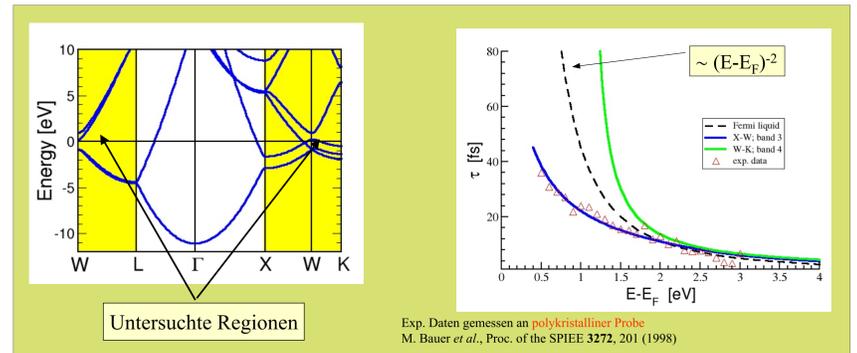


Abstract

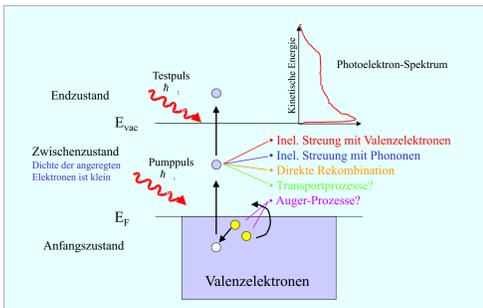
Neben der Beendigung bereits begonnener Arbeiten (Berechnung der Lebensdauer der im transienten Exziton gebundenen Elektronen; Oberflächenelektronen), sollen die entwickelten Methoden direkt auf oberflächennahe Zustände bzw. direkt auf chemische Reaktionen angewendet werden. Die Lebensdauer der im transienten Exziton gebundenen Elektronen soll aus der Bethe-Salpeter-Gleichung für *zeitabhängige* Potentiale bestimmt werden. Ferner ist geplant, die Form der Absorptionskurve transienter Exzitonen in Abhängigkeit des fs-Laserpulses zu untersuchen und die Arbeiten auf Oberflächenelektronen auszudehnen. Unser Programm zur Berechnung der Lebensdauern ist so erweitert worden (Superezellenmethode), daß wir in der Lage sind, die Lebensdauer von Oberflächen-, Bildladungs-, Adsorbat- und adsorbat-induzierten Zuständen zu berechnen. Für Energien nahe der Fermi-Energie ist die Elektron-Elektron-Streuung nicht effektiv. Hier muß inelastische Elektron-Phonon-Streuung berücksichtigt werden. Die benötigten Kristallpotentiale haben wir bereits, so daß also keine prinzipiellen Probleme zu erwarten sind. In den ersten beiden Teile des Posters fassen wir die Ergebnisse zusammen, die in der vergangenen Förderperiode für Volumenzustände erzielt wurden. Im dritten Teil zeigen wir die Resulte der Ausweitung der Rechnungen auf Systeme mit Oberflächen und im vierten Teil werden die geplanten Arbeiten für Adsorbatzustände diskutiert.

Ergebnisse für Aluminium



Lebensdauer angeregter Volumenzustände in Metallen

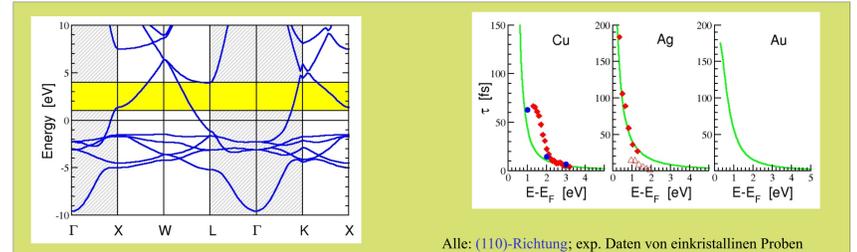
Prinzip der zeitaufgelösten Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie (TR-2PPE)



