

Teilprojekt A5: **Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen:
Analyse und Kontrolle**

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: **Priv.-Doz. Dr. W. Ekardt** († Feb. 2002)
(fortgeführt von Dr. W.-D. Schöne)

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

Kommunikation: Tel: 0049 30 8413 4829 Fax: 0049 30 8413 3155
E-Mail: schoene@fhi-berlin.mpg.de
Internet: <http://w3.rz-berlin.mpg.de/~schoene/>

Teilprojektleiter: **Dr. C. Frischkorn**

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

Kommunikation: Tel: 0049 30 8385 3588 Fax: 0049 30 8385 6059
E-Mail: christian.frischkorn@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~femtoweb>

Fachgebiet und
Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie,
zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie,
Dynamik elektronischer Anregungen an Oberflächen**

Keywords: Dynamics of surface reactions, vibrational spectroscopy, dynamics of
electronic excitation of metal surfaces

Summary of results obtained during the period 2001 – 2004

Project A5 consisting of two subunits has focussed on the analysis and control of ultrafast photoreactions at solid surfaces: to time-resolve, to elucidate the reaction mechanism, and finally to control surface reactions have been the goals during the last funding periods. In the experimental subunit UP1 *"Analysis and control of surface reactions by means of IR excitation and femtosecond vibrational spectroscopy"*, formation and desorption of water on ruthenium as well as the competing channel of recombinative desorption of molecular hydrogen were investigated. By stationary and time-resolved vibrational spectroscopy, the bonding structure and relaxation dynamics of vibrational excitations in water molecules at the surface were clarified. For the necessary deeper understanding of the elementary processes after the initial photoexcitation, the electron dynamics in metals was studied in the theoretical subunit UP2 *"Electron dynamics in photochemically relevant one-electron states"* by means of element-specific first-principles calculations. The focus of the studies has been on the lifetime of excited electrons in noble and transition metals. For noble metals the calculations were extended to surface systems.

Project A5 will be terminated by the end of the current funding period 2001-2004 due to the forthcoming retirement of project leader G. Ertl and the passing away of W. Ekardt. The remaining subunit of C. Frischkorn will merge with the related project A6 in the next period.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 2001 - 2004

Das Teilprojekt A5 mit dem Ziel, ultraschnelle photoinduzierte Reaktionen auf Festkörperoberflächen zu analysieren und zu kontrollieren, umfasste zwei Unterprojekte: Zum einen sollten Oberflächenreaktionen mit Pump-Probe-Spektroskopie zeitaufgelöst und über die Kenntnis des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus steuernd beeinflusst werden. Im experimentellen Unterprojekt UP1 *„Analyse und Steuerung von Oberflächenreaktionen durch IR-Anregung und Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie“* lag der Fokus auf der Bildungs- und Desorptionsreaktion von Wasser auf Ruthenium und deren Konkurrenzkanal, die rekombinative Desorption von molekularem Wasserstoff. Mit stationärer und zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie konnten die lokale Bindungsstruktur des Wasseradsorbats sowie die Relaxationsdynamik von Vibrationsanregungen in molekularem Wasser auf der Oberfläche geklärt werden. Zum anderen wurden im theoretischen Unterprojekt UP2 *„Elektronendynamik in photochemisch relevanten Einelektronenzuständen“* zum

notwendigen besseren Verständnis der elementaren Anregungsprozesse von Photoreaktionen innerhalb des Festkörpersubstrats elementspezifische Berechnungen der Elektronendynamik in Metallen durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf der Bestimmung der Lebensdauer angeregter Elektronen in Edel- und Übergangsmetallen, wobei bei ersteren auch Systeme mit Oberflächen untersucht wurden.

Mit der Förderperiode 2001-2004 läuft das Teilprojekt A5 aufgrund des bevorstehenden Ruhestands des Teilprojektleiters G. Ertl and des Todes von W. Ekardt aus. Das experimentelle Unterprojekt von C. Frischkorn wird in der kommenden Förderperiode mit dem verwandten Teilprojekt A6 verschmolzen.

UP1: Analyse und Steuerung von Oberflächenreaktionen durch IR-Anregung und Femtosekunden-Schwingungsspektroskopie

Ziel dieses Unterprojekts war es, die ultraschnelle Dynamik relativ einfacher chemischer Photoreaktionen von Modellsystemen mit nur wenigen aktiven, an das Substrat gekoppelten Freiheitsgraden auf Festkörperoberflächen experimentell mit Femtosekunden-Laserpulsen zu analysieren und zu steuern. Dabei wurden Desorptions- und Assoziationsreaktionen koadsorbiertes Atome und Moleküle (CO und H_2O bzw. H , C und CO) mit intensiven fs-Laserpulsen ausgelöst, deren zugrundeliegende Reaktionsmechanismen untersucht, mit zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie verfolgt und mit geeigneten experimentellen Parametern beeinflusst. Während in der ersten Förderperiode das Koadsorbatensystem CO/O auf $\text{Ru}(001)$ im Mittelpunkt stand (siehe z.B. [1]), wurden in der laufenden zweiten Periode am $\text{H/O/Ru}(001)$ -System die gegeneinander konkurrierenden Reaktionskanäle der Wasserbildungsreaktion und der rekombinativen Wasserstoffdesorption untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die H_2O -Bildung aus den atomaren Bestandteilen nur nach fs-Laser-, aber nicht nach thermischer Anregung erfolgt. Abbildung 1 zeigt Flugzeitspektren der Desorptionsprodukte H_2 und H_2O nach Absorption eines Femtosekunden-Laserpulses von der Ru-Oberfläche. Der Reaktionsmechanismus der sehr effizienten H_2 -Rekombination wurde mit Hilfe von Zwei-Puls-Korrelationsmessungen, Isotopenaustausch-Experimenten und theoretischer Modellierung der experimentellen Daten in Einzelheiten untersucht. Neben dem Reaktionsverständnis der H_2 -Bildung, des Seitenkanals der H_2O -Bildung, wurde mit Schwingungsspektroskopie durch IR-Summenfrequenzerzeugung (SFG) das Reaktionsprodukt Wasser (hier D_2O) untersucht und Aufschlüsse über die lokale (stationäre)

Bindungsstruktur erhalten. Die optische Methode der Breitband-IR-VIS-SFG-Spektroskopie konnte in der vorausgehenden Förderperiode erfolgreich implementiert und bei CO auf Ru(001) unter niedrigen sowie höheren (zur Desorption führenden) Anregungsbedingungen angewandt werden. In der laufenden zweiten Periode wurde die stationäre Variante dieser Spektroskopie-Technik an dünnen Wasserschichten auf Ruthenium eingesetzt, wobei wichtige Voraussetzungen für die Einzelschritt-Auflösung der sequentiell ablaufenden Wasserbildungsreaktion $2H_{ads} + O_{ads} \rightarrow (OH)_{ads} + O_{ads} \rightarrow (H_2O)_{gas}$ geschaffen wurden.

Die fs-induzierte rekombinative Desorption molekularen Wasserstoffs von der Ru-Oberfläche zeigt charakteristische Besonderheiten im Vergleich zur thermisch initiierten Reaktion /DFH03/. Wie in Abb. 1 gezeigt weisen die fs-Laser-desorbierten H_2 -Moleküle eine hohe Translationstemperatur T_{trans} von ~ 2000 K auf, die deutlich über der Temperatur im thermischen Fall liegt. Mit theoretischer Modellierung der Temperatur-Zeit-Profile nach ultraschneller, optischer Anregung (wie unten näher beschrieben) lässt sich zeigen, dass selbst die Gittertemperatur des Metallsubstrats weitaus unter dem für $T_{trans}(H_2)$ gefundenen Wert

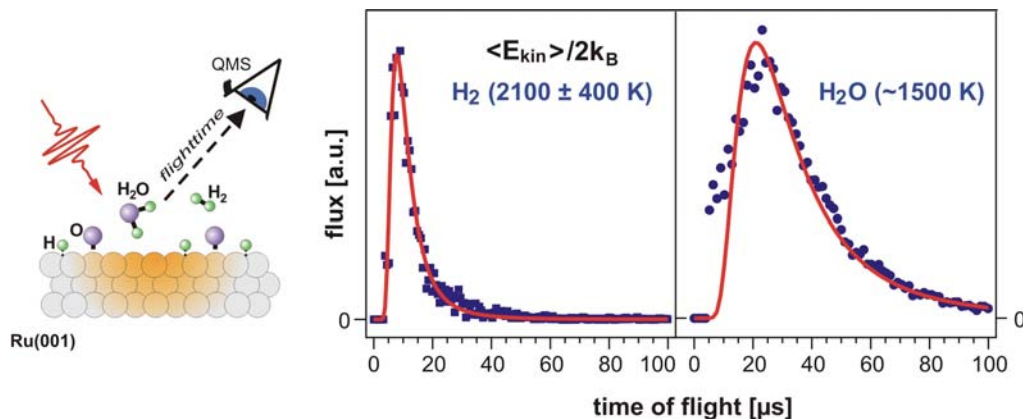


Abb. 1: Flugzeitspektren von H_2 und H_2O nach Anregung eines H/O-Koadsorbats auf Ru(001) mit einem fs-Laserpuls (800 nm, $\sim 110 \text{ J/m}^2$). Die Wasser-Bildungsreaktion aus den Elementen [$2H_{ads} + O_{ads} \rightarrow (H_2O)_{gas}$] konkurriert gegen den sehr effizienten Seitenkanal, die rekombinative Wasserstoffdesorption von der Oberfläche [$2H_{ads} \rightarrow H_{2,gas}$]. Die mittlere kinetische Energie bzw. die Translationstemperatur $T = \langle E_{kin} \rangle / 2k_B T$ erhält man aus den Verteilungsmomenten der TOF-Spektren; die durchgezogenen Linien basieren auf der Anpassung der experimentellen Daten an eine modifizierte Maxwell-Boltzmann-Verteilung /DHF02, DFH03/.

liegt, sodass ein von der thermischen Anregung verschiedener Energietransfermechanismus zu erwarten ist. Eindeutigen Aufschluss darüber geben Zwei-Puls-Korrelationsmessungen,

wie sie in Abb. 2 dargestellt sind. Eine volle Halbwertsbreite der Verteilung von ~ 1 ps für beide Isotope H_2 und D_2 kann nur mit einem durch Elektronen vermittelten Reaktionsmechanismus erklärt werden. Zur theoretischen Beschreibung werden das Zwei-Temperatur-Modell [2] in Verbindung mit elektronischer Reibung zwischen Substrat und Adsorbat [3,4] herangezogen. Die optimale Anpassung der experimentellen Daten liefert ultraschnelle Kopplungszeiten τ_{el} von 180 fs (360 fs) für die $H_2(D_2)$ -Rekombination sowie eine modifizierte Aktivierungsenergie E_a von 1.35 eV.

Neben den zeitlichen Korrelationsbreiten ist ein stark ausgeprägter Isotopeneffekt in der fs-Laser-induzierten Desorptionsausbeute $Y(H_2):Y(D_2)$ von $\sim 10:1$ bei 60 J/m^2 ein klares Indiz für einen über heisse Substratelektronen erfolgten Energietransfer bei der H_2 - bzw. D_2 -Bildungsreaktion. Phononen-vermittelte Reaktionen (auch solche im thermischen Gleichgewicht) zeigen keinen oder einen nur äusserst schwach ausgebildeten Isotopeneffekt, was thermische Desorptionsspektren (TPD) von einer 50:50-H:D-Mischbedeckung bestätigen /DFH03/. Im Fall der fs-Laseranregung lässt sich die Massenabhängigkeit der Rekombinationsausbeuten anhand der in Abb. 3 gezeigten Temperatur-Zeit-Verläufe verstehen.

