

Teilprojekt A5: **Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen**

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. G. Ertl**

Dienstanschrift: **Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Abt. Phys. Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8413 5100 Fax: 0049 30 8413 5106
E-Mail: ertl@fhi-berlin.mpg.de
Internet: <http://w3.rz-berlin.mpg.de/pc/pc.html>

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. M. Wolf**

Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik,
Arnimallee 14, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8385 6060 Fax: 0049 30 8385 6059
E-Mail: wolf@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~femtoweb>

Teilprojektleiter: **Priv.-Doz. Dr. W. Ekardt**

Dienstanschrift: **Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Abt. Phys. Chemie, Faradayweg 4-6, 14195 Berlin**

Kommunikation: Tel: 0049 30 8413 4858 Fax: 0049 30 8413 4621
E-Mail: ekardt@fhi-berlin.mpg.de
Internet: <http://w3.rz-berlin.mpg.de/~schoene/>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie, theoretische Physik, Vielteilchenphysik,
Ultrakurzzeitspektroskopie an Oberflächen**

Keywords: **Dynamics of surface reactions, vibrational spectroscopy,
quasiparticles in crystals**

Summary of results obtained during the period 1998 – 2000

Project A5, consisting of two experimental (UP1 and UP2) and a theoretical subunit (UP3), has focussed on the investigation of ultrafast photon-induced reactions on metal surfaces and the identification of mechanisms to control such reactions. In UP1, simple model systems like oxidation and desorption of adsorbed molecules were studied. In the system CO and O on Ru, both processes originate from different substrate mediated mechanisms giving rise to a new reaction pathway by femtosecond laser excitation. In addition, a new surface and molecule sensitive nonlinear frequency generation scheme (SFG) was developed which allows to resolve a surface reaction in its intermediate steps. UP2 concentrated on the selective manipulation of the electronic degrees of freedom of a surface/adsorbat system. The goal was to find parameters which influence the lifetime of an excited state and how this lifetime changes by the variation of the coupling between the excited state and the relaxations channels in the metal substrate. The focus of UP3 was on the theoretical description of the dynamics of excited states in metals from first principles. These *ab initio* calculations became necessary after it turned out that the results of the simple Fermi liquid theory for the lifetime of excited electrons failed to reproduce the experimental data. Using many-body perturbation theory and fully including the band structure of the systems under consideration the experimental data could be well explained. Furthermore a model was developed to describe the photohole-photo-electron interaction in metals on short time scales. This lead to the concept of transient excitons in metals.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 1998 - 2000

Das Teilprojekt A5 hatte zum Ziel, ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen auf Festkörperoberflächen zu untersuchen und Mechanismen zu identifizieren, mit denen solche Reaktionen gezielt kontrolliert werden können. Das Teilprojekt gliedert sich auf in die zwei experimentellen Unterprojekte UP1 und UP2 sowie das theoretische Unterprojekt UP3. Das Unterprojekt UP1, *Analyse und Steuerung von Oberflächenreaktionen durch Anregung von Schwingungsmoden*, beschäftigte sich mit der Dynamik von Oberflächenreaktionen, die durch Anregung mit Femtosekunden-Laserpulsen gezielt beeinflusst werden können. Einfache Modellsysteme wie Oxidation und Desorption von Adsorbaten standen hierbei im Mittelpunkt. In den Unterprojekten UP2, *Steuerung von Oberflächenreaktionen durch Modifikation*

elektronischer Freiheitsgrade, und UP3, *Elektronendynamik in photochemisch relevanten Einelektronenzuständen*, wurde die Rolle der elektronischen Freiheitsgrade untersucht. Dies geschah im UP2 durch eine Modifikation elektronischer Freiheitsgrade des Systems Oberfläche/Adsorbat. Da jedoch selbst für das einfache System eines Volumenkristalls bisher nur ein sehr rudimentäres Verständnis der mikroskopischen physikalischen Abläufe bei der Femtosekundspektroskopie vorhanden war, konzentrierte sich das theoretische UP3 zunächst darauf, eben diese mittels *ab-initio* Rechnungen zu untersuchen. Die so gewonnenen Einsichten können nun dazu benutzt werden, Oberflächen/Adsorbat-Systeme zu untersuchen. Die Beschreibung des Einflusses der Ionen fehlt bislang in der theoretischen Beschreibung. Sie soll jedoch in der Zukunft mit einbezogen werden (siehe Antrag für die zweite Förderperiode).

UP1: Analyse und Steuerung von Oberflächenreaktionen durch Anregung von Schwingungsmoden

In diesem Unterprojekt wurde die Dynamik einfacher chemischer Reaktionen an Oberflächen nach Anregung durch Femtosekundenpulse untersucht. Ausgehend von dem Koadsorbatssystem CO/O/Ru(001) konnte mit Hilfe von 2-Puls-Korrelations-Experimenten gezeigt werden, dass Desorption und Oxidation von CO durch unterschiedliche substrat-vermittelte Anregungsmechanismen ausgelöst werden und auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen. Insbesondere im Falle der elektronenvermittelten CO-Oxidation ist es mittels Femtosekunden-Laseranregung erstmals gelungen, eine Oberflächenreaktion auszulösen ($\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$), die im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen nicht zugänglich ist. Durch Messung der Flugzeitverteilungen der Reaktionsprodukte und der Isotopeneffekte in Kombination mit theoretischen Untersuchungen konnte dabei ein Bild vom zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus entworfen werden. Um die Einzelschritte einer Oberflächenreaktion durch den Nachweis von Intermediaten direkt auf der Oberfläche auflösen zu können, wurde die Breitband-Infrarot-Summenfrequenzerzeugung (SFG) als oberflächen- und molekulspezifische Methode eingeführt. Anhand des Systems CO/Ru(001) konnte dabei das Potential dieser Methode demonstriert und die Dynamik von Adsorbatschwingungen unter CO-Desorptions-Bedingungen studiert werden. Als Folge der hohen Empfindlichkeit der Breitband-Infrarot-SFG war es zudem möglich, heiße Banden der CO-Streckschwingung zu detektieren und somit direkt die CO-Bindungsenergie zu bestimmen bzw. die Delokalisierung

der Schwingungsenergie mit einsetzender Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den CO-Molekülen zu untersuchen. In der Arbeitsgruppe wurde somit in der vergangenen Förderperiode ein großer Erfahrungsschatz auf dem Gebiet der Femtosekundendynamik und zeitaufgelösten IR-Schwingungsspektroskopie von Oberflächenreaktionen erarbeitet.

Die fs-laserinduzierte CO-Oxidation auf Ru(001) stellt den Prototyp einer Oberflächenreaktion dar, die zeigt, dass durch diese ultraschnelle Anregung ein neuer Reaktionspfad ($\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$) eingeschlagen wird, der im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen nicht möglich ist [BFH99, HFB00]. Als Methoden werden Flugzeitmessungen, zeitaufgelöste Zwei-Puls-Korrelationsmessungen, Pump-Fluenzabhängigkeiten der Reaktionsausbeute und Isotopenaustausch verwendet. In einem typischen Experiment wird die Oberfläche mit CO und O bedeckt und die Ausbeute der Reaktionsprodukte mit Hilfe eines Massenspektrometers nach Anregung mit Femtosekunden-Laserpulsen gemessen.

Abb. 1 zeigt die Flugzeitverteilungen für CO-Desorption und Bildung von CO_2 nach Anregung mit 800 nm, 110 fs-Laserpulsen. Durch thermische Anregung einer Ru(001)-Oberfläche, die mit 0.5 ML (Monolagen) Sauerstoff und CO bedeckt ist, kann unter Ultrahochvakuum (UHV)-Bedingungen kein CO_2 gebildet werden [1]. Stattdessen führt die

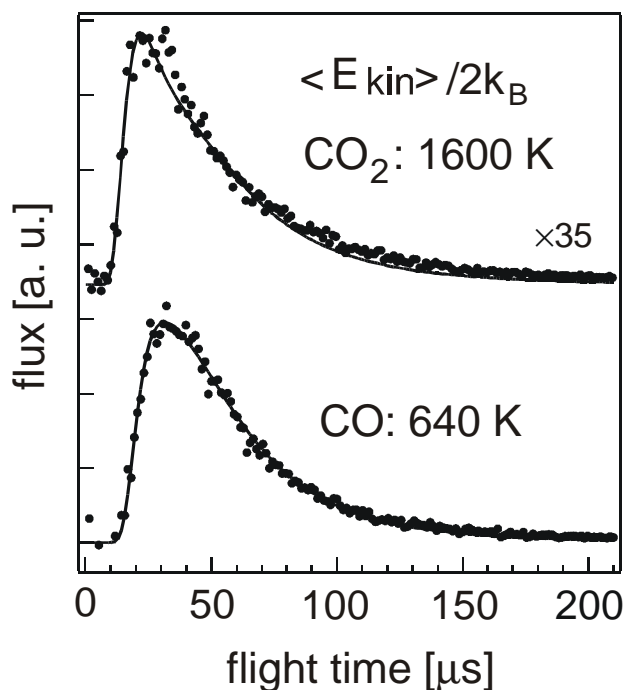


Abb. 1: CO- und CO_2 -Flugzeitspektren nach fs Laseranregung der $\text{CO}_2/\text{O}/\text{Ru}(001)$ -Oberfläche. Die Translations-Temperaturen ergeben sich aus einem Fit der Datenpunkte an eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung entsprechender Temperatur. Der Offset der Daten dient der Übersichtlichkeit [BFH99].

rein thermische Anregung sukzessive zur CO-Desorption zwischen 200 und 400 K und zur rekombinativen Desorption von molekularem Sauerstoff oberhalb von 1200 K. Da die Bindungsenergie von CO/Ru(001) kleiner ist als die Energie, die für die O-Aktivierung aufgebracht werden muss, erfolgt unter diesen Bedingungen mit zunehmender Temperatur ausschließlich CO-Desorption und *keine* CO-Oxidation. Die Bildung von CO₂ kann allerdings durch energiereiche fs-Laserpulse (10-50 mJ/cm²) ausgelöst werden.

Wie in Abb. 1 gezeigt, wird auf diese Weise ein neuer Reaktionspfad eröffnet /BFH99/. Aus den Flugzeitverteilungen lassen sich Translationstemperaturen für CO und CO₂ von 640 K und 1600 K ermitteln, das Verzweigungsverhältnis CO/CO₂ beträgt 35:1. Um zwischen den verschiedenen Mechanismen unterscheiden zu können, nach denen die zunächst im Metallsubstrat deponierte Energie in die Adsorbatfreiheitsgrade fließt, wird die Methode der Zwei-Puls-Korrelation verwendet: Hierbei wird die CO/O/Ru(001)-Oberfläche von zwei zeitlich gegeneinander verzögerten fs-Pulsen (800 nm) bestrahlt und die Ausbeute an CO und CO₂ als Funktion der Verzögerung gemessen.

Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abb. 2 dargestellt. Die Zwei-Puls-Korrelation für CO₂ zeigt einen äußerst schnellen Verlauf mit einer Halbwertsbreite von 3 ps. Da diese Zeitskala mit der Zeitskala korreliert, auf der die heißen Metallelektronen mit den Gitterphononen equilibrieren, wird die CO-Oxidation einem elektronenvermittelten Anregungsmechanismus zugeschrieben. Andererseits weist der langsame Signalverlauf (mit 20 ps Halbwertsbreite) im Falle der CO-Desorption auf einen Mechanismus hin, der durch die Ankopplung des Adsorbats an Phononen bestimmt wird. Diese Interpretationen werden durch die ebenfalls in Abb. 2 gezeigten theoretischen Berechnungen unter Verwendung des Modells der gekoppelten Wärmebäder bestätigt, welche die experimentellen Daten sehr gut beschreiben /BFH99,FBD00/. Im Falle der CO-Oxidation ergibt sich dabei für die optimale Anpassung der experimentellen Daten eine Aktivierungsenergie von 1.8 eV und eine Zeitkonstante von 0.5 ps für die ultraschnelle Ankopplung der Elektronen an das Adsorbat. Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der CO₂-Bildung konnte durch Isotopenaustausch-Experimente beantwortet werden, wobei die Oberfläche mit einer 50/50-Mischung von ¹⁶O/¹⁸O bzw. ¹²C/¹³C und Koadsorption der jeweils anderen Reaktionskomponente bedeckt wurde. Während bei der CO₂-Bildung kein Isotopeneffekt bzgl. CO auftritt, erhält

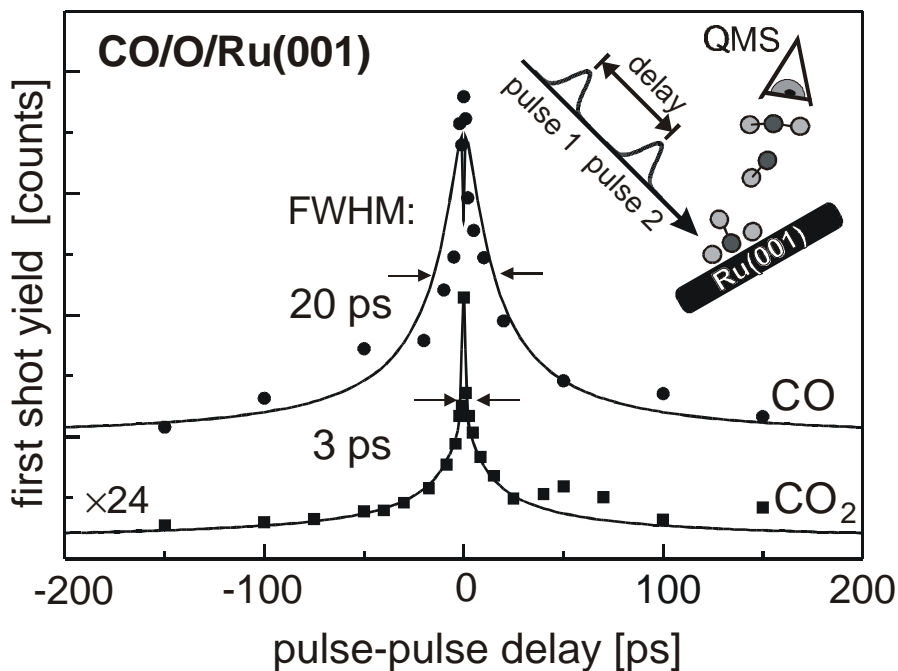


Abb. 2: Zwei-Puls-Korrelation für die laserinduzierte Desorption und Oxidation von CO. Die verschiedenen Reaktionsmechanismen spiegeln sich in den deutlich unterschiedlichen Halbwertsbreiten der Messreihen wider. Die auf dem Reibungsmodell basierenden Simulationen (durchgezogene Linien) liefern im Falle der CO₂-Oxidation eine Aktivierungsenergie von $E_a=1.8\text{eV}$ und eine Elektronen-Adsorbat-Kopplungszeit von $\tau_{el}=0.5\text{ps}$. Im Inset ist die Technik der Zwei-Puls-Korrelation schematisch dargestellt /BFH99/.

man einen Isotopeneffekt von 2.2 ± 0.3 für die Verhältnis der Ausbeuten von ¹⁶OCO und ¹⁸OCO. Dies lässt auf einen elektronisch vermittelten Anregungsmechanismus schließen und identifiziert sich durch heiße Substrat-Elektronen vermittelte Sauerstoff-Aktivierung als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der CO-Oxidation /BFH99/.

Folgender Mechanismus (Abb. 3) für die Reaktion von CO mit koadsorbierten Sauerstoffatomen auf Ru(001) lässt sich aufstellen /HFB00/: Durch optische Anregung mit einem energiereichen fs-Puls wird eine heiße Elektronenverteilung (die durch transiente Temperaturen der Fermi-Verteilung von 4000-5000 K charakterisiert ist) innerhalb des Metallsubstrats erzeugt. Elektronen, die auf diese Weise angeregt werden, können ein unbesetztes antibindendes Orbital der Ru-O-Bindung bevölkern. Ein solches Orbital befindet sich nach Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Berechnungen 1.7 eV oberhalb des Fermi-Niveaus. Die transiente

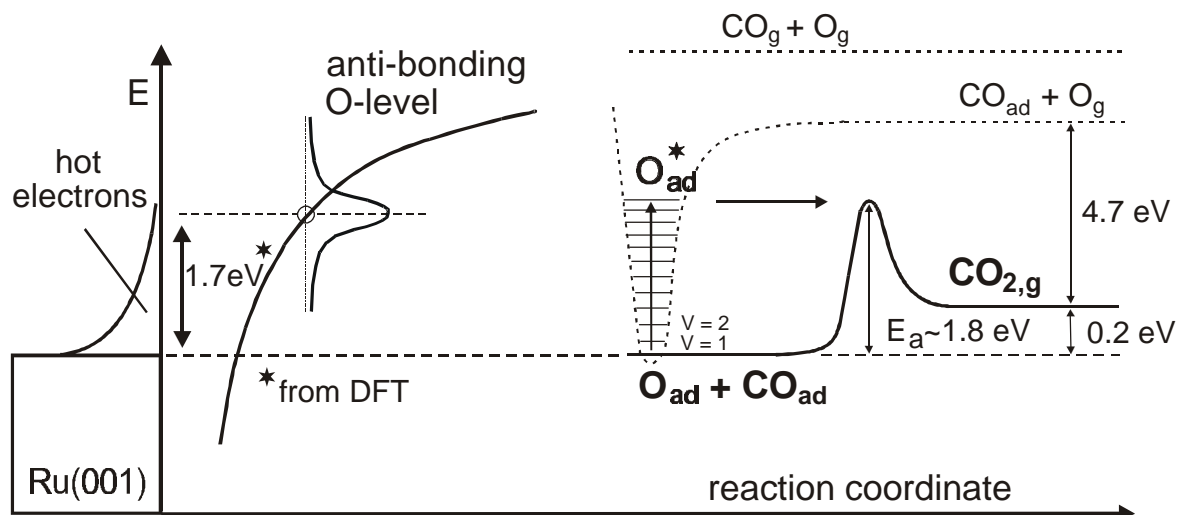


Abb. 3: Bildungsmechanismus von CO_2 auf Ru(001) nach fs-Laseranregung (siehe Text) /HBF00/.

Besetzung dieser Adsorbatresonanz führt zu einem Energietransfer zwischen den heißen Elektronen und der Ru-O-Bindung und resultiert in deren Schwingungsanregung, was die Reaktion mit dem koadsorbierten CO möglich macht. Diese Reaktion zwischen CO und O führt zu stark translationsangeregten CO_2 -Molekülen (s. Abb. 1). Die Ursache dafür ist anhand des in Abb. 3 gezeigten Potentialdiagramms ersichtlich. Als Folge der Bildung des thermodynamisch stabilen CO_2 fließt ein Teil der bei der Reaktion frei werdenden Energie in die Translation der CO_2 -Moleküle (neben Schwingungs- und Rotationsanregung) und führt somit zu dem beobachteten Überschuss an Translationsenergie. Mit Hilfe der Ergebnisse unserer Isotopenaustausch-Experimente, die die Aktivierung des stark an die Oberfläche gebundenen Sauerstoffs ($E_b=4.9$ eV bei 0.5 ML) als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt für die CO_2 -Bildung verantwortlich machen, kann unter Verwendung des Modells der elektronischen Reibung die Energiebarriere E_a für die Reaktion zu 1.8 eV bestimmt werden. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis neuerer DFT-Rechnungen [2], welche ausgehend von Ru(001)-p(2x2)-(CO+O) für die CO-Oxidation einen Wert von $E_a=1.4$ eV liefern.

Wichtige Vorarbeiten für die in der nächsten Förderperiode geplanten Arbeiten zur Steuerung von Verzweungsverhältnissen und der Isotopenselektivität von Oberflächen-Photoreaktionen wurden mittels stationärer und zeitaufgelöster Infrarot (IR)-Schwingungsspektroskopie durchgeführt. Zur direkten, zeitaufgelösten Analyse von transienten Reaktionsprodukten an der

Oberfläche wurde die Methode der Breitband- SFG mit ultrakurzen IR-Pulsen entwickelt und erfolgreich am Beispiel der photoinduzierten Desorption von CO-Molekülen auf Ru(001) demonstriert /BHF00/. Während es bei herkömmlicher IR-VIS-SFG (VIS = *visible*) notwendig ist, den Laser im IR durchzustimmen (s. Abb. 4, links), ermöglicht die Verwendung von fs-IR-Pulsen mit ihrer inhärent großen spektralen Bandbreite von etwa 100 cm^{-1} , Schwingungsspektroskopie an Oberflächen ohne Durchstimmen der Infrarot-Frequenz zu betreiben. Dabei wird das SFG-Signal bei Resonanz mit einem Schwingungsübergang verstärkt. Dies ist in der rechten unteren Hälfte von Abb. 4 zu sehen, die ein typisches SFG-Spektrum der CO-Streckschwingung von $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -CO/Ru(001) zusammen mit dem IR-Spektrum des verwendeten Breitband-IR-Pulses zeigt /HFB00/. Ein solcher experimenteller Zugang ermöglicht es, bei Verwendung schmalbandiger sichtbarer Pulse sowohl eine gute spektrale Auflösung (von etwa 8 cm^{-1}) als auch eine gute zeitliche Auflösung (von etwa 500 fs) zu erreichen /BHF00/. Die hohe Empfindlichkeit der Breitband-IR-SFG-Spektroskopie wurde dabei erst kürzlich durch die Aufnahme von Schwingungsspektren von CO/Ru(001) bei Bedeckungen bis hinunter zu 0.001 ML demonstriert /HBF00/. Außerdem konnte der von den Breitband-IR-Pulsen abgedeckte spektrale Bereich so eingestellt werden, dass simultan mit

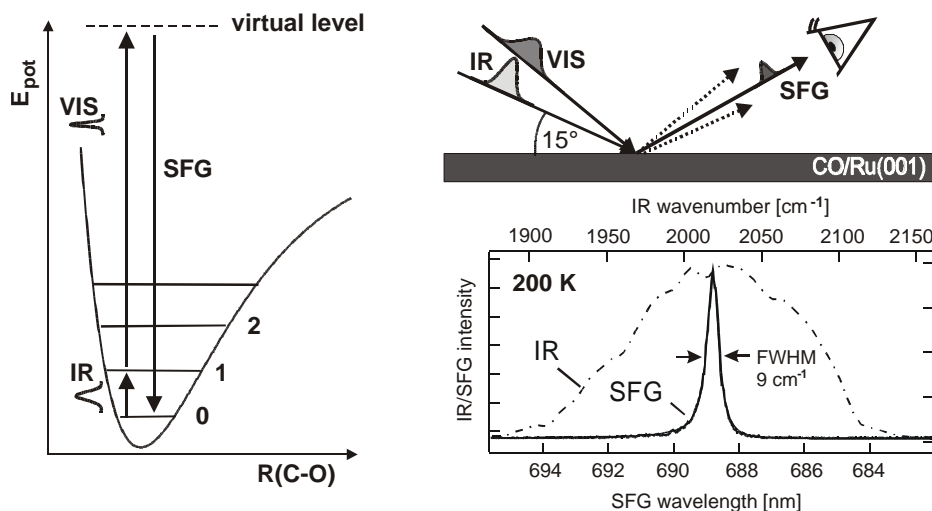


Abb. 4: Links und rechts oben: Prinzip der IR-VIS-SFG und Schema des Breitband-SFG (siehe Text). Rechts unten: SFG Spektrum der CO-Streckschwingung von $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ -CO/Ru(001) (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt das Spektrum des Breitband-IR-Pulses /HFB00/.