Die Graphik links zeigt die wichtigsten Prozesse, die in der TR-2PPE-Spektroskopie die Zählrate beeinflussen. Direkt die Lebensdauer bestimmt der hierbei wichtigste Punkt, die **inelastische Streuung des angeregten Elektrons im Zwischenzustand mit den Elektronen des Valenzbandes**. Inelastische Streuung des angeregten Elektrons mit Phononen ist wegen der geringen Phononenenergie nur für Energien nahe der Fermienergie wichtig. Wir gehen in unseren Rechnungen davon aus, dass die Dichte der angeregten Elektronen klein ist. Das ist experimentell einstellbar und in den meisten Experimenten gegeben. Weiterhin berücksichtigen wir nur die Streuung mit den Valenzelektronen.

Das erste von uns untersuchte Element war Al. Die Bandstruktur von Al wird dominiert durch die parabel-förmigen Bänder in der Γ -X und Γ -L Richtung. Allerdings werden diese Bänder in den Experimenten nicht untersucht, da die Photonenenergien des Pumpulses nicht ausreichen, diese zu besetzen. Es werden in den Experimenten nur die Bänder in den gelb unterlegten Bereichen der Bandstruktur untersucht. Da die Experimente an polykristallinen Proben vorgenommen wurden, haben wir für die Lebensdauer für alle angeregten Zustände in diesen Bereichen der Bandstruktur berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. So konnten wir bestimmen, welche Bänder in dem Experiment untersucht wurden. Die rechte Abb. zeigt unsere Ergebnisse (durchgezogene Linien) und die experimentellen Daten (offene Dreiecke). Das Ergebnis für ein freies Elektronengas (gestrichelte Linie) weicht, wie erwartet, stark von diesen Resultaten ab.

Ergebnisse für Kupfer



Die experimentellen Daten für die Lebensdauer an Edelmetallen wurden an einkristallinen Proben in den drei kristallographischen Hauptrichtungen gewonnen (siehe Bandstruktur von Cu, oben links). In dem fraglichen Energiebereich, der gelb unterlegt ist, gibt es nur in der Γ -K Richtung (110) Einteilchenzustände. Für diese haben wir die Lebensdauer berechnet. Die Ergebnisse sind in der rechten Abb. gezeigt. Für Ag stimmen unsere Resultate gut mit den experimentellen Werten der Gruppe von Martin Wolf überein (gefüllte Rauten). Für Cu gilt das nur für Energien, die größer sind als 2 eV. Für Zustände mit kleinerer Energie ergeben sich große Abweichungen zu den experimentellen Daten. Offenbar spielen hier Prozesse eine Rolle, die nicht im Rahmen der GW-Näherung beschrieben werden können. Wir kommen darauf im nächsten Teil des Posters zurück. Für Gold sind uns keine Messungen der Lebensdauer angeregter Zustände in der (110)-Richtung bekannt.

Theorie zur Berechnung der Lebensdauern

Unter den gegebenen Voraussetzungen bietet es sich an, die Lebensdauer im Rahmen der Vielteilchen-Störungstheorie zu berechnen. Ausgangspunkt ist eine auskonvergierte Lösung der KS-Gleichungen. Da diese jedoch für die Beschreibung von Grundzuständen abgeleitet wurden, sind die mit den KS-Gleichungen berechneten Eigenwerte reell. Die notwendige **Renormierung** erfolgt mittels der **Dyson-Gleichung**. Die darin auftretende Selbstenergie Σ wird im Rahmen der **GW-Näherung** berechnet, der besten Näherung, die für reale Systeme technisch heutzutage durchführbar ist. Die Dyson-Gleichung liefert komplexe Quasiteilchenenergien, deren Imaginärteil proportional zur Lebensdauer des Zustandes ist.