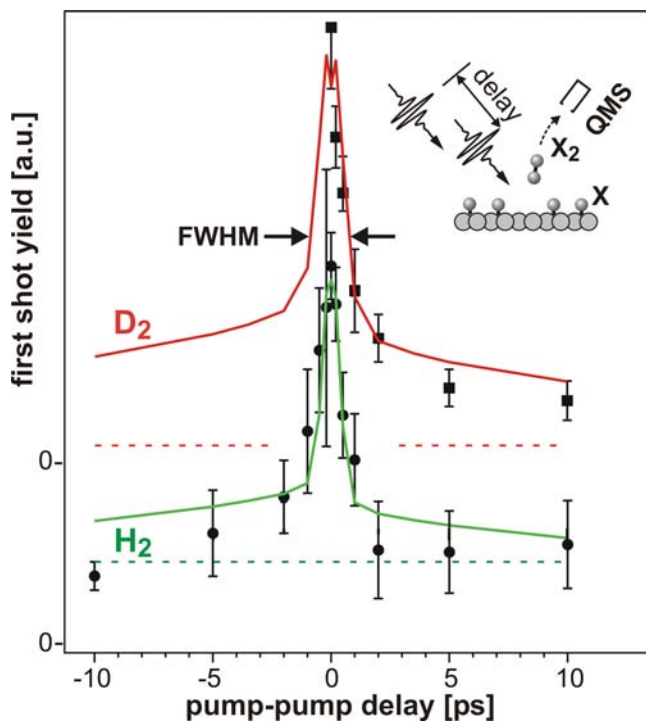


Abb. 2: Zwei-Puls-Korrelationen der fs-Laserinduzierten H_2 - und D_2 -Desorption von Ru(001). Die äusserst kleine Halbwertsbreite (FWHM) von ~ 1 ps bei beiden Isotopen ist mit einem Elektronen-vermittelten Reaktionsmechanismus zu erklären. Die durchgezogenen Linien basieren auf einer Modellierung der experimentellen Daten mit gekoppelten Wärmebädern innerhalb des Substrats und folgender elektronischer Reibung zwischen Substrat und Adsorbat. Dabei werden die modifizierte Aktivierungsenergie E_a zu 1.35 eV und Kopplungszeiten τ_{el} von 180 bzw. 360 fs für H_2 und D_2 bestimmt /DFH03/.

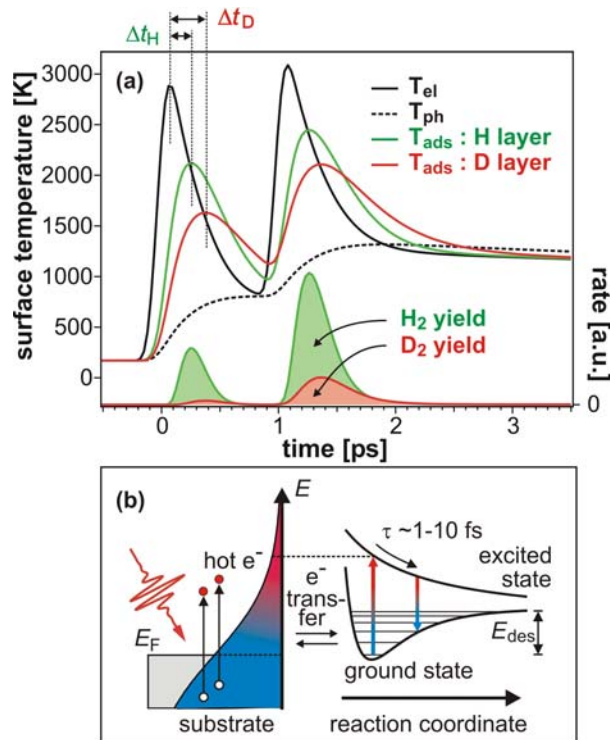


Abb. 3: (a) Zeitliche Entwicklung der Temperaturen im Substrat (T_{el} , T_{ph}) und Adsorbat (T_{ads}) sowie Zeitprofile der Geschwindigkeitskonstanten bei einer Sequenz von 2 Pulsen mit $\Delta t = 1$ ps. Die im Vergleich zur D-Schicht um den Faktor 2 schnellere Kopplungszeit führt für die H-Schicht zu höherem T_{ads} und damit zu deutlich größeren Ausbeuten. Dieser Isotopeneffekt lässt sich im DIMET-Bild [5] über die höhere Schwingungsanregung des leichteren Isotops nach einem bzw. mehreren Anregungs-Relaxations-Zyklen verstehen [siehe (b)] /DFH03/.

Aufgrund der um den Faktor 2 kürzeren Kopplungszeit für das H-Adsorbat werden H-Atome schneller angeregt und erreichen damit eine höhere Adsorbattemperatur T_{ads} als im Vergleich D-Atome in einer D-Schicht. Die stark nichtlineare Abhängigkeit der Ausbeute von T_{ads} [3] führt schließlich zum beobachteten Isotopeneffekt. Ein komplementäres Bild ergibt sich in der DIMET (“desorption induced by multiple electronic transitions”)-Beschreibung [5], wonach das leichtere Isotop bei gleicher Lebensdauer im elektronisch angeregten Zustand nach Relaxation in den Grundzustand mehr Schwingungsenergie akkumuliert hat und so nach mehrmaligen Anregungs-Relaxations-Zyklen leichter desorbieren kann (Abb. 3b).

Diese unterschiedliche Zeitskala, auf der Energie massenabhängig vom Substrat in relevante Adsorbatmoden fließt, führt zu interessanten reaktionsbegünstigenden Effekten, wie sie an gesättigten H/D-Mischbedeckungen beobachtet werden konnten /DFH03/. Ein solcher Promotionseffekt zeigt sich bei den gemischten Wasserstoffbedeckungen in einer erhöhten D_2 -Ausbeute in Abhängigkeit von der Konzentration der umgebenden H-Atome. Dies wird in Abb. 4 deutlich, in der die Reaktionsausbeute als Funktion des D-Anteils in konstant gesättigten H/D-Mischbedeckungen aufgetragen ist. Während sich im thermischen Anregungs-

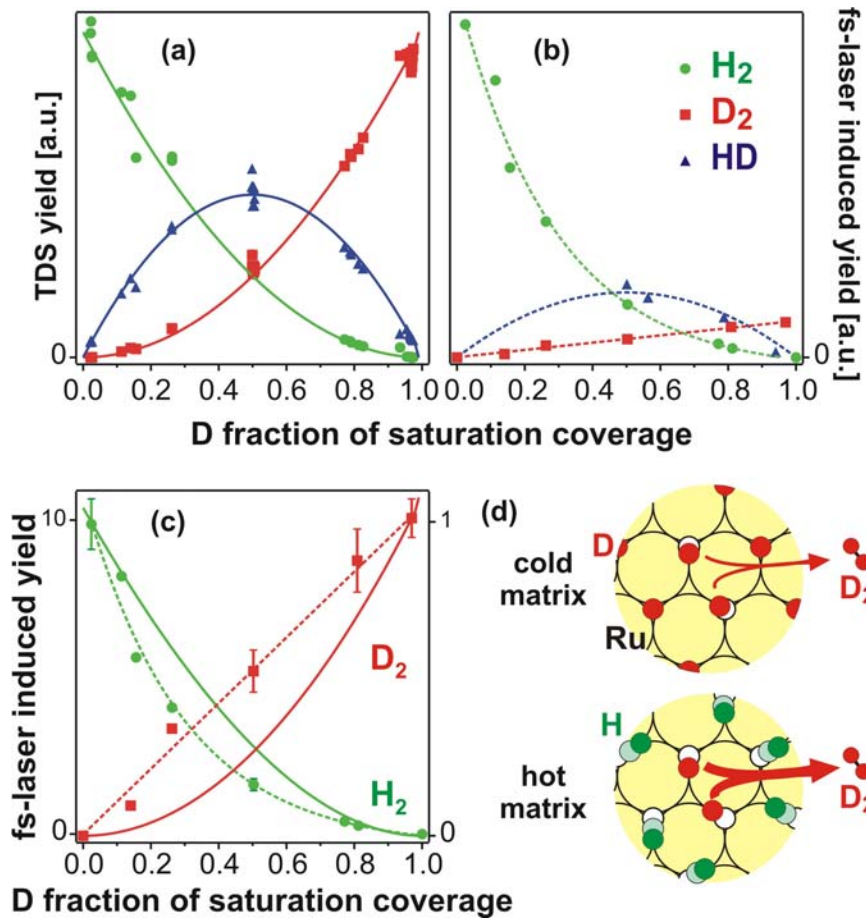


Abb. 4: H₂-, D₂- und HD-Desorptionsausbeuten von einer gesättigten H/D-Mischbedeckung als Funktion des D-Anteils bei (a) thermischer und (b)&(c) Femtosekundenlaser-Anregung. Während Kinetik zweiter Ordnung die thermisch erhaltenen Daten sehr gut beschreibt [durchgezogene Linien], werden deutliche Abweichungen im Fall der ultraschnellen, optischen Anregung gefunden (gestrichelte Linien dienen zur visuellen Führung). Eine dynamische Reaktionspromotion, in der nicht-reagierende H-Atome die Rekombination von anderen Wasserstoffatomen begünstigt, erklärt diese Diskrepanz und wird in (d) illustriert /DFH03/.

fall (Abb. 4a) ein symmetrisches Bild der H₂- bzw. D₂-Ausbeute bezüglich der H:D-Anteile in der Adsorbatmischung ergibt (*D fraction* = 0.5 bedeutet 50 % H und 50 % D), spiegelt sich der fs-Laser-induzierte Isotopeneffekt in der starken Verschiebung der maximalen Ausbeuten wider (Abb. 4b: *D fraction* = 0 reine H-Bedeckung bzw. *D fraction* = 1 reine D-Bedeckung). Entscheidend ist, dass diese Ausbeute-Konzentration-Zusammenhänge in der thermischen Gleichgewichts-Chemie sehr gut mit einem einfachen kinetischen Ratenmodell reproduziert werden kann (durchgezogene Linien in Abb. 4). Dagegen werden in der Femtochemie deutliche Abweichungen festgestellt, die nur erklärt werden können, wenn angenommen wird,

dass mehr Atome als nur die beiden Reaktanden in einer konzertierten Aktion die Reaktion beeinflussen. Die im Vergleich zu den eigentlichen Reaktanden (D-Atome) schnellere Anregung der H-Spezies verursacht eine *dynamische* Veränderung der bei der Rekombination involvierten Potentiallandschaft (Grund- und angeregte Potentialflächen), so dass mehr D_2 gebildet wird als statistisch gemäß Kinetik zweiter Ordnung erwartet wird (siehe Cartoon einer heissen bzw. kalten Umgebung in Abb. 4d). Es wird vermutet, dass ähnliche Prozesse auch in herkömmlichen, thermisch initiierten Reaktionen eine Rolle spielen, jedoch ohne die durch fs-Laser-induzierte, adsorbatselktive Anregung nicht beobachtet werden können (im mikroskopischen Bild: thermische Fluktuationen von Koadsorbaten ermöglichen vorzugsweise die Reaktion in den Momenten, in denen ähnlich wie bei der fs-Laseranregung die Potentiallandschaft günstig beeinflusst wurde).

