgl. der Krümmung späte Lage der Barriere (vergleiche Abb. 3.19 unter Kenntnisnahme, dass der *Transition State* nach (1.15) nahe bei $s = 0$ liegt). Folglich ist der interatomare Abstand der beiden Wasserstoffatome auf der Barriere im Vergleich zum Molekülgleichgewichtsabstand der Gasphase gedehnt (nach Abb. 3.19 ist $r(s_b/r_0) \simeq 1.4$), wodurch zwei Effekte die Reaktionsdynamik entscheidend beeinflussen:

- b) *Steering*: Moleküle mit kleinem Drehimpuls können leichter haften, da sie eher vom anisotropen Potential in die Richtung des günstigsten Adsorptionspfades gedreht werden können. Dieses *Steering* wird mit zunehmenden j ineffektiver, so dass, dem Prinzip der Mikroreversibilität (2.19) folgend, Moleküle mit kleinem Drehimpuls mit zunehmenden j weniger wahrscheinlich desorbieren. Dies erklärt das in Abb. 3.15 erkennbare verstärkte Kühlen für kleine j -Werte.
- b) RT-Kopplung: das Molekül ist auf der Barriere gestreckt, so dass die Rotationsenergie entlang des Reaktionspfades zur Barriere hin abnimmt²⁸ und die freiwerdende Energie mittels der Rotations-Translationskopplung (RT-Kopplung) in letztere transferiert und zur Überwindung einer Barriere genutzt werden kann. Da dieser Effekt umso größer ist, je größer die Rotationsenergie und damit je größer j ist, wird das Haften für hohe Drehimpulsquantenzahlen hierdurch unterstützt bzw. nach *Detailed Balance* die Desorption dieser Zustände bevorzugt: für große j -Werte wird somit das Rotationskühlen wie aus Abb. 3.15 ersichtlich vermindert.

Während also die Frequenzabnahme des Rotationspotentials zur Gasphase hin ein Rotationkühlen fast unabhängig von der Drehimpulsquantenzahl j verursacht, bewirken die geschilderten Effekte a) und b) eine j -abhängige Verstärkung bzw. Verminderung des *Rotational Cooling*.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass das an Molekularstrahl-Ergebnisse angepaßte, für die Simulation der Rotationseigenschaften auf *ab initio* Resultate aufbauende und hier vorgestellte quantenmechanische Modell für die Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf $\text{Si}(001)$ mit Annahme eines symmetrischen Intra-dimer *Transition States* in der Lage ist, das experimentell gefundene *Rotational Cooling* qualitativ wiederzugeben. Für kleine Drehimpulsquantenzahlen j kann es dies sogar quantitativ, während das Modell für große j die nicht Boltzmann-Verteilung der Anregungszustände zumindest qualitativ in Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt.

Alignment

Das vorliegende Modell ermöglicht des weiteren die Vorhersage der experimentell bisher noch nicht bestimmten Abhängigkeit der bevorzugten Ausrichtung der desorbierenden Wasserstoffmoleküle von der Drehimpulsquantenzahl j . Dieses *Rotational Alignment* $A_0^{(2)}(j)$ kann mittels

$$A_0^{(2)}(j, T_{\text{Surf}}) = \left\langle \frac{3J_z^2 - \mathbf{J}^2}{\mathbf{J}^2} \right\rangle_j = \left\langle \frac{3m - j(j+1)}{j(j+1)} \right\rangle_j \quad (3.9)$$

²⁸Es sei an $E_{\text{rot}} = \hbar^2 j(j+1)/(Mr^2)$ erinnert.

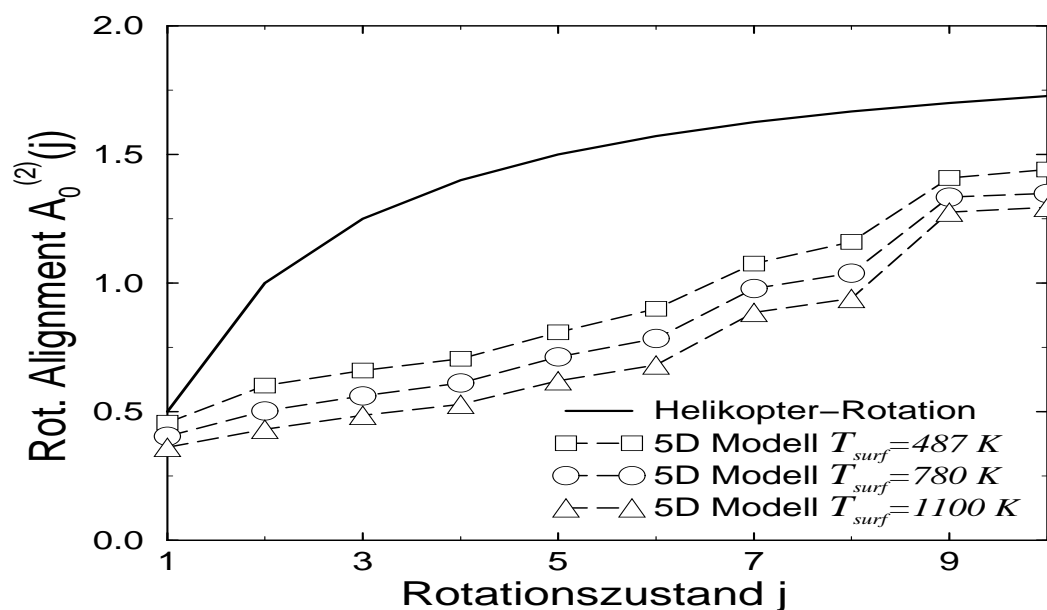


Abbildung 3.22: *Rotational Alignment* der von einer Si(001) Oberfläche desorbierenden Wasserstoffmoleküle in Abhängigkeit ihrer Drehimpulsquantenzahl j für drei verschiedene Oberflächentemperaturen. Das einer reinen Helikopter-Rotation entsprechende Alignment ist ebenfalls gezeigt. Die gestrichelten Linien dienen lediglich als Orientierungshilfe.

berechnet werden und liegt im Bereich $-1 \leq A_0^{(2)}(j, T_{\text{surf}}) \leq 3j/(j+1) - 1$. Bei Molekülen, die mehr helikopterähnlich rotieren ($|m_j| \simeq j$), nimmt es positive Werte an, während es bei Molekülen, die eher wagenradähnlich, d.h. mit der Drehimpulsachse mehr senkrecht zur Oberflächennormalen rotieren ($|m_j| \simeq 0$), negativ ist. Einer isotropen Rotationsverteilung der desorbierenden Moleküle entspricht $A_0^{(2)}(j, T_{\text{surf}}) = 0$. Im Grenzfall einer reinen Wagenrad-Rotation ist $A_0^{(2)}$ unabhängig von j gleich minus eins, während es bei einer reinen Helikopter-Rotation im Limes großer j den Wert zwei annimmt.

Das *Rotational Alignment* des hier vorgestellten Modells ist in Fig. 3.22 für die ersten zehn Drehimpulsquantenzahlen und für drei Oberflächentemperaturen dargestellt. Man erkennt, dass die Wasserstoffmoleküle bevorzugt helikopterähnlich rotierend von der Siliziumoberfläche desorbieren. Dies lässt sich auf die Dominanz der polaren gegenüber der azimuthalen Anisotropie des Rotationspotentials (1.24) zurückführen,²⁹ da es dadurch für das H_2 -System auf der Oberfläche energetisch wesentlich günstiger ist, seine interatomare Verbindungsachse senkrecht zur Oberflächennormalen auszurichten. Wendet man auf diese Überlegung *Detailed Balance* an, so wird dieser Sachverhalt noch offensichtlicher. Denn wenn bevorzugt helikopterähnlich rotierende Moleküle die Oberfläche verlassen, heißt dies auch, dass diese auch eher auf dieser haften. Dies ist in Übereinstimmung mit dem für $\vartheta \neq \pi/2$ stark repulsiven Rotationspotential (1.24), das zwangsläufig zu einem verringerten Haftkoeffizienten für Wasserstoffmoleküle führt, die wagenradähnlich rotieren.

Abb. 3.22 zeigt eine Verringerung des Alignments mit steigender Oberflächentemperatur. Mit zunehmender Oberflächentemperatur ist ein Wasserstoffmolekül auf der Oberfläche weniger stark

²⁹Diese ist durch die wesentlich höheren polare Frequenzwahl bedingt.

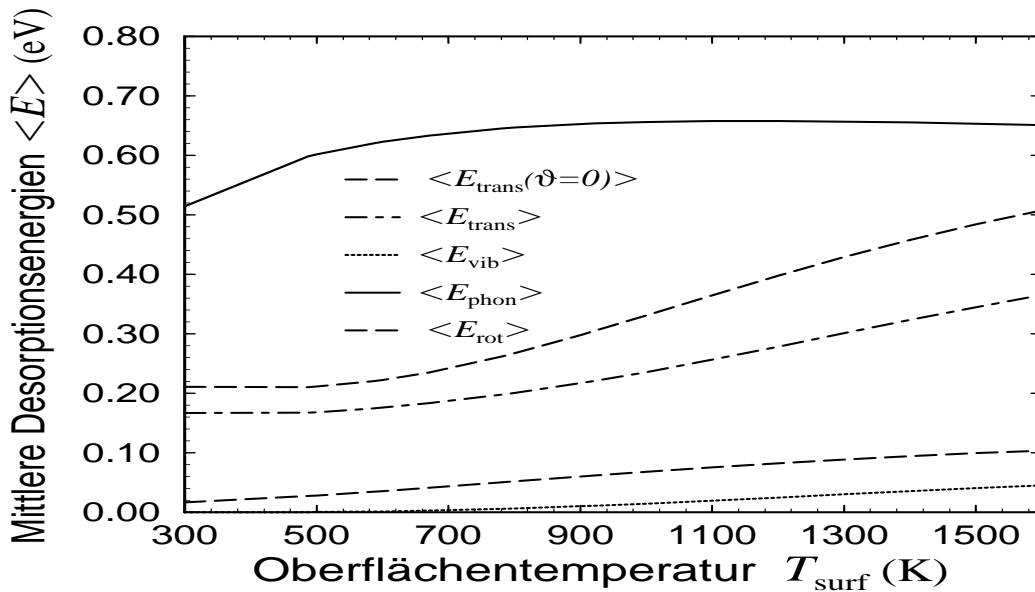


Abbildung 3.23: Mittlere Energien der einzelnen Freiheitsgrade des Wasserstoffmoleküls nach der Desorption von Si(001) sowie die mittlere Energie der Phononen ebenfalls nach der Desorption jeweils als Funktion der Oberflächentemperatur T_{surf} . Die Nullpunktenergie ist in dieser Darstellung für alle Freiheitsgrade subtrahiert worden.

entsprechend der Anisotropie der Potentialhyperfläche fixiert. Es wird zunehmend die hochenergetische Streckschwingung der Wasserstoffatome auf der Oberfläche mehr angeregt sein, so dass nach der Desorption der dieser Anregung innewohnende Drehimpulsanteil senkrecht zur Oberflächennormalen des H_2 -Systems zum Alignment mehr und mehr beitragen wird. Dies macht sich aufgrund der erwähnten Dominanz der polaren Anisotropie des Rotationspotentials (1.24) durch eine Abnahme von $A_0^{(2)}$ bemerkbar.

Zwar nimmt in Abb. 3.22 das *Rotational Alignment* mit steigender Drehimpulsquantenzahl j zu, doch durch einen Vergleich mit dem Wert für eine reine Helikopter-Rotation erkennt man, dass dies nicht gleichbedeutend mit einer zunehmenden Ausrichtung der Drehimpulsachse parallel zur Oberflächennormalen ist.

Mit der Betrachtung dieses Rotationsverhaltens schließt die Vorstellung der Reaktionsdynamik aller sieben berücksichtigten Freiheitsgrade des in Kapitel 1 eingeführten Modells (1.11). Der folgende Abschnitt erweitert die gewonnenen Erkenntnisse, indem er die mittleren Desorptionenergien der einzelnen Freiheitsgrade direkt miteinander vergleicht.

3.4.7 Mittlere Energien in der Desorption

Abb. 3.23 zeigt den Zustand des Reaktionssystems nach der Desorption des Wasserstoffmoleküls als Funktion der Oberflächentemperatur T_{surf} , indem es die jeweils um die Nullpunktenergie verringerten mittleren Energien der einzelnen Freiheitsgrade nach der assoziativen Desorption darstellt. Die in dieser Abbildung gezeigten Resultate sind in den vorangehenden Abschnitten nur für die experimentell gemessenen Oberflächentemperaturen mit den Experimenten verglichen worden. Sie stellen somit für alle anderen Oberflächentemperaturen eine theoretische Vorhersage dar und können als eine Art Fingerabdruck des durch Tab. 3.1 definierten Parametersatzes und des

verwendeten Modellansatzes (1.11) angesehen werden.

Man erkennt zuallererst, dass die mittlere Vibrationsenergie $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ trotz des großen Vibrationsquants und des starken Heizens in der Desorption im Vergleich zu den anderen mittleren Energien sehr klein ist. Dies ist natürlich Folge der sehr schwachen Besetzung der höheren Zustände gerade aufgrund deren großen Quanta. Es ist somit verständlich, dass der Einfluss der Vibration auf die Dynamik der anderen Freiheitsgrade, abgesehen von dem in Abschnitt 3.4.4 vorgestellten *Vibrational Assisted Sticking*, relativ gering ist. So stellt sich z.B. heraus, dass angeregte Vibrationszustände vernachlässigt werden können, wenn man an der Winkel-, Rotations- oder Phononenverteilung nach der Desorption interessiert ist.

Die in Abb. 3.23 dargestellte mittlere Rotationsenergie hat z.B. bei $T_{\text{Surf}} = 780\text{K}$ einen Wert von $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 548\text{ K}$. Dieser liegt, wie bereits aus Abb. 3.15 ersichtlich ist, über den experimentellen Wert von $\langle E_{\text{rot}} \rangle = 345 + 85\text{ K}$ [18] jedoch wie im Experiment deutlich unter dem thermischen Wert $\langle E_{\text{rot}} \rangle = T_{\text{Surf}}$.

Im Gegensatz hierzu zeigt Abb. 3.23 sehr deutlich, dass ein Großteil der Barrierenergie (etwa 0.5 eV) in die Phononenkoordinate geht. Das Gitter ist somit nach Desorption des Wasserstoffmoleküls, wie bereits in Abschnitt 3.4.2 erläutert wurde, stark geheizt.