Kohn-Sham(KS)-Gleichungen

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\varphi_{q,j}(\mathbf{r}) = \epsilon_{q,j}\varphi_{q,j}(\mathbf{r})$$

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ion}}(\mathbf{r}) + v_{\text{coul}}(\mathbf{r}) + v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

Dyson-Gleichung

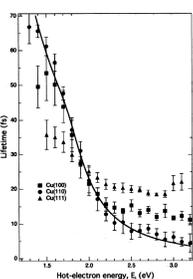
$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_{q,j}(\mathbf{r}) + \int d^3r' \tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', E_{q,j})\psi_{q,j}(\mathbf{r}') = E_{q,j}\psi_{q,j}(\mathbf{r})$$

GW-Näherung für die Selbstenergie

$$\tilde{\Sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t) = iG_{\text{LDA}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t)W(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t^+) - v_{\text{xc}}(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$$

Transiente exzitonische Zustände in Metallen

Motivation



Die Abb. links zeigt die gemessenen Lebensdauern von Cu in alle drei der kristallographischen Hauptrichtungen. Die im oberen Teil des Posters gezeigte Bandstruktur von Cu weist jedoch weder in der (100)- noch in der (111)-Richtung in dem fraglichen Energiebereich Einteilchenzustände auf. Weiterhin weichen die experimentell und im Rahmen der GW-Näherung bestimmten Lebensdauern für Zustände entlang der (110)-Richtung stark voneinander ab. Wir schließen daraus, dass die Zustände, die im Experiment detektiert werden, keine Einteilchenzustände sind, sondern **exzitonische Zweiteilchenzustände auf einer Femtosekunden-Zeitskala**. Solche Zustände können auch in Edelmetallen kurzzeitig existieren, da die Valenzelektronen eine endliche Zeit brauchen, das **lokalisierte** Photo Loch abzuschirmen. Wir nennen diese Zustände daher **transiente Exzitonen**. Dieser Prozeß kann auch als zeitabhängiger Mott-Übergang betrachtet werden.

Die mathematische Modellierung

d -Loch-Ladung als die negative Ladungsverteilung eines $3d$ -Elektrons definiert die **externe Störung** (Poisson-Gleichung)

$$v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}, t) + v_{\text{hole}}(\mathbf{r})\Theta(t)$$

die nicht-sphärischen Komponenten sind klein

Lineare Response Theorie ergibt für induzierte Dichte

$$n_{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \int d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') v_{\text{ext}}(\mathbf{r}', t')$$

... im Fourier-Raum

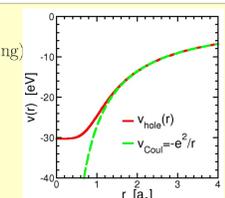
$$n_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, \omega) = \sum_{\mathbf{G}'} \chi_{\mathbf{G}, \mathbf{G}'}(\mathbf{q}, \omega) v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}', \omega)$$

Unter Benutzung von **Poisson-Gleichung** und **Fourier-Transformation**

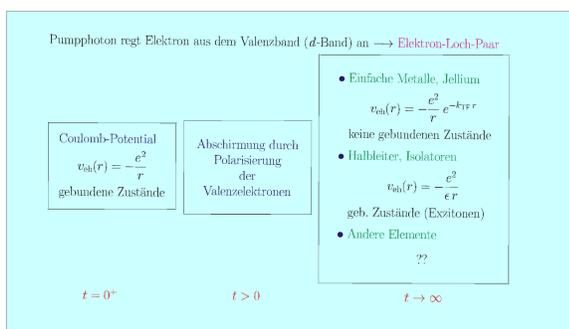
$$v_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t) + v_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t) = v_{\text{ext}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t) + \frac{4\pi e^2}{|\mathbf{q} + \mathbf{G}|} n_{\text{ind}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t)$$