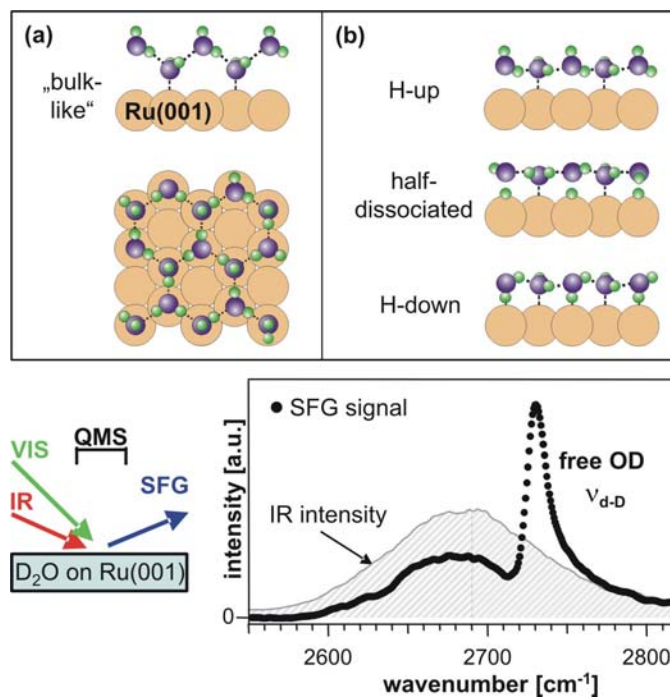


Abb. 5: (a) Zick-Zack-Struktur einer Eislage auf einem hexagonalen Metallsubstrat wie Ru(001) als Schnitt aus Volumen-Eis I_h . (b) Mögliche Strukturen der ersten Bilage mit aufgrund von LEED-Untersuchungen geforderter, komplanarer Sauerstoffgeometrie [6]. Im unteren Bildteil ist die experimentelle Methode der Breitband-Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) skizziert und ein typisches SFG-Spektrum der freien OD-Streckschwingung auf Ru(001) dargestellt /DHD03/.

Um bei der Wasserbildungsreaktion die Einzelschritte, wie das Entstehen und die weitere Oxidation des OH-Intermediats, durch Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenz-erzeugung (SFG) zeitlich auflösen zu können, wurden in Vorarbeiten Schwingungsspektren von Adsorbatschichten des Endprodukts H_2O bzw. D_2O ausführlich untersucht /DHD03/. Dabei wurde die in der vorherigen Förderperiode entwickelte und am Beispiel der photoinduzierten CO-Desorption erfolgreich demonstrierte Breitband-SFG-Technik mit

ultrakurzen IR-Pulsen /BHF00/ vorerst in der stationären Variante eingesetzt. Im Gegensatz zur herkömmlichen schmalbandigen IR-SFG, bei der die IR-Strahlung für die Schwingungsresonanzen durchgestimmt werden muss, nutzt die Breitband-Methode die große spektrale Bandbreite der fs-IR-Pulse von $\sim 100 - 150 \text{ cm}^{-1}$ aus. Damit ist es möglich, Schwingungsspektroskopie an Oberflächen ohne Durchstimmen der IR-Frequenz zu betreiben. Im unteren Bildteil von Abb. 5 sind schematisch die Methode der SFG-Spektroskopie und Beispiel-Spektren der eingestrahlten IR-Frequenz sowie ein durch die Resonanz der freien OD-Streckschwingung einer D_2O -Schicht auf Ruthenium verstärktes SFG-Spektrum dargestellt.

LEED-Untersuchungen eine Bilagen-(BL)-Schicht von D_2O auf $\text{Ru}(001)$ ergeben eine fast komplanare Anordnung der Sauerstoffatome [6], die als eine komprimierte Bilagen-Struktur interpretiert wurde, jedoch nach wie vor mit einer freien, ins Vakuum gerichteten OD-Bindung ("H-up"). Neuere DFT-Rechnungen dagegen bestimmen als energetisch günstigste und allein die Oberfläche benetzende Struktur eine halbdissoziierte Bilage [7]. Abbildung 5 skizziert diese Strukturen zusammen mit einer ebenfalls aus komplanaren O-Atomen bestehenden "H-down"-Bilage. Mittels stationärer Breitband-SFG-Spektroskopie konnten in der laufenden Förderperiode Aussagen über die lokale Bindungsstruktur dieses Wasser/Ruthenium-Systems gemacht werden, die jedoch mit der halbdissoziierten Struktur der DFT-Rechnungen nicht konsistent sind /DHD03/.

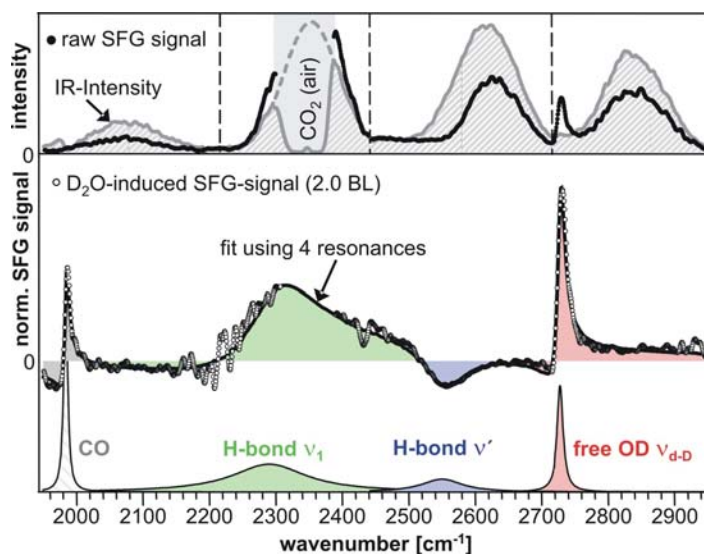


Abb. 6: SFG-Übersichtsspektrum der freien und wasserstoffverbrückten OD-Streckschwingung einer 2 Bilagen dicken D_2O -Schicht auf $\text{Ru}(001)$ /DHD03/. Drei von der Wasserschicht verursachten Resonanzen (freie Schwingung bei 2730 cm^{-1} ; in vollständig bzw. partiell koordinierten D_2O -Spezies bei 2550 cm^{-1} und 2290 cm^{-1}) erlauben Aufschlüsse über die lokale Bindungsstruktur der D_2O -Moleküle. Die vierte Resonanz bei $\sim 1980 \text{ cm}^{-1}$ stammt von minimalen CO-Verunreinigungen auf der sauberen Ru-Oberfläche; bei Wasseradsorption ist kein CO-Signal detektierbar.

Abbildung 6 zeigt ein Übersichtsschwingungsspektrum einer 2 BL dicken D₂O-Eisschicht auf Ru(001), wobei hierfür die breitbandige IR-Strahlung spektral viermal verschoben werden musste, um den mehrere hundert cm⁻¹ umfassende Resonanzbereich von ~ 2000 – 2900 cm⁻¹ abzudecken. In diesem Spektralbereich sind drei von der OD-Streckschwingung in freier und wasserstoffverbrückter Anordnung induzierte Resonanzen erkennbar (2290 cm⁻¹, 2550 cm⁻¹ und 2730 cm⁻¹). Der Vergleich dieser Schwingungsfrequenzen mit theoretisch bestimmten Resonanzen für die halbdissoziierte Bilagenstruktur D₂O/OD/D [7] weist deutliche Abweichungen auf: Insbesondere werden im Experiment *keine* Moden des Dissoziationsfragments OD gefunden [$\nu(\text{OD})$ theoretisch vorausgesagt bei ~2000 cm⁻¹]; ebenso ergibt sich eine Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie um ~2300 cm⁻¹, die experimentell der OD-Streckfrequenz $\nu_1(\text{D}_2\text{O})$ vollständig koordinierter und intakter D₂O-Moleküle im Wasser-Netzwerk zugeordnet werden.

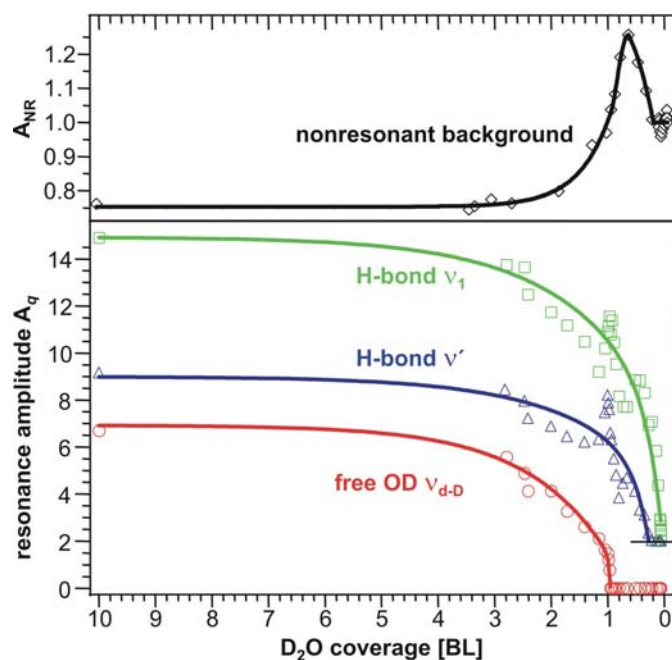


Abb. 7: Bedeckungsabhängigkeit der drei Schwingungsresonanzen von D₂O auf Ru(001) sowie die des nichtresonanten Untergrunds /DHD03/. Es zeigt sich z.B., dass die für intakte D₂O-Moleküle charakteristische ν_1 -Mode über den gesamten Bedeckungsbereich (0.2 - 10 BL) detektierbar ist und somit der von Feibelman anhand von DFT-Rechnungen postulierten, halbdissoziierten Struktur [6] widerspricht.