Auf die Oberflächentemperaturabhängigkeit der mittleren Translationsenergien ist ausführlich in Abschnitt 3.4.1 und insbesondere im Zusammenhang mit Tab. 3.2 auf Seite 76 eingegangen worden. Sie sind in Abb. 3.23 aus Gründen der Übersichtlichkeit und der Vollständigkeit graphisch aufgetragen.

Vergleich mit ab initio basierter Dynamik

Klassische *ab initio* Molekulardynamik-Rechnungen für die Desorption von D_2 über den asymmetrischen Intra-dimer *Transition State* von Si(001) liefern mit den Experimenten teilweise nicht übereinstimmende Ergebnisse für die mittleren Desorptionsenergien [88]. Zwar weisen auch diese Rechnungen das experimentell und mit dem hier vorgestellten Modell ebenfalls reproduzierbare Rotationskühlen und Vibrationsheizen auf, doch liegt ihr Wert für die mittlere Translationsenergie der desorbierenden Moleküle für eine Oberflächentemperatur von $T_{\text{Surf}} = 920\text{ K}$ mit $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 550\text{ meV}$ sehr viel höher als das Molekularstrahl-Experiment mit 300 meV impliziert (vgl. Tab. 3.2 auf Seite 3.2). Dies ist Folge der sämtlichen *ab initio* Rechnungen für die den Intra-dimer *Transition State* innewohnenden geringen Kopplung der Translationsbewegung des Moleküls an das Si-Gitter. So liefert sowohl die erwähnte klassische *ab initio* Molekulardynamik [88] als auch eine auf einer *ab initio* PES beruhende quantenmechanische 3-D Reaktionsdynamik [78] für die nach der Desorption im Gitter verbleibende Energie einen Wert von ca. 100 meV (im Vergleich zu 500 meV des 5-D Modells). Mit diesem geringen Wert kann weder das starke *Phonon Assisted Sticking* noch die damit zusammenhängende geringe mittlere Translationsenergie in der Desorption erklärt werden (siehe hierzu Abschnitt 3.4.2). Zwar liefert das hier vorgestellte Modell aufgrund der Anpassung an das Molekularstrahl-Experiment [32] ein um ca. den Faktor zwei erhöhtes Translationsheizen im Vergleich zu früheren Rechnungen und Experimenten [12, 27], doch ist dieser Wert immer noch deutlich kleiner als der der *ab initio* basierten Dynamik. Diese liefern konsistent in etwa den drei bis vierfachen thermischen Wert für die mittlere Translationsenergie in der Desorption [78, 88].

Es fällt auch schwer, die in beide lateralen Richtungen symmetrische Form der gemessenen

Winkelverteilung des Haftfaktors auf Basis der erwähnten *ab initio* Resultate zu verstehen: diese lassen, wie in Abschnitt 3.4.5 erläutert wurde, beide eine starke Anisotropie der Winkelverteilung in Richtung parallel zur Dimerachse erwarten [78, 88].

Die Ursache für die Diskrepanz zwischen den Experimenten [84, 32] und dem hier vorgestellten Modell auf der einen und den erwähnten *ab initio* Rechnungen auf der anderen Seite könnte sowohl darin begründet sein, dass für die Reaktionsdynamik der symmetrische *Transition State* aufgrund seines größeren Phasenraumfaktors der relevante ist [85], als auch darin, dass die Genauigkeit der heute bekannten DFT-Funktionale noch nicht ausreicht, die Reaktionsdynamik dieses Systems adäquat zu beschreiben.

3.4.8 Schlussbemerkung

Die in diesem Kapitel vorgestellte quantenmechanische Reaktionsdynamik beruht auf einem Parametersatz, der die Ad- und Desorption des molekularen Wasserstoffs über den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* beschreibt. Nach Fertigstellung der dargestellten Rechnungen zeigen jedoch neueste STM-Ergebnisse, dass nicht ein Intra- sondern ein Inter-dimer *Transition State* der energetisch günstigste sein könnte und dass über diesen die Reaktionsdynamik geschehen könnte [157]. Diese Erkenntnis beruht auf dem Befund, dass mittels STM fast ausschließlich jeweils zwei benachbarte Dimere mit jeweils zwei adsorbierten Wasserstoffatomen (also stets Viererpaare atomaren Wasserstoffs) auf einer nicht Wasserstoff vorbedeckten Si(001) nach Molekularstrahlbeschuss mit molekularem Wasserstoff detektiert werden. Sie wird unterstützt durch noch zum Teil unveröffentlichte GGA-DFT Resultate,³⁰ die die dazu nötigen Barrierenverhältnisse liefern [105, 144]: eine energetisch geringere Barriere des Inter-dimer im Vergleich zu den Intra-dimer *Transition States* und eine bei Besetzung der Inter-dimer Adsorptionsplätze verschwindende Barriere des direkt benachbarten Inter-dimer *Transition States* der gleichen beiden Dimere, wodurch eine Nachadsorption auf diese fast instantan erfolgen könnte. Dieser letzte Schritt ist experimentell bereits durch unabhängige SHG- und STM-Experimente verifiziert worden [94, 92]. Der Endzustand dieser doppelten Adsorption ist dann die mit STM gemessene Viererkombination von adsorbierten Wasserstoffatomen auf zwei benachbarten Dimeren. Allerdings sind sämtliche für diese Interpretation herangezogene GGA-Resultate um mindestens 0.2-0.4 eV zu klein, um die experimentell gemessenen sehr kleinen Haftkoeffizienten erklären zu können³¹ und diese vierer Kombinationen sind nur in einem sehr begrenzten Oberflächentemperaturbereich detektierbar. Für höhere Oberflächentemperaturen ist nach Adsorption eines Wasserstoffmoleküls über den Inter-dimer Pfad zu erwarten, dass ein Wasserstoffatom zu einen der beiden aufgrund der Paarungsenergie energetisch günstigeren zugehörigen Intra-dimer Plätzen diffundiert bevor sich die vierer Kombination durch Nachadsorption eines weiteren Wasserstoffmoleküls ausbilden kann, wodurch der Endzustand nicht mehr durch STM-Bilder von dem Endzustand der Adsorption über einen Intra-dimer *Transition State* unterschieden werden kann.

Da jedoch die topologische Umgebung des Inter-dimer *Transition State* nicht bekannt ist, also dort keine Frequenzen etc. mittels *ab initio* Rechnungen bisher bestimmt wurden, fehlen einer quantendynamischen Rechnung die notwendigen Anhaltspunkte für die Festlegung einer PES und

³⁰GGA=*Generalized Gradient Approximation* des Austausch-Korrelations-Funktional der Dichtefunktionaltheorie.

³¹Nach [158] führt die Verwendung des GGA-Funktional für H₂/Si lediglich zu einem Fehler von ca. 50-115 meV.

somit die Grundlage für eine Überprüfung dieser Theorie. Auf der anderen Seite kann das hier vorgestellte Modell sämtliche relevanten experimentellen Resultate in guter Näherung reproduzieren, so dass, falls die Reaktionsdynamik bei Wasserstoffvorbedeckung Null wirklich über einen Inter-dimer Übergangszustand geschehen sollte, die Parameter nicht allzu verschieden sein dürften. Das Modell an sich ist somit, und das steht aufgrund seines hier dargestellten Leistungsvermögens, fast sämtliche experimentellen Befunde erklären zu können, außer Frage, auch für diesen neuen Reaktionspfad verwendbar. Zumal die zitierten GGA-Rechnungen eine im Vergleich zum Intra-dimer Reaktionspfad verstärkte Gitteranregung nach erfolgter Wasserstoffdesorption vorhersagen: bis zu 300 meV verbleibt für den Reaktionspfad über den Inter-dimer *Transition State* bei der Desorption im Gitter, gegenüber 100 meV nach der gleichen GGA-Rechnung für den Weg über einen Intra-dimer Übergangszustand.³² Auch die bereits auf Seite 72 erwähnte Tatsache, dass der hier berechnete Vorfaktor die Tendenz hat im Vergleich zum Experiment zu klein zu sein, könnte diese neue These bestätigen. Denn sollte die Nachadsorption wirklich fast instantan geschehen, so würde der experimentell angegebene Haftfaktor um bis zu einen Faktor zwei zu groß sein.³³ Der Haftfaktor des hier vorgestellten Modells dagegen wäre aufgrund der geometrisch bedingten doppelten Anzahl von Inter-dimer gegenüber einem Intra-dimer *Transition State* in erster Näherung mit einem Faktor zwei zu multiplizieren, so dass sich hierdurch ein Unterschied des hier berechneten Haftfaktors zu seinem experimentellen Wert von bis zu einem Faktor vier begründen ließe.

Um dies jedoch eingehender klären zu können, bedarf es weiterer *ab initio* und eventuell darauf aufbauender Dynamik Rechnungen, wobei auch die Konkurrenzsituation der verschiedenen *Transition States* berücksichtigt werden sollte. Sehr wünschenswert wäre ebenfalls als endgültige Antwort der Theorie auf die Frage nach dem niedrigsten *Transition State* eine *ab initio* Monte-Carlo Rechnung für die verschiedenen Barrierenhöhen.

³²Die 300 meV entsprechen der Energie des Substrates am *Transition State* und verbleiben im Limes einer *Sudden Approximation* der Wasserstoffdesorption im Gitter [144]. Sie bilden somit eine Obergrenze des noch von der genauen Dynamik abhängigen Wertes.

³³Im Grenzfall einer sehr hohen Oberflächentemperatur, bei der die Diffusion zum Intra-dimer Adsorptionsplatz stets schneller ist als die Nachadsorption, ist dieser Faktor gleich eins.

Kapitel 4

Reaktionsdynamik mit sieben Dimensionen

Will man mit theoretischen Mitteln die Reaktionsdynamik von Molekülen-Oberflächensystemen studieren, z.B. ihren Ablauf mit Hilfe von numerischen Verfahren simulieren, um daraus weiterführende Erkenntnisse zu gewinnen, so sieht man sich zu Beginn der Untersuchung stets mit zwei Fragen konfrontiert:

- a) Erfordert die Reaktionsdynamik eine quantenmechanische Beschreibung oder ist es vertretbar, klassische Methoden anzuwenden?
- b) Welche Freiheitsgrade des Systems sind wichtig, um die charakteristischen Eigenschaften des Reaktionssystems Molekül-Oberfläche zu erfassen, und welchen Einfluß auf die Resultate hat es, wenn man bestimmte Freiheitsgrade nicht berücksichtigt bzw. wie kann man deren Einfluss abschätzen?

Die Beantwortung der Frage a) beginnt bei einer Massenbetrachtung (je größer die involvierten Massen, desto eher wird man auf eine klassische Beschreibung zurückgreifen können) und endet schließlich bei Vergleichen zwischen klassischen, eventuell semiklassischen und quantenmechanischen Ergebnissen für das jeweilige System. Diese Vergleiche dienen gleichzeitig einem besseren Verständnis der Quantenmechanik, da die klassischen Lösungen der menschlichen Intuition näher sind. Für eine weiterführende Erörterung dieser wichtigen Frage sei allerdings auf die Literatur hierzu verwiesen [159, 160, 161].

Dieses Kapitel widmet sich dahingegen der Beantwortung von Frage b), wobei das quantenmechanisch zu behandelnde Reaktionssystem H_2/Si aus Kapitel 3, beschrieben durch den in Kapitel 1 spezifizierten Hamiltonoperator (1.11), als realitätsnahes Testsystem verwendet wird. Es stellt mit seinen sieben quantenmechanisch zu behandelnden Freiheitsgraden nicht nur die Grenze des heutzutage numerisch Machbaren dar, sondern seine hier im Folgenden vorgestellte Lösung ist gleichzeitig die erste vollständig quantenmechanisch durchgeführte siebendimensionale Reaktionsdynamik für Molekül-Oberflächenreaktionen überhaupt. Der bisherige Dimensionsrekord in dieser Hinsicht lag bei sechs Freiheitsgraden und ist zuerst für das Reaktionssystem $\text{H}_2/\text{Pd}(100)$ aufgestellt worden [69] und später z.B. von [162, 163, 164, 66] für andere Systeme wiederholt

worden.¹

4.1 Das adaptierte Modellsystem $\text{H}_2/\text{Si}(001)$

Für die durchzuführende 7-D Rechnung wird das in Kapitel 2, Abschnitt 2.3.4, vorgestellte Hybrid-Verfahren mit einer optimierten Basiswahl für die beiden lateralen Freiheitsgrade des Schwerpunktes des Wasserstoffmoleküls aufgrund der in Abschnitt 2.3.3 vorgestellten, vielversprechenden Ergebnisse dieser Basiswahl für eine eindimensionale Korrugation herangezogen. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass die Reduktion der notwendigen Anzahl von optimierten Basiszuständen für einen Korrugationsfreiheitsgrad umso größer ist, je größer die Korrugation (ausdrückbar durch ω_0 in (1.30)) am *Transition State* ist. Denn als Folge dessen ist durch (2.105, 2.124) auch $\omega(s)$ größer und damit die Breite der Basisfunktionen entlang des Reaktionspfades kleiner, so dass einerseits die Periodizitätsnäherung (2.126) günstiger wird. Andererseits wird die Annahme, dass die Transmission über die Barriere im Wesentlichen über den dortigen tiefsten Zustand geschieht, aufgrund der größeren Anregungsenergien² der Bindungszustände des Korrugationspotentials gerechtfertigter. Die in Kapitel 3 angesetzten lateralen Frequenzen ω_0 sind jedoch mit 5 bzw. 8 meV sehr klein (siehe Tab 3.1, Seite 71). Sie wurden in Abschnitt 3.4.5 so gewählt, damit der berechnete Haftfaktor im Vergleich zum Experiment aufgrund der für die Oberflächentemperaturabhängigkeit notwendigen hohen Adsorptionsbarriere nicht zu niedrig wird. Für die folgenden Rechnungen wird nun aus zwei Gründen ein höherer Wert für die lateralen Frequenzen, nämlich 20 meV, gewählt. Erstens geben die in Abschnitt 3.4.8 erwähnten neueren experimentellen und theoretischen Resultate Anlaß zu der Annahme, dass eventuell ein Inter-dimer *Transition State*, der für die Reaktionsdynamik dieses Systems relevante sein könnte [144, 157]. Da es doppelt so viele Inter-dimer wie Intra-dimer *Transition States* auf der Si(001) gibt und noch dazu dann wahrscheinlich eine barrierelose Nachadsorption über den H4 *Transition State* geschieht, müßte man für einen Vergleich mit dem experimentellen Haftfaktor den im vorherigen Kapitel berechneten Haftkoeffizienten mit einem Faktor bis zu vier multiplizieren (siehe hierzu auch die Diskussion in Abschnitt 3.4.8). Insofern würde dies in dem an das Molekularstrahl-Experiment angepassten Parametersatz aus Tab. 3.1 Raum für einen höheren Wert der lateralen Frequenzen lassen. Zweitens reduziert sich durch die so mögliche Verringerung der benötigten Anzahl von optimierten Basisfunktionen der numerische Aufwand erheblich, ohne dass qualitativ andere Ergebnisse zu erwarten sind.

