

**Femtosekunden-Elektronendynamik der  
Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche**

(Femtosecond Electron Dynamics of the  
Adsorbate-Covered Cu(111) Surface)

Im Fachbereich Physik der  
Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

von

**Arthur Hotzel**

Juni 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1995 bis Juni 1999 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Ertl angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Gerhard Ertl

2. Gutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Rieder

Die mündliche Prüfung erfolgte am 15. Juli 1999.

## Zusammenfassung

Die Elektronendynamik der Cu(111)-Oberfläche mit den physisorbierten Adsorbaten Xe, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> sowie dem Chemisorbat Benzol wurde mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) untersucht.

Die unbesetzten elektronischen Zustände der Physisorbat-Systeme sind vom Typ der Bildladungszustände der sauberen Metalloberfläche. Sie sind sehr empfindlich auf Art und Zahl der Adsorbat-Lagen, wie am Beispiel von Xe und N<sub>2</sub> gezeigt wird. Diese Abhängigkeit beruht auf den Kontinuums-Eigenschaften der Adsorbate (Elektronenaffinität, Dielektrizitätskonstante und Leitungsband-Dispersion) und wird durch das Modell des dielektrischen Kontinuums beschrieben.

Die Untersuchungen werden auf die Hetero-Schichtsysteme N<sub>2</sub>/Xe und O<sub>2</sub>/Xe auf Cu(111) ausgedehnt. Die Lebensdauer des ersten unbesetzten Zustands von O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) zeigt eine resonanzartige Abhängigkeit von der Zahl der Xe-Zwischenlagen, die auf eine Kopplung mit dem niedrigsten unbesetzten O<sub>2</sub>-Orbital zurückgeführt wird. Die unbesetzten Zustände von N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) sind Bildladungszustände mit hohen Lebensdauern von bis zu 1.6 ps. Bei ihnen tritt zusätzlich zum Zerfall ins Substrat-Volumen eine Intraband-Relaxation parallel zur Oberfläche auf. Diese wird auf die Anregung niederenergetischer N<sub>2</sub>-Schwingungen zurückgeführt, eines der ersten Beispiele für Energietransfer von Elektronen in Bildladungszuständen auf Adsorbat-Kernkoordinaten.

Bei Benzol auf Cu(111) zeigen die Bildladungszustände eine deutliche Abhängigkeit von der Morphologie der C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Lagen. Ein unbesetzter Zustand, der als Endzustand im 2PPE-Prozess auftritt, wird dem b<sub>2g</sub>-Orbital des Benzols zugeordnet.

Zusätzlich wird demonstriert, dass der genaue Anregungspfad des 2PPE-Prozesses aufgrund der Abhängigkeit des Signals von der Laserlicht-Polarisation identifiziert werden kann. Für verschiedene Fälle direkter Anregung (ohne zusätzliche Streuprozesse) werden analytische Ausdrücke für Spektrum und Zeitverhalten hergeleitet.

## Abstract

The electron dynamics of the Cu(111) surface with the physisorbed adsorbates Xe, N<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub> and the chemisorbate benzene have been studied with time-resolved two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy.

The unoccupied electronic states in the physisorbate systems resemble the image potential states of the clean metal surface. They are very sensitive to the adsorbed species and the number of adsorbed layers, as shown for Xe and N<sub>2</sub>. The influence is due to the continuum properties of the adsorbates (the electron affinity, the dielectric constant, and the conduction band dispersion) as described by the dielectric continuum model.

The studies are extended to the heterolayer systems N<sub>2</sub>/Xe and O<sub>2</sub>/Xe on Cu(111). The lifetime of the first unoccupied state of O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) displays a resonance-like dependence on the number of Xe spacer layers. This is attributed to coupling with the lowest unoccupied O<sub>2</sub> orbital. The unoccupied states in N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) are image potential states with long lifetimes of up to 1.6 ps. In addition to the decay to the substrate bulk they exhibit intraband relaxation parallel to the surface. This is attributed to the excitation of low-energetic N<sub>2</sub> vibrations and is one of the first examples for energy transfer from electrons in image potential states to nuclear coordinates of adsorbates.