Unterstützend lassen sich Informationen aus der Bedeckungsabhängigkeit der Amplituden der Schwingungsresonanzen ziehen (Abb. 7). Die freie OD-Streckschwingung verschwindet für Bedeckungen ≤ 1 BL, was zwar konsistent mit einer halbdissoziierten Struktur wäre, jedoch auch von einer Bilagenschicht intakter D₂O-Moleküle mit nach unten, zum Ru-Substrat gerichteten D's zu erwarten ist. Besonders das Auftreten einer für intakte D₂O-Spezies im wasserstoffverbrückten Netzwerk charakteristischen Resonanz $\nu_1 = 2290$ cm⁻¹ bei

Bedeckungen auch unterhalb der Bilage läßt die postulierte halbdissoziierte Wasserschicht äusserst unwahrscheinlich erscheinen. Zusätzlich wurden Titrationsexperimente durchgeführt, in denen unterhalb, aber nahe einer D₂O-Bilagenbedeckung ($\theta \approx 0.7$) H₂ angeboten und atomar adsorbiert wird. Die thermische Desorption von diesem D₂O/H-Koadsorbent zeigt jedoch keine überhöhte Ausbeute des Misch-Isotopomers HDO, so dass auch hier keine Anzeichen einer nennenswerten Dissoziation der D₂O-Spezies vorliegen. Als eine zu den experimentell gefundenen Randbedingungen (komplanare O-Struktur, keine freie OD-Bindung) konsistenten Adsorptionsgeometrie der D₂O-Schicht lässt sich daher nur eine "H-down"-Struktur vorschlagen (s. Abb. 5b), die jedoch wiederum von DFT-Rechnungen als die Oberfläche nicht-benetzend vorausgesagt wird [7]. Kürzlich wurde aus experimentellen Röntgen-Absorptions-, Emissions- und Photoelektron-Daten von H₂O auf Pt(111) ebenso eine nach unten, zum Substrat gerichtete Wasserstruktur gefolgert [8]. Die Frage nach der Ursache für diese gravierende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment (DFT-Eis versus experimentell herstellbares Eis) bei einem so umfangreich untersuchten Modellsystem für die Wasser-Metall-Wechselwirkung wie dem D₂O auf Ruthenium wird nach wie vor intensiv und kontrovers diskutiert [6-11] /DHD03/. Komplexere Strukturen, die mit deutlich grösseren Einheitszellen als bisher verwendet beschrieben werden müssten, sind hier neben anderen Aspekten zu nennen /DHD03/. Dass DFT nicht prinzipiell Schwierigkeiten hat, Wasserstoffbrücken-gebundene Systeme adäquat zu beschreiben, wird anhand neuester und noch unveröffentlichter experimenteller und theoretischer Untersuchungen deutlich [11]: Demnach könnte die halbdissoziierte Struktur der DFT-Rechnungen [7,9] in der Tat stationär als die energetisch günstigste vorliegen, wird aber aufgrund einer hohen und bislang unterschätzten Dissoziationsbarriere im realen Experiment nie erreicht.

Ein typisches Beispiel, wie komplex das Wasser-Ruthenium-System ist und wie klare Interpretationen nur über eine Vielzahl unterschiedlicher Informationen aus Experiment und Theorie gewonnen werden können, zeigen detaillierte thermische Desorptionsexperimente (TPD – "temperature programmed desorption") /DWW03/. Mit einem in der laufenden Förderperiode neu implementierten Quadrupol-Massenspektrometer sehr hoher Kollektionseffizienz (winkelintergrierende Glasummantelung um den Ionisator) wurde von reinen H₂O- bzw. D₂O-Adsorbatschichten unmittelbar nach den Wasser-TPD-Spektren die thermische Desorption des auf der Oberfläche verbliebenen Wasserstoffs detektiert. In Abb. 8 sind solche

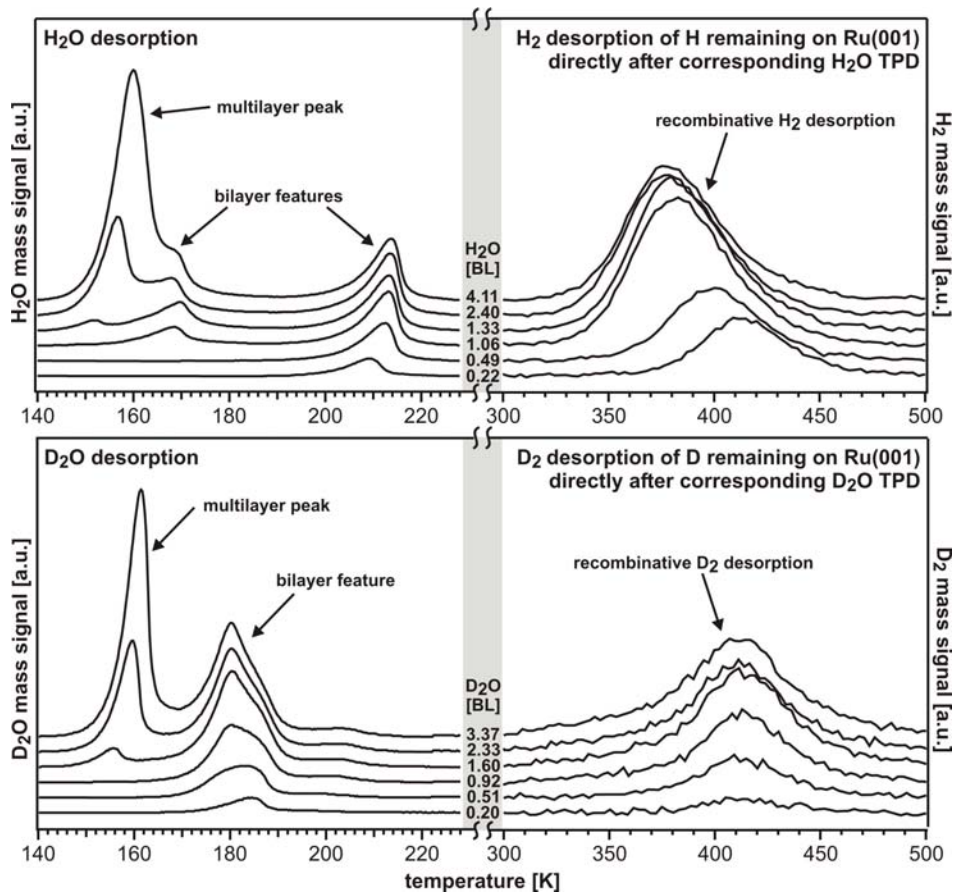


Abb. 8: Bedeckungsabhängige TPD-Spektren einer H₂O- bzw. D₂O-Schicht. Die entsprechenden Wasserstoff-TPD-Spektren wurden unmittelbar nach der Wasserdesorption aufgenommen /DWW03/.

H₂O-H₂- bzw. D₂O-D₂-TPD-Abfolgen als Funktion der anfänglichen Wasserbedeckung dargestellt. Es zeigt sich erstmals, dass auch bei D₂O nach vollständiger Wasserdesorption atomarer Wasserstoff zurückbleibt und bei entsprechend höherer Temperatur rekombinativ als D₂ desorbiert; (aus TPD- und LEED-Untersuchungen [6] waren ausgeprägte Isotopeneffekte im Wasser-Ruthenium-System bekannt: z.B. Überstrukturbildung und geringe, aber messbare Dissoziation von H₂O). Die Auswertung der Bedeckungsabhängigkeiten und die Kallibrierung der absoluten D₂-Desorptionsausbeuten ergeben jedoch, dass mehr D nach der D₂O-Desorption auf der Oberfläche verbleibt als erwartet und daher mit einer halbdissoziierten Ausgangsstruktur der D₂O-Spezies konsistent ist (ursprüngliche Interpretation in /DWW03/). Nach neueren Erkenntnissen [9] lässt sich dies jedoch mit unterschiedlicher Dissoziation während der thermischen Desorption von D₂O bzw. H₂O verstehen und steht daher nicht im Widerspruch mit der aus der Schwingungsspektroskopie

erhaltenen Interpretation der lokalen Bindungsstruktur von D₂O auf Ru(001) /DHD03/. Neben den Arbeiten zur Femtochemie der H₂O- und H₂-Bildung sowie den Strukturfragen des Reaktionsprodukts D₂O auf der Oberfläche, wurden in den vergangenen Förderperioden wichtige Untersuchungen zur Realisierbarkeit einer Steuerung einer Oberflächenreaktion durchgeführt (z.B. /BHW01,BW02/). Ein Steuerungskonzept basiert auf der selektiven IR-Voranregung bestimmter Adsorbatmoden, wobei die Zeitskala entscheidend ist, auf der Anregungsenergie in einer reaktionsrelevanten Mode lokalisiert werden kann, bevor Energieumverteilung (Delokalisierung) ein rein thermisches Aufheizen bewirkt und eine gezielte Steuerung danach verhindert. Das Modellsystem CO auf Ru(001) bietet hierfür ideale Voraussetzungen (große Oszillatorstärke der CO-Streckschwingung und starke intermolekulare Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Abbildung 9 zeigt, wie sich die beiden konkurrierenden Prozesse Energielokalisierung und -dissipation auf die SFG-Schwingungsspektren der CO-Streckschwingung auswirken /BHW01/. Während bei Bedeckungen $\theta \leq 0.025$ ML mit dem breitbandigen fs-IR-Puls genügend Energie innerhalb eines CO-Oszillators

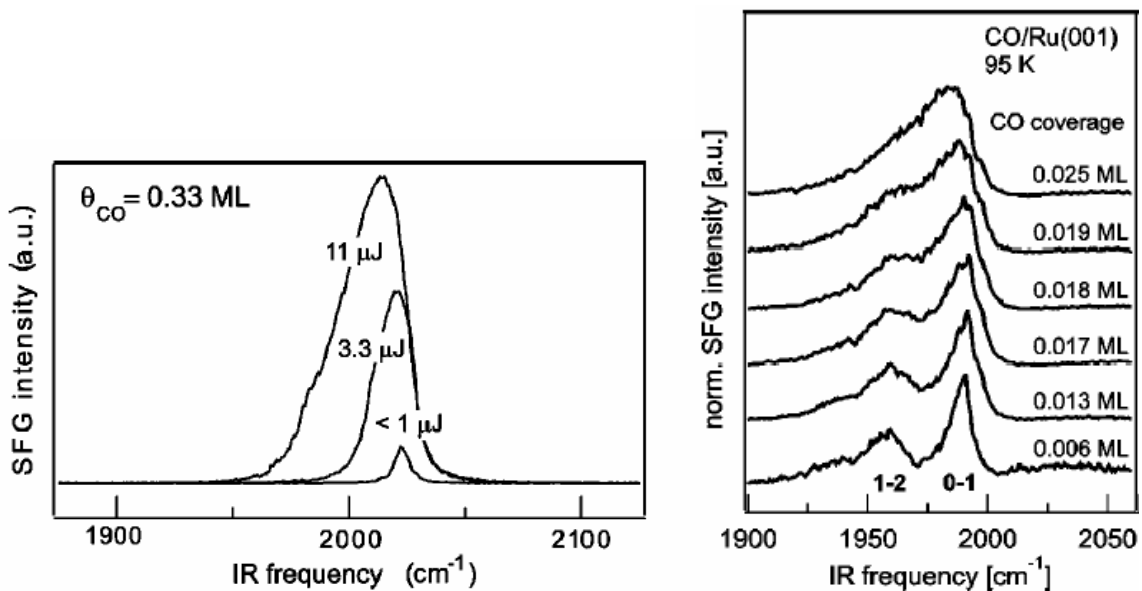


Abb. 9: Intermolekulare Energiedissipation versus intramolekulare Energielokalisation. Links: SFG-Spektren der CO-Streckschwingung von $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -CO/Ru(001) bei 95 K als Funktion der IR-Pulsenergie. Bei einer Bedeckung von $\theta = 0.33$ ML ist die Dipol-Dipol-Kopplung so stark, dass keine diskreten heißen Schwingungsbanden angeregt werden. Dagegen zeigt rechts im Bild die Bedeckungsabhängigkeit der CO-Streckschwingung, dass für $\theta \leq 0.025$ ML intramolekular genügend Energie gespeichert werden kann, um neben dem Grundzustandsübergang auch den 1-2-Übergang zu beobachten /BHW01/.