Methodisch interessant ist, das eine größere Korrugation bei optimierter Basiswahl aufgrund der geschilderten Zusammenhänge zu einer erheblichen Reduktion der zur Konvergenz notwendigen Zustände führt, während man mit der durch H_0 nahegelegten ebenen Wellenbasis mit zunehmender lateraler Frequenz als Folge der Eigenschaft einer Fourierzerlegung mehr und mehr Zustände benötigt. Das umgekehrte gilt für eine geringere Korrugation, so dass die beiden Arten der Basiswahl sich optimal ergänzen.

Das für dieses Kapitel adaptierte Modellsystem wird somit durch den siebendimensionalen Hamiltonoperator (1.11) mit dem Parametersatz aus Tab. 3.1 beschrieben, wobei lediglich statt der dort angegebenen Werte für die beiden lateralen Frequenzen $\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 = 0.02$ eV gewählt

¹In der Gasphase gab es schon 1994 eine quantenmechanische 6-D Beschreibung der Reaktionsdynamik [165].

²In harmonischer Näherung sind diese ganzzahlige Vielfache von $\hbar\omega_0$.

wird. Bevor Ergebnisse der vollen siebendimensionalen quantenmechanischen Dynamik dieses Modellsystems vorgestellt werden, wird im Folgenden Abschnitt zuerst die Anwendbarkeit der optimierten Basiswahl im Rahmen des in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten Hybrid-Verfahrens anhand des um die beiden Rotationsfreiheitsgrade reduzierten 7-D Modells überprüft.³

4.1.1 5-D Vergleichsrechnungen

In dem verwendeten Hybrid-Verfahren aus Abschnitt 2.3.4 werden für die 2-D Korrugation (1.29) optimierte Basiszustände und für die übrigen Dimensionen eine H_0 -bezogene Basis entsprechend Abschnitt 2.3.3 verwendet. Hierbei ergibt sich für h_0^{opt} aus (2.128) mit Hilfe von (1.29, 2.112) und der im Anhang A.1 angegebenen Matrixelemente der leicht auszuwertende Ausdruck:⁴

$$\langle \underline{0} | h^{opt} | \underline{0} \rangle = \langle \underline{0} | \frac{-\hbar^2}{2M} (\partial_{y_1}^2 + \partial_{y_2}^2) + V_{\text{kor}}(s; \mathbf{y}) | \underline{0} \rangle \quad (4.1-a)$$

$$= \sum_{j=1}^2 \frac{1}{4} \hbar \omega_{r_j}(s) \left(1 - \frac{\omega_{ij}^2}{\omega_{r_j}^2} \right) + \frac{M}{4 \cosh^2(\lambda_k^{(j)} s)} \left(\frac{\omega_{0j} b_j}{\pi} \right)^2 \left(1 - e^{-\frac{\pi^2 \hbar}{b_j^2 M \omega_{r_j}}} \right) \quad (4.1-b)$$

Für den adiabatischen Grenzfall in harmonischer Näherung $\omega_{ij} = 0$ und $\omega_{r_j} = \omega_{0j}$ erhält man hieraus den bekannten Wert von $\hbar \omega_{0j}(s)/2$ pro lateralen Freiheitsgrad. Der in Abschnitt 2.3.4 vorgeschlagene Weg (2.129) wird zur Bestimmung des Phononenanteils von $\langle h_0 \rangle$ beschränkt, während für den Vibrationsanteil⁵ von h_0 hiervon abweichend, die jeweilige reaktionspfadabhängige Nullpunktsenergie, also der Erwartungswert des Grundzustandes der harmonischen Näherung, angesetzt wird. Dieses erscheint sinnvoll, da sie nach den Erkenntnissen von Kapitel 3 den Hauptbeitrag des jeweiligen Freiheitsgrades zu h_0 liefern dürften und so die Reaktionspfadabhängigkeit adäquater als mit (2.129) berücksichtigt wird. Mit diesem Ansatz wird nun $\langle H_0 \rangle$ in dreidimensionalen INTRA-LORE Rechnungen (unter Nichtberücksichtigung der für die optimierte Basiswahl vorgesehenen 2-D Korrugation) für jede Gesamtenergie asymptotisch bestimmt und mittels (2.129) im fünfdimensionalen Hybrid-Verfahren zur Bestimmung der optimierten Basis verwendet. In der INTRA-LORE Iteration wird im Folgenden stets von der Nichtkopplungsnaheherung (2.117) mit der jeweils angegebenen Anzahl von Diagonalelementen Gebrauch gemacht. Dies hat den naheliegenden Vorteil, dass die Matrixgröße bei Hinzunahme der 2-D Korrugation konstant bleibt, man z.B. bei jeweils drei berücksichtigten Diagonalelementen pro Korrugationsfreiheitsgrad neun Iterationen statt einer durchführen muss. Folglich nimmt nur die Rechenzeit und nicht der Speicherbedarf einer Rechnung mit zusätzlicher 2-D Korrugation im Vergleich zu einer ohne diese zu.

Abb. 4.1 zeigt die Translationsenergieabhängigkeit des 5-D Haftkoeffizienten eines Molekularstrahls für normalen Einfall für drei verschiedene Oberflächentemperaturen, einerseits berechnet mit optimierter Basiswahl mit der jeweils angegebenen Anzahl von Diagonalelementen und andererseits exakt mit einer ebenen Wellenbasis für die 2-D Korrugation bestimmt.⁶ In Abb. 4.1

³Es ist dann ein 5-D Modell.

⁴Abweichend von Kapitel 2 wird hier h_0 bzw. h_0^{opt} in Energieeinheiten angegeben. Die Suffix j kennzeichnet stets die beiden lateralen Freiheitsgrade.

⁵Dieser Ansatz wird auch für den 2-D Rotationsanteil in der im nächsten Abschnitt besprechenden 7-D Rechnung verwendet.

⁶Die Anzahl der verwendeten ebenen Wellen pro 1-D Korrugation ist ebenfalls angegeben.

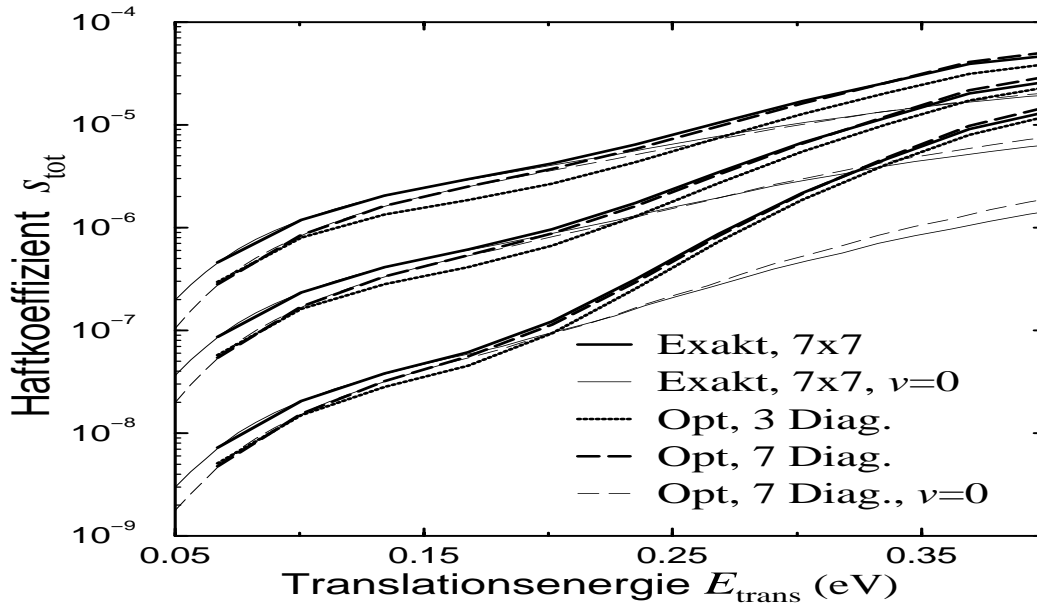


Abbildung 4.1: Haftkoeffizient $s(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Surf}}, T_{\text{Vib}})$ eines Molekularstrahls berechnet in einer 5-D Rechnung mit optimierter bzw. H_0 -bezogener Basiswahl für die 2-D Korrugation als Funktion der Translationsenergie und für die drei bereits in Abb. 3.4 dargestellten Oberflächentemperaturen 487, 583 und 670 K (diese entsprechen den drei Kurvenscharen von unten nach oben). Zum weiteren Vergleich sind die zugehörigen Haftkoeffizienten eines Molekularstrahls mit sich anfänglich im Vibrationsgrundzustand befindenden Wasserstoffmolekülen als dünne Linien eingezeichnet (vergleiche Abb. 3.16 auf Seite 86). Alle gezeigten Abhängigkeiten können mit optimierter Basiswahl unter Verwendung der Nichtkopplungsnaheung (2.117) mit steigender Anzahl von Diagonalelementen n_{max} zunehmend besser wiedergegeben werden.

erkennt man, dass das optimierte Verfahren mit steigender Anzahl von Diagonalelementen gegen das exakte Resultat konvergiert (bis auf einen Bereich bei kleinen Translationsenergien) und dass es dieses insgesamt in guter Näherung wiedergibt. Als dünne Linien sind die Haftkoeffizienten für Wasserstoffmoleküle im Vibrationsgrundzustand eingezeichnet, berechnet mit den beiden unterschiedlichen Basiswahlen. Auch diese Abhängigkeit wird mit Hilfe der optimierten Basiswahl reproduziert. Da der Unterschied dieser Haftfaktoren zu dem entsprechenden mit einer endlichen Vibrationstemperatur⁷ allein im vibrationsunterstütztem Haften liegt, bedeutet dies, dass dieser Effekt in einer 5-D Rechnung auch mit wenigen nichtgekoppelten optimierten Zuständen für die 2-D Korrugation berechenbar ist. Die Vibrationsdynamik wird folglich durch die Nichtkopplungsnaheung (2.117) für die Korrugation nicht verfälscht. Einzig die Diskrepanz zwischen den Resultaten der beiden Basiswahlen bei kleinen Translationsenergien verschwindet nicht bei einer höheren Wahl von Diagonalelementen der optimierten Basis. Dieses wird aufgrund des starken phononenassistierten Haftens dieses Modellsystems am Bestimmungsalgorithmus des Phononenanteil von $\langle h_0 \rangle(s)$ gemäß (2.129) liegen, der wahrscheinlich für kleine Energien zumindest in seiner Reaktionspfadabhängigkeit ungünstig wird. Dieser Verdacht liegt nahe, da zum einen eine größere inverse Abfallslänge λ in (2.129) die Abweichung verringert und zum anderen die Korrugation alleine besonders bei kleinen Translationsenergien durch die optimierte Basiswahl eigentlich sehr gut beschrieben wird (siehe hierzu Abschnitt 2.3.3).

⁷Bei diesen ist $T_{\text{vib}} = T_{\text{vib}}(T_{\text{Nozzle}}) = T_{\text{vib}}(T_{\text{Nozzle}}(E_{\text{trans}}))$.

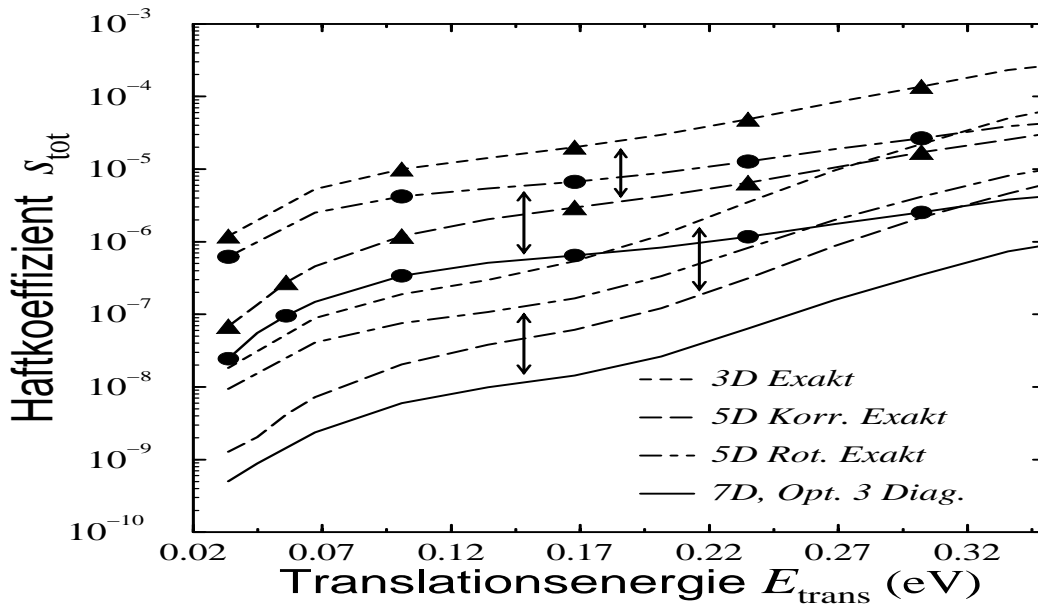


Abbildung 4.2: Haftkoeffizienten $s(E_{\text{trans}}(T_{\text{Nozzle}}, \vartheta=0^\circ, T_{\text{Nozzle}}, T_{\text{Surf}}))$ verschiedener Dimensionalität für die Oberflächentemperaturen $T_{\text{Surf}} = 487 \text{ K}$ (unmarkiert) und $T_{\text{Surf}} = 670 \text{ K}$ (markierte Linien). Die Mitnahme der 2-D Korrigation führt im Wesentlichen zu einer Reduktion des Haftfaktors (für $T_{\text{Surf}} = 670 \text{ K}$: von 3-D zu 5-D mit Korrigation markiert durch Dreiecke und von 5-D mit Rotationen zu 7-D mit allen Freiheitsgraden von (1.11) markiert durch gefüllte Kreise).