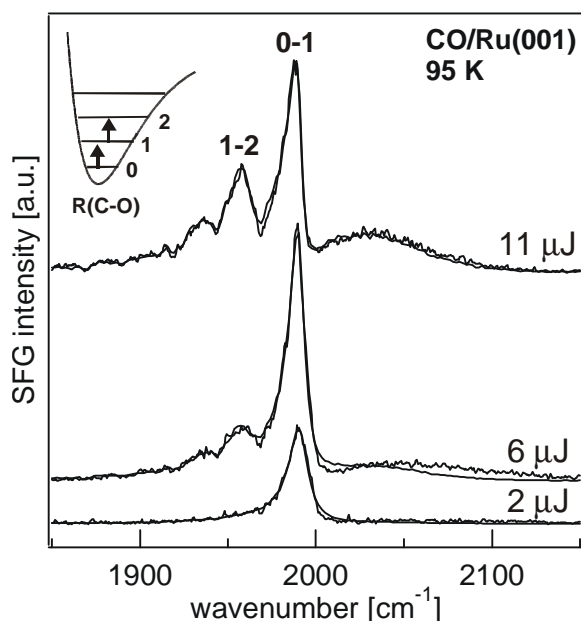


Abb. 5: SFG Spektren der CO-Streckschwingung auf Ru(001) als Funktion der IR Intensität bei 95 K (exp. Daten und Simulationen). Bei 11 μJ ist neben der Fundamentalen deutlich auch die erste heiße Bande ($\nu=1\rightarrow 2$) und eine dritte Struktur erkennbar, die teilweise auf die $\nu=2\rightarrow 3$ Bande und die Fundamentale des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ Isotops zurückzuführen ist /HBF00/.

der Fundamentalen auch die erste heiße Bande der CO-Streckschwingung von CO/Ru(001) zu beobachten ist /HBF00/.

Abb. 5 zeigt SFG-Spektren dieses Systems als Funktion der IR-Energie bei 95 K und einer Bedeckung von etwa 0.01 ML CO. Mit zunehmender IR-Energie wird die erste heiße Bande deutlich sichtbar. Die dritte Resonanz um 1938 cm^{-1} weist Beiträge sowohl der Fundamentalen von $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ (zu etwa 1% in $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ enthalten) als auch der zweiten heißen Bande auf. Aus den Übergangsfrequenzen der Fundamentalen und der ersten heißen Bande lässt sich direkt die Anharmonizitätskonstante der CO-Streckschwingung zu 13.6 cm^{-1} und damit unter Verwendung des Modells des Morse-Oszillators die Bindungsenergie des adsorbierten CO zu 9.2 eV bestimmen /HBF00/ (zum Vergleich CO in der Gasphase: $D_e = 11.1\text{ eV}$). Die Beobachtung der heißen Banden ist jedoch auf CO-Bedeckungen beschränkt, bei denen intermolekulare Wechselwirkungen vernachlässigbar sind (einige % einer Monolage).

Mit zunehmender Bedeckung nimmt nämlich, wie in Abb. 6 dargestellt, die laterale Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und somit die Delokalisierung der Schwingungsenergie graduell zu und führt schließlich bei einer Bedeckung von etwa 0.025 ML zum Verschwinden der heißen Bande. Die Existenz der heißen Bande erweist sich damit als ein empfindlicher Indikator für die Lokalisierung von Schwingungsenergie. Dies stellt eine wichtige Vorarbeit für die geplanten Untersuchungen zur Reaktionskontrolle durch IR-Voranre-

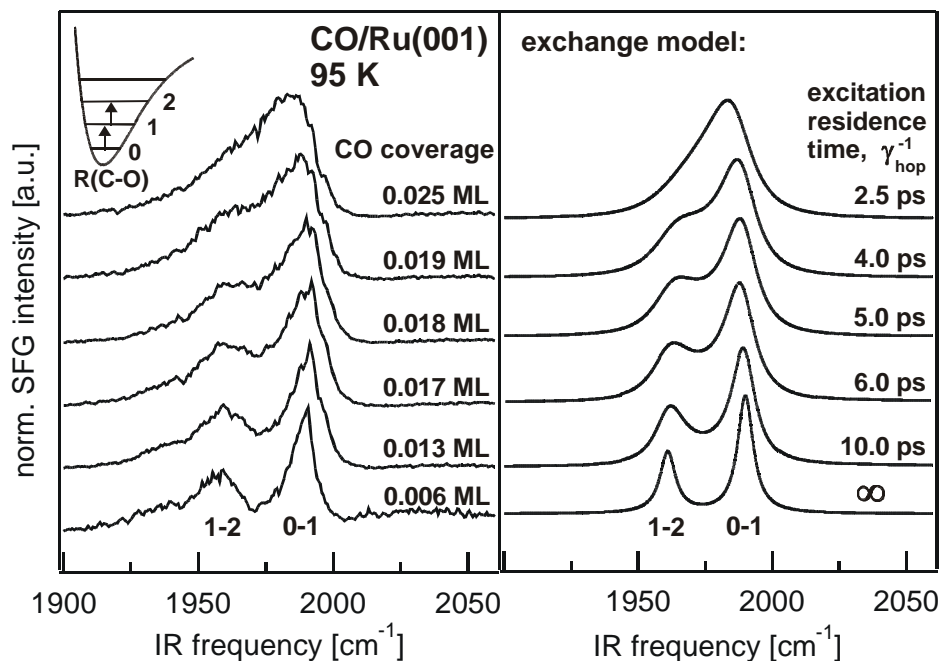


Abb. 6: Links: SFG Spektren der CO-Streckschwingung als Funktion der CO-Bedeckung bei 95 K. Mit zunehmender Bedeckung nimmt die $\nu=1 \rightarrow 2$ Bande ab und verschwindet vollständig bei $\theta=0.025$ ML. Rechts: Theoretische Simulationen nach dem Austauschmodell bei entsprechenden Aufenthaltsdauern der Anregung τ_{hop}^{-1} .

gung von Schwingungsmoden dar. Mit Hilfe eines modifizierten Austauschmodells können Rückschlüsse auf die Dynamik der Energiedelokalisierung gezogen werden. So wurden die Aufenthaltsdauern der Anregung zu 2.5 ps (bei 0.025 ML) bis 10 ps (bei 0.013 ML) bestimmt, einer Zeitskala also, die mit der Relaxationszeit (T_1) der Schwingungsenergie von ~ 2 ps für CO auf Pt(111) vergleichbar ist */HWB00/*. Es zeigt sich also, dass bei Experimenten, die auf einen selektiven Bindungsbruch an Oberflächen abzielen, nicht nur der intramolekular, sondern auch der intermolekulare Energietransfer von Bedeutung sein kann. Durch die Verwendung eines neuartigen Typs von IR-SFG-Spektroskopie, der IR-IR-VIS-SFG */BHM00/*, sollte es in Zukunft möglich sein, 2-D-Spektroskopie an Oberflächen zu betreiben und somit direkt Informationen über die Kopplung verschiedener Schwingungsmoden innerhalb eines Adsorbats zu erlangen. Mit Hilfe dieser Methode konnten wichtige Informationen über die Natur und Stärke der intermolekularen Wechselwirkung von CO/Ru(001) gewonnen werden */BHM00/*.

Im Folgenden soll anhand der CO-Streckschwingung von CO/Ru(001) das Potential der Breitband-IR-SFG-Spektroskopie als molekülspezifische Abfragemethode in zeitaufgelösten Pump-Probe-Messungen demonstriert werden /BHF00/. Abb. 7 zeigt transiente SFG-Spektren der CO-Streckschwingung nach Anregung mit 800 nm, 110 fs Pumpulsen niedriger Anregungsenergie (19 J/m^2 , linkes Panel) und hoher Anregungsenergie (55 J/m^2 , rechtes Panel). Während die niedrige Anregungsenergie nicht ausreicht, um bei einer Oberflächentemperatur von $T_s = 95 \text{ K}$ CO-Desorption auszulösen, führt eine ausreichend hohe Anregungsenergie bei $T_s = 340 \text{ K}$ zur Desorption von CO. Dies zeigt das entsprechende Flugzeitspektrum rechts oben im Inset von Fig. 7. Da während der Laserschüsse sowohl über den Hintergrund ($p(\text{CO}) = 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) als auch durch thermische Diffusion redosiert wird, steht vor jeder Messung eine Oberfläche gleicher Bedeckung zur Verfügung ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -CO/Ru(001)). Die transienten Rotverschiebungen der CO-Streckschwingung sind daher keine Folge bedeckungsabhängiger Frequenzänderungen, sondern eine Folge der anharmonischen Kopplung der CO-Streckschwingung bei niedriger Anregungsenergie an die frustrierte Translation und bei hoher Anregungsenergie (d.h. CO-Desorption) an die frustrierte Translation und besonders die frustrierte Rotation. Der große Einfluss der frustrierten

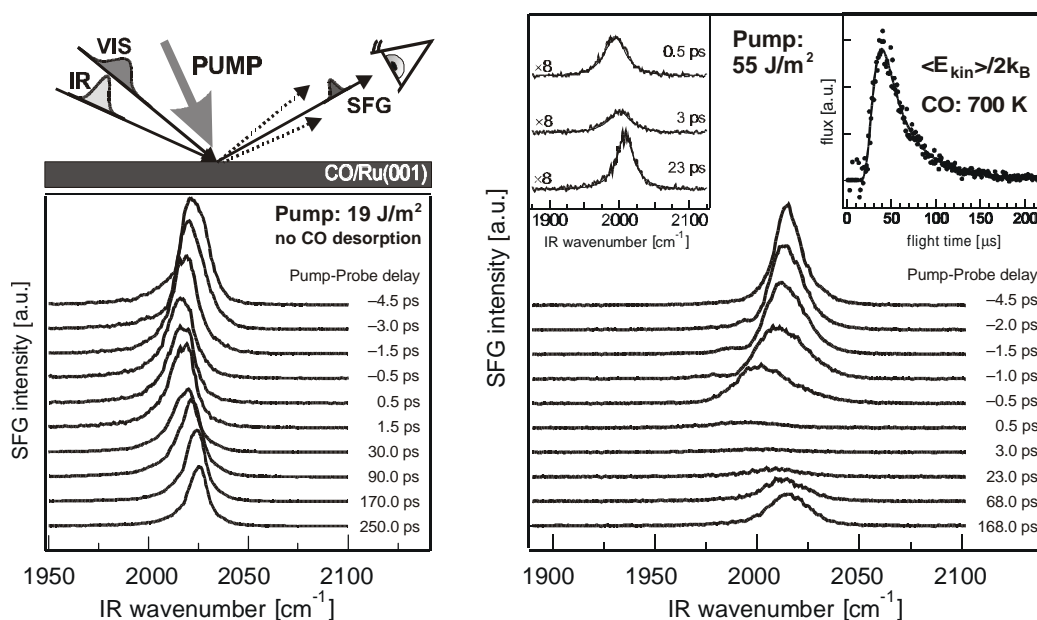


Abb. 7: Transiente SFG-Spektren der CO-Streckschwingung auf CO/Ru(001) nach Pumpulsanregung niedriger (19 J/m^2 , links) bzw. hoher (55 J/m^2 , links) Fluenz. Links oben: Schematische Darstellung der Breitband-SFG als Probe-

methode nach Anregung mit einem intensiven Pumpimpuls. Nur bei höherer Pumpimpuls-Fluenz wird Desorption von CO beobachtet (siehe Flugzeitspektrum im rechten Inset) /BHF00, HFB00/.