Eine letzte Fourier-Transformation

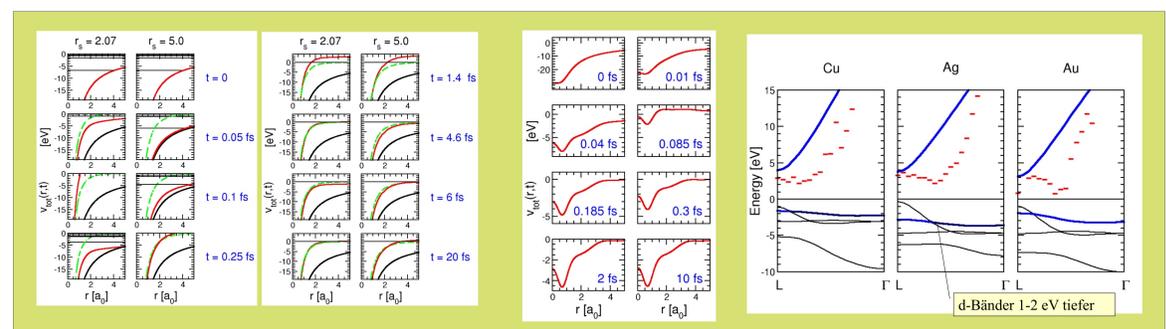
$$v_{\text{tot}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{q} + \mathbf{G})\mathbf{r}} v_{\text{tot}}(\mathbf{q} + \mathbf{G}, t)$$



Das physikalische Modell



Ergebnisse



Unmittelbar nach der Entstehung des Photoelektron-Photo Loch-Paares, wechselwirken Elektron und Loch durch eine nicht-abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung. Das Coulomb-Potential weist bekanntermaßen gebundene Zustände auf. In der darauf folgenden Zeit bauen die Valenzelektronen eine Polarisation auf, die das Photo Loch abschirmt. Für große Zeiten stellt sich der Gleichgewichtszustand ein, der zu einem elementarspezifischen Wechselwirkungspotential führt. In einfachen Metallen (Jelliummodell) ist dies das bekannte Thomas-Fermi-Potential, das für natürliche elektronische Dichten und effektiven Massen keine gebundenen Zustände aufweist. In Halbleitern und Isolatoren wechselwirken Loch und Photoelektron über ein durch die makroskopische dielektrische Konstante ϵ abgeschirmtes Coulomb-Potential. Dieses Potential hat für die auftretenden Werte von ϵ gebundene Zustände, die zu den in diesen Systemen beobachteten Exzitonen führen. In anderen Systemen ist das Potential zwischen Elektron und Loch im Gleichgewichtes nicht explizit anzugeben.

Die linke Abb. zeigt das Gesamtpotential (rote Kurve) als Funktion von r für feste Zeiten t berechnet im Rahmen des **Jelliummodells** für eine punktförmige Störladung. Bei $t=0$ ist es gerade das Coulomb-Potential (schwarze Kurve). Mit größer werdenden Zeiten wird das Gesamtpotential flacher und nähert sich dem Thomas-Fermi-Potential an (grüne Kurve). Diese Annäherung geschieht jedoch nicht monoton. Es findet zunächst ein "overscreening" statt, das zu einer **oszillatorischen Konvergenz** des Gesamtpotentials an seinen asymptotischen Wert führt. Das Potential erreicht diesen Wert nach etwa **10-20 fs**. Die horizontalen Linien sind die untersten Eigenwerte, die das Gesamtpotential zu der jeweiligen Zeit hat. Die Abb. im mittleren Panel zeigt wiederum das Gesamtpotential für verschiedene Zeiten, nun allerdings berechnet für **reales Cu**, d.h., unter Berücksichtigung der exakten Bandstruktur. Das Verhalten ist ähnlich wie beim Jelliummodell, allerdings sind die Oszillationen stark gedämpft und der Gleichgewichtszustand wird schneller erreicht. Optische Übergänge sind vertikale Anregungen vom einem Ausgangs- in einen Endzustand, wobei das Energieniveau durch die gegenseitige Anziehung des Elektrons mit dem Loch abgesenkt werden kann. Wir haben daher für Übergänge in Edelmetallen von einem d -Band in ein sp -Band die Energien der Endzustände berechnet (blau gezeichnete Bänder in der rechten Abb.). Dazu wurde die Schrödinger-Gleichung für ein Gesamtpotential zu einer bestimmten Zeit gelöst. Weiterhin wurde eine reduzierte Masse benutzt, die sich aus den effektiven Massen des Elektrons und des Loches für einen festen Wellenvektor ergab. Der unterste berechnete Eigenwert wurde dann bezüglich der Energien des sp -Bandes geplottet (rote waagerechte Striche). Die so berechneten Energieniveaus liegen exakt in dem Bereich, in dem sie vom Experiment detektiert werden.