Da $s(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}})$ eine sehr sensitive Größe auf mögliche Verfahrensdefizite ist und sich die optimierte Basiswahl wie Abb. 4.1 zeigt selbst in der Nichtkopplungsnäherung (2.117) für die Berechnung dieser Größe bewährt, kann man nun mit dem so getesteten Hybrid-Verfahren höherdimensionale Reaktionsdynamikprobleme angehen. Auf die wichtige Reproduzierbarkeit der Winkelverteilung mit diesem neuen Verfahren wird im Zusammenhang mit den Resultaten der 7-D Winkelverteilung in Abschnitt 4.2.3 eingegangen.

4.2 Abhängigkeiten des 7-D Haftfaktors

Nach der Spezifikation des zugrunde gelegten Modellsystems in Abschnitt 4.1 und der Überprüfung des verwendeten Verfahrens in Abschnitt 4.1.1 kann man sich nun der Antwort auf Frage b) widmen, wobei insbesondere der Einfluss der 2-D Korrigation auf die Dynamik betrachtet werden soll. Es sollte dabei bedacht werden, dass sich das Modellsystem durch die additive Form des Hamiltonoperators (1.11) auszeichnet: die einzelnen qualitativ unterschiedlichen Freiheitsgrade sind stets nur über die Translationsbewegung untereinander gekoppelt, d.h. sie koppeln in erster Ordnung Störungstheorie nicht miteinander, sondern erst in zweiter. Der hier studierte Einfluss der 2-D Korrigation auf die Reaktionsdynamik des Systems sollte demzufolge allen Modellen gemeinsam sein, die diese additive Struktur des Hamiltonoperators bzgl. dieser aufweisen. Man kann deshalb davon ausgehen, dass die hier erzielten Resultate qualitativ für alle Modelle dieser Struktur unabhängig von dem genauen Parametersatz gelten.⁸

⁸Insbesondere auch für kleinere laterale Frequenzen.

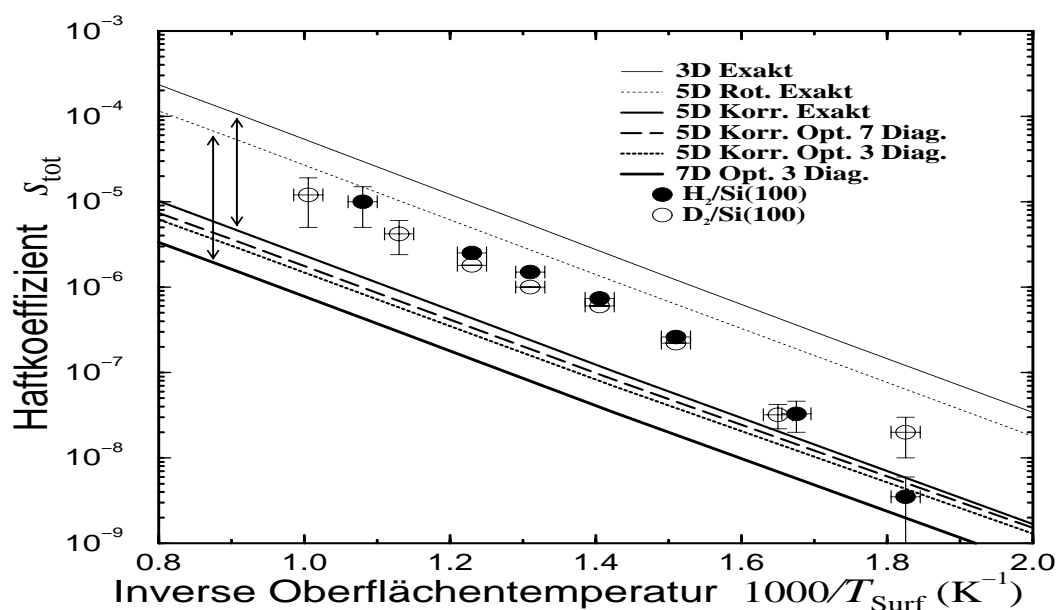


Abbildung 4.3: Haftkoeffizient eines thermischen Gases mit $T_{\text{Gas}} = 300 \text{ K}$ als Funktion der inversen Oberflächentemperatur. Die Berücksichtigung einer 2-D Korrugation führt einerseits von 3-D auf 5-D mit Korrugation und andererseits von 3-D auf 5-D mit Rotationen auf 7-D mit allen Freiheitsgraden von (1.11). Die verwendete Basiswahl ist jeweils angegeben. Die exakten Rechnungen sind mit einer ebenen Wellenbasis für die Korrugation berechnet. Die drei 5-D Kurven verdeutlichen den Fehler, der durch die verwendete Nichtkopplungsnäherung (2.117) bei optimierter Basiswahl entsteht, und können als Abschätzung des Fehlers der 7-D Kurve dienen. Zur Einordnung der Größenordnung der berechneten Haftkoeffizienten sind Messpunkte eines thermischen Gasadsorptionsexperimentes gezeigt [84].

4.2.1 Translationsenergieabhängigkeit

Abb. 4.2 zeigt den Einfluss der 2-D Korrugation auf die Translationsenergieabhängigkeit des Haftfaktors eines Wasserstoff-Molekularstrahls für normalen Einfall für zwei verschiedene Oberflächentemperaturen. Relevant hierbei ist einerseits der Unterschied zwischen der 3-D Rechnung (mitgenommen werden hierbei die Translations- und Gitterbewegung sowie die Vibration senkrecht zum Reaktionspfad) und der 5-D Rechnung, in der zusätzlich die 2-D Korrugation berücksichtigt wird (gestrichelte und lang gestrichelte Linien), und andererseits die 5-D Resultate mit den beiden Rotationsfreiheitsgraden anstatt einer 2-D Korrugation verglichen mit den 7-D Ergebnissen (gestrichelpunktete und durchgezogene Linie). Letztere enthält zusätzlich zu der 3-D Dynamik sowohl die Rotationen des Moleküls als auch eine 2-D Korrugation der Oberfläche. Dieser Vergleich ist für die markierten Linien ($T_{\text{Surf}} = 670 \text{ K}$) und die unmarkierten Linien ($T_{\text{Surf}} = 487 \text{ K}$) in Abb. 4.2 veranschaulicht. Es wird deutlich, dass die Hinzunahme der 2-D Korrugation den Vorfaktor der Haftkoeffizienten um einen fast translationsenergieunabhängigen Wert verringert, und zwar unabhängig von der betrachteten Oberflächentemperatur und der Dimensionalität des Modells. Mit zunehmender Translationsenergie wird diese Reduktion etwas geringer bzw. der *Key-hole* Faktor größer.

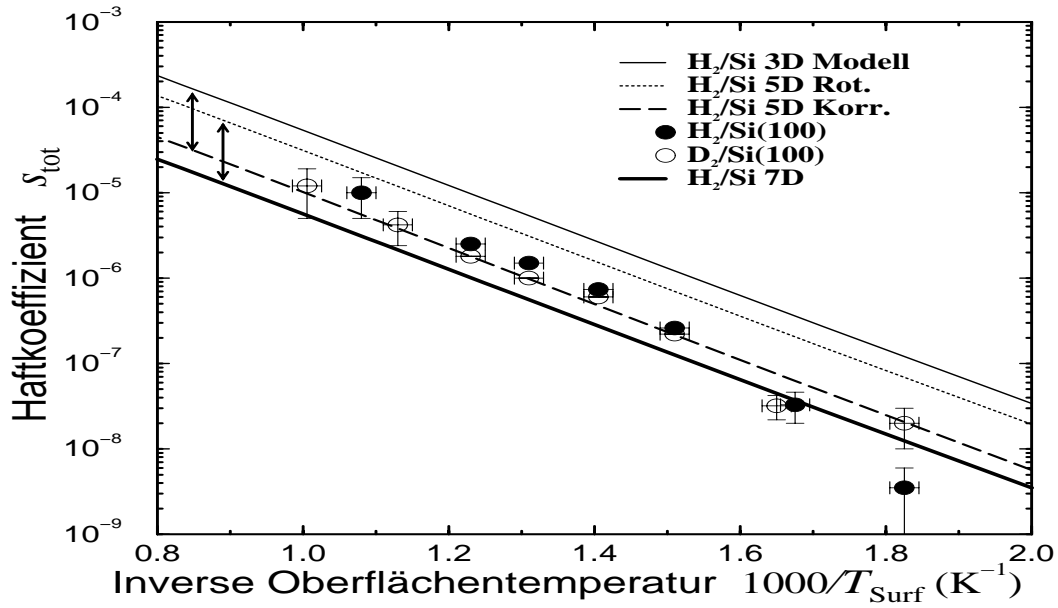


Abbildung 4.4: Haftkoeffizient eines thermischen Gases mit $T_{\text{Gas}} = 300$ K als Funktion der inversen Oberflächentemperatur. Sämtliche Kurven beziehen sich auf das in Kapitel 3 vorgestellte und durch Tab. 3.1 spezifizierte Modell für die Dynamik der Adsorption über den symmetrischen Intra-Dimer *Transition State* von $\text{H}_2/\text{Si}(001)$. Der eingezeichnete 7-D Haftfaktor für dieses Modell ist mit Hilfe von (4.2) bestimmt worden. Zum Vergleich sind Messpunkte des thermischen Gasadsorptionsexperimentes [84] gezeigt.

4.2.2 Oberflächentemperaturabhängigkeit

Dieser Einfluss der 2-D Korrugation wird deutlicher, wenn man den Haftkoeffizienten eines thermischen Gases als Funktion der Oberflächentemperatur betrachtet (siehe Abb. 4.3). Die experimentellen Datenpunkte sind lediglich zur Orientierung eingezeichnet. Neben dem Vergleich der mit den verschiedenen Basiswahlen erzielten 5-D Ergebnisse mit 2-D Korrugation, die eine Abschätzung des Fehlers bei optimierter Basiswahl ermöglichen, sind die Resultate der gleichen Systeme wie in der vorherigen Abb. 4.2 gegen die Oberflächentemperatur aufgetragen. Innerhalb der Genauigkeit der verwendeten Verfahren kann festgestellt werden, dass der Reduktionsfaktor der 2-D Korrugation (auch *Key-hole* Faktor genannt), unabhängig von der Oberflächentemperatur und auch unabhängig von der Dimensionalität ist. So weichen die Arrheniussteigungen aller Geraden um weniger als 5% von $E_A = 0.62$ eV ab. Bezeichnet man den Reduktionsfaktor mit s_{korr}^{2D} , so kann man, bezugnehmend auf die in Abb. 4.2,4.3 dargestellten Ergebnisse, folgende Relationen in guter Näherung aufstellen:

$$s_{\text{korr}}^{5D}(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}}) \simeq s^{3D}(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}}) s_{\text{korr}}^{2D} \quad (4.2\text{-a})$$

$$s^{7D}(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}}) \simeq s_{\text{rot}}^{5D}(E_{\text{trans}}, T_{\text{Surf}}) s_{\text{korr}}^{2D} \quad (4.2\text{-b})$$

Quantitativ erhält man $s_{\text{korr}}^{2D} = 0.03$ mit einem Fehler von ca. 10%, wenn jeweils die optimierten Resultate mit 3 Diagonalelementen herangezogen werden. Pro 1-D Korrugation wird somit der Haftkoeffizient bei der hier gewählten Korrugation um ca. den Faktor sechs kleiner. Zu beachten ist bei diesem Vergleich noch die funktionale Wahl des Translationspotentials (1.15). Hier wird bei Hinzunahme eines weiteren Freiheitsgrades die zugehörige Nullpunktenergie in harmonischer Näherung entlang des Reaktionspfades vom *nackten* Translationspotential abgezogen, so dass die

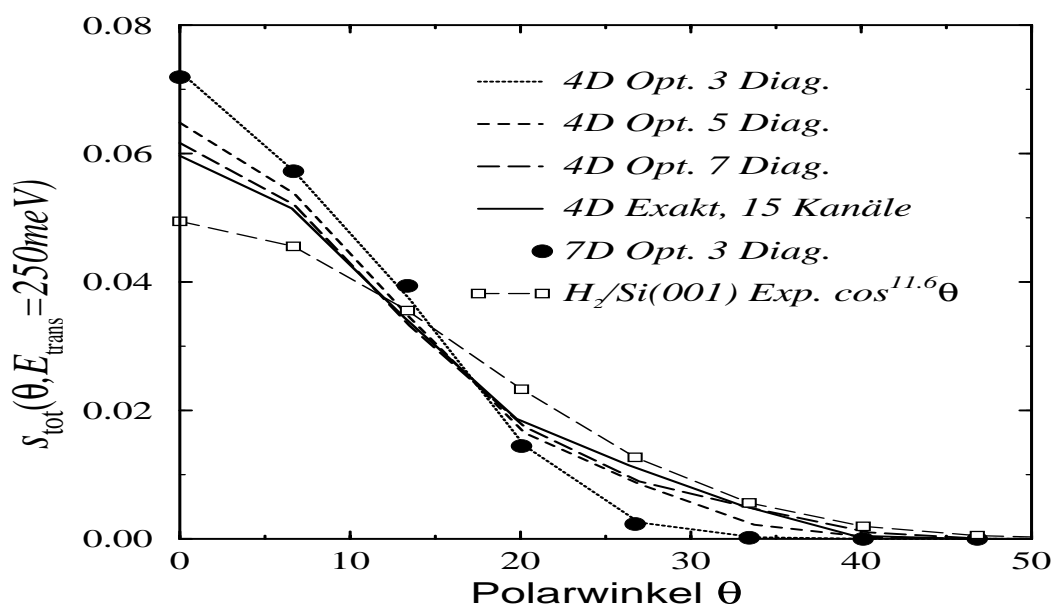


Abbildung 4.5: Auf die Fläche normierte und in einer Ebene senkrecht zur Dimerachse liegende Winkelabhängigkeit des Haftfaktors eines Wasserstoff-Molekularstrahls mit 250 meV Translationsenergie für eine Oberflächentemperatur von $T_{\text{surf}} = 500$ K. Gezeigt sind Resultate einer exakten 4-D Rechnung mit 15 ebenen Wellen für die berücksichtigte 1-D Korugation im Vergleich zu 4-D Ergebnissen mit optimierter Basiswahl und der Näherung (2.117). Die in [128] experimentell bestimmte Abhängigkeit des Haftfaktors ist ebenfalls eingezeichnet.

vorgestellten 3-D, 5-D und 7-D Resultate stets auf dem gleichen *effektiven* Translationspotential erzielt werden (vergleiche hierzu auch die Diskussion in Zusammenhang mit (1.16) auf Seite 20).

