

# Kapitel 1

## Einleitung

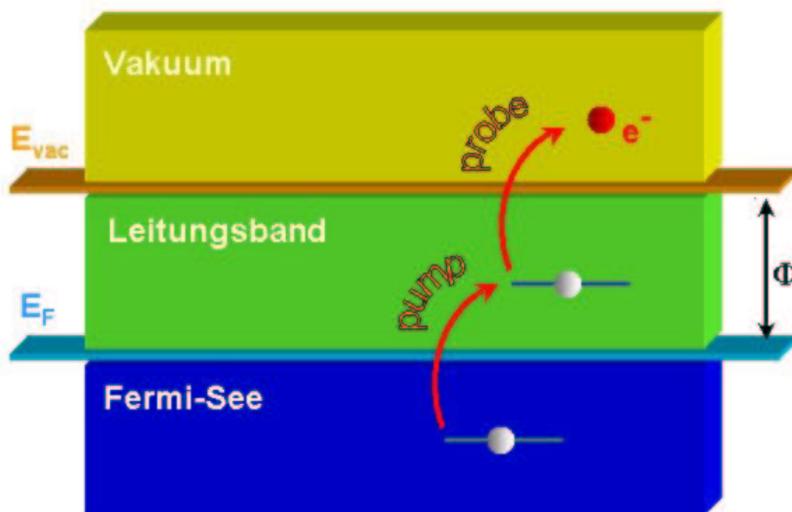
In den letzten Jahren ist es durch die Weiterentwicklung der Ultrakurzzeitlaser möglich geworden, bei experimentellen Untersuchungen von Ultrakurzzeitphänomenen bis in den fs-Bereich hinein vorzustoßen. Dies ist als ein wichtiger Schritt auf dem Weg zum mikroskopischen Verständnis der Einzelschritte allgemein chemischer Reaktionen, aber auch allgemein der Katalyse und auch photochemisch getriebener Reaktionen an Oberflächen zu betrachten. Diese Entwicklung ist auch das Ergebnis eines regen Interesses an der Beschreibung der Dynamik von Elektronen in angeregten Zuständen in Metallen. Umfangreiche experimentelle Untersuchungen zur Lebensdauer von Elektronen in angeregten Zuständen wurden dazu durchgeführt [Aes96], [Pet97], [Bru99], [Bon99], [Kno98] und [Oga99]. Verbunden mit einem höheren Streuquerschnitt besitzen für photochemische Reaktionen an Oberflächen Elektronen in angeregten Zuständen große Bedeutung. Speziell bei den Edelmetallen spielen die Oberflächenzustände eine zentrale Rolle bei den Untersuchungen der optischen und elektronischen Eigenschaften [Pas01].

Viele Berechnungen der elektronischen Eigenschaften von Vielelektronensystemen beginnen mit der Lösung der sogenannten Kohn-Sham(KS)-Gleichungen auf dem *ab-initio*-Level. Die mit diesen Gleichungen verbundene Theorie ist per Definition auf den Grundzustand beschränkt. Viele spektroskopische Untersuchungen sind jedoch darum bemüht, angeregte Zustände zu untersuchen. So sind wie angesprochen, beispielsweise Elektronen in angeregten Zuständen in Übergangs- sowie Edelmetallen im Hinblick auf die heterogene Katalyse von großem Interesse. Es ist also nicht verwunderlich, daß auch aus theoretische Sicht die Motivation besteht, begleitende sowie vorhersagende Rechnungen durchzuführen [Chu98], [Sch99], [Egu97], [Egu98], [Cam99] und [Kli20].

Es sollen in diesem Zusammenhang Lebensdauern von Elektronen in angeregten Zuständen auf dem *ab-initio*-Level berechnet werden. Hierzu wird sowohl der unendlich ausgedehnte Festkörper als auch eine Oberfläche untersucht. Die Berechnung erfolgt unter Anwendung der GW-Näherung im Rahmen der Vielteilchenstörungs-

theorie. Es werden Oberflächen- und Volumenzustände betrachtet. Von Interesse sind die energetische Lage der angeregten Zustände, wie ihre Lebensdauern, die unmittelbar mit experimentalen Ergebnissen verglichen werden können. Verglichen werden ebenfalls experimentelle und berechnete Austrittsarbeiten.