In benzene on Cu(111), the image potential states display a pronounced dependence on the morphology of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> layers. An unoccupied state, which acts as a final state in the 2PPE process, is assigned to the b<sub>2g</sub> level of benzene.

It is additionally demonstrated that the exact excitation pathway of the 2PPE process can be identified by the dependence of the signal on the laser light polarization. Analytic expressions for the spectra and the temporal behavior have been developed for various scenarios of direct excitation where additional scattering processes are negligible.

PACS numbers: 73.20.At; 73.20.Dx; 73.20.Hb; 73.40.Ns; 73.50.Gr; 78.47.+p; 79.60.Bm; 79.60.Dp; 41.20.Cv; 42.50.Ct.

Keywords: time-resolved two-photon photoemission; ultrafast electron dynamics; Cu(111); adsorbates; electronic surface states; image potential states; dielectric continuum model; intraband relaxation.

## Inhaltsverzeichnis:

<b>1. Einleitung</b> .....	1
Literatur .....	6
<b>2. Experimenteller Aufbau</b> .....	7
2.1. Lasersystem und optischer Aufbau .....	7
2.1.1. Pump-Laser Innova 400 .....	8
2.1.2. Oszillator MIRA 900 .....	8
2.1.3. Regenerativer Verstärker RegA 9000 .....	10
2.1.4. Optisch-parametrischer Verstärker OPA 9400 .....	11
2.1.5. Abschließende Bemerkungen zum Lasersystem, weitere Strahlführung .....	14
2.1.6. Charakterisierung von Femtosekunden-Pulsen .....	17
2.2. UHV-Kammer und Probenpräparation .....	20
2.3. Gassystem .....	24
2.3.1. Thermische Desorptions-Spektroskopie, Präparation definierter Adsorbat-Bedeckungen .....	26
2.4. Elektronen-Flugzeitspektrometer, Datenerfassung .....	33
2.4.1. Energiemessung mit dem Elektronen-Flugzeitspektrometer .....	36
2.4.2. Winkel-aufgelöste 2PPE, Parallelimpuls-Messung .....	39
2.4.3. Energie-Auflösung des Flugzeitspektrometers .....	40
2.4.4. Winkel- und $k_{\parallel}$ -Auflösung des Flugzeitspektrometers .....	42
2.4.5. Wahl des Probenpotentials $U_{\text{Bias}}$ .....	44
Literatur .....	45
<b>3. 2PPE von Oberflächenzuständen auf Cu(111)</b> .....	46
3.1. Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche, Bildladungszustände .....	46
3.1.1. Cu-Bandstruktur, Zwei-Band-Modell der quasifreien Elektronen .....	48
3.1.2. Bildladungszustände auf Cu(111) .....	53
3.1.3. Zerfall der Bildladungszustände und -resonanzen auf Cu(111) .....	58
3.1.4. Modellierung der Bildladungszustände auf Cu(111) .....	62
3.1.5. Dispersion der Oberflächenzustände .....	67
3.2. Mikroskopische Beschreibung des 2PPE-Prozesses .....	70