Die Abschätzungen (4.2) können nun verwendet werden, um den 7-D Haftfaktor des in Kapitel 3 verwendeten Modells zur Beschreibung der Reaktionsdynamik über den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* der Si(001) zu berechnen.⁹ Mit Hilfe von Abb. 3.10 erhält man aus (4.2-a) $s_{\text{kor}}^{2D} = 0.18$ und kann nun mit (4.2-b) den zugehörigen 7-D Haftkoeffizienten berechnen. Dieser ist in Abb. 4.4 zusammen mit den Haftfaktoren der dimensionsreduzierten Modelle dargestellt. Aufgrund der kleineren lateralen Frequenzen ist der Reduktionsfaktor geringer als in Abb. 4.3. Anzumerken ist, dass der 7-D Haftfaktor um ca. den Faktor 2.5 kleiner ist als die experimentellen Werte für $\text{H}_2/\text{Si}(001)$. Für mögliche Erklärungen dieser Tendenz, die sich schon in den Ergebnissen der 5-D Rechnungen in Kapitel 3 abzeichneten, sei auf Abschnitt 3.4.8 sowie auf die Anmerkungen auf Seite 72 verwiesen.

4.2.3 Winkelverteilung

Die Winkelabhängigkeit des Haftfaktors eines Molekularstrahls für das auf die vier Freiheitsgrade (Translation entlang und Vibration senkrecht zum Reaktionspfad, Gitterbewegung und 1-D Korugation senkrecht zum Siliziumdimer) dimensionsreduzierte Modell (1.11) ist in Abb. 4.5 für verschiedene Basiswahlen gezeigt. Die zusätzliche Berücksichtigung der zweiten lateralen Dimension als auch der 2-D Rotation in einer 7-D Rechnung verändert die Winkelverteilung nicht: man erhält fast die gleiche Winkelabhängigkeit wie in der 4-D Rechnung in der selben Näherung.

⁹Dieser ist durch (1.11) und Tab. 3.1 auf Seite 71 spezifiziert.

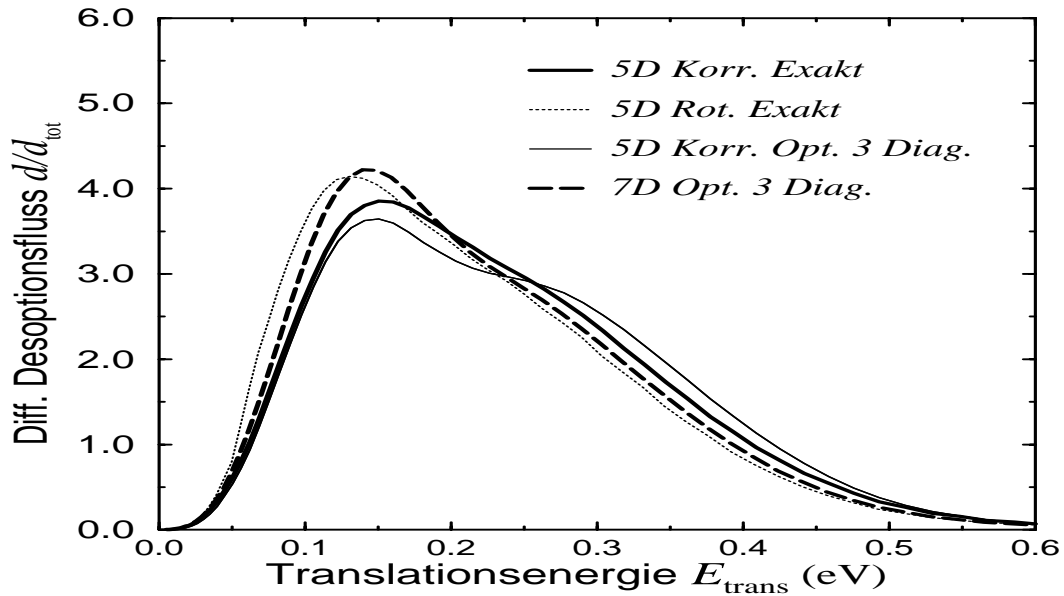


Abbildung 4.6: Differentielle Desorptionsflussdichte $d(E_{\text{trans}}, \vartheta = 0^\circ, T_{\text{Surf}})$ für eine Oberflächentemperatur von 670 K. Es sind die Verteilungen der 7-D denen der 5-D Dynamik mit 2-D Rotationen bzw. 2-D Korrugation gegenüber gestellt. Die mit einer optimierten Basiswahl für die 2-D Korrugation und (2.117) berechnete 5-D Verteilung ist ebenfalls eingezeichnet. Aus ihrem Unterschied zur exakten 5-D Verteilung mit 2-D Korrugation kann der Fehler der 7-D Verteilung abgeschätzt werden.

Die 4-D Rechnungen mit optimierter Basiswahl konvergieren mit zunehmender Anzahl von Diagonalelementen auch in der Nichtkopplungsnäherung (2.117) gegen das exakte Ergebnis. Dies legt die Vermutung nahe, dass diese Konvergenz auch in der 7-D Rechnung zu finden sein wird. Die Abhängigkeit des Haftfaktors vom Winkel ist mit $s(\vartheta) \propto \cos^{17}(\vartheta)$ aufgrund der hier verwendeten hohen lateralen Frequenzen stärker als mit dem die Molekularstrahlergebnisse von [128] gut beschreibenden Parametersatz aus Tab. 3.1 (siehe hierzu auch Abschnitt 3.4.5, Kapitel 3).

4.3 Desorptionsflussverteilung

Abb. 4.6 zeigt die normale differentielle Desorptionsflussdichte der 7-D Rechnung im Vergleich zu drei 5-D Flussverteilungen, in denen entweder die 2-D Rotation oder die 2-D Korrugation neben der Vibration der beiden Wasserstoffatome zueinander (asymptotisch ist dies die Wasserstoffmolekylvibration), der Translationsbewegung entlang des Reaktionspfades und der Gitterbewegung des Siliziums berücksichtigt werden. Die Bestimmung der 5-D Verteilung mit einer optimierten Basiswahl für die 2-D Korrugation führt zu einer geringfügig zu größeren Translationsenergien hin verschobenen Desorptionsflussdichte, was sich letztlich auch in der etwas schärferen Winkelverteilung dieser Näherung in Abb. 4.5 bemerkbar macht. Generell kann festgestellt werden, dass die Verteilungen in denen die Molekülrotationen berücksichtigt werden zu kleineren Translationsenergien hin verschoben sind. Dies lässt sich bereits aus Abb. 4.2 unter Anwendung von *Detailed Balance* (2.21) schließen, da dort die Kurven mit Rotationsberücksichtigung vor allem bei kleinen Translationsenergien schwächer von dieser abhängen.

4.4 Schlussbemerkung

Als wichtige Konsequenz dieses Kapitels kann festgestellt werden, dass man eine 7-D Rechnung für das hier vorgestellte System (1.11), wenn der Hamiltonoperator eine energetische 2-D Korugation der verwendeten Form (1.29) enthält, durch niederdimensionale Rechnungen in guter Näherung simulieren kann, indem man deren Haftkoeffizient mit einem Faktor s_{kor}^{2D} gemäß (4.2) multipliziert und die niederdimensionale Dynamik auf einem der hochdimensionalen Dynamik entsprechenden effektiven Translationspotential betrachtet. So kann man aus einem f dimensionalen Haftfaktor einen $f + 2$ dimensionalen Haftfaktor des gleichen Problems mit zusätzlicher Berücksichtigung einer energetischen Korugation generieren. Die Größe von s_{kor}^{2D} hängt natürlich im Wesentlichen von den lateralen Frequenzen ab. Je größer diese sind, desto kleiner ist das *Keyhole* und desto kleiner wird der Reduktionsfaktor s_{kor}^{2D} . Auch die hier aufgrund der verwendeten kleinen Frequenzen vernachlässigbare Translationsenergieabhängigkeit dürfte nach dem *Holemodel* dann zunehmen [25]. Für die sehr kleinen lateralen Frequenzen des 7-D Modells für den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* von $\text{H}_2/\text{Si}(001)$ ist aus diesen Überlegungen jedoch zu erwarten, dass der durch (4.2) bestimmte und in Abb. 4.4 gezeigte 7-D Haftfaktor das Resultat einer guten Approximation der ansonsten, aufgrund der vielen zu berücksichtigenden Zustände, numerisch sehr aufwendigen 7-D Dynamik darstellt.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde die hochdimensionale Dynamik von Adsorptions- und Desorptionsreaktionen von molekularem Wasserstoff auf Siliziumoberflächen, speziell der Si(001), untersucht.

Hierzu wurde in Kapitel 1 durch Angabe eines Hamiltonoperators ein quantenmechanisches 7-D Modell für die Wechselwirkung eines zweiatomigen Moleküls mit einer Oberfläche als Streuproblem formuliert, das neben den drei Koordinaten der Schwerpunktsbewegung des Moleküls, seinem interatomaren Abstand und den beiden Winkelkoordinaten der Molekülrotation, noch eine anharmonische Schwingungskordinate des Substrats berücksichtigt. Die dem 7-D Modell zugrunde liegende hochdimensionale Potentialhyperfläche (PES) wurde mit Hilfe des Reaktionspfadformalismus harmonisch um den Reaktionspfad approximiert und die so erzielte Separation verwendet, um die Potentialbeiträge der einzelnen Freiheitsgrade gegebenenfalls über die harmonische Näherung hinaus festzulegen und physikalisch zu motivieren. Dieses 7-D Modell kann durch die Wahl des Reaktionssystems sowie *Transition State* spezifischer Parameter zur Simulation oberflächentemperaturabhängiger Haft- und Desorptionswahrscheinlichkeiten zweiatomiger Moleküle verwendet werden, etwa um den Reaktionsverlauf über den symmetrischen bzw. asymmetrischen Intra-dimer oder den Inter-dimer *Transition State* von $\text{H}_2/\text{Si}(001)$ als auch den des Systems $\text{H}_2/\text{Si}(111)$ zu studieren.

In Kapitel 2 wurde kurz die Berechnung experimentell zugänglicher Haft- und Desorptionsgrößen aus den Lösungen des Streuproblems aus Kapitel 1 erläutert. Es wurde dann auf mögliche Lösungsstrategien für das in Kapitel 1 aufgestellte 7-D Modell eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf den zeitunabhängigen Methoden, speziell auf das eine Coupled-Channel Gleichung lösende INTRA-LORE Iterationsverfahren, gelegt wurde. Für dieses wurde ein neuer Zugang, beruhend auf einer frühzeitigen Diskretisierung der 7-D PES und einer zunächst basisunabhängigen Formulierung entwickelt. Anschließend wurden zwei mögliche Basiswahlen präsentiert, wobei sich durch Vergleichsrechnungen anhand einer 2-D Reaktionsdynamik herausstellte, dass die Wahl einer *optimierten* Basis die numerischen Ressourcenanforderungen drastisch reduzieren kann. Die Bestimmung dieser *optimierten* Basis wurde auf das Lösen einer zeitabhängigen Schrödingergleichung abgebildet, aus der mit Hilfe des Ehrenfestschen Theorems und eines parametrisierten Basisansatzes drei Differentialgleichungen für die Basisparameter gewonnen werden konnten. Dieses Kapitel schloß mit der erstmaligen Vorstellung eines Hybrid-Verfahrens, das die Inkorporation der *optimierten* Basiswahl in ein hochdimensionales INTRA-LORE Iterationsverfahren beinhaltet.

Kapitel 3 wendete sich dann der wichtigen Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Silizium zu. Das in Kapitel 1 vorgestellte 7-D Modell wurde hierzu durch Angabe eines Parametersatzes so spezifiziert, dass es die Adsorptions- und Desorptionsdynamik von molekularem Wasserstoff

über den symmetrischen Intra-dimer *Transition State* der Si(001) beschreibt. Die nichttrivialen Parameter der 7-D PES wurden dabei teilweise aus *ab initio* Rechnungen anderer Arbeiten und teilweise direkt aus experimentellen Daten gewonnen. Die übrigen Parameter, insbesondere die der Substratbewegung, wurden mit Hilfe von fünfdimensionalen INTRA-LORE Rechnungen, die entweder die 2-D Rotation oder die 2-D Korrugation nicht berücksichtigten, dynamisch an die gemessenen Haftkoeffizienten eines Molekularstrahl-Experimentes angepasst. Die Ergebnisse dieser fünfdimensionalen Dynamik auf der so bestimmten 7-D PES wurden anschließend für alle *sieben* Freiheitsgrade mit zustandsaufgelösten und integrierten Resultaten unterschiedlicher Experimente verglichen. Dabei stellte sich einerseits heraus, dass die Rotations- und Vibrationsdynamik durch das 7-D Modell qualitativ und quantitativ mit den experimentellen Daten übereinstimmt und dass die Oberflächentemperaturabhängigkeit des Haftkoeffizienten durch die im 7-D Modell berücksichtigte Gitterschwingung beschrieben werden kann. Andererseits ergab sich, dass sowohl die Desorptionsflussverteilung des 7-D Modells als auch die der mittels *Detailed Balance* umgerechneten Haftkoeffizienten des Molekularstrahl-Experiments wesentlich stärker geheizt sind als es experimentell bisher bekannt war. Dieses Translationsheizen hat im Rahmen des 7-D Modells eine scharfe Winkelverteilung des Haftkoeffizienten in Übereinstimmung mit den Resultaten des Molekularstrahl-Experimentes senkrecht zur Dimerachse zur Folge. Je mehr Translationsenergie die desorbierenden Wasserstoffmoleküle normal zur Oberfläche gewinnen, desto schärfer wird die Winkelverteilung auch für den Haftfaktor. Die gemessene breite Winkelverteilung des Haftfaktors parallel zur Dimerachse wurde auf eine Verkippung benachbarter Dimere zurückgeführt und konnte so ebenfalls mit einem Reaktionsverlauf über den symmetrischen Intra-dimer *Transition States* verstanden werden.