Viele der Experimente wurde unter Benutzung der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (TR-2PPE, engl.: time-resolved two-photon photoemission spectroscopy) durchgeführt. Die experimentellen Möglichkeiten stoßen derzeit bis in den fs-Bereich vor. Um eine Idee dieses Experimentes, an das diese Arbeit angelehnt ist, zu bekommen, wird hier eine kurze Erläuterung gemacht.



**Abbildung 1.1:** Das Prinzip der TR-2PPE-Spektroskopie, dargestellt am schematisch vereinfachten Festkörper. Durch einen ersten Puls, den sogenannten Pumpimpuls, wird ein Elektron aus dem Fermi-See in einen Zwischenzustand im Leitungsband angeregt. Mit einem zweiten Puls, dem sogenannten Probestimpuls, der zeitlich zum ersten Puls versetzt ist, wird es dann ins Vakuum befördert, wo es in einem Detektor nachgewiesen werden kann. Aus dem zeitlichen Versatz der beiden Pulse lässt sich die Lebensdauer ableiten.

Es lässt sich bekanntermaßen eine energetische Unterteilung in drei Teile vornehmen. Der untere Teil stellt den Fermi-See dar. Er ist im Grundzustand bis zu seiner Grenze, der Fermi-Energie  $E_F$ , aufgefüllt. Daran schließt sich das sogenannte Lei-

tungsband an. Die Zustände in diesem mittleren Bereich sind im Grundzustand alle unbesetzt. Im TR-2PPE-Experiment wird nun mit einem einmaligen Pump-Puls ein Elektron aus einem Zustand im Fermi-See in einen Zustand im Leitungsband angeregt. Dadurch geht das System in einen angeregten Zustand über. Das Elektron verweilt eine Zeit in diesem angeregten Zustand, oft auch als Zwischenzustand bezeichnet. Etwas später dann, nach einer für diesen Zustand charakteristischen Zeit, wird es unter Energieabgabe in einen energetisch niedrigeren Zustand übergehen. Dieser Vorgang wiederholt sich zu energetisch immer niedrigeren Zuständen hin, bis das System wieder im Grundzustand angelangt ist. Wird mit einem zweiten sogenannten Probe-Puls, der zeitlich versetzt zum Pump-Puls einwirkt, das Elektron unter Überwindung der Austrittsarbeit  $\Phi$  ins Vakuum oberhalb  $E_{vac}$  befördert, so kann es dort mit Hilfe eines Detektors nachgewiesen werden. Es wird sofort klar, daß man durch die variable Zeitversetzung der beiden Pulse messen kann, wie lange das Elektron in dem angeregten Zwischenzustand im Leitungsband verweilt.

Da es sich um Einzelelektronenanregungen handelt, kommt es nach der Anregung durch den Pump-Puls nur zu Wechselwirkungen zwischen dem angeregten Elektron im Leitungsband und den Elektronen im Fermi-See. Es stellt sich die Frage, welche Prozesse die Verweildauer eines Elektrons in einem angeregten Zustand beeinflussen. Im folgenden seien die wichtigsten aufgelistet,

- Elektron-Elektron-Wechselwirkung
- Elektron-Phonon-Kopplung
- Transportphänomene

Mit Blick auf die Impuls- und Energieerhaltung wird die Elektron-Elektron-Wechselwirkung die wichtigste Rolle spielen. Hier ist auf Grund der gleichen Massen der Streupartner der größtmögliche Impuls- und Energieübertrag möglich. In den durchgeführten Berechnungen wurde sich deswegen auf diese Wechselwirkung beschränkt. Da der Energieverlust des Elektrons bei Streuung an Phononen sehr klein ist, wird diese Wechselwirkung nur durch eine hohe Anregungszahl an Bedeutung gewinnen können, die aber durch die gleichzeitig mögliche Elektron-Elektron-Wechselwirkung verhindert wird. Die Anregung von Phononen wird also nur bei kleinen Elektronenenergien, also in unmittelbarer Umgebung der Fermi-Energie Auswirkungen auf die Lebensdauer der Elektronen haben. Die Experimente, sowie die gerechneten Kurven beziehen sich jedoch auf Energien ab einem Abstand zur Fermi-Energie von ca 0.5 eV.

Relativ großen Aufwand hat die Konstruktion der sogenannten Superzelle in Anspruch genommen. Sie wird später noch genauer beschrieben und Näheres auch im Appendix A abgehandelt.