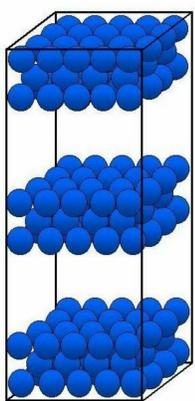
Die Berücksichtigung der Oberfläche

Einführung

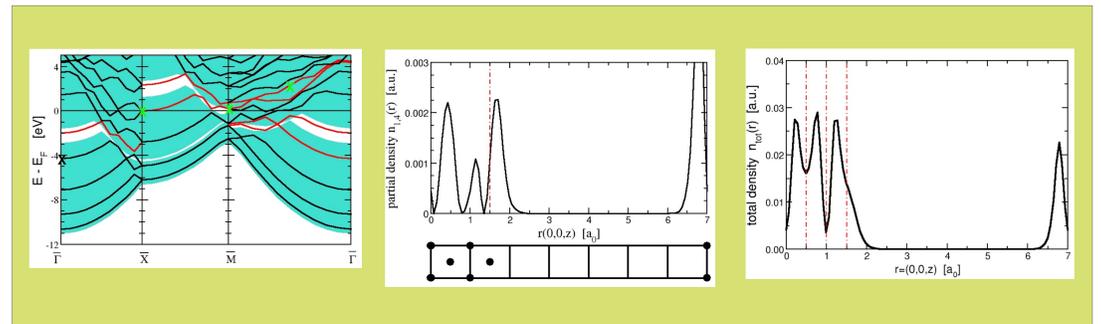
Die Steuerung photochemischer Reaktionen an Oberflächen kann nicht nur durch angeregte - heiße - Volumenelektronen erfolgen, sondern auch über Elektronen in angeregten Oberflächen- oder Bildladungszuständen. Speziell die Lebensdauer von Elektronen in angeregten Bildladungszuständen war daher in den letzten Jahren Gegenstand vielfältiger experimenteller Untersuchungen. Auf der theoretischen Seite gibt es jedoch nur wenig detaillierte Rechnungen. In der folgenden Aufzählung fassen wir den Stand der Forschung zusammen:

- Bildladungszustände existieren vor vielen metallischen Oberflächen. Der Überlapp ihrer Wellenfunktionen mit denen von Volumenzustände ist eher klein. Die gemessene **Lebensdauer von Elektronen in Bildladungszuständen ist daher sehr viel größer als der von heißen Volumenelektronen**.
- Da Bildladungszustände ein **nicht-lokales Phänomen** sind, können sie nicht im Rahmen der Lokalen-Dichte-Approximation der Dichtefunktionaltheorie beschrieben werden. Man muß dazu auf Methoden der Vielteilchenstörungstheorie zurückgreifen.
- Es existiert ein einfaches wasserstoffähnliches Modell für Bildladungszustände, das ein Bildladungspotential mit dem korrekten $1/4z$ -Verhalten ergibt. Die damit berechnete Lebensdauer ist proportional zur dritten Potenz der Hauptquantenzahl. Allerdings liegt in diesem Modell eine völlige Entkopplung von Bildladungszustand und Substrat vor.
- Seit neuestem existieren Berechnungen im Rahmen der GW-Näherung, die auf einem eindimensionalen Modellpotential beruhen, das mit Hilfe von 10 Parametern gefittet wird.
- **Ab-initio Berechnungen**, die die volle Berücksichtigung der Bandstruktur gewährleisten, **gibt es noch gar nicht**. Diese werden jedoch benötigt,
 - ▶ um Adsorbatsysteme zu untersuchen, für die die Annahmen, die der Konstruktion des eindimensionalen Potentials zugrundeliegen, nicht mehr gelten.
 - ▶ für die Untersuchung der Dispersion entlang k_x .
 - ▶ Es ist aus vielen Bereichen der Festkörperphysik bekannt, dass selbst in so einfachen Materialien wie Al, die Berücksichtigung der exakten Bandstruktur wichtig ist.

Die Superelementen-Methode

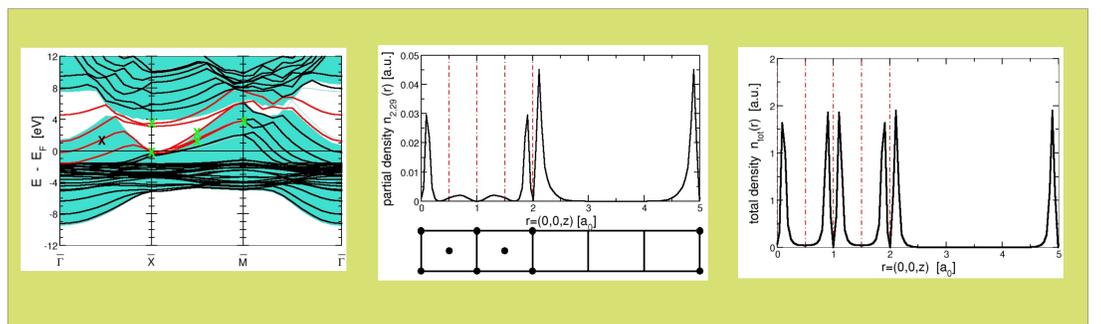


- Reine, ideale Oberflächen: Translationssymmetrie ist nur in 2 Richtungen gegeben. In der Richtung senkrecht zur Oberfläche (z-Richtung) ist sie gebrochen.
- Superzellen: Translationssymmetrie in der z-Richtung wird erzwungen durch eine periodische Wiederholung eines ausreichend großen Stückes Materie (**Slab**).
- Es können derselbe Formalismus und dieselben Codes benutzt werden, die für die Berechnung kristalliner Systeme entwickelt wurden.
- Zu beachten ist, dass der Slab so dick gewählt wird,
 - ▶ dass er in seinem **Inneren Volumeneigenschaften** aufweist
 - ▶ der Abstand zwischen den einzelnen Slabs (Vakuum) so groß ist, dass **eine Wechselwirkung zwischen den Slabs ausgeschlossen werden kann**.
 Auf dem Level der KS-Gleichungen ist dies, solange sie im Rahmen der lokalen-Dichte-Approximation durchgeführt werden, verhältnismäßig einfach zu erfüllen, da das Potential exponentiell abfällt. Die aus der Lösung der Dyson-Gleichung resultierenden Potentiale, die den korrekten $1/r$ -Abfall aufweisen, machen die Einhaltung dieser Bedingung sehr rechenintensiv.