Rotation auf die Frequenzverschiebung und Linienbreite der CO-Streckschwingung deutet dabei stark auf eine Beteiligung dieser Mode am CO-Desorptionsprozess hin. So wurde im Falle von CO/Cu(100) [3] anhand von molekulardynamischen Simulationen die Rotationsmode als eine für den Desorptionsprozess entscheidende Mode identifiziert. Mit der hier vorgestellten Technik der Pump-Probe-Spektroskopie sollte es in Zukunft möglich sein, Einzelschritte einer Oberflächenreaktion durch den molekulspezifischen Nachweis von Intermediaten direkt auf der Oberfläche aufzulösen.

UP2: Steuerung von Oberflächenreaktionen durch Modifikation elektronischer Freiheitsgrade

In diesem Unterprojekt stand in der vergangenen Förderperiode die systematische Untersuchung und gezielte präparative Veränderung der Dynamik elektronisch angeregter Zustände an adsorbatbedeckten Metalloberflächen im Vordergrund. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen elektronischen Zuständen, die sich aus Oberflächen- und Bildladungszuständen der reinen Substratoberfläche ableiten, und molekularen Zuständen des Adsorbats (d.h. Molekülresonanzen bzw. unbesetzte Molekülorbitale). Es wurde untersucht, welche Parameter die Lebensdauer der angeregten Zustände beeinflussen und wie die Lebensdauer durch Änderung der Kopplung des elektronisch angeregten Zustandes an die Relaxationskanäle im Metallsubstrat gezielt verändert werden kann. Eine kontrollierte Veränderung elektronischer Lebensdauern konnte am Beispiel der Rydberg-artigen Bildladungszustände auf der Cu(111)-Oberfläche durch physisorbierte Adsorbatschichten (Xe, N₂, O₂) demonstriert werden. Durch diese und verwandte Arbeiten anderer Gruppen konnte in den vergangenen Jahren ein vertieftes Verständnis der Dynamik elektronischer Anregungen an Metalloberflächen erarbeitet werden /WoE00/.

Abb. 8 zeigt Messungen der Bindungsenergien und Lebensdauern von Bildladungszuständen auf Cu(111) als Funktion der Anzahl adsorbierter Xe- bzw. N₂-Schichten /HMI99/. Diese Messungen wurden mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) durchgeführt, wobei durch einen fs-UV-Puls ein Elektron in einen normalerweise unbesetzten Bild-

ladungszustand anregt und nach einer Verzögerungszeit durch einen zweiten sichtbaren Abfrage-Laserpuls photoemittiert wird. Aus der Analyse der Photoelektronen-Spektren als

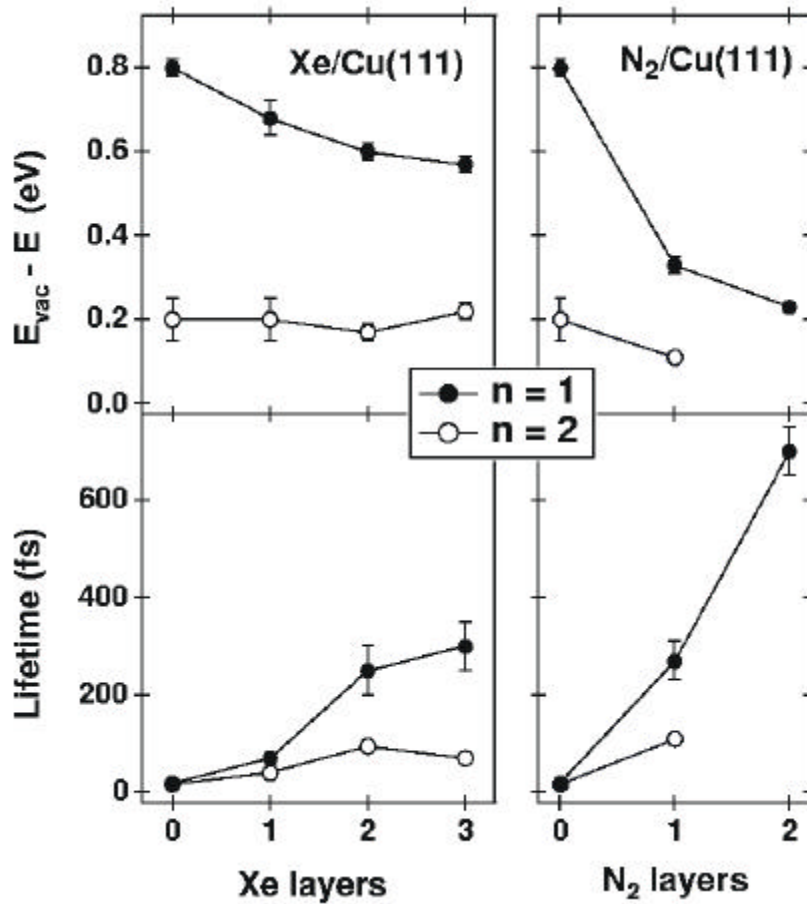


Abb. 8: Lebensdauer und Bindungsenergie (relativ zum Vakuumniveau) der $n=1$ und $n=2$ Bildladungszustände auf der Cu(111)-Oberfläche als Funktion der Anzahl physisorbierter Xe- bzw. N₂-Schichten (linkes bzw. rechtes Panel). Mit wachsender Schichtdicke sinkt die Bindungsenergie des $n=1$ Zustandes und die Lebensdauer steigt deutlich an. Ursache ist die reduzierte Eindringtiefe der Wellenfunktion ins Cu-Substrat.

Funktion der Verzögerungszeit kann die Bindungsenergie und Lebensdauer des angeregten Zustands bestimmt werden /KHW98a/. Wie in Abb. 8 gezeigt steigt mit wachsender Schichtdicke die Lebensdauer stark an, während sich die Bindungsenergie des Elektrons verringert, d.h. der Bildladungszustand rückt dichter ans Vakuum-Niveau. Diese Effekte sind bei Adsorption von Stickstoff (im Vergleich zu Xe) deutlich stärker ausgeprägt. Die Lebensdauer des $n=1$ Bildladungszustands, die auf der reinen Cu(111)-Oberfläche nur 18 fs beträgt /KHW98b/, wächst bei Adsorption von 3 Lagen Xe auf 300 fs bzw. für 2 Lagen N₂ sogar auf 700 fs an /HMI99/. Durch physisorbierte Adsorbatschichten lässt sich daher die Lebensdauer elektronisch angeregter Oberflächenzustände über mehr als eine Größenordnung verändern.

Zur Erklärung dieser Beobachtungen sei zunächst angemerkt, dass kondensiertes Xe und N₂ zwar nahezu identische Dielektrizitätskonstanten besitzen, aber deutlich unterschiedliche

Elektronenaffinitäten. In kondensiertem Xenon liegt das Minimum des Leitungsbandes 0.5 eV unter dem Vakuum-Niveau, wohingegen Stickstoff eine negative Elektronenaffinität aufweist. Daher ist die N₂-Schicht für Elektronen mit Energien unterhalb des Vakuum-Niveaus stark repulsiv, d.h. die Wellenfunktion des Bildladungszustandes dringt kaum in die N₂-Schicht ein und ihr Maximum liegt vor der Adsorbatschicht (im Vakuum). Die Eindringtiefe der Wellenfunktion ins Metallsubstrat ist aber entscheidend für die Lebensdauer des Bildladungszustandes: In einer vereinfachten Betrachtung kann angenommen werden, dass die Relaxation aus dem angeregten Zustand primär über Elektron-Elektron-Streuung im Metallsubstrat stattfindet, da außerhalb des Metalls (d.h. in der Adsorbatschicht bzw. im Vakuum) keine unbesetzten Zustände und Streupartner für das angeregte Elektron zur Verfügung stehen. Daher erfolgt die Relaxation umso schneller, je größer der Überlapp der Wellenfunktion des Bildladungszustandes mit den Blochzuständen im Metall ist /HMI99, HWG00/.

Eine mehr quantitative Betrachtung der Kopplungsstärke zwischen Bildladungszustand und Substrat kann durch das Modell des dielektrischen Kontinuums gewonnen werden /HMI99/. Hierbei wird ein durch die Adsorbatschicht modifiziertes Bildladungspotential $V(z)$ berechnet, indem die Adsorbatschicht als kontinuierliche dielektrische Schicht der Dicke d angenommen wird, deren elektronische Eigenschaften durch zwei Parameter, die Dielektrizitätskonstante und Elektronenaffinität (Boden des Leitungsbandes) des Adsorbats beschrieben sind. Dies ist in Abb. 9 am Beispiel der reinen Cu(111) Oberfläche und für 3 Lagen Xenon dargestellt.

Unter Verwendung des eines Zweibandmodells für das Metallsubstrat und das Potential $V(z)$ lässt sich die Wellenfunktion der gebundenen Zustände in der Richtung senkrecht zur Oberfläche berechnen. Durch die Xe-Schicht verschiebt sich der Schwerpunkt der Ladungsdichte $\Psi^2(z)$ vom Metall zur Adsorbat-Vakuum-Grenzfläche (Abb. 9). Damit sinkt der Überlapp mit den Metallzuständen und damit die Relaxationsrate. Aus der quantitativen Diskussion dieses Überlapps kann insbesondere für Xenon eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Bindungsenergien und Lebensdauern erzielt werden. Für N₂ zeigt sich, dass bereits für zwei Lagen Defekte in der Adsorbatschicht eine Rolle spielen /HMI99, HWG00/.

Aufbauend auf dem Verständnis der kontrollierten Modifikation der Lebensdauer von Bildladungszuständen durch physisorbierte Adsorbate wurden Heteroschichtsysteme präpariert, um die Kopplung elektronisch angeregter Zustände gezielt einzustellen. Untersucht wurden molekularer Sauerstoff und Stickstoff auf Xenon-Schichten variabler Dicke auf dem

Cu(111)-Substrat /HIK98, HWG00/. Ein besonders interessantes Verhalten wurde für die Elektronendynamik des Schichtsystems 1ML N₂/1ML Xe/Cu(111) beobachtet.

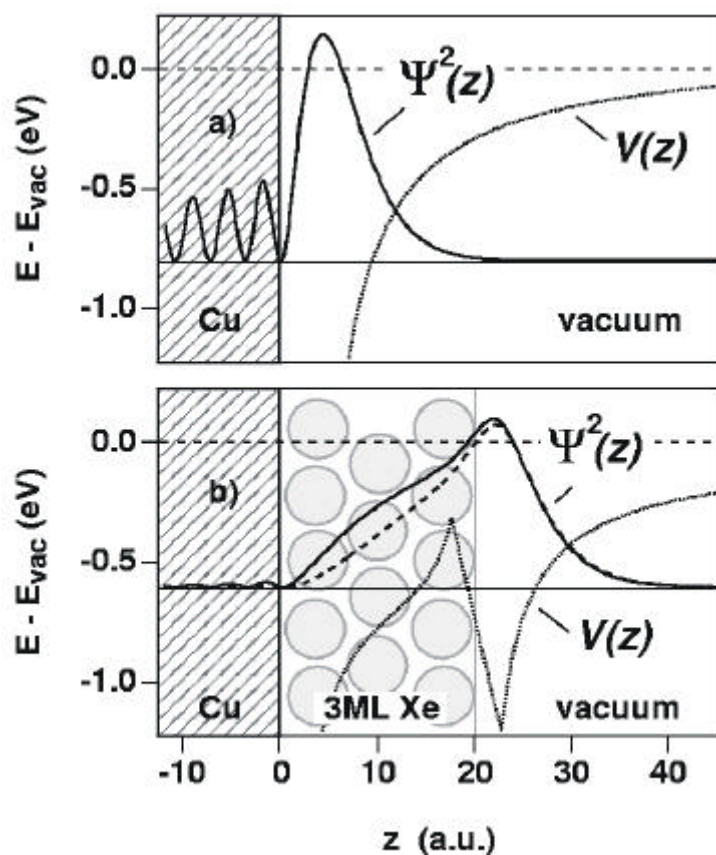


Abb. 9: Modell des dielektrischen Kontinuums zur Berechnung der Wellenfunktion von Bildladungszuständen an adsorbatbedeckten Oberflächen. (a) Bildladungspotential $V(z)$ und Betragsquadrat der Wellenfunktion $\Psi^2(z)$ des $n=1$ Zustandes auf der reinen Cu(111)-Oberfläche. (b) Modifiziertes Bildladungspotential $V(z)$ und $\Psi^2(z)$ für 3 Lagen Xenon. Das Maximum der Wellenfunktion des $n=1$ Zustandes liegt außerhalb der Adsorbatschicht und der Überlapp mit dem Kupfersubstrat ist im Vergleich zur reinen Oberfläche deutlich reduziert, weshalb die Lebensdauer aufgrund der geringeren Kopplung stark ansteigt. Die gestrichelte ($m = 0.35 m_0$) bzw. durchgezogene ($m = m_0$) Linie zeigt den Einfluß der effektiven Elektronenmasse auf $\Psi^2(z)$ /HMI99/.