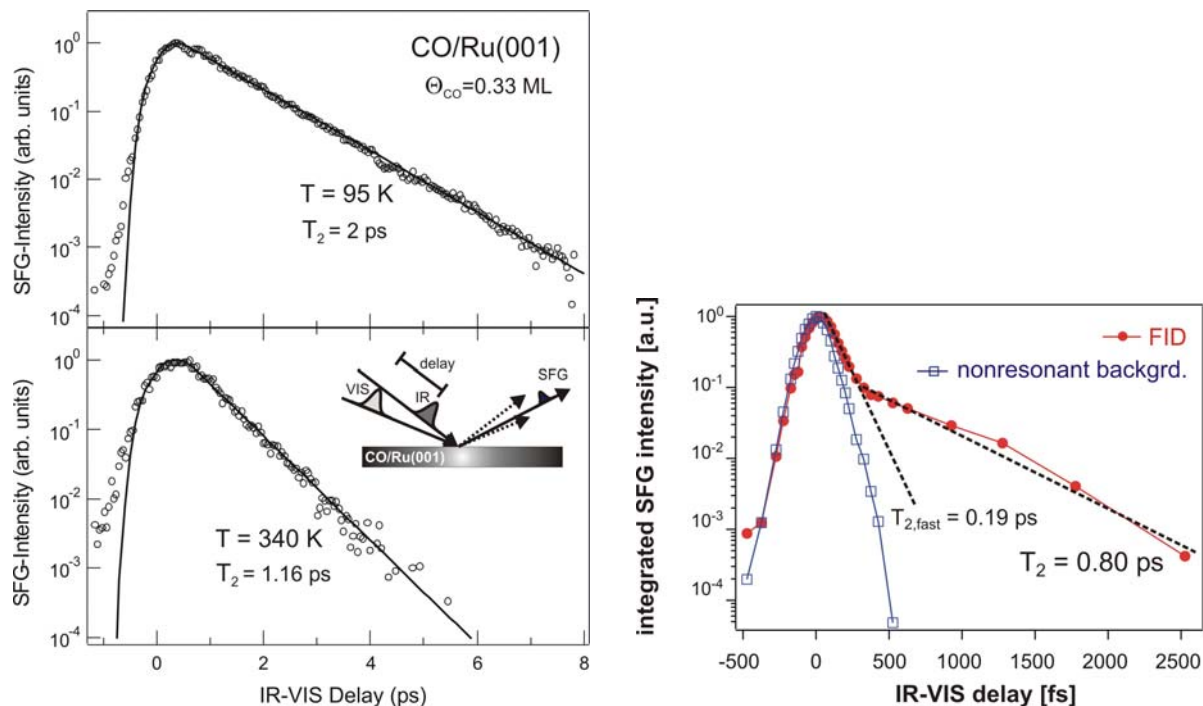


Abb. 10: Freier Induktionszerfall der IR-Polarization. Dabei wird mit einem breitbandigen IR-(fs)-Puls die Polarisation aufgebaut und zeitverzögert mit dem VIS-Puls über Summenfrequenzerzeugung abgefragt (s. Inset links unten). Links: FID der C-O-Streckschwingung von CO auf Ru(001) ($\theta = 0.33$ ML) bei 95 K und 340 K. Rechnungen eines Zwei-Niveau-Systems ergeben die durchgezogene Linie, die für 95 K (340 K) eine Dephasierungszeit T_2 von 1.2 ps (2 ps) liefert /HWR02/. Rechts: FID der freien O-D-Streckschwingung einer 8 – 10 BL dicken, amorphen D_2O -Schicht auf Ru(001) bei 100 K. Die äusserst kurze Zeitkonstante $T_{2,fast} = 190$ fs stammt von Beiträgen des nicht-resonanten Untergrunds, die eigentlich Dephasierungszeit T_2 der IR-Polarisation beträgt 800 fs /DWF04/.

lokalisiert und bei entsprechender Anregungsdichte sowohl der erste als auch zweite angeregte Schwingungszustand deutlich populiert werden kann ($\sim 15\%$ in $\nu=1$ und $\sim 5\%$ in $\nu=2$, Modellierung der Spektren mit Drei-Niveau-Bloch-Gleichungen), zeigt sich bei höheren Bedeckungen (z.B. $\theta = 0.33$ ML), dass die Dipol-Dipol-Kopplung zwischen den CO-Molekülen zu einer Energiedelokalisierung führt. Die bei niedrigen Bedeckungen beobachtete diskrete Struktur der 0-1 und 1-2-Übergänge (Abb. 9 rechts) verschwindet und verbreitert sich mit zunehmender IR-Anregungsenergie zu einem nicht-Lorentzförmigen Spektrum mit asymmetrischen Ausläufern zur roten Spektralseite (Abb. 9 links).

Informationen über die Relaxationsdynamik der Schwingungsanregung in der Adsorbatschicht lassen sich mit zeitaufgelösten SFG-Messungen des freien Induktionszerfalls gewinnen. In diesen Experimenten baut ein fs-IR-Puls eine Polarisation innerhalb der Adsorbatmoleküle auf, die zeitverzögert mit einem ebenfalls fs-Puls im VIS (800 nm) als

SFG-Signal abgefragt wird. Solche FID-Messungen an der CO-Streckschwingung auf Ru(001) sind für zwei Temperaturen $T = 95$ K und 340 K in Abb. 10 (links) dargestellt, die temperaturabhängig zu Dephasierungszeiten von $T_2 = 2$ ps bzw. 1.2 ps führen /HWR02/. Analoge Messungen wurden kürzlich mit verbesserter apparativen Zeitauflösung (optimierte Strahlenführung mit minimaler Winkel zwischen Pump- und Probestrahl) auch an Multilagendicken D_2O -Schichten ($\theta \approx 8 - 10$ BL) auf Ru(001) durchgeführt (Abb. 10, rechts) /DWF04/. Das Wasserstoffbrücken-Netzwerk der D_2O -Moleküle verursacht eine deutliche Beschleunigung der Dephasierung der aufgebauten Polarisation ($T_2 = 0.8$ ps). Weitere interessante Effekte umfassen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsdynamik (T_2 nimmt mit steigender Temperatur zu) sowie den Einfluss der langreichweitigen Adsorbatorordnung auf die Dephasierungszeit (amorph versus kristallin).

Mit den hier vorgestellten Ergebnissen sind die nötigen Voraussetzungen geschaffen, um im neuen gemeinsamen Teilprojekt A6 die Wasserbildungsreaktion in den Einzelschritten molekulspezifisch aufzulösen und weitere Oberflächenreaktionen steuernd zu beeinflussen.

UP2: Elektronendynamik in photochemisch relevanten Einelektronenzuständen

Im Verlauf der ersten Förderperiode hatten wir mit der theoretischen Beschreibung der Dynamik angeregter Zustände begonnen – speziell der Lebensdauer angeregter Elektronen. Hierbei lag der Schwerpunkt auf kristallinen metallischen Systemen, für die viele der experimentellen Daten im Rahmen eines Einteilchenbildes erklärt werden konnten [12,13]. Aufbauend auf den Ergebnissen und Erfahrungen der ersten Förderperiode wurden die Untersuchungen in der nun auslaufenden Förderperiode auf Übergangsmetalle /BKSE02/ und Systeme mit Oberflächen /KSE02/ ausgedehnt. Eine besondere Bedeutung kam hier der Untersuchung von Oberflächenzuständen zu, die im Gegensatz zu den weit vor der Oberfläche lokalisierten Bildladungszuständen einen signifikanten Überlapp mit reinen Volumenzuständen haben und deshalb nicht mit Hilfe von Modellen beschrieben werden können, da die tatsächliche Form der Oberfläche von Bedeutung ist und somit in die Rechnung mit einbezogen werden muss. Wie im kristallinen Fall sind daher sogenannte *ab-initio*-Rechnungen notwendig.

Im Allgemeinen ist die Übereinstimmung zwischen den von uns berechneten und den experimentellen Daten für die Lebensdauer, die typischerweise mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (TR-2PPE-Spektroskopie) ermittelt wurden, sehr gut.

Es zeigte sich jedoch [12,14], dass für manche Systeme (z.B. besonders für Cu) die experimentellen Daten in einem größeren Energiebereich nicht erklärt werden können. Es wurde bereits früh darüber spekuliert [15], dass bei der Bestimmung der Lebensdauer von angeregten Elektronen in Systemen mit lokalisierten Elektronen die Benutzung der TR-2PPE-Spektroskopie zu Prozessen führen kann, die nicht mehr in einem Einteilchenbild beschrieben werden können. Das führte uns schon im Laufe der ersten Förderperiode zur Entwicklung des Konzeptes von transienten Exzitonen [16], das im Folgenden systematisch auf Edelmetalle angewendet wurde /SchE02a/.

Die oben beschriebenen Untersuchungen zeigten auch, dass in Systemen, bei denen die Lebensdauer angeregter Elektronen im Rahmen einer Einteilchentheorie erklärt werden kann, die Komplexität der elektronischen Struktur von Übergangs- und Edelmetallen die schematische Anwendung eines bestehenden Formalismus' verbietet. Wir mussten uns daher auch mit dem Einfluss tieferliegender elektronischer Schalen bei der Berechnung von dynamischen Eigenschaften beschäftigen /BKSE02, SSE03/.

Im Gegensatz zu Aspekten, die wie z.B. Absorptionsspektren die Zweiteilcheneigenschaften der Dynamik angeregter Zustände beschreiben, können Einteilcheneigenschaften nicht im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) [17,18] beschrieben werden. Es muss daher auf Techniken der Vielteilchenstörungstheorie [19,20] zurückgegriffen werden. Auf reale (im Gegensatz zu Modellsystemen), schwach korrelierte elektronische Systeme ist seit Mitte der achtziger Jahre die sogenannte *GW*-Approximation [21] in der Formulierung von Hybertsen und Louie [22] mit großem Erfolg angewandt worden. Ausgangspunkt ist hierbei immer die exakte Berechnung des elektronischen Grundzustandes im Rahmen der Kohn-Sham-Gleichungen (KS-Gleichungen) [23] der DFT,

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

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 der klassischen Elektron-Elektron-Wechselwirkung bereits quantenmechanische Austausch- und Korrelationseffekte, die wir im Rahmen der Lokalen-Dichte-Approximation (LDA) [23] beschreiben. Die Indizierung der KS-Wellen-

funktionen mit einem Wellenvektor \vec{k} und einem Bandindex n berücksichtigt bereits die Translationssymmetrie der zu untersuchenden Systeme.

DFT erlaubt eine sehr exakte Bestimmung elektronischer Grundzustände, sodass die KS-Gleichungen bereits viele Beiträge zur Beschreibung der elektronischen Korrelationen enthalten. Allerdings sind die KS-Gleichungen gemäß ihrer Herleitung nur auf Grundzustände anwendbar und daher ungeeignet, Prozesse in angeregten Zuständen zu beschreiben, die zu deren Zerfall führen. Damit ist die Berechnung elektronischer Lebensdauern außerhalb der Reichweite der KS-Gleichungen. Diese können im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie mittels der Dyson-Gleichung [19-21] bestimmt werden,

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

Im Vergleich zu den KS-Gleichungen enthält die Dyson-Gleichung einen zusätzlichen Term, der es erlaubt, die dynamischen Prozesse näherungsweise zu berücksichtigen, die zu einer endlichen Lebensdauer der Elektronen in angeregten Zuständen führen. Die in der Dyson-Gleichung auftretende Größe $\Sigma'(\vec{r},\vec{r}'; E_{\vec{k},n})$ ist die elektronische Selbstenergie, die im Rahmen der *GW*-Näherung berechnet wird:

$$\Sigma'(\vec{r},\vec{r}'; E) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dE' G(\vec{r},\vec{r}'; E - E') W(\vec{r},\vec{r}'; E') - v_{\text{xc}}(r) \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

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 ϵ abgeschirmte Coulomb-Potential, in symbolischer Schreibweise $W = v/\epsilon$, wobei ϵ aus den KS-Eigenwerten und KS-Wellenfunktionen bestimmt wird [12]. Die Lebensdauer eines Elektrons in einem angeregten Zustand (\vec{k},n) ist in sehr guter Näherung umgekehrt proportional zum Imaginärteil der Quasiteilchenenergie, $\tau_{\vec{k}n}^{-1} = -2 \text{Im} E_{\vec{k}n}$.