Im Rahmen von Kapitel 4 wurde erstmals eine quantenmechanische Rechnung unter gleichzeitiger Berücksichtigung von sieben Freiheitsgraden für die Reaktionsdynamik eines zweiatomigen Moleküls mit einer Oberfläche durchgeführt. Zunächst wurde die Genauigkeit des Hybrid-Verfahrens (mit optimierter Basiswahl für die 2-D Korrugation) für das auf fünf bzw. vier Dimensionen reduzierte 7-D Modell unter Verwendung höherer lateraler Frequenzen durch Vergleich mit exakt berechneten Haft-, Desorptions- und Winkelabhängigkeiten überprüft. Anschließend wurde mit diesem Hybrid-Verfahren in einer Nichtkopplungsnäherung das volle 7-D Problem gelöst. Dabei stellte sich heraus, dass sich der Haftkoeffizient durch die Hinzunahme der verwendeten energetischen 2-D Korrugation unabhängig von der Dimensionalität der Dynamik und bei den hier gewählten Parametern auch in guter Näherung unabhängig von der Translationsenergie um einen konstanten Faktor ändert. Die Bestimmung dieses *Key-hole* Faktors kann daher durch Vergleich einer 3-D mit einer 5-D Dynamik (unter zusätzlicher Berücksichtigung einer 2-D Korrugation) bei Kenntnis des Haftfaktors für das zugehörige 5-D Problem mit 2-D Rotationen gewonnen werden. Diese Erkenntnis ermöglicht in Zukunft die Berechnung eines 7-D Haftkoeffizienten für das verwendete Modell, ohne eine volle 7-D Dynamik lösen zu müssen. Für die Reaktionsdynamik von molekularem Wasserstoff auf der Si(001) wurde diese vorgeschlagene Vorgehensweise abschließend beispielhaft durchgeführt.

Anhang

A.1 Matricelemente

In diesem ersten Teil des Anhangs sind alle für die INTRA-LORE Iteration mit H_0 -bezogener und optimierter Basis benötigten Matricelemente aufgeführt. Es handelt sich einerseits um die Matricelemente der Operatoren $\xi_{v,x}$, $\partial_{\xi_{v,x}}$, $\xi_{v,x}\partial_{\xi_{v,x}}$, $\xi_{v,x}\partial_{\xi_{v,x}}$ sowie bei optimierter Basiswahl zusätzlich um ∂_{ξ}^2 , ξ^2 und andererseits um die Matricelemente des Korrugations- und Rotationspotentials. Im Folgenden wird auf die Suffixkennzeichnung der ξ -Operatoren aufgrund der separaten Behandlung von Morse- und Oszillatoreigenfunktionen verzichtet.

A.1.1 Matricelemente bzgl. Oszillatoreigenfunktionen

Die Matricelemente der Operatoren ξ , ∂_{ξ} und $\xi\partial_{\xi}$ bzw. $\partial_{\xi}\xi$ lauten für die Oszillatoreigenfunktionen $\langle s, \xi|n \rangle = \varphi_n(\xi)$ aus (2.65):¹⁰

$$\langle n'| \xi | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} + \sqrt{n} \delta_{n',n-1} \right) \quad (\text{A.1-a})$$

$$\langle n'| \partial_{\xi} | n \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\sqrt{n} \delta_{n',n-1} - \sqrt{n+1} \delta_{n',n+1} \right) \quad (\text{A.1-b})$$

$$\langle n'| \xi \partial_{\xi} | n \rangle = \langle n'| \partial_{\xi} \xi | n \rangle + \delta_{n,n'} \quad (\text{A.1-c})$$

$$= -\frac{1}{2} \left(\sqrt{n+1} \sqrt{n+2} \delta_{n',n+2} + \delta_{n',n} - \sqrt{n} \sqrt{n-1} \delta_{n',n-2} \right). \quad (\text{A.1-d})$$

A.1.2 Matricelemente bzgl. Morseeigenfunktionen

Die für die INTRA-LORE Iteration benötigten Matricelemente der Operatoren ∂_{ξ} , $\xi\partial_{\xi}$ und $\partial_{\xi}\xi$ mit den Morseeigenfunktionen lassen sich auf die beiden Ortsoperatoren ξ bzw. ξ^2 durch

$$\langle n'| \partial_{\xi} | n \rangle = \frac{1}{2N_x} (n - n') (2N_x - n' - n - 1) \langle n'| \xi | n \rangle \quad (\text{A.2-a})$$

$$\langle n'| \xi \partial_{\xi} | n \rangle = \langle n'| \partial_{\xi} \xi | n \rangle + \delta_{n',n} \quad (\text{A.2-b})$$

$$= \frac{1}{4N_x} (n - n') (2N_x - n' - n - 1) \langle n'| \xi^2 | n \rangle - \frac{1}{2N_x} \delta_{n',n} \quad (\text{A.2-c})$$

¹⁰Dabei wird die Normierung in ξ angenommen, so dass der Normierungsfaktor $1/\sqrt{a_v(s)}$ hier nicht auftaucht.

zurückführen¹¹ [166], wobei N_x wie schon im Zusammenhang mit (2.67) die Anzahl der Bindungszustände des Morsepotentials bezeichnet.

Während sich die Nichtdiagonalmatrixelemente des Operators ξ bzgl. der Morse-eigenfunktionen geschlossen und numerisch stabil berechnen lassen [166], beinhaltet die Bestimmung ihrer Diagonalmatrixelemente, also die der Morseerwartungswerte des Ortsoperators, die Aufsummation einer alternierenden Reihe, deren einzelne Summanden groß gegenüber der gesamten Summe an sich sind. Als Folge dessen wird die Summation numerisch instabil, so dass die Verwendung eines Näherungsausdruckes für die Diagonalmatrixelemente angebracht ist [167]:¹²

$$\begin{aligned} \langle n' | \xi | n \rangle &= (-1)^{n'-n+1} \sqrt{N_x} \frac{\sqrt{(2N_x - 2n - 1)(2N_x - 2n' - 1)}}{(n - n')(2N_x - n - n' - 1)} \\ &\times \sqrt{\frac{(n' + 1)(n' + 2) \cdots n}{[2N_x - (n' + 1)][2N_x - (n' + 2)] \cdots [2N_x - n]}} \quad (n > n') \end{aligned} \quad (\text{A.3-a})$$

$$\begin{aligned} \langle n | \xi | n \rangle &= \sqrt{N_x} \left\{ \left[3n + \frac{3}{2} \right] \frac{1}{2N_x} + \left[\frac{7}{2}(n^2 + n) + \frac{13}{12} \right] \frac{1}{(2N_x)^2} \right. \\ &\quad + \left[5(n^3 + \frac{3}{2}n^2) + \frac{9}{2}n + \frac{5}{8} \right] \frac{1}{(2N_x)^3} \\ &\quad \left. + \left[\frac{31}{4}(n^4 + 2n^3) + \frac{55}{4}n^2 + \frac{31}{8}n + \frac{221}{480} \right] \frac{1}{(2N_x)^4} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.3-b})$$

Die Nichtdiagonalmatrixelemente des Operators ξ^2 lassen sich mit Hilfe der *Digamma-Funktion* $\psi(z) := \Gamma'(z)/\Gamma(z)$ ebenfalls in analytisch geschlossener Form angeben [168]

$$\begin{aligned} \langle n' | \xi^2 | n \rangle &= 2 \ln(2N_x) \langle n' | \xi | n \rangle \\ &\quad + (-1)^{n-n'} 2\sqrt{N_x} \sqrt{(2N_x - 2n - 1)(2N_x - 2n' - 1)} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{[2N_x - (n' + 1)][2N_x - (n' + 2)] \cdots [2N_x - n]}{(n' + 1)(n' + 2) \cdots n}} \\ &\quad \times \sum_{l=0}^{n'} \frac{(l + 1)(l + 2) \cdots (l + n - n' - 1)}{[2N_x + l - n' - (n' + 1)][2N_x + l - n' - (n' + 2)] \cdots [2N_x + l - n' - (n + 1)]} \\ &\quad \times \left\{ \psi(n' + 1 - l) - \psi(n - n' + l) - \psi(2N_x - n - n' - 1 + l) \right\} \\ &\quad (n > n'), \end{aligned} \quad (\text{A.4-a})$$

während die Diagonalelemente wieder durch eine entsprechende Näherung bestimmt werden müssen [169]:

¹¹Es wird wieder die Normierung in ξ angenommen, so dass der Normierungsfaktor $1/\sqrt{a_x(s)}$ hier ebenfalls nicht auftaucht.

¹²Diese Näherung weicht für Bindungsenergien in der unteren Hälfte des Potentialtopfes um weniger als 1% vom exakten Wert ab.

$$\begin{aligned} \langle n|\xi^2|n\rangle = \sqrt{N_x} \left\{ \left[2n+1 \right] \frac{1}{2N_x} + \left[12(n^2+n) + \frac{15}{4} \right] \frac{1}{(2N_x)^2} \right. \\ \left. + \left[\frac{15}{4}(n+1)^4 \right] \frac{1}{(2N_x)^3} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.5-a})$$

Die Matrixelemente des Operators $\xi\partial_\xi$ können durch das Produkt der Matrixelemente der Operatoren ξ und ∂_ξ bestimmt werden. Dies ist natürlich nur korrekt, wenn die verwendete Basis unendlich groß ist. In der Praxis hat man es jedoch stets mit endlichen Basissystemen zu tun. Es zeigt sich aber, dass man eine gute Näherung erhält, wenn man dieses Matrixprodukt in einer etwas größeren als in der letztendlich in der Iterationsrechnung verwendeten Basis durchführt und nach der Multiplikation das Ergebnis wieder auf die kleinere Basis zurückprojiziert [17]. Die Güte dieser Näherung kann leicht durch Variation des Unterschieds der beiden Basissystemgrößen überprüft werden.

A.1.3 Matrixelemente bei optimierter Basiswahl

Die optimierten Basiszustände (2.95) sind verallgemeinerte harmonische Oszillatorzustände, so dass ihre Matrixelemente recht übersichtlich durch die Matrixelemente der zugehörigen harmonischen Oszillatorbasis (entsprechend $K = \omega_i = 0$) ausgedrückt werden können, die für die vier Operatoren ξ , ∂_ξ , $\xi\partial_\xi$, $\partial_\xi\xi$ bereits in (A.1.1) aufgelistet sind. Mit den Matrixelementen der beiden noch fehlenden Operatoren ξ^2 , ∂_ξ^2

$$\langle n'|\xi^2|n\rangle = \frac{1}{2} \left(\sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \delta_{n',n+2} + (2n+1)\delta_{n',n} + \sqrt{n}\sqrt{n-1} \delta_{n',n-2} \right) \quad (\text{A.6-a})$$

$$\langle n'|\partial_\xi^2|n\rangle = \frac{1}{2} \left(\sqrt{n+1}\sqrt{n+2} \delta_{n',n+2} - (2n+1)\delta_{n',n} + \sqrt{n}\sqrt{n-1} \delta_{n',n-2} \right), \quad (\text{A.6-b})$$

ergibt sich für die Matrixelemente der Operatoren bzgl. der verallgemeinerten Oszillatorbasis $\langle \underline{n}; s|\underline{n} \rangle$:

$$\langle \underline{n}'|\xi|\underline{n} \rangle = \langle n'|\xi|n \rangle \quad (\text{A.7-a})$$

$$\langle \underline{n}'|\xi^2|\underline{n} \rangle = \langle n'|\xi^2|n \rangle \quad (\text{A.7-b})$$

$$\langle \underline{n}'|\partial_\xi|\underline{n} \rangle = \langle n'|\partial_\xi|n \rangle - i\frac{\omega_i}{\omega_r} \langle n'|\xi|n \rangle \quad (\text{A.7-c})$$

$$\langle \underline{n}'|\partial_\xi^2|\underline{n} \rangle = \langle n'|\partial_\xi^2|n \rangle - \frac{\omega_i^2}{\omega_r^2} \langle n'|\xi^2|n \rangle - 2i\frac{\omega_i}{\omega_r} \left(\langle n'|\xi\partial_\xi|n \rangle + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{A.7-d})$$

$$\langle \underline{n}'|\xi\partial_\xi|\underline{n} \rangle = \langle n'|\partial_\xi\xi|n \rangle + \delta_{n',n} \quad (\text{A.7-e})$$

$$= \langle n'|\xi\partial_\xi|n \rangle - \frac{i\omega_i}{\omega_r} \langle n'|\xi^2|n \rangle \quad (\text{A.7-f})$$

Die im Vergleich zu den entsprechenden Matrixelementen der harmonischen Oszillatorbasis (A.1) zusätzlichen Summanden der verallgemeinerten Matrixelemente (A.7) stammen alle von der Berücksichtigung der komplexen Frequenz ω in (2.95). Dies sieht man sofort, wenn man in (A.7) $\omega_i = 0$ setzt. Der Phasenterm in (2.95) tritt hier nicht in Erscheinung, da er für alle Zustände $|\underline{n}\rangle$ gleich ist und sich bei Bildung des Skalarproduktes stets weghebt.

A.1.4 Matricelemente des Korrugationspotentials

Das Korrugationspotential ist in (1.29,1.30) definiert und hat für eine laterale Dimension mit der Periodizitätslänge b die Gestalt:

$$V_{\text{kor}}(y; s) = V_{\text{kor}}(s) \left(1 - \cos\left(\frac{2\pi}{b}y\right) \right) \quad (\text{A.8-a})$$

$$V_{\text{kor}}(s) = \frac{M}{4 \cosh^2(\lambda_k s)} \left(\frac{\omega_0 b}{\pi} \right)^2 \quad (\text{A.8-b})$$

Matricelemente bzgl. ebener Wellen

Mit den in (2.69) eingeführten ebenen Wellen als Eigenfunktionen des lateralen kinetischen Energieoperators ergeben sich für eine laterale Koordinate y mit dem in (A.8) spezifizierten Potential folgende Matricelemente:

$$\langle n' | V_{\text{kor}} | n \rangle = V_{\text{kor}}(s) \left(\delta_{n',n} - \frac{1}{2}(\delta_{n',n+1} + \delta_{n',n-1}) \right) \quad (\text{A.9})$$

Matricelemente bzgl. optimierter Basisfunktionen

Mit den optimierten Basiszuständen (2.95), die in Abschnitt 2.3.3 Verwendung finden

$$\varphi_{\underline{n}}(x; s) = \frac{1}{\sqrt{a(s)}} e^{-\frac{1}{2}\left(1 + i\frac{\omega_r}{\omega_r}\right)\left(\frac{x}{a(s)}\right)^2} h_{\underline{n}}\left(\frac{x}{a(s)}\right) \quad (\text{A.10-a})$$

berechnen sich dahingegen die Diagonalmatricelemente des Korrugationspotentials (A.8) zu

$$\langle \underline{n} | V_{\text{kor}} | \underline{n} \rangle = V_{\text{kor}}(s) \left(1 - e^{-\left(\frac{\pi a(s)}{b}\right)^2} L_{\underline{n}}^{(0)} \left[2 \left(\frac{\pi a(s)}{b} \right)^2 \right] \right) \quad (\text{A.11})$$

und die Nichtdiagonalmatricelemente zu:

$$\langle \underline{n}' | V_{\text{kor}} | \underline{n} \rangle = V_{\text{kor}}(s) \left(\sqrt{\frac{\underline{n}'!}{\underline{n}!}} (-2)^{\frac{\underline{n}-\underline{n}'}{2}} \left(\frac{\pi a(s)}{b} \right)^{\underline{n}-\underline{n}'} e^{-\left(\frac{\pi a(s)}{b}\right)^2} L_{\underline{n}}^{(\underline{n}-\underline{n}')} \left[2 \left(\frac{\pi a(s)}{b} \right)^2 \right] \right) \quad \underline{n}' < \underline{n}, \quad (\text{A.12})$$

wobei mit $L_{\underline{n}}^{(m)}$ die verallgemeinerten Laguerre-Polynome bezeichnet werden.