Abb. 10 zeigt die zeitaufgelöste Populationsdynamik des ersten Bildladungszustands als Funktion des Parallelimpulses k_{\parallel} (Wellenvektor parallel zur Oberfläche) der Elektronen. Es wird eine starke Abnahme der Lebensdauer mit wachsendem k_{\parallel} von 1.6 ps bei $k_{\parallel} = 0$ auf 0.62 ps bei $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet, d.h. mit wachsender kinetischer Energie parallel zur Oberfläche beschleunigt sich die Relaxation der Elektronen.

Überraschenderweise steigt die Population bei $k_{\parallel} = 0$ verzögert an und erreicht ihr Maximum erst nach 1.8 ps. Zu diesem Zeitpunkt sind aber die angeregten Elektronen in Metall bereits vollständig relaxiert, so dass die bei $k_{\parallel} = 0$ beobachteten Elektronen aus langlebigen, energetisch höherliegenden Zuständen vor bzw. innerhalb der Adsorbatschicht stammen müssen. Da aber nur *ein* elektronischer Zustand in den 2PPE Spektren beobachtet wird (der $n=1$ Zustand) und das Abklingverhalten der Population bei $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ mit dem Anstieg bei

$k_{\parallel} = 0$ übereinstimmt, erfolgt die Relaxation *innerhalb* des Bildladungszustands als Funktion von k_{\parallel} . Der Bildladungszustand bildet ein zweidimensionales Band mit der Dispersion quasi-

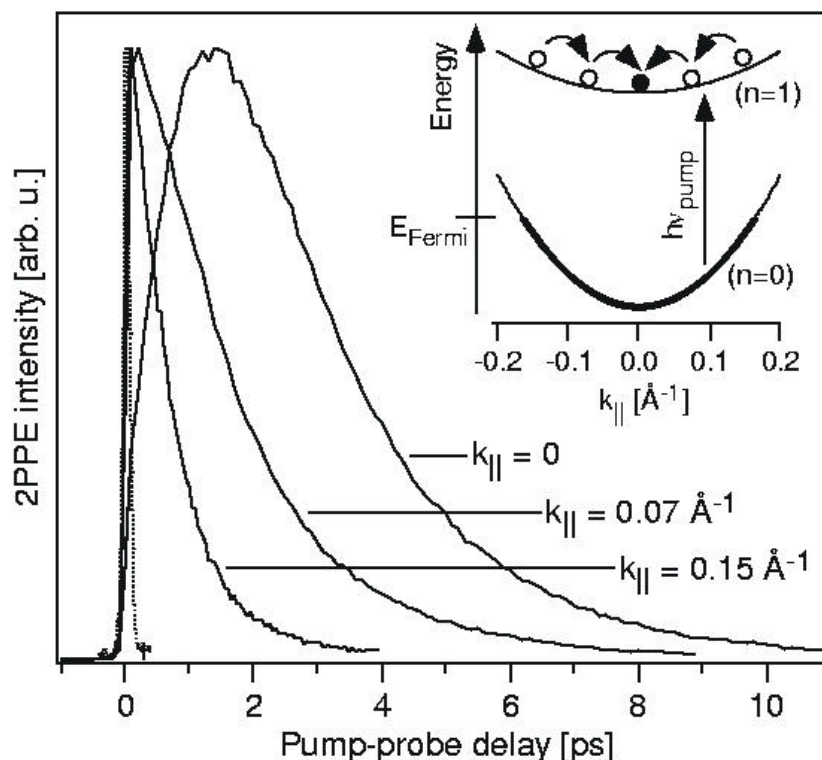


Abb. 10: Kreuzkorrelationskurven des ($n=1$) Zustandes für verschiedene Wellenvektoren k_{\parallel} für das Schichtsystem 1 ML N_2 /1 ML Xe adsorbiert auf Cu(111). Die Lebensdauer sinkt von (1.6 ± 0.4) ps bei $k_{\parallel} = 0$ auf (0.62 ± 0.1) ps bei $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$. Für $k_{\parallel} = 0$ wird ein deutlich verzögertes Anstiegsverhalten beobachtet, das mit wachsendem k_{\parallel} verschwindet und auf Intra-band-Relaxation im ($n=1$) Oberflächenzustand zurückzuführen ist (siehe Inset) /HWG00/.

freier Elektronen (effektive Masse $(1.3 \pm 0.3) m_e$). Die Interbandrelaxation verläuft in diesem Band von höheren zu niedrigeren Elektronenenergien und Parallelimpulsen auf einer Zeitskala von ~ 0.5 ps. Es stellt sich die Frage, ob dieser Prozess durch Elektron-Elektron-Streuung oder durch Energietransfer in Kernbewegungen (Phononen, Schwingungs- bzw. Rotationsmoden des Adsorbats) vermittelt wird. Eine detaillierte Simulation der Populationsdynamik zeigt, dass Übereinstimmung mit dem Experiment nur erzielt werden kann, wenn die Energie in Quanten von $\Delta E = 6 \pm 2$ eV abgegeben wird /HWG00/. Dies ist mit einem elektronischen Relaxationsmechanismus unvereinbar, bei dem die Energie quasi-kontinuierlich über Elektron-Elektron-Streuprozesse abgegeben wird. Eine mit dem Experiment konsistente Interpretation ist dagegen die Anregung frustrierter Rotationsmoden („Libration“) der adsorbierten N_2 -Schicht, die aus Untersuchungen von kondensiertem Stickstoff bekannt sind /HWG00/. Diese Untersuchung stellt somit ein interessantes Beispiel für die Dynamik des Energietransfers elektronischer Anregungen in die Kernbewegungen eines Adsorbats dar.

Im Unterprojekt wurden außerdem elektronische Anregungen chemisorbierter Moleküle untersucht. Hierbei war insbesondere das System CO/Cu(111) ergiebig, da in Kooperation mit der AG Rieder gezeigt werden konnte, dass die kontrollierte Manipulation einzelner CO-Moleküle durch kurzzeitige, elektronische Anregung des CO $2\pi^*$ Orbitals auf Cu(111) vermittelt ist /BMR98/. Die Lebensdauer dieses angeregten elektronischen Zustands ist allerdings extrem kurz (<5 fs). Durch ausführliche Untersuchungen und Analyse der Polarisationsabhängigkeit verschiedener elektronischer Zustände (siehe Abb. 11) konnten drei verschiedene Anregungsmechanismen (Zwei-Photonen-Übergänge, direkte Anregung in normalerweise unbesetzte Zwischenzustände und indirekte, d.h. substratvermittelte Anregung) identifiziert werden /WHK99/. Die substratvermittelte Anregung stellt in der Regel den Primärschritt photostimulierter Oberflächenreaktionen dar (siehe UP 1). Dabei wird eine Nichtgleichgewichtsverteilung heißer Substratelektronen angeregt, die über schnelle Elektron-Elektron-Streuprozesse relaxieren /KHW98a/. In dessen Verlauf bildet sich eine thermalisierte, d.h. durch eine Elektronentemperatur beschriebene Fermi-Dirac-Verteilung aus. Bei hohen Anregungsdichten mit intensiven Femtosekundenpulsen können in Metallen Elektronentempe-

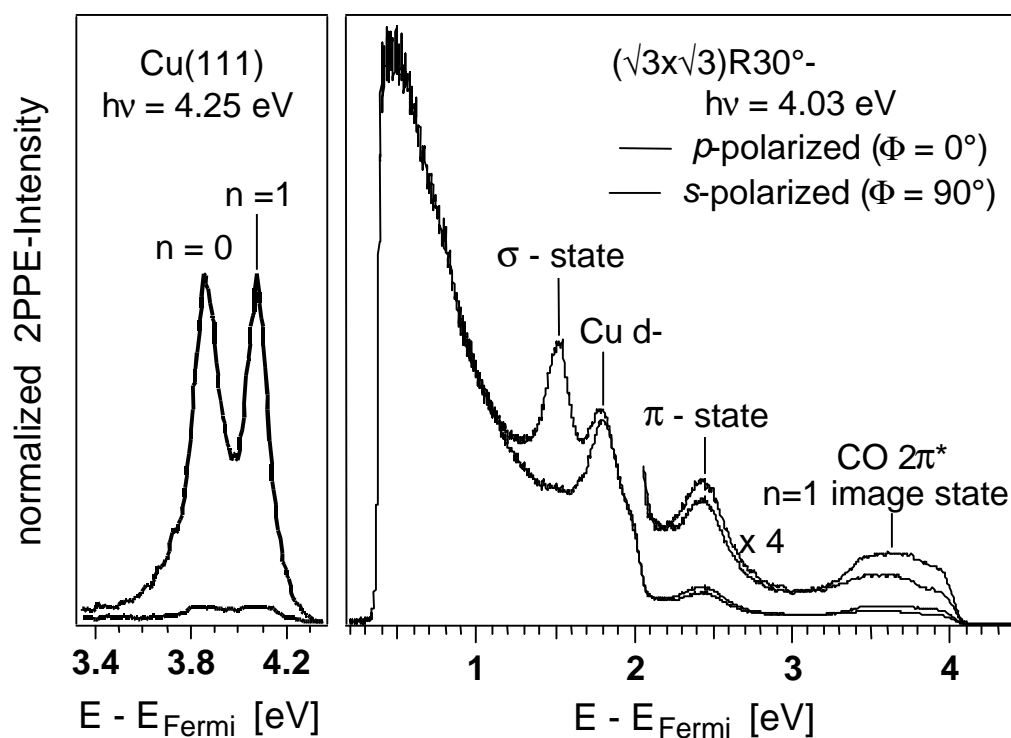


Abb. 11: 2PPE-Spektren von Oberflächenzuständen auf Cu(111) (linkes Panel) und 0.33 ML CO/Cu(111) (rechts) für s- und p-polarisierte Laserpulse. Die vollständige Analyse der Photoemissionsintensität als Funktion der Polarisation der Anregungspulse erlaubt Rückschlüsse auf den Anregungsmechanismus /WHK99/.

raturen von mehreren Tausend Kelvin erreicht werden, während das Gitter vergleichsweise kalt bleibt. Das heiße Elektronengas kühlt anschließend auf einer Zeitskala von wenigen Piko-sekunden durch Energietransfer ans Gitter ab. Dieser Prozess steht in Konkurrenz zum Wärmetransport ins Volumen des Festkörpers. Eine einfache Beschreibung dieser Dynamik erlaubt das Zwei-Temperatur-Modell, das die optische Anregung, Elektron-Phonon-Kopplung und den Wärmetransport ins Volumen berücksichtigt /FBD00/.