Analog zur Berechnung der Lebensdauer angeregter Elektronen in Edelmetallen wurden die Lebensdauern in Übergangsmetallen berechnet [BKSE02]. Abbildung 11 zeigt die Lebensdauern in verschiedenen Elementen für verschiedene Richtungen innerhalb der Brillouin-Zone und für verschiedene Bänder. Anders als im Fall von Edelmetallen, bei denen die angeregten Zustände *sp*-Charakter haben und sich deshalb die Lebensdauer näherungsweise im Rahmen des homogenen Elektronengases beschreiben lassen [12,13] [in der einschlägigen

Literatur oftmals als Fermi-Liquid-Theorie (FLT) bezeichnet], ist die Angabe einer einfachen Faustformel für die Lebensdauern im Falle der Übergangsmetalle nicht möglich. In Abb. 11 werden die unterschiedlichen Verläufe der einzelnen Kurven sowie die verschiedenen Größenordnungen der Lebensdauern deutlich. Der Grund hierfür ist die Lage der d -Bänder. Während die d -Bänder in Edelmetallen verhältnismäßig tief liegen und daher nur in die Abschirmung der elektronischen Wechselwirkung eingehen, führt ihre Lage in den Übergangsmetallen nahe der Fermi-Energie dazu, dass sie direkt in den Zerfallsprozess eingehen, sei es als Endzustand oder als Zustände, aus welchem heraus Elektronen aufgrund von Energie- und Impulserhaltung emittiert werden. Da keine experimentellen Daten vorliegen, ist ein Vergleich der Ergebnisse leider nicht möglich. Allerdings stimmen unsere Resultate sehr gut mit einer Rechnung [24] für einige der Übergangsmetalle mit fcc-Gitter überein.

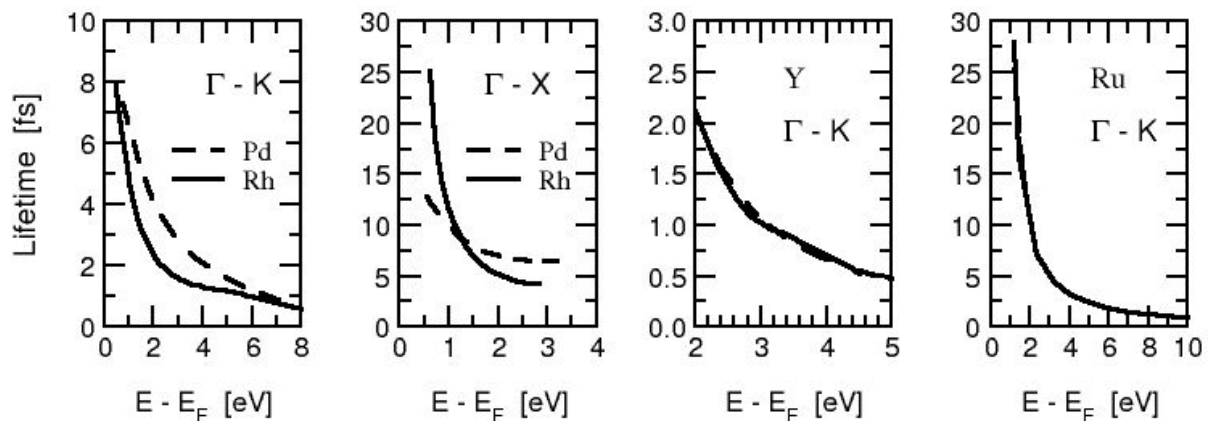


Abb. 11: Lebensdauer angeregter Elektronen in verschiedenen Bändern unterschiedlicher Richtungen in der Brillouin-Zone am Beispiel kristalliner Übergangsmetalle wie Pd, Rh, Y und Ru.

Im Fall kristalliner Systeme kann die Dyson-Gleichung im Rahmen der GW -Approximation exakt, d.h., ohne zusätzliche Näherungen gelöst werden. Mit den heute zur Verfügung stehenden Computern ist ein solches Vorgehen für Übergangs- oder Edelmetalle unter Berücksichtigung ihrer Oberfläche noch nicht durchführbar. Man ist daher auf weiterführende Näherungen angewiesen. Eine Möglichkeit ist die Reduzierung der Dimension. Bei dieser Herangehensweise wird entlang der Oberfläche gemittelt, d.h., die elektronische Bewegung parallel zur Oberfläche wird von der Bewegung senkrecht dazu (z -Richtung) abgekoppelt und als homogenes Elektronengas beschrieben. Das führt faktisch zu einem eindimensionalen Problem in z -Richtung. Diese Vereinfachung ist immer noch sehr komplex und daher wird in

der praktischen Durchführung die Bewegung senkrecht zur Oberfläche durch ein Modellpotential beschrieben [25]. Solch eine Vorgehensweise ist sinnvoll zur Beschreibung von Bildladungszuständen, die weit außerhalb der Oberfläche lokalisiert und daher unempfindlich gegenüber der genauen Beschaffenheit der Oberfläche sind. Ihre Lebensdauer kann daher sehr gut im Rahmen dieses Verfahrens beschrieben werden [26].

Da wir an der Lebensdauer von Oberflächenzuständen interessiert sind, haben wir einen anderen Weg gewählt. Ausgangspunkt ist ein angeregtes Elektron im tiefsten Punkt eines Oberflächenbandes. Dieser Zustand kann ausschließlich in Volumenzustände zerfallen. Es bietet sich daher an, nur eben diese bei der Berechnung der Lebensdauer zu berücksichtigen, was technisch bedeutet, die elektronische Selbstenergie nur für das kristalline System zu berechnen. Nur als Ausgangszustand wird der Oberflächenzustand berücksichtigt, d.h., das Matrixelement der Selbstenergie wird bezüglich des Oberflächenzustandes gebildet. Wir haben dieses Verfahren zur Berechnung der Lebensdauern angeregter Elektronen in verschiedenen Oberflächenzuständen von Cu and Ag angewendet und eine recht gute Übereinstimmung mit experimentellen Daten erhalten [KSE02]. Je weiter der betrachtete Zustand vom Boden des Oberflächenbandes entfernt ist, desto ungenauer wird die benutzte Näherung, da Übergänge innerhalb des Oberflächenbandes (Intrabandübergänge) stark an Bedeutung gewinnen. Um eine Abschätzung darüber zu erhalten, in welchem Maße die genäherten Werte dann von den exakt berechneten abweichen, untersuchen wir im Moment die beiden Oberflächenzustände in der Richtung $\bar{Y} - \bar{S}$ von Al(110). Die elektronische Struktur von Al ermöglicht es, die Lebensdauern im Rahmen der *GW*-Näherung exakt zu berechnen. Die so erhaltenen Referenzwerte (siehe Abb. 12) können dann mit den Ergebnissen der Näherung verglichen werden. Diese systematischen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen.

Während das Programm zur Berechnung der Selbstenergie und der sich anschließenden Lösung der Dyson-Gleichung eine Eigenentwicklung ist, benutzen wir zum Lösen der KS-Gleichungen das Programmpaket *fhi96md* [27], bei dem die Wechselwirkung zwischen den Atomrümpfen und den Valenzelektronen mittels *ab-initio* Pseudopotentialen beschrieben wird und die Wellenfunktionen nach ebenen Wellen entwickelt werden. Es war nicht selbstver-

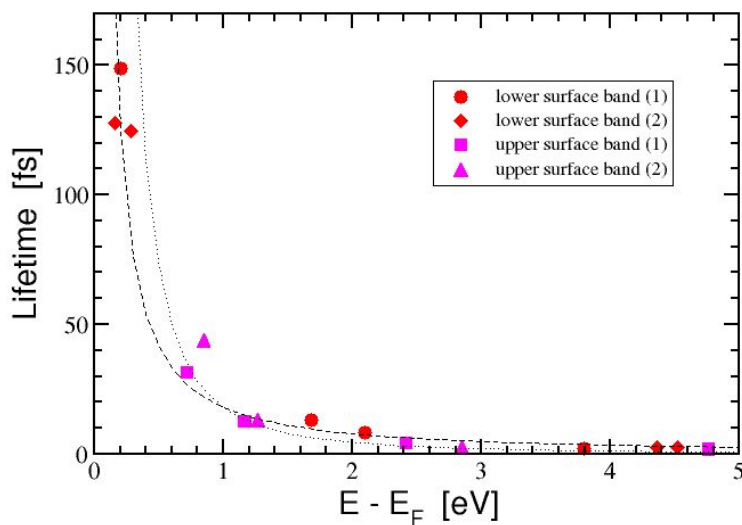


Abb. 12: Lebensdauer angeregter Elektronen in den beiden Oberflächenzuständen von Al(110). Die Bezeichnungen (1) und (2) deuten an, dass die Zustände aufgrund der für Al geringen Anzahl von atomaren Lagen aufspalten. Die gepunktete und die gestrichelte Linie dienen der Orientierung.

ständig, dass diese für einfache Metalle mit stark delokalisierten Elektronen und einfache Halbleiter (wie z.B. Si oder Ge) und Isolatoren sehr erprobte und erfolgreiche Methode auch auf Übergangs- und Edelmetalle übertragbar ist. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass auch für diese Systeme die Anzahl der Basisfunktionen bei weitem nicht so hoch wie ursprünglich angenommen ist [12,14]. Bei Übergangs- und Edelmetallen stellt sich jedoch bei der Benutzung von Pseudopotentialen die Frage nach der Unterteilung in Valenz- und Kernelektronen, deren Wechselwirkung durch die Pseudopotentiale beschrieben wird. In einem einfachen Metall wie Al liegen nicht nur die obersten Bänder der Kernelektronen etwa 60 eV unterhalb der von den atomaren $3s$ - und $3p$ -Elektronen gebildeten Valenzbändern, sondern die atomaren $3s$ - und $3p$ -Wellenfunktionen sind auch räumlich von den Wellenfunktionen der Kernelektronen getrennt.