A.1.5 Matricelemente des Rotationspotentials

Die Winkelabhängigkeit des Rotationspotentials (1.24) mit $\cos^2 \vartheta$ bzw. $\sin^2 \vartheta \cos 2\varphi$ kann durch Kugelflächenfunktionen $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ ausgedrückt werden:

$$\cos^2 \vartheta = \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{4}{5}} Y_{20}(\vartheta, \varphi) + Y_{0-2}(\vartheta, \varphi) \right) \quad (\text{A.13})$$

$$\sin^2 \vartheta \cos 2\varphi = \sqrt{\frac{8\pi}{15}} (Y_{22}(\vartheta, \varphi) + Y_{2-2}(\vartheta, \varphi)) \quad (\text{A.14})$$

Die Berechnung der Matrixelemente der Rotationseigenzustände, die selbst Kugelflächenfunktionen sind, ist daher mit Hilfe der Formel

$$\langle l_1 m_1 | Y_{l_2 m_2} | l_3 m_3 \rangle = (-1)^{m_1} \sqrt{\frac{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)(2l_3 + 1)}{4\pi}} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ -m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (\text{A.15})$$

auf eine Bestimmung der Wigner 3j-Symbole¹³ zurückführbar [170].

A.2 Programmstruktur und -performance

Sämtliche Ergebnisse dieser Arbeit sind mit einem selbstentwickelten parallelisierten C++-Programmpaket erzielt worden, das in seinem Endstadium aus etwa 22000 Zeilen Code bestand. In diesem sind Routinen der Bibliothek LAPACK/BLAS für alle Vektor- und Matrixoperationen eingebunden und es wird intensiv auf Klassen der C++-MATPACK Bibliothek von B. Gammel zurückgegriffen [171, 172]. Numerisch aufwendige Operationen, wie vor allem die Matrixmultiplikation, werden so sehr performant mit der auf den jeweiligen Prozessor optimierten LAPACK/BLAS-Routine durchgeführt, während die sehr komfortable Sprache C++ für die weniger ressourcenlastigen, administrativen Aufgaben eingesetzt wird. Das Programmpaket wurde auf drei verschiedenen Architekturen eingesetzt: Intels PII, DEC's ALPHA und auf einer VPP700/52, einem parallelen Höchstleistungsvektorrechner der Herstellerfirmen Siemens/Fujitsu. Die Entwicklung wurde hauptsächlich auf ersterem durchgeführt, während sämtliche hochdimensionalen Problemstellungen mit Hilfe der VPP700/52 angegangen worden sind.

A.2.1 Parallelisierung

Für die Parallelisierung des Programms wird das MPI (Message Passing Interface) der Netzgemeinde eingesetzt [173]. Dieses wurde der PVM (Parallel Virtual Machine), einer Entwicklung des *Oak Ridge National Laboratory*, vorgezogen, da es für MPI einen von dem MPIF (Message Passing Interface Forum) zertifizierten Standard gibt und PVM in Zukunft von den großen Herstellerfirmen nicht mehr unterstützt werden wird [174]. MPI hat sich aus diesen Gründen als de-Facto-Standard für die parallele Programmierung von Höchstleistungsrechnern etabliert.

Um die Dynamik einer Reaktion beschreiben zu können, ist die stationäre Schrödingergleichung für mehrere Gesamtenergien zu lösen. Das Programm ist deshalb in den Gesamtenergien unter ausschließlicher Verwendung von sogenannten *nonblocking* Befehlen parallelisiert. In einer Art Warteschlangenverfahren werden von einem Master-Prozessorelement (Master-PE) aus die zu berechnenden Gesamtenergien in Gruppen zu zweit auf die einzelnen Prozessorelemente verteilt. Deren Ergebnisse werden vom Master-PE anschließend wieder eingesammelt und das jeweilige PE anschließend mit einer weiteren Gesamtenergie-Rechnung beauftragt. Dieser bedarfsorientierte, flexible Verteilungsalgorithmus bietet sich an, da die Größe der zu iterierenden Matrizen von der Gesamtenergie abhängt und somit die Rechenzeit für jede Gesamtenergie verschieden

¹³Hier wird, um Konsistenz zu wahren, l statt j in den 3j-Symbolen verwendet.

	Vib.	Phon.	2-D Korr.	Rot.	Matrixgröße insg.
5-D mit 2-D Korrugation	2	25	7x7	0	2450
5-D mit 2-D Rotation	2	25	0x0	36/30/25/30	1800/1500/1250/1500
7-D mit opt. Basiswahl	2	25	1x1	25/20/16/20	1250/1000/800/1000

Tabelle A.1: Anzahl der Kanäle aller Freiheitsgrade, die in den Rechnungen verschiedener Dimensionalität typischerweise berücksichtigt werden. Für die Bestimmung zustandsaufgelöster Daten werden für den jeweiligen Freiheitsgrad u.U. mehr Kanäle verwendet. Die Lösungskonvergenz hinsichtlich der Kanalzahl ist für alle berechneten Abhängigkeiten überprüft worden. Die angegebene Anzahl der symmetrieseptierten Rotationszustände entsprechen einer Drehimpulsquantenzahl von $l_{\max} = 8$ bzw. $l_{\max} = 10$. In der 7-D Rechnung wird die Nichtkopplungsnaheung (2.117) verwendet.

ist. Während einer Rechnung auf dem jeweiligen Prozessorelement bedarf es bei dieser Aufteilung keiner weiteren Kommunikation. Durch gleichzeitige Verteilung von jeweils zwei Energien an die Prozessorelemente entsteht außerdem keinerlei Wartezeit, da schon mit der Rechnung für die zweite Energie begonnen werden kann, während der Transfer des Ergebnisses der ersten Rechnung, deren Annahme durch den Master-PE und die Zuweisung einer neuen Energie an das Element, erfolgt. Eine Parallelisierung dieser Struktur verlangt, dass ein Prozessorelement in der Lage sein muss, die Rechnung für eine Energie alleine durchführen zu können, d.h. es muss genug Speicher für die vorgegebene Matrixgröße besitzen. Da die VPP700/52 mit 2 GB pro PE hiermit reichlich ausgestattet ist, wurde auf den nächsten Schritt, der Parallelisierung einer Energierechnung, verzichtet. Dieser würde die Aufteilung einer Matrix auf verschiedene PEs beinhalten und somit eine viel umfangreichere Kommunikationsstruktur bedürfen. Da es noch keine parallelisierten *public domain* Routinen für die in der Rechnung notwendige Diagonalisierung einer nichthermiteschen Matrix gibt, bedarf es des weiteren entweder eines symmetrischeren Ansatzes für die Iterationsgleichungen (2.60) durch Verwendung von $\sqrt{\eta}\Phi$ als neue Wellenfunktion in (2.29,2.34) oder dem Rückgriff auf zweite Ordnung Störungstheorie zur Lösung dieses Problems [175].

A.2.2 Vektorisierung

Der Höchstleistungsvektorrechner VPP700/52 hat eine Peak-Performance der Vektoreinheit von 2 GFlops. Die Skalareinheit schafft gerade ein Zehntel dieser Leistung: 200 MFlops. Dank der intensiven Nutzung der vom Hersteller vektorisierten LAPACK/BLAS-Routinen, vor allem für

	Iterationen/E.	MByte/E.	$t_{\text{CPU}}/E.$	Vektorisierung
5-D mit 2-D Korrugation	1	744	6h17min	82 %
5-D mit 2-D Rotation	4	424	6h04min	85 %
7-D mit opt. Basiswahl	9x4=36	272	17h51min	84 %

Tabelle A.2: Mittlerer Ressourcenbedarf der verschiedenen Rechnungen pro Gesamtenergie auf der VPP700/52 des Leibniz-Rechenzentrums in München. Für die numerische Bestimmung der experimentellen Größen sind zwischen 16 und 64 Gesamtenergien zu berechnen. In einer 7-D Rechnung müssen neun Iterationen pro Gesamtenergie für die 3x3 berücksichtigten optimierten Zustände in der Nichtkopplungsnaheung (2.117) durchgeführt werden und zwar jeweils für die vier symmetrieseptierten Sätze von Rotationszuständen.

die bei großen Matrizen alles dominierende Matrixmultiplikation, konnte von einer detaillierten Optimierung der Vektorisierung des C++-Codes abgesehen werden: Lediglich einige rechenintensive Routinen sind in Fortran geschrieben, um die bessere automatische Vektorisierung des Fortrancompilers für diese nutzen zu können. Bei einer 5-D Rechnung liegt der Vektorisierungsgrad bei über 80%, wobei die Peak-Performance der Maschine in vielen Passagen der Rechnung erreicht wird. Tab. A.1 zeigt die nach Freiheitsgraden aufgeschlüsselte Anzahl der typischerweise verwendeten Kanäle in der INTRA-LORE Iteration. Der hierfür notwendige Ressourcenbedarf ist in Tab. A.2 zusammengestellt.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Zangwill: *Physics at surfaces*, Cambridge University Press, Cambridge (1988).
- [2] M. Henzler und W. Göppel: *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart (1991).
- [3] B. Bhushan, J. N. Israelachvili und U. Landman.
- [4] M. Born und R. Oppenheimer: *Ann. der Phys.* **84**, 457 (1927).
- [5] P. Saalfrank: *Chem. Phys.* **193**, 119 (1995).
- [6] S. Harris und S. Holloway: *Surf. Rev. and Lett.* **1**, 615 (1994).
- [7] A. Schindlmayr: Private Mitteilung, September 1999.
- [8] G. L. Hofacker: *Z. Naturforschung* **18a**, 607 (1963).
- [9] C. C. Rankin und J. C. Light: *J. Chem. Phys.* **51**, 1701 (1969).
- [10] Y. Miura, H. Kasai und W. A. Diño: *J. Phys. Soc. Jap.* **68(3)**, 887 (1999).
- [11] D. D. Eley und E. K. Rideal: *Nature* **146**, 401 (1940).
- [12] W. Brenig, A. Groß und R. Russ: *Z. Phys. B* **96**, 231 (1994).
- [13] G. Miller und J. C. Light: *J. Chem. Phys.* **54**, 1635 (1970).
- [14] Y. Chiba und W. Brenig: *Surf. Sci.* **306**, 406 (1994).
- [15] S. Küchenhoff: Dissertation, Technische Universität München, (1990).
- [16] M. F. Hilf: Diplomarbeit, Technische Universität München, (1996).
- [17] R. Russ: Dissertation, Technische Universität München, (1995).
- [18] S. F. Shane, K. W. Kolasinski und R. N. Zare: *J. Chem. Phys.* **97**, 1520 (1992).
- [19] H. Kasai und A. Okiji: *Surf. Sci.* **242**, 394 (1991).
- [20] W. Brenig und H. Kasai: Private Mitteilung, 1999.
- [21] C. M. Wei, A. Groß und M. Scheffler: *Phys. Rev. B.* **57**, 15572 (1998).
- [22] J. C. Polanyi und W. H. Wong: *J. Chem. Phys.* **51**, 1439 (1969).
- [23] G. R. Darling und S. Holloway: *Surf. Sci.* **304**, L461 (1994).
- [24] A. Groß: *J. Chem. Phys.* **102**, 5045 (1995).
- [25] M. Karikorpi, S. Holloway, N. Henriksen und J. K. Nørskov: *Surf. Sci.* **179**, L41 (1987).
- [26] P. Bratu, W. Brenig, A. Groß, M. Hartmann, U. Höfer, P. Kratzer und R. Russ: *Phys. Rev. B.* **54**, 5978 (1996).
- [27] W. Brenig, A. Groß, U. Höfer und R. Russ: *Phys. Stat. Sol. (a)* **159**, 75 (1997).

- [28] W. Brenig, A. Groß, U. Höfer, P. Kratzer und R. Russ: Elementary Processes in Excitations and Reactions on Solid Surfaces, Herausgeber: A. Okiji, H. Kasai and K. Makoshi, Springer, Berlin (1996).
- [29] G. Comsa und R. David: Surf. Sci. Rep. **5**, 145 (1985).
- [30] F. Healey, R. N. Carter, G. Worthy und A. Hodgson: Chem. Phys. Lett. **243**, 133 (1995).
- [31] R. J. Gallagher und J. B. Finn: J. Chem. Phys. **60**, 348 (1974).
- [32] M. Dürr, M. B. Raschke und U. Höfer: J. Chem. Phys. **111**, 10411 (1999).
- [33] H. Hou, Y. Huang, S. J. Gulding, C. T. Rettner, D. J. Auerbach und A. M. Wodtke: Science **284**, 1647 (1999).
- [34] H. Tal-Ezer und R. Kosloff: J. Chem. Phys. **81(9)**, 3967 (1984).
- [35] C. Lanczos: J. Res. Natl. Bur. Stand. **45**, 255 (1950).
- [36] U. Manthe, H. D. Meyer und L. S. Cederbaum: J. Chem. Phys. **97**, 3199 (1992).
- [37] N. Makri und W. H. Miller: J. Chem. Phys. **87**, 5781 (1987).
- [38] M. D. Feit, J. A. Fleck und A. Steiger: J. Comp. Phys. **47**, 412 (1982).
- [39] A. Askar und A. S. Cakmak: J. Chem. Phys. **68**, 2794 (1978).
- [40] P. Kratzer: Dissertation, Technische Universität München, (1993).
- [41] R. Kosloff: J. Phys. Chem. **92**, 2087 (1988).
- [42] W. Brenig, T. Brunner, A. Groß und R. Russ: Z. Phys. B **93**, 91 (1993).
- [43] W. Brenig und R. Russ: Surf. Sci. **315**, 195 (1994).
- [44] J. P. Dahl und M. Springborg: J. Chem. Phys. **88**, 4535 (1988).
- [45] W. Brenig, R. Brako und M. F. Hilf: Z. phys. Chem. **197**, 237 (1996).
- [46] W. Brenig, M. F. Hilf und R. Brako: wird veröffentlicht .
- [47] D. Haneman: Rep. Prog. Phys. **50**, 1045 (1987).
- [48] V. G. Lifshits, A. A. Saranin und A. V. Zotov: Surface Phases on Silicon, Wiley, Chichester (1994).
- [49] W. Mönch: Semiconductor Surfaces and Interfaces, Springer, Berlin (1995).
- [50] P. Krüger und J. Pollmann: Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [51] J. A. Kubby und J. J. Boland: Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [52] J. Pollmann, P. Krüger, M. Rohlfing, M. Sabisch und D. Vogel: Appl. Surf. Sci. **104**, 1 (1996).
- [53] H. Schlichting, D. Menzel, T. Brunner und B. W.: J. Chem. Phys. **97**, 44453 (1992).
- [54] K.-D. Rinnen, M. A. Buntine, D. A. V. Kliner, R. N. Zare und W. M. Huo: J. Chem. Phys. **95**, 214 (1991).
- [55] U. Höfer: Appl. Phys. A **63**, 533 (1996).
- [56] Y. Wang, M. J. Bronikowski und R. J. Hamers: Surf. Sci. **331**, 64 (1992).
- [57] C. Isobe, H. C. Cho und J. E. Crowell: Surf. Sci. **295**, 99 (1993).
- [58] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, C. M. Goringe, I. Goldfarb und G. A. D. Briggs: Surf. Sci. **394**, 79 (1997).