In einem neu entwickelten optischen Drei-Puls-Experiment (pump-pump-probe) wurde mittels transienten Reflektivitätsänderungen ($\Delta R/R$) die Dynamik der Elektronen- und Gittertemperatur untersucht /BDF00/. Abb. 12 zeigt Messungen von $\Delta R/R$ an Gold als Funktion der Zeitverzögerung zwischen zwei identischen Anregungslaserpulsen. Der ausgeprägte Einbruch der Reflektivität (und damit auch der Elektronentemperatur) ist hierbei auf einen Transporteffekt zurückzuführen. Treffen beide Anregungspulse gleichzeitig auf die Oberfläche, führt die erhöhte Elektronentemperatur zu einem schnelleren Wärmeabtransport ins Volumen. Zu späteren Zeiten ist die Oberfläche somit kälter als bei einer Zeitverzögerung von wenigen

Pikosekunden. Die hervorragende Übereinstimmung der Daten mit der Berechnung auf Grundlage des Zwei-Temperatur-Modells bestätigt dessen Gültigkeit. Dieses Ergebnis wurde auch für die Metalle Cu, Cr und Ru sehr gut bestätigt /BDF00/.

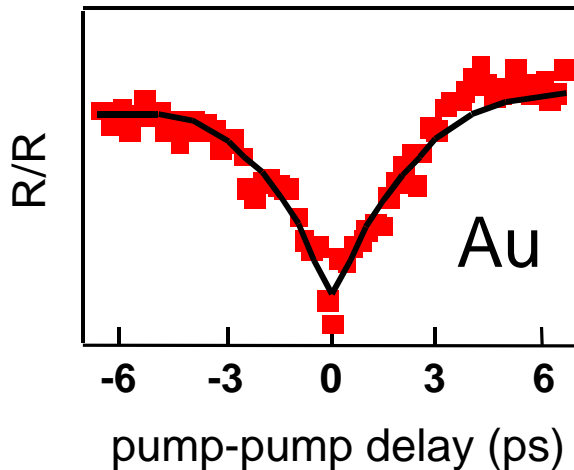


Abb. 12: Transiente Reflektivitätsänderung ($\Delta R/R$) eines 700 nm dicken Goldfilmes als Funktion der Zeitverzögerung zwischen zwei identischen Anregungslaserpulsen ("pump", 400 nm, 150 fs). Der Einbruch von $\Delta R/R$ ist auf die Konkurrenz zwischen Elektron-Phonon-Kopplung und den Wärmetransport ins Volumen zurückzuführen, der nicht-linear von der Elektronentemperatur abhängt /FBD00/.

UP 3: Elektronendynamik in photochemisch relevanten Einelektronenzuständen

Die zur Steuerung und Kontrolle nötige Besetzung photochemisch relevanter Einelektronen-Niveaus geschieht entweder inkohärent durch die Besetzung angeregter Energieniveaus im Substrat oder kohärent durch die direkte Besetzung dieser Energieniveaus (vgl. dazu auch das neu eingefügte Teilprojekt A6). Aus Intensitätsgründen sind die frühen Experimente über den ersten Mechanismus gemacht worden. Aus diesem Grunde sind viele Jahre lang von den Gruppen M. Wolf, M. Aeschlimann und H. Petek mittels zeitaufgelöster Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie (TR-2PPE) die Lebensdauern angeregter Elektronen in einer Vielzahl von Systemen bestimmt worden. Da zu dieser Zeit keine Theorie für die Lebensdauer angeregter Elektronen in realen Metallen existierte, sind diese frühen Experimente ausnahmslos im Rahmen der sogenannten Fermi-Liquid-Theorie (FLT; Jellium-Modell) für das Metall interpretiert worden. Das überraschende und auch unverständliche Resultat hierbei war, dass dieses Modell manchmal erstaunlich gut, aber manchmal gar nicht die experimentellen Daten erklären konnte.

Will man die Effizienz einer gewissen Anregung verlässlich voraussagen, genügt natürlich ein derartig rudimentäres Verständnis nicht, sondern man muss für angeregte Zustände etwas machen, was für den Grundzustand des Metalles üblich ist, man muss nämlich die dynamischen

Eigenschaften angeregter Elektronen mit Hilfe sogenannter *ab-initio*-Rechnungen bestimmen. Das bedeutet konkret, dass nach der Bestimmung der elektronischen Struktur des Grundzustandes durch die Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen, die resultierende (Kohn-Sham-)Bandstruktur zu renormieren ist. Infolge dieses Prozesses erhält jedes angeregte Elektron eine endliche Lebensdauer.

Um die Komplexität des Problems zu erhellen, sei im folgenden der vollständige zu lösende Satz von Vielteilchengleichungen aufgeschrieben. Ausgangspunkt ist wie bereits erwähnt eine gut auskonvergierte Lösung der Kohn-Sham (KS)-Gleichungen [4]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \mathbf{j}_{\vec{k},n}(\vec{r}) = \mathbf{e}_{\vec{k},n} \mathbf{j}_{\vec{k},n}(\vec{r}).$$

Hierbei ist $v_{\text{eff}}(\vec{r})$ das effektive Potential in dem sich die KS-Elektronen bewegen. Es enthält neben der exakten Elektron-Ion- und klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung bereits quantenmechanische Austausch- und Korrelationseffekte, die im Rahmen der Lokalen-Dichte-Approximation (LDA) beschrieben werden. Durch die Indizierung der (KS)-Wellenfunktionen mit einem Wellenvektor \vec{k} und einem Bandindex n wurde die Translationssymmetrie der zu untersuchenden Systeme berücksichtigt. Die KS-Gleichungen besitzen jedoch nur Gültigkeit zur Beschreibung des Grundzustandes. Speziell die dynamischen Stoßprozesse, die bei der Berechnung der Lebensdauer angeregter Zustände wichtig sind, können mit Hilfe der KS-Gleichungen nicht beschrieben werden. Diese können im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie beschrieben werden, was letztendlich zur Dysongleichung führt [5]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\vec{r}) \right] \mathbf{y}_{\vec{k},n}(\vec{r}) + \int d^3 r' \Sigma'(\vec{r}, \vec{r}'; E_{\vec{k},n}) \mathbf{y}_{\vec{k},n}(\vec{r}') = E_{\vec{k},n} \mathbf{y}_{\vec{k},n}(\vec{r}).$$

Im Vergleich mit den KS-Gleichungen enthält die Dysongleichung einen zusätzlichen Term, der es erlaubt, die oben angesprochenen Prozesse näherungsweise zu berücksichtigen. Dies geschieht im Rahmen der sogenannten *GW*-Näherung durch folgenden Ansatz für die Selbstenergie

$$\Sigma'(\vec{r}, \vec{r}'; E) = \frac{i}{t} \int dE' G(\vec{r}, \vec{r}'; E - E') W(\vec{r}, \vec{r}'; E') - v_{\text{xc}}(r) \mathbf{d}(\vec{r} - \vec{r}')$$

Hierbei ist $G(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ die zu den KS-Gleichungen gehörige Greensche Funktion und $W(\vec{r}, \vec{r}'; E)$ das durch die dynamische dielektrische Funktion abgeschirmte Coulombpotential. Es bestimmt sich aus der Polarizierbarkeit gemäß der Integralgleichung

$$W(\vec{r}, \vec{r}'; E) = v(\vec{r} - \vec{r}') + \int d^3 r_1 d^3 r_2 v(\vec{r} - \vec{r}_1) P(r_1, r_2; E) W(\vec{r}_2, \vec{r}'; E).$$

Mit $v(\vec{r} - \vec{r}')$ ist das reine Coulombpotential bezeichnet. Die Polarisierbarkeit ist gegeben als das Produkt zweier Greenscher Funktionen,

$$P(\vec{r}, \vec{r}'; E) = -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' G(\vec{r}, \vec{r}'; E + E') G(\vec{r}', \vec{r}; E').$$

Es sei nochmals betont, dass alle Gleichungen die volle Translationssymmetrie des Metalles berücksichtigen.

Da die Kristallstruktur auf keiner Ebene der Berechnung vernachlässigt wurde, kann man in Übereinstimmung mit dem Experiment die Richtungsabhängigkeit der Lebensdauer untersuchen und beispielsweise eine spezielle Oberfläche für eine bestimmte chemische Reaktion vorschlagen. Als Beispiel für das bisher Erreichte mögen die beiden Figuren in Abb. 13 dienen. Sie zeigen die Lebensdauer von angeregten Elektronen in Al bzw. Ag. Die experimentellen Daten der Lebensdauern angeregter Elektronen in Al (offene Dreiecke in Abb. 13a) wurden in der Arbeitsgruppe von M. Aeschlimann an polykristallinen Proben gewonnen [6]. Das Experiment kann daher keine Aussagen darüber machen, welche Bereiche der Bandstruktur untersucht wurden. Allerdings wird durch einen Blick auf die Bandstruktur von Al deutlich, dass die niedrigen Photonenenergien der im Experiment verwendeten Laser eine Anregung von Elektronen in die *sp*-Bänder nicht erlauben. Mit anderen Worten, die die Bandstruktur von Al dominierenden *sp*-Bänder, werden gerade nicht untersucht! Es ist deshalb zu erwarten, dass die experimentellen Daten von den Voraussagen der FLT abweichen. Genau dieses Verhalten wird durch unsere Rechnungen bestätigt. Wir haben die Lebensdauer angeregter Elektronen für alle in Frage kommenden Wellenvektoren und Bänder berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Dabei stellte sich heraus, dass im wesentlichen die Lebensdauern von Elektronen mit Wellenvektoren der Richtungen X-W, W-K und W-L im dritten und vierten Band gemessen wurden /SKB99/. Die experimentellen Daten für Ag erhielten wir von M. Wolf. Sie wurden an einem Ag-Einkristall entlang der (110)-Richtung gemessen. Wie Abb. 13b zeigt, stimmen sie sehr gut mit den von uns berechneten Lebensdauern überein /KSE00/.

Es ist wesentlich zu bemerken, dass die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wie sie aus Abb. 13 deutlich wird, hauptsächlich auf zwei Tatsachen beruht. Das ist zum einen die exakte Berücksichtigung der Kristallstruktur (die Bedeutung solcher *ab-initio*-

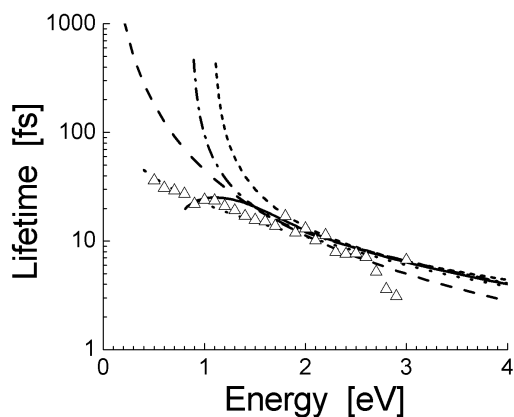


Abb. 13a: Lebensdauer angeregter Elektronen in Al für verschiedene Kristallrichtungen. Die lang-gestrichelte Linie zeigt die Lebensdauer, wie sie im Rahmen der FLT berechnet wird, die offenen Dreiecke sind die experimentellen Ergebnisse.

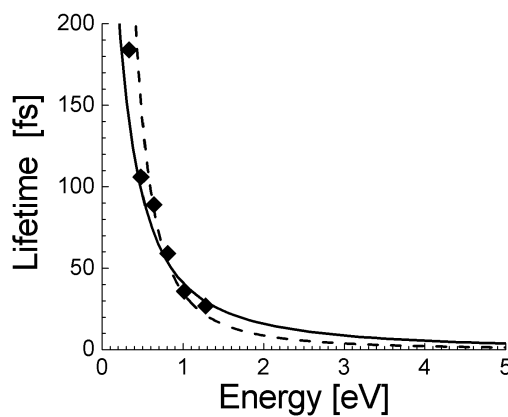


Abb. 13b: Die Lebensdauer angeregter Elektronen in Ag(110). Die durchgezogene Linie ist unser Ergebnis, die Rauten zeigen die experimentellen Ergebnisse. Die gestrichelte Linie ist wieder das Ergebnis der FLT.