Die Unterteilung in Valenz- und Kernelektronen ist bei Übergangs- und Edelmetallen nicht trivial. Zwar liegt auch hier eine deutliche energetische Trennung zwischen den aus den d - und s -Elektronen gebildeten Valenzbändern und den tieferen der aus den darunter liegenden atomaren s - und p -Elektronen gebildeten oberen Bändern der Kernelektronen vor (den sogenannten „Semicore“-Zuständen), aber ihre räumliche Trennung ist nicht gegeben. Der Überlapp zwischen den Radialteilen der atomaren Wellenfunktionen der d -Elektronen und der darunter liegenden s - und p -Elektronen ist signifikant. Auf der Ebene von Grundzustandsberechnungen spielt dies jedoch keine Rolle. Rechnungen mit verschiedenen Aufteilungen in Valenz- und Kernelektronen liefern für den Bereich der Valenzbänder identische Ergebnisse,

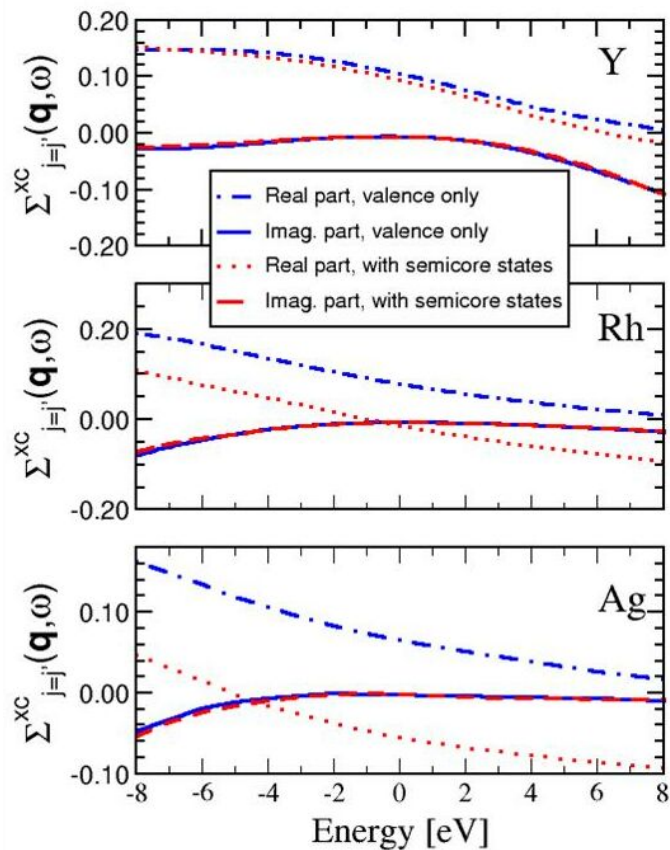


Abb. 13: Real- und Imaginärteile der Selbstenergien von Y, Rh und Ag. In jedem Graph sind die Ergebnisse von Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung der Semicore-Zustände gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Imaginärteile der beiden Rechnungen fast identisch sind (durchgezogene bzw. gestrichelte Linien).

auch mit sogenannten „all-electron“ Rechnungen, bei denen alle Elektronen vollständig berücksichtigt werden [12] /SSE02/. Dies gilt nicht mehr für Rechnungen, bei denen auch Leitungsbänder berücksichtigt werden, also bei der Lösung der Dyson-Gleichung zur Berechnung der Quasiteilchenenergie oder bei der Berechnung der dynamischen Antwort (response). Wir haben den Einfluss der Semicore-Zustände in beiden Fällen untersucht. Abbildung 13 zeigt in drei Graphen die Real- und Imaginärteile der Selbstenergie für kristallines Y, Rh und Ag, jeweils gerechnet mit und ohne Berücksichtigung der Semicore-Zustände. Während die Imaginärteile fast völlig unabhängig von dem Einfluss dieser Zustände sind, weisen die Realteile deutliche Differenzen auf, am deutlichsten ausgeprägt bei der gezeigten Selbstenergie von Ag. Allerdings sind diese Unterschiede nicht so sehr bedingt durch das untersuchte Element, sondern vielmehr davon, ob der Zustand, für den die Selbstenergie berechnet wurde, besetzt (Rh und Ag) oder unbesetzt (Y) ist. Die Semicore-Zustände beeinflussen nur den rein reellen Fock-Term der Selbstenergie für Zustände innerhalb der d -Bänder [28], da diese einen nennenswerten räumlichen Überlapp mit den Semicore-Zuständen haben. Das erklärt, warum die anfangs zitierten Ergebnisse für die Lebensdauer angeregter Elektronen [12-14] so gut mit den experimentellen Daten

übereinstimmen. Neben der Tatsache, dass in die Lebensdauer in erster Linie der Imaginärteil der Selbstenergie eingeht, wurden unbesetzte Zustände untersucht. Die Übereinstimmung zwischen experimentellen und theoretischen Daten für die Lebensdauer von Löchern (d.h. fehlenden Elektronen) innerhalb der besetzten d -Bänder von Cu ist bei weitem nicht mehr so gut [29]. Anders als bei der Berechnung der Lebensdauern von angeregten Elektronen, dürfen die Semicore-Zustände bei der Berechnung der dynamischen Antwort auf keinen Fall vernachlässigt werden [SSE03]. Das wird deutlich in Abb. 13 sichtbar.

Wie auch schon bei früheren Berechnungen im Rahmen der GW -Approximation, bei denen der Realteil der Quasiteilchenenergie im Mittelpunkt stand (z.B. beim Problem der Bandlücke in Halbleitern [22] oder der besetzten Bandbreite von Alkalimetallen [30]), liefert die GW -Näherung auch bei der Berechnung des Imaginärteiles sehr gute Ergebnisse. Eine Ausnahme bildet der bereits erwähnte Fall von Cu. Wir nehmen daher an, dass bei der Messung der Lebensdauer von angeregten Elektronen in Cu mittels TR-2PPE-Spektroskopie Prozesse stattfinden, die nicht mehr im Rahmen der GW -Approximation beschrieben werden können, da sie keine Einteilchenprozesse mehr sind. Vielmehr führt die Wechselwirkung zwischen dem von dem Pumpuls in das Leitungsband angeregte Elektron und dem resultierenden lokalisierten Loch innerhalb der d -Bänder zu einem zeitlich begrenzten, gebundenen Zustand, einem transienten Exziton. Erst nach der Zeit, die die Valenzelektronen benötigen, um die Wechselwirkung hinreichend abzuschirmen, zerfällt das Exziton und der stationäre Zustand wird erreicht.

Folgendes Bild der physikalischen Elementarprozesse lässt sich aufstellen: Der Pumpuls hebt ein Elektron aus einem lokalisierten Zustand im Bereich der d -Bänder in das Leitungsband und erzeugt so ein lokalisiertes Loch. Im Moment nach der Entstehung dieses Elektron-Loch-Paares wechselwirken beide über das nicht abgeschirmte Coulomb-Potential eines Elektrons in einer Ladungsverteilung. Da die Ladungsverteilung sehr lokalisiert ist, wird dieses Potential gebundene Zustände ausbilden. Mit Beginn des Aufbaus der elektronischen Abschirmung wird die Wechselwirkung bis zu dem Zeitpunkt immer schwächer, zu dem keine gebundenen Zustände mehr möglich sind.

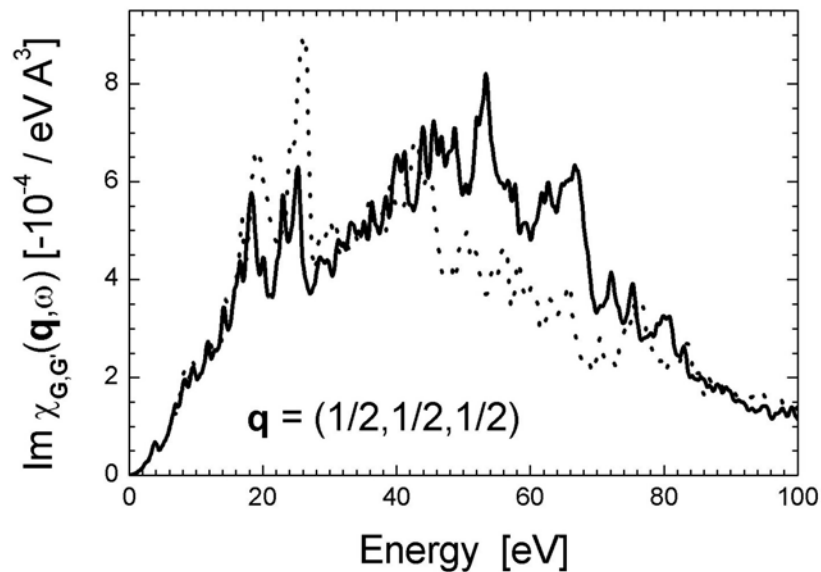


Abb. 14: Elektronenenergie-Verlustspektrum für Ag berechnet für einen Wellenvektorübertrag von $\vec{q} = 2\pi/a_0 (1/2, 1/2, 1/2)$. Die durchgezogene Linie beschreibt das Ergebnis einer Rechnung unter voller Berücksichtigung der Semicore-Zustände. Bei der Berechnung der gepunkteten Linie gingen nur die üblichen Valenzzustände ein.

Um diesen Prozess mit einem einfachen Modell zu beschreiben, haben wir die Antwort (Response) eines elektronischen Systems auf eine Störung in Form eines lokalisierten Loches, d.h. eines fehlenden Elektrons, berechnet. Dies geschah im Rahmen von Störungstheorie erster Ordnung (linear response). Wir konnten daher zu jedem Zeitpunkt nach Einsetzen der Störung – also nach der Entstehung des Loches – die Abschirmung und damit auch das abgeschirmte Potential zwischen einem Elektron und dem Loch berechnen [16]. Durch anschließendes Lösen der Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung der wellenvektorabhängigen reduzierten Masse konnten wir dann überprüfen, ob das Potential zu diesem Zeitpunkt noch gebundene Zustände ausbilden kann und gegebenenfalls die Lage dieser Zustände bestimmen. Im Prinzip bedeutet dies die zeitabhängige Erweiterung des einfachen Modells zur Erklärung von Exzitonen in Halbleitern (wie in Festkörperphysik-Lehrbüchern zu finden). Mit diesem Modell konnten wir die energetische Lage der transienten Exzitonen kurz nach der Entstehung des Elektron-Loch-Paares berechnen. Sie stimmen gut mit den Energien überein, die auch in den Experimenten gefunden wurden.

In Abb. 15 sind diese berechneten Energieniveaus für die $\Gamma-L$ -Richtung für die drei Edelmetalle in die jeweilige Bandstruktur eingezeichnet. Wie erwartet gibt es aufgrund der geringen Unterschiede der elektronischen Struktur der Elemente nur geringe Differenzen in der Lage der transienten Exzitonen. Es wäre demnach zu erwarten, dass analog zu dem Fall in

Cu, auch in Ag transiente Exzitonen auftreten, die allerdings noch nicht gemessen wurden. Unseres Wissen nach konnten bisher noch keine Lebensdauern angeregter Elektronen in Ag in $\Gamma - L$ -Richtung gemessen werden. Die Erklärung hierfür ist die Lage der d -Bänder in Ag, die deutlich tiefer liegen als in Cu. Mit den bei den Experimenten benutzten Photonenenergien der Pumplaser können keine Löcher innerhalb der d -Bänder erzeugt werden. Folglich können sich in Ag keine transienten Exzitonen ausbilden.

Das Zeitfenster, in welchem transiente Exzitonen erzeugt werden können, wird bestimmt durch die kurze, aber endliche, Zeit, die das System benötigt, die Polarisation aufzubauen. In den TR-2PPE-Experimenten resultiert der Aufbau einer Polarisation im elektronischen System durch die Verwendung ultrakurzer Laserpulse. Direkt konnte dies in Metallen bisher noch nicht nachgewiesen werden. Anders ist es bei Halbleitern, in denen es kürzlich experimentell gelungen ist, diesen dort etwas langsamer ablaufenden Prozess zu beobachten [31].