- [59] J. H. G. Owen, K. Miki, D. R. Bowler, C. M. Goringe, I. Goldfarb und G. A. D. Briggs: Surf. Sci. **394**, 91 (1997).
- [60] J. T. Law: J. Chem. Phys. (1959).
- [61] H. Ibach und J. E. Rowe: Surf. Sci. **43**, 481 (1974).
- [62] J. A. Appelbaum und D. R. Hamann: Topics in Current Physics: Theory of Chemisorption, Herausgeber: J. R. Smith, Springer, Berlin (1980).
- [63] Y. J. Chabal und K. Raghavachari: Phys. Rev. Lett. **53**, 282 (1984).
- [64] Y. J. Chabal, A. L. Harris, K. Raghavachari und J. C. Tully: Int. J. Mod. Phys. B **7**, 1031 (1993).
- [65] A. Groß: Appl. Phys. A **67**, 627 (1998).
- [66] A. Eichler, J. Hafner, A. Groß und M. Scheffler: Chem. Phys. Lett. **311**, 1 (1999).
- [67] A. Groß: Surf. Sci. Rep. **32**, 291 (1998).
- [68] A. Groß, B. Hammer, M. Scheffler und W. Brenig: Phys. Rev. Lett. **73**, 3121 (1994).
- [69] A. Groß, S. Wilke und M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **75**, 2718 (1995).
- [70] U. Höfer, L. Li und T. F. Heinz: Phys. Rev. B **45**, 9485 (1992).
- [71] Y.-S. Park, J.-S. Bank und J. Lee: Surf. Sci. **283**, 209 (1992).
- [72] Y.-S. Park, J.-Y. Kim und J. Lee: J. Chem. Phys. **74**, 2074 (1992).
- [73] K. W. Kolasinski, W. Nessler, A. de Meijere und E. Hasselbrink: Phys. Rev. Lett. **72**, 1356 (1994).
- [74] P. Kratzer, B. Hammer und J. K. Nørskov: Chem. Phys. Lett. **229**, 645 (1994).
- [75] C. J. Wu, I. V. Ionova und E. A. Carter: Phys. Rev. B **49**, 13488 (1994).
- [76] K. W. Kolasinski, W. Nessler, K.-H. Bornscheuer und E. Hasselbrink: J. Chem. Phys. **101**, 7082 (1994).
- [77] P. Kratzer, B. Hammer und J. K. Nørskov: Phys. Rev. B **51**, 13432 (1995).
- [78] P. Kratzer, R. R. und W. Brenig: Surf. Sci. **345**, 125 (1995).
- [79] E. Pehlke und M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **74**, 952 (1995).
- [80] K. W. Kolasinski: Int. J. of Mod. Phys. B **9**, 2753 (1995).
- [81] P. Bratu und U. Höfer: Phys. Rev. Lett. **74**, 1625 (1995).
- [82] A. Vittadini und A. Selloni: Chem. Phys. Lett. **235**, 334 (1995).
- [83] P. Nachtigall und K. D. Jordan: J. Chem. Phys. **102**, 8249 (1995).
- [84] P. Bratu, K. L. Kompa und U. Höfer: Chem. Phys. Lett. **251**, 1 (1996).
- [85] A. C. Luntz und Kratzer: J. Chem. Phys. **104**, 3075 (1996).
- [86] D. J. Doren: Adv. Chem. Phys. **95**, 1 (1996).
- [87] M. R. Radeke und E. A. Carter: Rev. Phys. Chem. **48**, 243 (1997).
- [88] A. Groß, M. Bockstedte und M. Scheffler: Phys. Rev. Lett. **79**, 701 (1997).
- [89] d. J. R. Silva, M. R. Radeke und E. A. Carter: Surf. Sci. **381**, L628 (1997).
- [90] K. Cho, E. Kaxiras und J. D. Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. **79**, 5078 (1997).

- [91] A. Vittadini und A. Selloni: Surf. Sci. Lett. **383**, L779 (1997).
- [92] A. Biedermann, E. Knoesel, Z. Hu und T. F. Heinz: Phys. Rev. Lett. **83**, 1810 (1999).
- [93] M. Dürr: Diplomarbeit, Technische Universität München, (1998).
- [94] M. B. Raschke: Dissertation, Max-Planck-Institut für Quantenoptik, (1999).
- [95] H. Haken und H. C. Wolf: Molekülphysik und Quantenchemie, Springer, Berlin (1997).
- [96] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey (1963).
- [97] R. E. Schlier und H. E. Farnsworth: J. Chem. Phys. **30**, 917 (1959).
- [98] T. R. M., R. Hamers und J. E. Demuth: Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [99] K. Takayanagi, Y. Tanishiro, S. Takahashi und M. Takahashi: Surf. Sci. **164**, 367 (1985).
- [100] U. Höfer, L. Leping, G. A. Ratzlaff und T. F. Heinz: Phys. Rev. B **52**, 5264 (1995).
- [101] R. A. Wolkow: Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [102] J. Dabrowski und M. Scheffler: Appl. Surf. Sci. **56**, 15 (1992).
- [103] E. L. Bullock, R. Gunella, L. Patthey, T. Abukawa, S. Kono, C. R. Natoli und L. S. O. Johansson: Phys. Rev. Lett. **74**, 2756 (1995).
- [104] D. J. Chadi: Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [105] E. Pehlke und P. Kratzer: Phys. Rev. B **59**, 2790 (1999).
- [106] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nichols und S. A. Flodström: Phys. Rev. B **24**, 4684 (1981).
- [107] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson und G. V. Hansson: Phys. Rev. B **42**, 1305 (1990).
- [108] J. T. Law: J. Chem. Phys. **30**, 1568 (1959).
- [109] U. Hansen und P. Vogl: Phys. Rev. B **57**, 13295 (1998).
- [110] G. S. Higashi, R. S. Becker, Y. J. Chabal und A. J. Becker: Appl. Phys. Lett. **58**, 1656 (1991).
- [111] P. Jakob und Y. J. Chabal: J. Chem. Phys. **95**, 2897 (1991).
- [112] R. J. Hamers, P. Avouris und F. Bozso: Phys. Rev. Lett. **59**, 2071 (1987).
- [113] J. J. Boland: Adv. Phys. **42**, 129 (1993).
- [114] A. Vittadini, A. Selloni und M. Casarin: Phys. Rev. B **49**, 11191 (1994).
- [115] J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, D. R. Hamann, H. D. Hagsturm und T. Sakurai: Surf. Sci. **70**, 659 (1978).
- [116] J. J. Boland: Phys. Rev. Lett. **67**, 1539 (1991).
- [117] J. E. Northrup: Phys. Rev. B **51**, 2218 (1995).
- [118] R. Gomer: Re. Prog. Phys. **53**, 917 (1990).
- [119] J. H. G. Owen, D. R. Bowler, C. M. Goringe, K. Miki und G. A. D. Briggs: Phys. Rev. B **54**, 14153 (1996).
- [120] A. Vittadini, A. Selloni und M. Casarin: Surf. Sci. Lett. **289**, L625 (1993).
- [121] G. Schulze und M. Henzler: Surf. Sci. **124**, 336 (1983).

- [122] M. Liehr, C. M. Greenlief, M. Offenbergl und S. R. Kasi: J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 2960 (1990).
- [123] E. P. Wenaas: J. Chem. Phys. **54**, 376 (1971).
- [124] H. A. Michelsen und D. J. Auerbach: J. Chem. Phys. **94**, 7502 (1991).
- [125] W. Brenig in: Kinetics of Interface Reactions, Herausgeber: M. Grunze und H. J. Kreuzer, Springer, Berlin (1987).
- [126] M. B. Raschke und U. Höfer: Appl. Phys. B **68**, 649 (1999).
- [127] M. B. Raschke und U. Höfer: Phys. Rev. B **59**, 2783 (1999).
- [128] M. Dürr: Private Mitteilung, 1999.
- [129] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates und K. C. Janda: Phys. Rev. Lett. **62**, 567 (1989).
- [130] K. Sinniah, M. G. Sherman, L. B. Lewis, W. H. Weinberg, J. T. Yates und K. C. Janda: J. Chem. Phys. **92**, 5700 (1990).
- [131] M. L. Wise, B. G. Koehler, P. Gupta, P. A. Coon und S. M. George: Surf. Sci. **258**, 166 (1991).
- [132] M. P. D'Evelyn, Y. L. Yang und L. F. Sutcu: J. Chem. Phys. **96**, 852 (1992).
- [133] K. W. Kolasinski, S. F. Shane und R. N. Zare: J. Chem. Phys. **96**, 3995 (1992).
- [134] P. Nachtigall, K. D. Jordan und C. Sosa: J. Chem. Phys. **101**, 2648 (1994).
- [135] Z. Jing und J. L. Witten: J. Chem. Phys. **98**, 7466 (1993).
- [136] Z. Jing und J. L. Witten: J. Chem. Phys. **102**, 3867 (1995).
- [137] C. J. Wu, I. V. Ionova und E. A. Carter: **295**, 64 (1993).
- [138] M. R. Radeke und E. A. Carter: Surf. Sci. **355**, L289 (1996).
- [139] M. R. Radeke und E. A. Carter: Phys. Rev. B **54**, 11803 (1996).
- [140] E. Penev, P. Kratzer und M. Scheffler: J. Chem. Phys. **110**, 3986 (1999).
- [141] G. A. Reider, U. Höfer und T. F. Heinz: J. Chem. Phys. **94**, 4080 (1991).
- [142] S. F. Shane, K. W. Kolasinski und R. N. Zare: J. Chem. Phys. **97**, 3704 (1992).
- [143] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias und J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys. **64**, 1045 (1992).
- [144] E. Pehlke: in Vorbereitung .
- [145] M. F. Hilf und W. Brenig: J. Chem. Phys. **112**, 3313 (2000).
- [146] M. F. Hilf und W. Brenig: wird veröffentlicht .
- [147] K. W. Kolasinski, W. Nessler, K.-H. Bornscheuer und E. Hasselbrink: Surf. Sci. **485**, 331 (1995).
- [148] M. L. Wise, G. G. Koehler, P. Gupta, P. A. Coon und S. M. George: Surf. Sci. **258**, 166 (1991).
- [149] H. C. W. Beijerinck und N. F. Verster: Physica **11c**, 327 (1981).
- [150] F. d. Martini und J. Ducuing: Phys. Rev. Lett. **17**, 117 (1966).
- [151] H. Bilz und W. Kress: *Phonon Dispersion Relations in Insulators*: Springer, Berlin (1978).
- [152] D. C. Allan und E. J. Mele: Phys. Rev. Lett. **53**, 826 (1984).
- [153] F. Stucki, A. Schaefer, A. J. R., G. J. Lapeyre und W. Göpel: Sol. Stat. Comm. **47**, 795 (1983).

- [154] A. Okiji, H. Kasai und W. A. Diño, in: Current Problems in Condensed Matter, Hrsg: Morán-López, Plenum Press, New York (1998).
- [155] H. A. Michelsen, C. T. Rettner, D. J. Auerbach und R. N. Zare: J. Chem. Phys. **98**, 8294 (1992).
- [156] C. T. Rettner, H. A. Michelsen und D. J. Auerbach: J. Chem. Phys. **102**, 4625 (1995).
- [157] M. Dürr: Private Mitteilung, Januar 2000.
- [158] P. Nachtigall, K. D. Jordan, A. Smith und H. Jónsson: J. Chem. Phys. **104**, 148 (1996).
- [159] J. M. Bowman, B. Gazdy und Q. Sun: J. Chem. Phys. **91**, 2959 (1989).
- [160] W. H. Miller, W. L. Hase und C. L. Darling: J. Chem. Phys. **91**, 2863 (1989).
- [161] A. Groß: J. Chem. Phys. **110**, 8696 (1999).
- [162] G. J. Kroes, E. J. Baerends und R. C. Mowrey: Phys. Rev. Lett. **78**, 3583 (1997).
- [163] J. Dai und J. C. Light: J. Chem. Phys. **107**, 2959 (1997).
- [164] A. Groß, C. M. Wei, und M. Scheffler: Surf. Sci. **416**, L1095 (1998).
- [165] D. H. Zhang und Z. J. Z. H.: J. Chem. Phys. **101**, 1146 (1994).
- [166] J. Zúñiga, A. Hidalgo, J. M. Francés, A. Requena, A. López Piñeiro und F. J. Olivares del Valle: Phys. Rev. A **38**, 4205 (1988).
- [167] R. H. Tipping und J. F. Ogilvie: J. Chem. Phys. **79**, 2537 (1983).
- [168] A. Jason und C. Gallas: Phys. Rev. A **21**, 1829 (1980).
- [169] V. S. Vasan und R. J. Cross: J. Chem. Phys. **78**, 3869 (1983).
- [170] A. R. Edmonds: Angular Momentum in Quantum Mechanics, Princeton University Press, Princeton (1974).
- [171] *LAPACK/BLAS-Bibliothek*: www.netlib.org, 1992.
- [172] B. Gammel: *MATPACK Version 1.3*: www.matpack.de, 1998.
- [173] *Message Passing Interface, Version 1.1*: www.mpi-forum.org, 1995.
- [174] *Parallel Virtual Machine, Version 3.4*: Oak Ridge National Laboratory, www.epm.ornl.gov/pvm, 1997.
- [175] A. Groß: Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 389 (2000).