Berechnungen wird vor allen durch die Ergebnissen für Al unterstrichen) und zum anderen die möglichst genaue Bestimmung der effektiven (abgeschirmten) Elektron-Elektron-Wechselwirkung und deren Berücksichtigung in der Dysongleichung. Der letzte Punkt ist deshalb von Bedeutung, da die Lebensdauer schwach angeregter Elektronen hauptsächlich durch die Emission von Elektron-Loch-Paaren bestimmt wird. Es genügt daher beispielsweise nicht, die viel bequemere Plasmonpol-Approximation zu benutzen. Dieses Verfahren ist von uns zum ersten Male überhaupt im Festkörper zur Bestimmung von Lebensdauern realisiert worden.

Die Zuverlässigkeit der theoretischen Daten führte auch dazu, dass die lange diskutierte Frage, ob in TR-2PPE-Experimenten der sogenannte Transportprozess eine physikalische Rolle spielt oder nicht gelöst werden konnte. Wir konnten zeigen, dass dieser Prozeß in Experimenten bei denen Laser mit einer niedrigen Energy pro Puls eingestzt werden, ein meßtechnischer Artefakt ist, der auf die Verwendung von polykristallinen Proben zurückzuführen ist /ESK00/.

Es ist nun überaus interessant zu bemerken, dass dieses Verfahren im Falle von Cu und Au zu einer deutlich schlechteren Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt. Abb. 14 zeigt die berechneten Lebensdauern angeregter Elektronen für Cu bzw. Au in der (110)-Richtung. Während unseres Wissens nach keine experimentellen Daten für Au(110) vorliegen, ist

die Lebensdauer angeregter Elektronen in Cu(110) von der Gruppe Petek gemessen worden (Rauten in Abb. 14a; Ref. [7]). Sie stimmen mit unseren theoretischen Daten oberhalb von

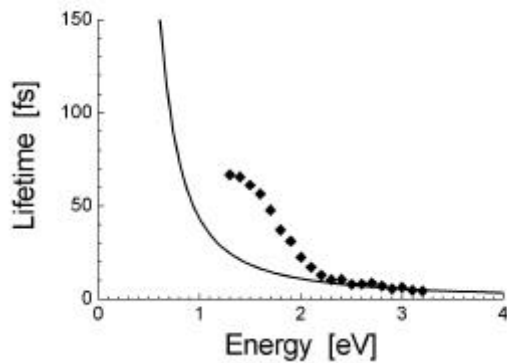


Abb. 14a: Lebensdauer angeregter Elektronen in Cu(110). Die durchgezogene Linie stellt unsere Ergebnisse aus den GW-Rechnungen dar. Die Rauten sind die experimentellen Daten der Petek Gruppe.

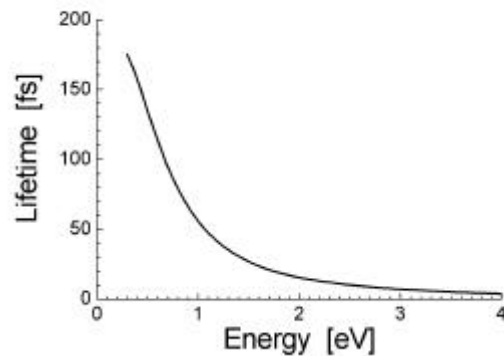


Abb. 14b: Berechnete Lebensdauer angeregter Elektronen in Au(110). Für diese Richtung liegen unseres Wissens nach keine experimentellen Daten vor.

2 eV gut überein. Unterhalb von 2 eV weichen die im Rahmen der GW-Näherung berechneten Lebensdauern stark von den experimentellen Daten ab. Offenbar spielen also in Cu physikalische Prozesse eine Rolle, die nicht von der GW-Näherung beschrieben werden. Cu (aber auch Au) zeigt darüber hinaus noch eine weitere Besonderheit. Für beide Elemente wurden Lebensdauern von Zuständen gemessen, die keine Einteilchenzustände sind. Speziell sind dies die experimentellen Daten für Cu(100) und Cu(111). Für die gemessenen Anregungsenergien zeigt die Bandstruktur keine Zustände.

Durch längeres Nachdenken haben wir herausgefunden, dass sowohl im Cu als auch im Au keine Einteilchen-Anregungen detektiert werden, sondern Mehrteilchen-Anregungen. Im folgenden soll kurz der physikalische Prozeß dargestellt werden. Metalle, die aufgrund der statischen Abschirmung eines Loches keine gebundenen Zustände zwischen angeregtem Elektron und Photoloch besitzen, können sehr wohl gebundene Zustände als sogenannte *transiente Zustände* besitzen, da erst nach ca. 10-20 fs das Loch total abgeschirmt ist /SchE00/. Aufgrund der Dynamik des Abschirmprozesses existiert also ein Zeitfenster für die Anregung von gebundenen Zuständen, die dann natürlich auch nur endlich lange existieren (in Übereinstimmung mit dem Experiment). Da diese Zustände in der Lücke der stationären Bandstruktur liegen,

geben wir ihnen den Namen transiente Exzitonen. Wartet man also hinreichend lange, gibt es *keine* Exzitonen, was erklärt, warum unter stationären Bedingungen keine Exzitonen beobachtet werden. Wird aber unmittelbar nach der Erzeugung des Photoholes die Anregung untersucht, so sieht man, dass es aufgrund der *endlichen* Dauer des Abschirmprozesses gebundene Zustände gibt.

Die hier skizzierte Idee ist erfolgreich ausgearbeitet worden und auf Cu angewendet worden /SchE00/. Das Hauptresultat dieser Rechnungen ist, dass tatsächlich die energetische Lage der dynamischen Exzitonen dort ist, wo sie experimentell gefunden werden. Das wird eindrucksvoll durch Abb. 15 gezeigt. Die Abbildung zeigt die Bandstruktur von Cu in der (111)-Richtung. Die waagerechten Striche bezeichnen die transienten exzitonischen Zustände 0.01 fs nach der Anregung eines Elektrons aus dem fett gezeichneten flachen *d*-Band in das fett gezeichnete *sp*-Band. Durch die attraktive und zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschirmte Elektron-Loch-Wechselwirkung werden die Energieniveaus der Endzustände abgesenkt. Wie man sieht, liegen die resultierenden transienten exzitonischen Zustände in der Bandlücke bei den Energien, die auch im Experiment bestimmt werden. Eine Bestimmung der

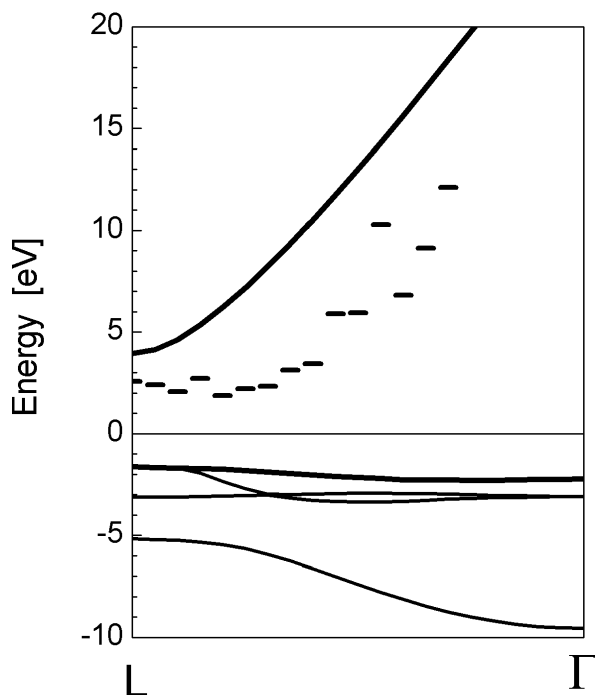
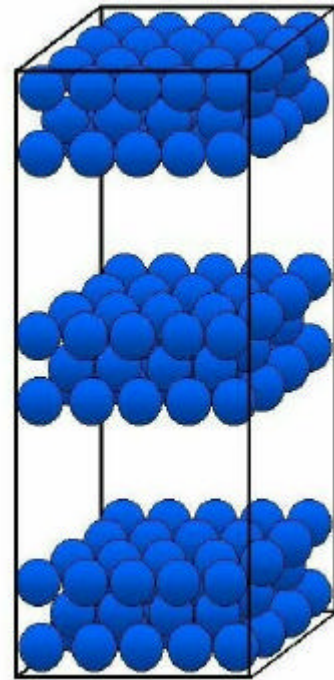


Abb. 15: Bandstruktur von Cu in der (111)-Richtung. Als waagerechte Striche gekennzeichnet sind die transienten exzitonischen Zustände von Cu in dieser Richtung. Sie wurden berechnet für eine Zeit $t=0.01$ fs nach der Anregung aus dem fett gezeichneten flachen *d*-Band.

Lebensdauern der im transienten Exziton gebundenen Elektronen kann mittels der Modellrechnungen nicht erfolgen. Sie müssen aus der entsprechenden Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE) bestimmt werden. Das wird zur Zeit vorbereitet und soll in Zusammenarbeit mit einer der wenigen Gruppen weltweit erfolgen, die Erfahrung in der *ab-initio* Berechnung der BSE hat. Aufgrund der guten Ergebnisse für kristalline Festkörper haben wir in der vergangenen Förderperiode damit begonnen, das oben beschriebenen Verfahren auf die Berechnung der Lebensdauern von Oberflächen- und Bildladungszustände auszudehnen. Um die entwickelten Programme auch weiterhin nutzen zu können, muss hierbei die sogenannte Superzellenmethode verwendet werden. Hierbei wird ein, in



den Richtungen parallel zur Oberfläche unendlich ausgedehntes, senkrecht zur Oberfläche endlich dickes Stück des Festkörpers (der sogenannte Slab) periodisch wiederholt. Das Verfahren ist in Abb. 16 schematisch dargestellt. Entscheidend für den Erfolg dieses Tricks ist es, die Dicke des Slabs so zu wählen, dass in seinem Inneren Bedingungen herrschen wie im Festkörper. Außerdem muss das „Vakuum“ zwischen den einzelnen Slabs so groß sein, dass eine Wechselwirkung zwischen den einzelnen Slabs ausgeschlossen werden kann. Die Benutzung von Superzellen erzwingt somit Translationsinvarianz in der Richtung senkrecht zur Oberfläche, die eigentlich gebrochen ist.

Da die Bestimmung von Bildladungszuständen numerische sehr viel aufwendiger ist als die Berechnung von Oberflächenzuständen, haben wir uns zunächst darauf beschränkt, die energetische Lage und die Lebensdauern von Letzteren zu berechnen. Allerdings sind experimentell nur die Lebensdauern von Elektronen in Bildladungszuständen bekannt. Wir haben bereits unseren Formalismus dahingehend erweitert und erwarten in Kürze erste Ergebnisse für die Lebensdauern von Elektronen in Bildladungszuständen von Al und Cu.

Abschließend zeigen wir noch in Abb. 17 die Oberflächenbandstruktur von Cu(100) sowie die Ladungsdichte einzelner ausgewählter Oberflächenzustände dieser Oberfläche. Die fett gezeichneten Linien in Abb. 17a markieren Oberflächenzustände bzw. -resonanzen. Die

Abb. 16: Schematische Darstellung einer Superzelle zur Behandlung einer reinen Oberfläche.