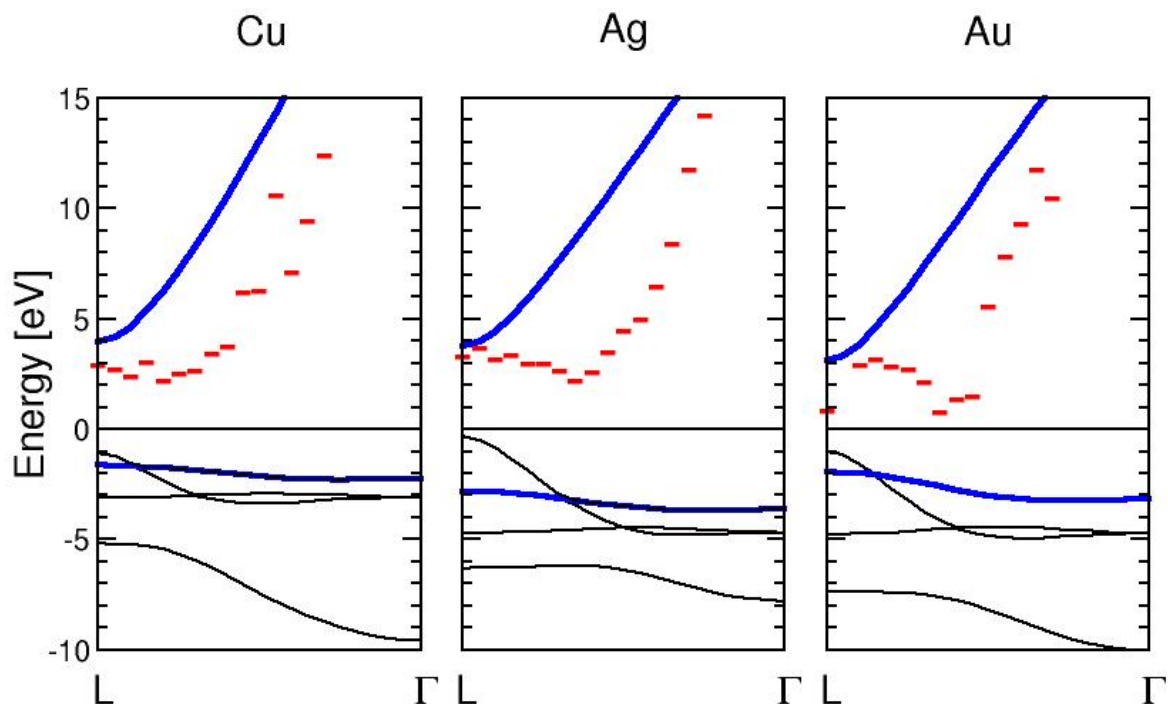


Abb. 15: Energetische Lage der transienten Exzitonen in der $L - \Gamma$ -Richtung der drei Edelmetalle. Aufgrund der ähnlichen elektronischen Struktur ist auch die energetische Lage der transienten Exzitonen vergleichbar.

Literatur:

- [1] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl, *Science* **285**, 1042 (1999).
- [2] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich und T.L. Perel'man, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [3] M. Brandbyge, P. Hedegård, T.F. Heinz, J.A. Misewich und D.M. Newns, *Phys. Rev. B* **53**, 6042 (1995).
- [4] F. Budde, T.F. Heinz, A. Kalmarides, M.M.T. Loy und J.A. Misewich, *Surf. Sci.* **283**, 143 (1993).
- [5] J.A. Misewich, T.F. Heinz und D.M. Newns, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3737 (1992).
- [6] G. Held und D. Menzel, *Surf. Sci.* **327**, 301 (1995).
- [7] P.J. Feibelman, *Science* **295**, 99 (2002) & *Phys. Rev. B* **67**, 035420 (2003).
- [8] H. Ogasawara, B. Brena, D. Nordlund, M. Nyberg, A. Pelmenschikov, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson und, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 276102 (2002).
- [9] A. Michaelides, A. Alavi und D.A. King, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 2746 (2003).
- [10] P.J. Feibelman, *J. Vac. Sci. Technol. A* **21**, S64 (2003).
- [11] S. Gao, private Mitteilung (2003) & K. Andersson, A. Nikitin, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson und H. Ogasawara, zur Veröffentlichung eingereicht.
- [12] W.-D. Schöne, R. Keyling, M. Bandić und W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **60**, 8616 (1999).
- [13] R. Keyling, W.-D. Schöne und W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **61**, 1670 (2000).
- [14] I. Campillo, J. M. Pitarke, A. Rubio, E. Zarate und P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2230 (1999).
- [15] J. Cao, Y. Gao, R. J. D. Miller, H. E. Elsayed-Ali und D. A. Mantell, *Phys. Rev. B* **56**, 1099 (1997).
- [16] W.-D. Schöne und W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **62**, 13464 (2000).
- [17] P. Hohenberg und W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [18] R.M. Dreizler und E.K.U. Gross, *Density Functional Theory* (Springer, Berlin, 1990).
- [19] A.L. Fetter und J.D. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [20] G.D. Mahan, *Many-Particle Physics*, (Plenum, New York, 1990).
- [21] F. Aryasetiawan und O. Gunnarsson, *Rep. Prog. Phys.* **61**, 237 (1998).
- [22] M.S. Hybertsen und S.G. Louie, *Phys. Rev. B* **34**, 5390 (1986).
- [23] W. Kohn und L.J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [24] V.P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E.V. Chulkov und P.M. Echenique, *Phys. Rev. B* **65**, 115116 (2002).
- [25] E.V. Chulkov, V.M. Silkin und P.M. Echenique, *Surf. Sci.* **437**, 330 (1999).
- [26] P.M. Echenique, J.M. Pitarke, E.V. Chulkov und V.M. Silkin, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **126**, 163 (2002).
- [27] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler, *Comput. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [28] A. Marini, G. Onida und R.D. Sole, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 016403 (2002).

- [29] V.P. Zhukov, E.V. Chulkov und P.M. Echenique, Phys. Rev. B **68**, 045102 (2003).
[30] J.E. Northrup, M.S. Hybertsen und S.G. Louie, Phys. Rev. Lett. **59**, 819 (1987).
[31] A. Leitenstorfer, R. Huber, F. Tauser, A. Brodschelm, M. Bichler und G. Abstreiter, Physica B **314**, 248 (2002).

Veröffentlichungen des Teilprojektes:

- /BHW01/ M. Bonn, Ch. Hess und M. Wolf,
"The dynamics of vibrations excitations on surfaces: CO on Ru(001)",
J. Chem. Phys. **115**, 7725 (2001).
- /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).
- /BKSE02/ M. Rui Bacelar, R. Keyling, W.-D. Schöne und W. Ekardt,
"Lifetime of excited electrons in transition metals",
Phys. Rev. B **66**, 153101 (2002).
- /BW02/ M. Bonn und M. Wolf,
"Optimizing vibrational population transfer at surfaces through infrared excitation", Bull. Chem. Soc. Jpn. **75**, 1005 (2002).
- /DFH03/ D.N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf und G. Ertl,
"Electronic excitation and dynamics promotion of a surface reaction",
Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (2003).
- /DHD03/ D.N. Denzler, C. Hess, R. Dudek, S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf und G. Ertl,
"Interfacial structure of water on Ru(001) investigated by vibrational spectroscopy",
Chem. Phys. Lett. **376**, 618 (2003).
- /DHF02/ D.N. Denzler, C. Hess, S. Funk, G. Ertl, M. Bonn, C. Frischkorn und M. Wolf,
"Surface femtochemistry: Ultrafast reaction dynamics driven by hot electron mediated reaction pathways",
in "Femtochemistry and Femtobiology: Ultrafast Dynamics in Molecular Science",
(World Scientific, 2002), S. 653.
- /DWF04/ R. Dudek, S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf und G. Ertl,
"Ultrafast vibrational excitation and relaxation dynamics in water layers on Ru(001)", in Vorbereitung.
- /DWW03/ D.N. Denzler, S. Wagner, M. Wolf und G. Ertl,
"Isotope effects in the thermal desorption of water from Ru(001)",
Surf. Sci. **532-535**, 113 (2003).
- /FWD03/ C. Frischkorn, M. Wolf, D. Denzler, Ch. Hess und G. Ertl,
"Ultrafast dynamics of recombinative desorption of hydrogen from a Ru(001) surface: evidence for a collective mechanism from isotope effects",
Ultrafast Phenomena XIII (Springer, 2003), S. 337.

- /HWR02/ Ch. Hess, M. Wolf, S. Roke und M. Bonn,
"Femtosecond time-resolved vibrational SFG-spectroscopy of CO/Ru(001)",
Surf. Sci. **502**, 304 (2002).
- /KSE02/ R. Keyling, W.-D. Schöne und W. Ekardt,
"Lifetime of surface states in optically excited Al, Cu und Ag",
Chem. Phys. Lett. **354**, 376 (2002).
- /SchE02a/ W.-D. Schöne und W. Ekardt,
"Transient excitonic states in noble metals and Al",
Phys. Rev. B **65**, 113112 (2002).
- /SchE02b/ W.-D. Schöne und W. Ekardt,
"Dynamical properties of the hexagonal closed-packed metals Sc, Y und Ru",
J. Phys. Condens. Matter. **14**, 4669 (2002).
- /SSE03/ W.-D. Schöne, D. S. Su und W. Ekardt,
"Theoretical and experimental study of the dynamical response of Ag",
Phys. Rev. B **68**, 115102 (2003).
- /Sch04a/ W.-D. Schöne,
"One- and two-particle phenomena in the electronic lifetimes in metals:
quasiparticles and transient excitons",
Int. J. Mod. Phys. B **17**, 5655 (2003).
- /Sch04b/ W.-D. Schöne,
"Ab initio calculations of electron lifetimes in metals for bulk, surface und image
states", in: "Time-resolved Photoemission from Solids: Principles and
Applications", Ed. M. Aeschlimann and M. Wolf (Springer Verlag, Berlin),
im Druck.

Promotionen und Diplomarbeiten:

- Hess, Christian „Ultraschnelle Reaktionsdynamik und Schwingungsspektroskopie an
Oberflächen"
Doktorarbeit FU (4/2001)
- Keyling, Robert „Ab-initio Berechnung der ultraschnellen Dynamik angeregter Elektronen in
Volumen- und Oberflächenzuständen von Metallen"
Doktorarbeit FU (7/2002)
- Denzler, Daniel „Zur ultraschnellen Reaktionsdynamik von Wasserstoff und
Grenzflächenstruktur von Wasser auf Ru(001)-Oberfläche"
Doktorarbeit FU (7/2003)

Mitarbeiter einschließlich Gastwissenschaftler im TP A5:

Prof. Dr. Gerhard Ertl		PD Dr. Walter Eckardt	(† 2002)
Dr. Christian Frischkorn		Dr. Wolf-Dieter Schöne	
Dr. Christian Hess	(bis 2001)	Dr. Robert Keyling	
Dr. Daniel Denzler	(bis 2003)	Mario Rui Bacelar	(bis 2002)
Dr. Raymond Dudek			
Steffen Wagner			