3.2.1. Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen .....	70
3.2.2. Polarisations-Abhängigkeit der 2PPE auf Cu(111) und CO/Cu(111) .....	73
3.2.3. Analytische Beschreibung des direkten 2PPE-Prozesses, optische Bloch-Gleichungen .....	81
Literatur .....	97
<b>4. Bildladungszustände auf physisorbierten Adsorbatschichten und das Modell des dielektrischen Kontinuums .....</b>	<b>100</b>
4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N <sub>2</sub> /Cu(111) .....	101
4.2. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) .....	107
4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111) .....	114
4.2.2. Ergebnisse der DCM-Simulationen für N <sub>2</sub> /Cu(111) .....	119
4.2.3. Zusammenfassung der DCM-Ergebnisse .....	120
4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten .....	122
Literatur .....	128
<b>5. Hetero-Schichtsysteme auf Cu(111) .....</b>	<b>130</b>
5.1. 2PPE von O <sub>2</sub> /Xe/Cu(111) .....	132
5.2. 2PPE von N <sub>2</sub> /Xe/Cu(111) .....	141
5.2.1. 2PPE von 1 ML N <sub>2</sub> /1 ML Xe/Cu(111) .....	141
5.2.2. 2PPE von 1 ML N <sub>2</sub> /2 ML Xe/Cu(111), DCM-Simulation .....	148
5.2.3. Weitere Experimente zur Intraband-Relaxation .....	153
5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung? ....	156
5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): Bildladungs-Reibung .....	166
5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden .....	173
Literatur .....	188
<b>6. 2PPE von Benzol auf Cu(111) .....</b>	<b>190</b>
6.1. Bildladungszustände auf C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /Cu(111) .....	197
6.1.1. DCM-Rechnungen für die BLZ auf Benzol/Cu(111) .....	198
6.1.2. Korrigation der zweiten Benzol-Lage, Kronig-Penney- Modell .....	200
6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands .....	202
6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse für Benzol/Cu(111) .....	209
Literatur .....	210

<b>7. Abschließende Zusammenfassung</b> .....	212
Literatur .....	217
<b>Publikationen</b> .....	218
<b>Danksagung</b> .....	220
<b>Lebenslauf</b> .....	221

**Publikationen**

***Publikationen im Rahmen dieser Arbeit***

- E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf, G. Ertl, *Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission*, Surf. Sci. 368 (1996) 76-81.
- T. Hertel, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Femtosecond time-resolved photoemission of electron dynamics in surface Rydberg states*, J. Vac. Soc. Technol. A 15 (1997) 1503-1509.
- A. Hotzel, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, *Controlled Modification of Surface State Lifetimes by Physisorbed Adsorbates*, in: *Laser Techniques for Surface Science III*, Proceedings of SPIE 3272, 228-237, San Jose, Kalifornien, Januar 1998.
- A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, *Can We Control Lifetimes of Electronic States at Surfaces by Adsorbate Resonances?*, Chem. Phys. Lett. 285 (1998) 271-277.
- E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Temperature dependence of surface state lifetimes, dephasing rates and binding energies on Cu(111) studied with time-resolved photoemission*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91 (1998) 577-584.
- E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, *Ultrafast dynamics of hot electrons and holes in copper: Excitation, energy relaxation, and transport effects*, Phys. Rev. B 57 (1998) 12812-12824.
- L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Dynamics of Electron-Induced Manipulation of Individual CO Molecules on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2004-2007.
- D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *Electronic states of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/Cu{111} system: Energetics, femtosecond dynamics, and adsorption morphology*, J. Chem. Phys. 109 (1998) 9155-9165.
- M. Wolf, A. Hotzel, E. Knoesel, D. Velic, *Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111)*, Phys. Rev. B 59 (1999) 5926-5935.

A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf, G. Ertl, *Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model*, Appl. Phys. B 68 (1999) 615-622.

**Andere Publikationen**

A. Hotzel, P. Thirolf, Ch. Ender, D. Schwalm, M. Mutterer, P. Singer, M. Klemens, J. P. Theobald, M. Hesse, F. Gönnerwein, H. v. d. Ploeg, *High-energy gamma-rays accompanying the spontaneous fission of  $^{252}\text{Cf}$* , Z. Phys. A 356 (1996) 299-308.

P. Singer, M. Mutterer, Yu. N. Kopach, M. Klemens, A. Hotzel, D. Schwalm, P. Thirolf, M. Hesse, *High-energy gamma-rays in alpha-accompanied spontaneous fission of  $^{252}\text{Cf}$* , Z. Phys. A 359 (1997) 41-45.

Yu. N. Kopach, P. Singer, M. Mutterer, M. Klemens, A. Hotzel, D. Schwalm, P. Thirolf, M. Hesse, F. Gönnerwein, *Angular Anisotropy of Prompt gamma Rays and Fragment Spin Alignment in Binary and Light-Charged-Particle Accompanied Spontaneous Fission of  $^{252}\text{Cf}$* , Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 303-306.