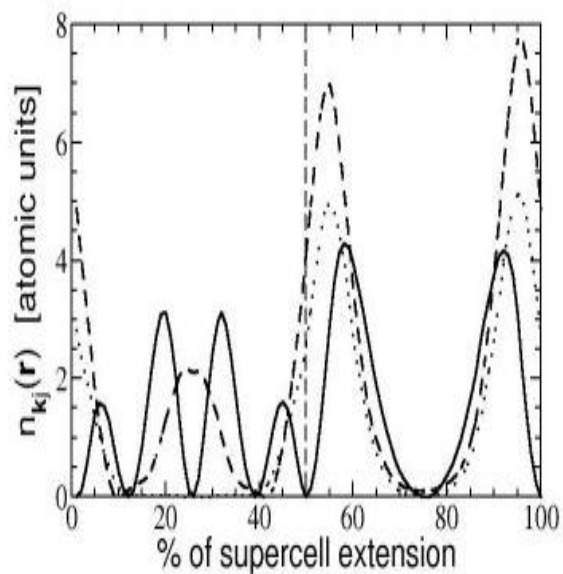
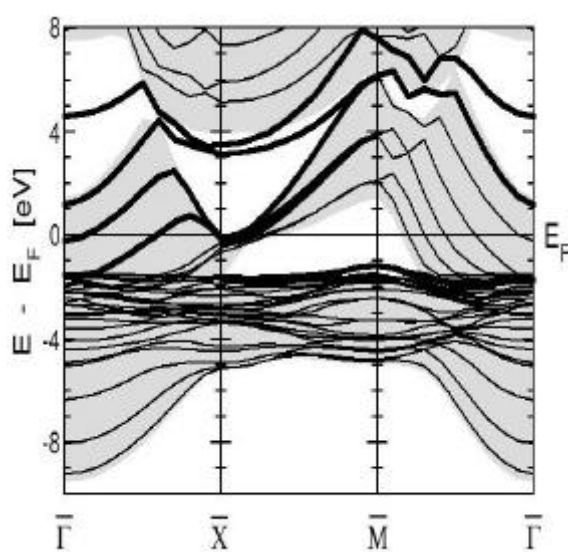


Abb. 17a: Oberflächenbandstruktur von Cu (100). Die fett gezeichneten Linien sind Oberflächenzustände bzw. -resonanzen.

Abb. 17b: Ladungsdichte dreier ausgewählter Oberflächenzustände (k,j) von Cu (100). Die senkrechte gestrichelte Linie zeigt die Lage der Oberfläche.

Ladungsdichten in Abb. 17b sind berechnet für Orte \mathbf{r} entlang der Kante der Supercelle, d.h., x und y sind fest bei 0, während sich z über die gesamte Länge der Supercelle erstreckt. In dem gezeigten Fall wurde das zwischen den Slabs liegende Vakuum gleich der Slabdicke gewählt. Das bedeutet, dass die Oberfläche bei 50% der Ausdehnung der Supercelle liegt. Oberflächen liegen natürlich auch am Anfang und am Ende der Supercelle, d.h., bei 0 und 100%.

Literatur:

- [1] K. L. Kostov, H. Rauscher und D. Menzel, Surf. Sci. **278**, 62 (1992).
- [2] C. J. Zhang, P. Hu und A. Alavi, J. Chem. Phys. **112**, 10564 (2000).
- [3] C. Springer, M. Head-Gordon und J. C. Tully, Surf. Sci. **320**, L57 (1994).
- [4] W. Kohn und L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).
- [5] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson, Rep. Prog. Phys. **61**, 237 (1998).
- [6] M. Bauer, S. Pawlik und M. Aeschlimann, Proc. of the SPIE **3272**, 201 (1998).
- [7] S. Ogawa, H. Nagano und H. Petek, Phys. Rev. B **55**, 10869 (1997).

Veröffentlichungen des Teilprojektes:

/BDF00/ M. Bonn, D. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S. Wellershoff und J. Hohlfeld, „Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot electron transport“, Phys. Rev. B **61**, 1101 (2000).

- /BFH99/ M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl,
„*Phonon versus electron mediated desorption and oxidation of CO on Ru(001)*”,
Science **285**, 1042 (1999).
- /BHF00/ M. Bonn, Ch. Hess, S. Funk, J. Miners, B. N. J. Persson, M. Wolf und G. Ertl,
„*Femtosecond Surface Vibrational Spectroscopy of CO on Ru(001) during Desorption*”,
Phys. Rev. Lett. **84**, 4653 (2000).
- /BHM00/ M. Bonn, Ch. Hess, J. H. Miners, T. F. Heinz, H. J. Bakker und M. Cho,
„*Novel surface vibrational spectroscopy: (IR+IR+VIS) sum-frequency generation*”,
Phys. Rev. Lett., accepted.
- /BMR98/ L. Bartels, G. Meyer, K.H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf
und G. Ertl,
„*Dynamics of electron-induced manipulation of individual CO molecules on Cu(111)*”,
Phys. Rev. Lett. **80**, 2004 (1998).
- /ESK00/ W. Ekardt, W.-D. Schöne und R. Keyling,
„*The determination of the lifetime of hot electrons in metals by time-resolved two-photon photoemission: The role of transport effects, virtual states, and transient excitons*”,
Appl. Phys. A **71**, 529 (2000).
- /FBD00/ S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf und G. Ertl,
„*Desorption of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond laser pulses*”,
J. Chem. Phys. **112**, 9888 (2000).
- /HBF00/ Ch. Hess, M. Bonn, S. Funk und M. Wolf,
„*Hot-band excitation of CO chemisorbed on Ru(001) studied with broadband-IR sum-frequency generation*”,
Chem. Phys. Lett. **325**, 139 (2000).
- /HFB00/ Ch. Hess, S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, M. Wolf und G. Ertl,
„*Femtosecond dynamics of chemical reactions at surfaces*”,
Appl. Phys. A **71**, 477 (2000).
- /HIK98/ A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl,
„*Can we control lifetimes of electronic states at surfaces by adsorbate resonances?*”,
Chem. Phys. Lett. **285**, (1998) 271.
- /HMI99/ A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf und G. Ertl,
„*Femtosecond electron dynamics at adsorbate metal interfaces and the dielectric continuum model*”,
Appl. Phys. B **68**, 615 (1999).
- /HWB00/ Ch. Hess, M. Wolf und M. Bonn,
„*Direct observation of vibrational energy delocalization on surfaces: CO on Ru(001)*”,
Phys. Rev. Lett. **85**, 4341 (2000).

- /HMI99/ A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf und G. Ertl,
„*Femtosecond electron dynamics at adsorbate metal interfaces and the dielectric continuum model*”, Appl. Phys. B **68**, 615 (1999).
- /HWG00/ A. Hotzel, M. Wolf und J. P. Gauyacq,
„*Phonon-mediated intraband relaxation of image-state electrons in adsorbate overlayers: N₂/Xe/Cu(111)*”, J. Phys. Chem. B **104**, 8438 (2000).
- /KHW98a/ E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf,
„*Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: excitation, energy relaxation and transport effects*”, Phys. Rev. B. **57**, 12812 (1998).
- /KHW98b/ E. Knoesel, A. Hotzel, und M. Wolf,
„*Temperature dependence of surface states lifetimes, dephasing rates and binding energies on Cu(111) studied with time-resolved photoemission*”, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **88-91**, (1998) 577.
- /KSE00/ R. Keyling, W.-D. Schöne und W. Ekardt,
„*Comparison of the lifetime of excited electrons in noble metals*”, Phys. Rev. B **61**, 1670 (2000).
- /SKB99/ W.-D. Schöne, R. Keyling, M. Bandiæ und W. Ekardt
„*Calculated lifetimes of hot electrons in aluminum and copper using a plane-wave basis set*“, Phys. Rev. B **60**, 8616 (1999).
- /SchE00/ W.-D. Schöne und W. Ekardt,
„*Time-dependent screening of a positive charge distribution in metals: Excitons on an ultrashort timescale*”, Phys. Rev. B **62**, 13464 (2000).
- /WHK99/ M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel und D. Velic,
„*Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111)*”, Phys. Rev. B **59**, 5926 (1999).
- /WoE00/ M. Wolf und G.Ertl,
„*Electron dynamics at surfaces*”
Science **288**, 1352 (2000).

Promotionen und Diplomarbeiten:

- Hotzel, Arthur „*Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche*”
Doktorarbeit FU (6/1999)

- Funk, Stephan *„Ultraschnelle Reaktionsdynamik an Oberflächen: Desorption und Oxidation auf Ru(001) induziert durch Femtosekunden-Laserpulse“*
Doktorarbeit FU (11/1999)
- Denzler, Daniel *„Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energielaxation in Metallen “*
Diplomarbeit FU (9/1999)
- Gahl, Cornelius *„Ultrakurzzeitdynamik elektronischer Anregungen im Adsorbatsystem C₆F₆/Cu(111) “*
Diplomarbeit FU (11/1999)

Ausgewählte Vorträge auf internationalen Konferenzen und Workshops:

- Juli 1998 M. Wolf
European Research Conference "Fundamental Aspects in Surface Science", Aquafredda di Marareta, Italien
„Ultrafast time-resolved electron and nuclear dynamics of adsorbate-metal systems"
- Dez. 1998 G. Ertl
1st Harima Conference, Japan
„Nanoscale electrochemistry“
- Feb. 1999 G. Ertl
Gordon Conference on Chemical Reactions at Surfaces, Ventura, California
„Surface reactions on atomic scale“
- Juli 1999 G. Ertl
Femtochemistry IV, Leuven
„Dynamics of surface reactions“
- Aug. 1999 M. Wolf
Gordon Research Conference "Surface Dynamics", New Hampshire
„Phonon versus electron mediated surface reactions: Femtosecond laser-induced desorption and oxidation of CO on Ru(001)“
- Sep. 1999 W. Ekardt
CECAM Workshop "Calculation of Electronic Excitations in Finite and Infinite Systems", Lyon, Frankreich
„Calculated lifetimes of hot electrons in aluminum and the noble metals using a plane wave basis set“
- März 2000 G. Ertl
Spring Meeting of the American Chemical Society, San Francisco
„Catalysis on atomic scale“
- März 2000 M. Wolf
American Physical Society (APS), March Meeting, Minneapolis
„New pathways and time-resolved vibrational dynamics of surface reactions“
- März 2000 G. Ertl
DPG-Frühjahrstagung, Regensburg
„Dynamik von Reaktionen an Festkörperoberflächen“

- März 2000 W.-D. Schöne
Symposium „Ultrakurzzeitdynamik an Oberflächen“, Regensburg
„Excitonic ultrashort time effects in metals“
- Juni 2000 M. Wolf
American Physical Society (APS), March Meeting, Minneapolis
„New pathways and time-resolved vibrational dynamics of surface reactions“
- Juni 2000 W. Ekardt
Workshop on Image-Potential States, San Sebastian, Spanien
„On the absence of transport effects in the traditional determination of the lifetime of hot electrons“
- Juli 2000 W. Ekardt
CECAM Workshop "Excited States and Electronic Spectra", Lyon, Frankreich
„The lifetime of hot electrons in metals determined by time-resolved two-photon-photoemission: The role of transport effects, d-band catastrophe, and the transient excitons“
- Sept. 2000 M. Wolf
Faraday Discussion 117 "Excited States at Surfaces", Nottingham, UK
„Structure and dynamics of excited electronic states at the adsorbate-metal interface: C₆F₆/Cu(111)“
- Sept. 2000 M. Wolf
Adriatico Research Conference "Lasers in Surface Science", Triest, Italien
„New pathways in femtosecond laser-induced surface reactions“
- Dez. 2000 G. Ertl
Symposium 100 years of quantum theory, Berlin
„Reactions at solid surfaces“
- März 2001 G. Ertl
American Physical Society (APS), March Meeting, Seattle
„Ultrafast dynamics of surface reactions“