Die Abb. oben links zeigt die Oberflächenbandstruktur von Al(100) als Lösungen der KS-Gleichungen. Berechnet wurde ein Slab mit 4 Lagen Al-Atomen und 11 Lagen Vakuum, so wie es schematisch im unteren Teil der mittleren Abb. dargestellt ist. Der unterlegte Bereich in der Bandstruktur sind die auf die zweidimensionale Brillouinsche Zone der Oberfläche projizierten Volumenzustände von Al. Die durchgezogenen schwarzen Linien sind die Bänder, so wie sie aus der Slab-Rechnung erhalten werden. Die rot eingezeichneten Bänder sind solche, die Oberflächenzustände enthalten. Oberflächenzustände können einfach identifiziert werden, wenn sie in den Bandlücken liegen. Oberflächenresonanzen, also Oberflächenzustände im Kontinuum der Volumenzustände, können nur durch eine Analyse der Einteilchenladungsdichte identifiziert werden. Beispielhaft ist dies in der mittleren Abb. zu sehen. Sie zeigt die Ladungsdichte des in der Bandstruktur mit einem schwarzen X gekennzeichneten Zustandes entlang der unteren Kante in der schematischen Darstellung der Superelemente ($x=y=0,z$). Man sieht deutlich, dass die Dichte ein Maximum außerhalb des Slabs hat und nach innen hin abfällt. Aufgrund der endlichen (kleinen) Dicke des Slabs fällt die Dichte nicht auf 0 ab. Die rechte Abb. zeigt die Gesamtladungsdichte der Valenzelektronen. Die Tabelle links gibt die Lebensdauer für die mit grünen Kreuzen markierten Oberflächenzustände.

Eqp [eV]	τ [fs]
0.833	4.14
1.338	1.64
1.103	2.67

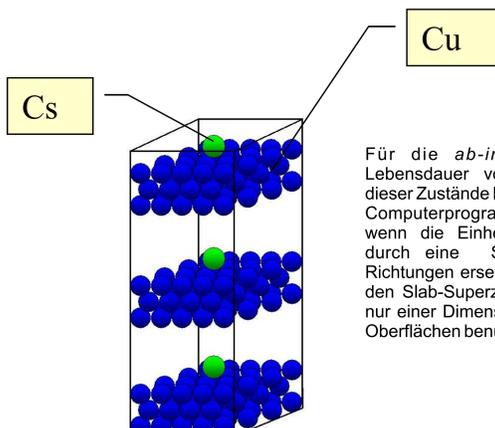


Die linke Abb. zeigt die Oberflächenbandstruktur von Cu(100) berechnet mit einer Superelemente mit 5 Lagen Cu-Atomen und 6 Lagen Vakuum. Die mittlere Abb. zeigt wieder einen ausgewählten Oberflächenzustand (schwarzes X in der Bandstruktur). Die nebenstehende Tabelle gibt die Lebensdauer von ausgewählten Oberflächenzuständen wieder, die mit grünen Kreuzen in der Bandstruktur markiert sind. Im übrigen ist die Notation ist wie im Fall von Al.

Eqp [eV]	τ [fs]
1.108	1.7
1.267	19.5
1.257	17.7

Motivation

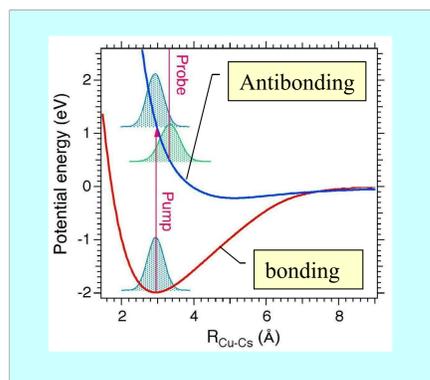
Wie bereits gesagt, ist für die Steuerung und Kontrolle photochemischer Prozesse an Oberflächen das Verständnis der dynamischen Eigenschaften schwach angeregter Elektronen von Bedeutung. Will man einen speziellen photochemischen Prozess durch die Population eines bestimmten Niveaus initiieren, so benötigt man zur Beurteilung der chemischen „Effizienz“ nicht nur die Lage des Energieniveaus, sondern auch die Lebensdauer eines Elektrons in diesem Zustand. Die Besetzung von chemisch relevanten, oberflächennahen Niveaus durch die Population von reinen Festkörperzuständen ist nur ein Weg für die Steuerung und Kontrolle photochemischer Prozesse an Oberflächen. Der **direktere** Weg der Beeinflussung ist demgegenüber die Besetzung von Oberflächen- oder Bildladungszuständen des Substrates beziehungsweise die Population von **Adsorbatszuständen** oder noch einfacher von **adsorbat-induzierten** Zuständen. Für den Fall von Oberflächen- und Bildladungszuständen haben wir schon umfangreiche Vorarbeit geleistet, die im oberen Teil dokumentiert sind. Neben der Fertigstellung dieser Arbeiten, wollen wir uns in der kommenden Förderperiode Adsorbatszuständen widmen.



Für die *ab-initio* Bestimmung der Lebensdauer von Elektronen in einem dieser Zustände kann das bisher entwickelte Computerprogramm verwendet werden, wenn die Einheitszelle des Festkörpers durch eine Superelemente in allen drei Richtungen ersetzt wird - im Gegensatz zu den Slab-Superelementen, also Superelementen in nur einer Dimension, wie sie im Fall reiner Oberflächen benutzt werden.

Geplante Arbeiten

Neben den Experimenten zur Aufklärung der Dynamik bei Desorptionsprozessen, die im Rahmen des Teilprojektes A5 durchgeführt wurden, gibt es auch andere Untersuchungen auf diesem Gebiet. Die unten gezeigte Abbildung zeigt ein einfaches DIET-Experiment (desorption induced by electron transitions), nämlich eine TR-2PPE Untersuchung der Desorption von Cs auf Cu(111). H. Petek *et al.* haben mit Hilfe der TR-2PPE den Bindungsbruch des adsorbierten Cs und die sich anschließende Ionendynamik beobachtet und im Rahmen des Menzel-Gomer-Redhead-Szenarios interpretiert. Theoretische Untersuchungen auf diesem Gebiet haben sich bisher - wegen der Komplexität des Problems, aber ungeachtet der dynamischen Natur dieser Prozesse - auf den Zugang über Grundzustandsberechnungen (Gesamtenergieberechnungen) beschränkt.



Bisherige - vorläufige - Rechnungen mit der **Coupled Angular Momentum-Methode (CAM)** beziehungsweise

ab-initio Molekulardynamik-Methoden

ergeben, dass es keine oder nur sehr wenig Ladungsübertrag zwischen Adsorbat und Substrat gibt.

Solche Berechnungen sollen nun mit state-of-the-art Pseudopotentialen sowohl für Adsorbat als auch für Substrat durchgeführt werden. Ziel ist die Berechnung der **Lebensdauer des antibonding states**, dessen Besetzung nach Menzel, Gomer und Redhead (MGR) die Desorption initiiert (D. Menzel und R. Gomer, J. Chem. Phys. **41**, 3311 (1964).

Arbeitsplan

Wir wollen das vorgestellte DIET-Experiment von H. Petek im Einteilchenbild untersuchen. Mit Hilfe der Superelemententechnik können wir die (abstandshängige) Lebensdauer des Elektrons im antibonding Zustand bestimmen und damit den Menzel-Gomer-Redhead-Mechanismus von der dynamischen Seite her verfolgen. Die in der obigen Abbildung dargestellten bonding und antibonding Zustände sollen in zwei Stufen untersucht werden.

- Mit Hilfe der bereits erwähnten CAM-Methode (siehe Abb. rechts). Hierbei sollen die erst seit kurzer Zeit verfügbaren, zuverlässigen Pseudopotentiale für Cs Verwendung finden. Die durch mikroskopische Felder aufgebaute Polarisation bewirkt, dass die Kugelsymmetrie des Cs-Atoms gebrochen wird. Die damit ermöglichte Hybridisierung führt zur Ausbildung von $6s+6p_z$ (antibonding), sowie $6s-6p_z$ (bonding)-Orbitalen.
- Durch *ab-initio* DFT-MD, also Dichtefunktional-Theorie verbunden mit Molekulardynamik-Methoden.