**Danksagung**

Als erstes möchte ich Herrn Professor Ertl für seine großzügige Unterstützung während der Zeit meiner Doktorarbeit und darüber hinaus danken. Er hat meine Arbeit stets mit Interesse und Wohlwollen verfolgt und mich auch in schwierigen Phasen davon überzeugt, mich von Problemen nicht entmutigen zu lassen und das große Ganze im Blick zu behalten. Besonders danke ich ihm auch dafür, dass er mir die Teilnahme an mehreren internationalen Konferenzen ermöglicht hat.

Dann danke ich Martin Wolf für die schöne und bereichernde Zeit, die ich in seiner Arbeitsgruppe verbracht habe. Durch die Diskussionen mit ihm, die immer von Offenheit und Humor geprägt waren, habe ich die großartigen Gebiete der Ultrakurzzeit-Physik und der Reaktionsdynamik an Oberflächen erst kennengelernt. Sein lockerer, mitreißender Führungsstil machte die Arbeitsgruppe zu einem Ort, an den man jeden Morgen gerne zurückkehrte.

Ich bedanke mich herzlich bei Herrn Professor Rieder für die Übernahme der Zweitkorrektur meiner Doktorarbeit.

Ein großer Dank geht an Ernst Knoesel, dessen experimentelles Know-How ich oft bewundert habe, für alles, was er mir beigebracht hat, die schöne Zeit des gemeinsamen Experimentierens und die faszinierenden Geschichten aus seinem Leben, mit denen er uns oft das Warten auf Daten verkürzt hat.

Natürlich darf hier Tobias Hertel nicht fehlen, dessen kreatives Denken ich zu Beginn meiner Doktorarbeit miterleben durfte und von dem ich sehr profitiert habe. Auch er hatte großen Anteil an dem freundschaftlichen Klima, das ich hier vorfand. Ebenso wie Stephan Funk, dessen Anwesenheit am anderen Ende des Labors stets ein Lichtblick bei nächtlichen Messungen war. Und alle anderen Kollegen und Freunde, mit denen ich hier zusammengearbeitet und -gefeiert habe: Gunnar Moos, Cornelius Gahl, Christian Heß, Daniel Denzler, Mischa Bonn, Dusan Velic, Eric ten Have, Jim Miners und natürlich Kunie Ishioka, mit der zusammen ich wesentliche Teile dieser Arbeit gemessen habe.

Jean-Pierre Gauyacq möchte ich für die intensiven und fruchtbaren Diskussionen in der Schlussphase meiner Arbeit danken.

Ein großer Dank für ihre Unterstützung gebührt den festen Mitarbeitern des Fritz-Haber-Instituts: Ingeborg Reinhardt, Klaus Grabitz und Georg Heyne seien hier stellvertretend für viele andere genannt.

Und schließlich möchte ich auch meiner Frau, Katja, Dank sagen für diese Zeit, in der sie mir jeden Tag eine große Hilfe und Stütze war.

**Lebenslauf**

6. 12. 1967 geboren in Frankfurt a. M., Eltern: Eckehart und Elisabeth Hotzel
- 1974 – 1978 Besuch der Katholischen Grundschule Mülldorf in St. Augustin
- 1978 – 1987 Besuch des Rhein-Sieg-Gymnasiums in St. Augustin, Abschluss mit Abitur
- 7/87 – 9/88 Wehrdienst (Bundesmarine)
- 10/88 – 4/91 Studium der Physik an der Universität Bonn
- 10/90 Vordiplom
- 4/91 – 12/94 Studium der Physik an der Universität Heidelberg
- 12/94 Diplom (mit Auszeichnung); Diplomarbeit am MPI für Kernphysik: Untersuchung der hochenergetischen Gamma-Strahlung bei der Spontanspaltung von Californium 252 (experimentell)
- 1/95 – 5/95 weitere Tätigkeit am MPI für Kernphysik
- 6/95 – 9/95 Gastaufenthalt an der ETH Zürich, Laboratorium für Festkörperphysik
- seit 12/95 Wissenschaftlicher Mitarbeiter mit Ziel Promotion am Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin