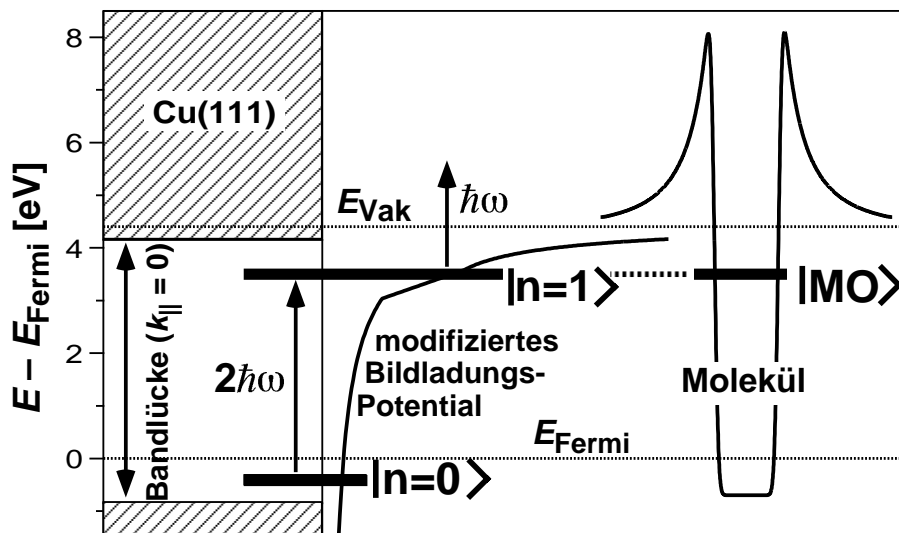


### 5. Hetero-Schichtsysteme auf Cu(111)

Im vorherigen Kapitel wurde gezeigt, wie die elektronischen Eigenschaften der Cu(111)-Oberfläche, namentlich die Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildladungszustände (BLZ), systematisch durch die Physisorption der chemisch inerten Adsorbate Xenon und Stickstoff verändert werden. Die unbesetzten Zustände auf Xe/Cu(111) bzw. N<sub>2</sub>/Cu(111) sind ausnahmslos delokalisierte Zustände vom Typ der BLZ auf der sauberen Oberfläche. In diesem Kapitel werden die Untersuchungen auf physisorbierte Hetero-Schichtsysteme erweitert, bei denen eine definierte Anzahl O<sub>2</sub>- oder N<sub>2</sub>-Lagen auf eine Zwischenschicht aus einer oder mehreren Xe-Lagen adsorbiert wird.

Zunächst wird das System O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) besprochen. Im Gegensatz zu N<sub>2</sub> hat O<sub>2</sub> ein unbesetztes ( $\pi^*$ -) Orbital in der Nähe der Vakuum-Energie  $E_{\text{Vak}}$ , das beim adsorbierten Molekül durch die Bildladungs-Kraft und die Polarisierung der Adsorbat-Lagen unter  $E_{\text{Vak}}$  geschoben wird. Die Idee bei diesem Experiment war, durch die Variation der Anzahl der Xe-Lagen den Abstand der O<sub>2</sub>-Schicht von der Cu(111)-Oberfläche so einzustellen, dass eine Kopplung zwischen einem BLZ und dem  $\pi^*$ -Orbital des O<sub>2</sub> möglich wird (siehe



**Abb. 5.1:** Konzept der Kopplung eines BLZ und eines unbesetzten Molekülorbitals, das den Experimenten auf O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) zugrundeliegt. Das Bildladungspotential der sauberen Cu(111)-Oberfläche wird durch die physisorbierten Xe-Zwischenlagen modifiziert. Durch Variation der Zahl der Xe-Zwischenlagen soll der Abstand zwischen der Cu(111)-Oberfläche und der O<sub>2</sub>-Schicht so eingestellt werden, dass eine Kopplung zwischen einem BLZ und dem unbesetzten O<sub>2</sub>- $\pi^*$ -Orbital möglich wird. Bei den 2PPE-Experimenten wirkt der  $2\hbar\omega = 4.28$  eV-Puls als Pump-Puls der  $\hbar\omega = 2.14$  eV-Puls als Probe-Puls.

Abb. 5.1). Man erwartet aus zwei Gründen, dass die Kopplung zwischen einer negativen Ionen-Resonanz (NIR) eines Moleküls und einem BLZ von dem Abstand des Moleküls von der Oberfläche abhängt: Erstens folgt die energetische Position einer NIR dem verallgemeinerten Bildladungspotential (siehe Abschnitt 4.3), so dass die energetische Übereinstimmung mit einem BLZ von der räumlichen Position des Moleküls abhängt. Zweitens hängt die Effizienz der Kopplung auch von der Wellenfunktion des BLZ am Ort des Moleküls ab; beispielsweise ließe sich eine starke Kopplung erwarten, wenn sich das Molekül am Ort des Maximums der BLZ-Wellenfunktion befindet. Im Falle einer Kopplung zwischen einem BLZ und einer NIR würde man eine lange Lebensdauer des unbesetzten Zustands erwarten (weil das Elektron am Ort des Moleküls lokalisiert ist), sowie Effekte wie Vibrationsaufspaltung, im Idealfall auch chemische Reaktionen. Die maximale Kopplung einer NIR an eine Metalloberfläche wird natürlich durch direkte Adsorption des Moleküls auf die Oberfläche erzielt, doch werden in diesem Fall die NIR-Lebensdauern in der Regel sehr kurz [5.1, 5.2].

Tatsächlich zeigt sich auf  $O_2/Xe/Cu(111)$  ein dominierender unbesetzter Zustand, dessen Symmetrie und Dispersion einem BLZ entspricht, dessen Lebensdauer und Bindungsenergie jedoch in einer Weise von der Bedeckung abhängen, die mit dem eindimensionalen Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) nicht erklärt werden kann. Dies wird auf den Einfluss des unbesetzten  $O_2$ -Orbitals zurückgeführt. Eine Vibrationsanregung der  $O_2$ -Moleküle oder ein Zusammenhang mit einer Reaktion (z.B. Desorption) wird jedoch nicht beobachtet.

In Abschnitt 5.2 wird die Elektronendynamik auf dem Hetero-Schichtsystem  $N_2/Xe/Cu(111)$  besprochen. Im Gegensatz zu  $O_2$  liegt das niedrigste unbesetzte Orbital auch bei adsorbiertem  $N_2$  deutlich oberhalb von  $E_{Vak}$ . Die beobachteten BLZ auf  $N_2/Xe/Cu(111)$  lassen sich erwartungsgemäß gut mit dem DCM beschreiben. Die Kombination der Xe- und  $N_2$ -Schichten führt zu einem dominierenden unbesetzten Zustand mit einer ungewöhnlich langen Lebensdauer von 1.6 ps. Besonders interessant an diesem Zustand ist, dass zusätzlich zum Zerfall in Elektron-Loch-Paare im Cu-Volumen eine Intra-band-Relaxation im zugehörigen zweidimensionalen Band hin zu  $k_{||} = 0$  erfolgt. Eine nähere Analyse zeigt, dass die Intra-band-Relaxation mit hoher Wahrscheinlichkeit durch Anregung niederenergetischer  $N_2$ -Moden erfolgt. Dies stellt eines der ersten Beispiele für Energieübertrag von BLZ-Elektronen auf Kernkoordinaten von Adsorbaten dar.

## 5.1. 2PPE von O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)

### 5.1. 2PPE von O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)

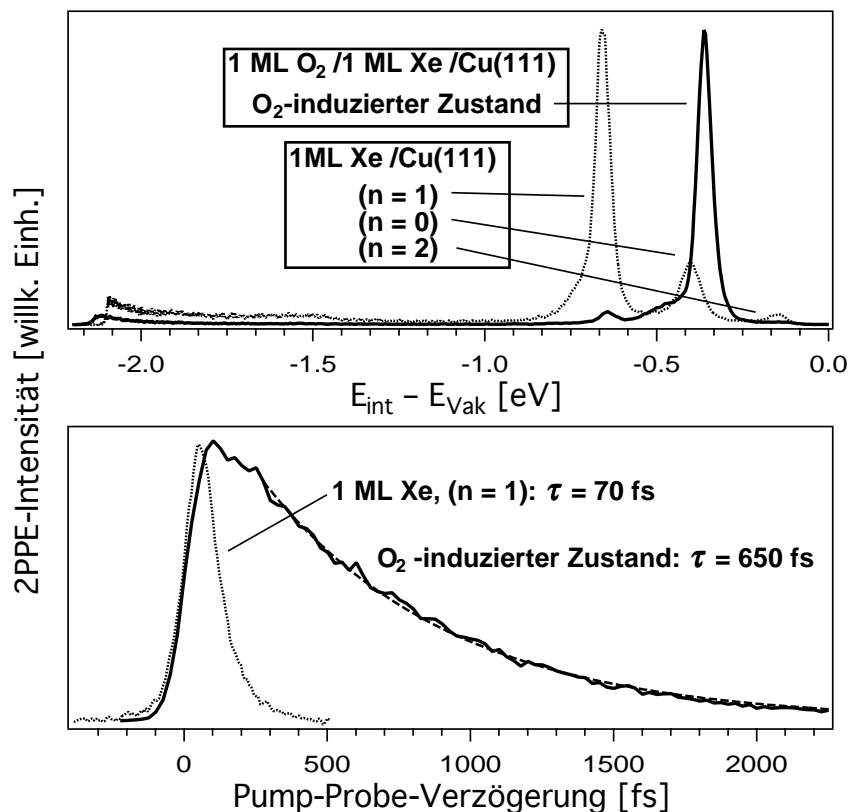
Die Präparation der O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)-Schichtsysteme wurde in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Physisorbiertes Sauerstoff desorbiert bei wesentlich tieferen Temperaturen als Xenon (Abb. 2.9), ist also schwächer gebunden. Eine Vermischung der Xe- und O<sub>2</sub>-Schichten findet deshalb aus energetischen Gründen nicht statt. In der thermischen Desorptions-Spektroskopie (TDS) desorbieren die Xe- und O<sub>2</sub>-Schichten klar getrennt, bei der Desorption des O<sub>2</sub> tritt kein erhöhtes Xe-Signal auf (Abb. 2.10). Heizt man die O<sub>2</sub>/Xe-bedeckte Cu(111)-Oberfläche kurz auf 40 K, wodurch das O<sub>2</sub> desorbiert wird, so erhält man das bekannte 2PPE-Spektrum der entsprechenden Xe-Bedeckung. All dies weist darauf hin, dass sich der Sauerstoff tatsächlich nicht mit dem Xenon vermischt. Die Messungen auf O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) wurden bei ca. 25 K durchgeführt.

Abb. 5.2 (oben) zeigt das 2PPE-Spektrum von 1 ML O<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) (durchgezogene Linie). Die Messung wurde in Normalenrichtung mit p-polarisiertem Licht der Photonenenergie  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV bzw.  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV und gleichzeitig eintreffendem Pump- und Probe-Puls durchgeführt. Die zeitliche Breite der Pulse betrug 70 fs. Das Spektrum ist gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}} = E_{\text{kin}} - h\nu_{\text{Probe}}$  aufgetragen. Der Nullpunkt ist die Vakuum-Energie von 1 ML O<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111). Zum Vergleich wird auch das unter gleichen Bedingungen aufgenommene Spektrum von 1 ML Xe/Cu(111) gezeigt (gepunktete Linie).

Das O<sub>2</sub>/1 ML Xe-Spektrum wird von einem einzelnen Peak bei  $E - E_{\text{Vak}} = (0.36 \pm 0.02)$  eV dominiert (die Fehler geben die Streuung der verschiedenen Messungen an). Die Schulter auf der niederenergetischen Seite des Peaks geht möglicherweise auf Streuung im Endzustand zurück. Der kleinere Peak bei  $E - E_{\text{Vak}} = -0.68$  eV ist ein Rest des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML Xe/Cu(111), der bei höherer O<sub>2</sub>-Bedeckung komplett verschwindet. Die Abhängigkeit der Peak-Position von der Photonenenergie zeigt eindeutig, dass es sich bei dem dominierenden Peak um einen Zwischenzustands-Peak handelt (Gl. 3.25), der von einem unbesetzten Zustand 0.36 eV unterhalb von  $E_{\text{Vak}}$  herrührt. Bei Veränderung der Photonenenergie wird der Peak asymmetrisch, und seine Intensität nimmt deutlich ab. Offensichtlich ist der O<sub>2</sub>-induzierte unbesetzte Zustand bei  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV in Resonanz mit dem besetzten Oberflächenzustand ( $n = 0$ ), der folglich durch die O<sub>2</sub>-Adsorption leicht nach oben zu  $E - E_{\text{Fermi}} = (-0.28 \pm 0.02)$  eV verschoben wird.

Abb. 5.2 (unten) zeigt die Kreuzkorrelations-Kurve des O<sub>2</sub>-induzierten Peaks (durchgezogene Linie), zusammen mit der des (n = 1) auf 1 ML Xe/Cu(111). Anpassung einer Exponentialfunktion an die gemessene Kurve (gestrichelte Linie) ergibt für den O<sub>2</sub>-induzierten Zustand eine Lebensdauer von  $(650 \pm 30)$  fs, eine Größenordnung über der (n = 1)-Lebensdauer auf 1 ML Xe/Cu(111) (70 fs) und deutlich höher als die (n = 1)-Lebensdauer auf 2 ML Xe/Cu(111) (250 fs). Auch die Lebensdauer des niedrigsten unbesetzten Zustands auf 1 ML O<sub>2</sub>/Cu(111), d.h. ohne Xe-Zwischenschicht, beträgt nur 5–10 fs (Tabelle 5.1).

Die Halbwertsbreite des O<sub>2</sub>-induzierten Peaks beträgt 50 meV bei Pump-Probe-Verzögerung Null (Abb. 5.2). Bei größerer Verzögerungszeit verringert sie sich bis auf 38 meV (bei 2 ps). Dieser Wert spiegelt in erster Linie die spektrale Breite der Probe-Pulse und die Energieauflösung des Spektrometers wider. Bei großen Verzögerungszeiten wird auch eine leichte Verschiebung des Peaks zu niedrigeren kinetischen Energien beobachtet (20 meV bei 2 ps),



**Abb. 5.2:** Oben: 2PPE-Spektren von 1 ML O<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) (durchgezogene Linie) und 1 ML Xe/Cu(111) (gepunktet), aufgenommen in Normalenrichtung mit  $h\nu_{\text{pump}} = 4.28$  eV und  $h\nu_{\text{probe}} = 2.14$  eV. Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}}$  aufgetragen, der Nullpunkt ist die Vakuum-Energie von 1 ML O<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111). Unten: Kreuzkorrelations-Kurven des O<sub>2</sub>-induzierten Zustands (durchgezogene Linie) und des (n = 1)-BLZ auf 1 ML Xe/Cu(111) (gepunktet).

### 5.1. 2PPE von $O_2/Xe/Cu(111)$

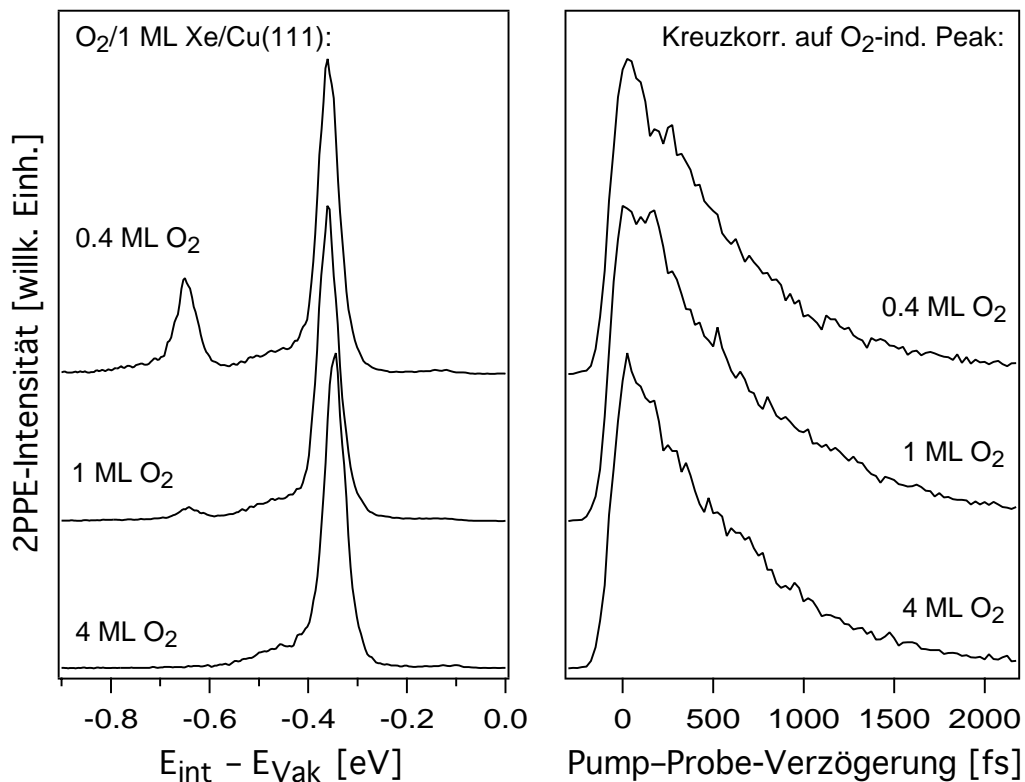
was möglicherweise darauf zurückzuführen ist, dass die angeregten Elektronen sich an Stellen auf der Oberfläche ansammeln, an denen die Bindungsenergie des Zustands etwas höher ist. Bei höheren Verzögerungszeiten erscheinen jedoch keine weiteren Strukturen.

2PPE-Messungen bei unterschiedlichen Spektrometer-Winkeln (siehe Abschnitt 2.4.2) zeigen, dass der  $O_2$ -induzierte Zustand parallel zur Oberfläche eine positive Dispersion mit einer effektiven Masse von  $(0.97 \pm 0.15) m_e$  hat. Eine effektive Masse in der Nähe der Masse des freien Elektrons ist typisch für einen Bildladungszustand (BLZ) (siehe Abschnitt 3.1.5). Messungen mit verschieden polarisiertem Licht zeigen, dass der Zustand  $\sigma$ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen hat (siehe Abschnitt 3.2.2); insbesondere verschwindet der Peak bei s-polarisiertem Probe-Licht. Auch dies ist typisch für BLZ, die parallel zur Oberfläche in erster Näherung totalsymmetrisch sind.

Der  $O_2$ -induzierte Zustand verhält sich also wie ein BLZ mit einer ziemlich kleinen Bindungsenergie und einer recht hohen Lebensdauer. In Analogie zu  $N_2/Cu(111)$  liegt die Vermutung nahe, dass die Wellenfunktion des  $O_2$ -induzierten Zustands im Wesentlichen vor der  $O_2$ -Schicht lokalisiert ist, dass also  $O_2$ , wie  $N_2$ , als Barriere für das BLZ-Elektron wirkt, was die niedrige Bindungsenergie und die hohe Lebensdauer erklären würde. Dabei verwundert allerdings, dass bei 1 ML  $O_2/Cu(111)$  die Bindungsenergie des ersten unbesetzten Zustands sich gegenüber der sauberen Oberfläche erhöht und die Lebensdauer kleiner wird (Tabelle 5.1), ganz im Gegensatz zu der Situation bei 1 ML  $N_2/Cu(111)$ . Einen weiteren Hinweis darauf, dass die  $O_2$ -Schicht die Wellenfunktion des beobachteten Zustands *nicht* ins Vakuum hinausschiebt, liefert die Abhängigkeit des Zustands von der  $O_2$ -Bedeckung. Abb. 5.3 zeigt das 2PPE-Spektrum und die Kreuzkorrelations-Kurve des  $O_2$ -induzierten Zustands auf 0.4, 1 und 4 ML  $O_2/1$  ML  $Xe/Cu(111)$ , aufgenommen unter gleichen Bedingungen wie das Spektrum in Abb. 5.2. Abgesehen davon, dass der Untergrund vom ( $n = 1$ )-Zustand auf 1 ML  $Xe/Cu(111)$  bei 0.4 ML  $O_2$  stärker ist als bei 1 ML  $O_2$  und bei 4 ML  $O_2$  völlig verschwindet, sind die Spektren und Kreuzkorrelations-Kurven praktisch gleich. Die Intensität des  $O_2$ -induzierten Peaks ist bei 4 ML  $O_2$  etwa gleich wie bei 1 ML  $O_2$ , was ausschließt, dass das Signal von vereinzelten Stellen auf der Oberfläche stammt, die nur mit 1 ML  $O_2$  bedeckt sind. Auch zeigt sich bei längerer Messung auf einem Punkt keine Veränderung des Signals; daher kann hier auch ausgeschlossen werden, dass die Erwärmung der Oberfläche durch das Laserlicht zu einer lokalen  $O_2$ -Desorption führt.

Die Eigenschaften des unbesetzten Zustands auf  $O_2/1$  ML  $Xe/Cu(111)$  sind also unabhängig von der Zahl der adsorbierten  $O_2$ -Monolagen (die gleiche Feststellung wurde auch für  $O_2/2$  ML  $Xe/Cu(111)$  gemacht). Dies zeigt eindeutig, dass der größte Teil der Wellenfunktion *nicht* außerhalb der  $O_2$ -Schicht liegt. Die lange Lebensdauer und die geringe Bindungsenergie lassen demnach nur den Schluss zu, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des  $O_2$ -induzierten Zustands ein deutlich ausgeprägtes Maximum *in* der  $O_2$ -Schicht hat. Es liegt nahe, dieses Verhalten mit dem unbesetzten  $O_2-\pi^*$ -Orbital in Verbindung zu bringen.

Um weitere Anhaltspunkte für den Ursprung des  $O_2$ -induzierten Zustands zu erhalten, wurden Messungen durchgeführt, bei denen die Anzahl der Xe-Zwischenlagen zwischen der Cu-Oberfläche und der  $O_2$ -Schicht variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.4 und Tabelle 5.1 zusammengefasst. Bei 2, 4 und 5 Xe-Zwischenlagen erscheint wie bei einer Xe-Zwischenlage ein dominierender  $O_2$ -induzierter Zustand mit 0.3 – 0.4 eV Bindungsenergie.

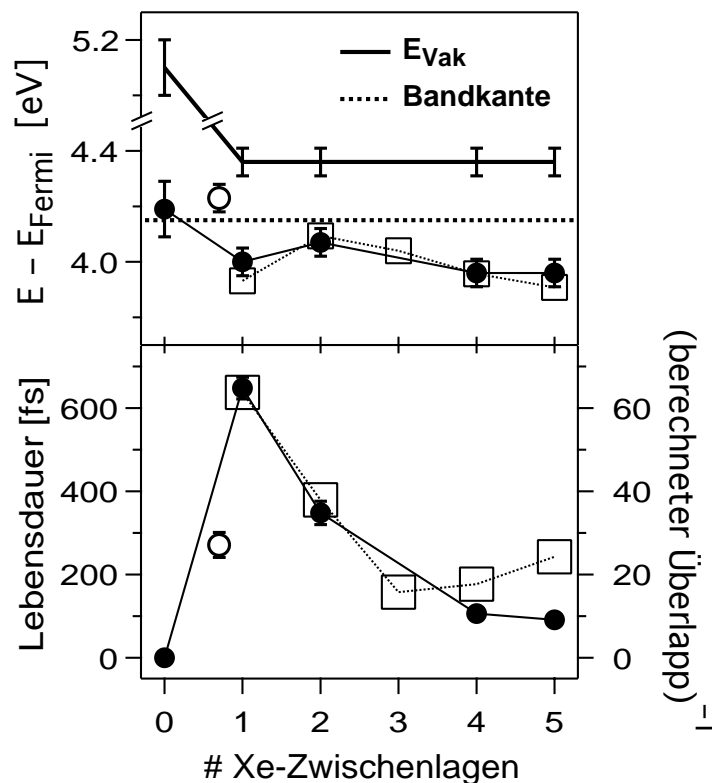


**Abb. 5.3:** Links: 2PPE-Spektren von  $O_2/1$  ML  $Xe/Cu(111)$  bei verschiedenen  $O_2$ -Bedeckungsgraden, aufgenommen in Normalenrichtung mit  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV und  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV. Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}}$  aufgetragen. Rechts: Zugehörige Kreuzkorrelations-Kurven des  $O_2$ -induzierten Zustands. Die Kreuzkorrelations-Kurven der drei Bedeckungen sind ebenso wie die Spektren (abgesehen vom Untergrundsignal des  $(n = 1)$ -Zustands von 1 ML  $Xe/Cu(111)$  bei  $E_{\text{int}} - E_{\text{Vak}} = -0.68$  eV) praktisch gleich.

### 5.1. 2PPE von $O_2/Xe/Cu(111)$

Zusätzliche Peaks treten nicht auf. Die Austrittsarbeit von  $O_2/Xe/Cu(111)$  ist mit  $(4.36 \pm 0.05)$  eV praktisch gleich wie die von  $\geq 2$  ML  $Xe/Cu(111)$ . Der  $O_2$ -induzierte Zustand liegt daher energetisch stets klar innerhalb der  $Cu(111)$ -Bandlücke. Auf 1 ML  $O_2/1$  ML Kr (Krypton)/ $Cu(111)$  wurde ebenfalls ein entsprechender Zustand mit einer Bindungsenergie von 0.33 eV gefunden. Da die Austrittsarbeit für dieses System 4.56 eV beträgt, liegt der  $O_2$ -induzierte Zustand in diesem Fall oberhalb der Bandlücke (ist also, in der Sprechweise von Kap. 4, eine *Resonanz*).

Während die Bindungsenergie des  $O_2$ -induzierten Zustands nur schwach von der Zahl der Xe-Zwischenlagen abhängt, nimmt die Lebensdauer von 1 zu 5 ML Xe um einen Faktor 7 ab. Bei höherer Bedeckung ( $> 3$  ML) scheint sie sich einem konstanten Wert von etwa 100 fs anzunähern. Die Lebensdauer des Zustands auf 1 ML  $O_2/1$  ML Kr/ $Cu(111)$  ist mit 270 fs deutlich kleiner



**Abb. 5.4:** Ausgefüllte Kreise: Gemessene energetische Position (oben) bzw. Lebensdauer (unten) des  $O_2$ -induzierten Zustands auf  $O_2/Xe/Cu(111)$  als Funktion der Anzahl der Xe-Zwischenschichten. Im oberen Bild sind auch die Vakuum-Energie (Austrittsarbeit) und die obere Kante der  $Cu(111)$ -Bandlücke bei  $E - E_F = 4.15$  eV eingezeichnet. Offene Kreise: Energetische Position und Lebensdauer des  $O_2$ -induzierten Zustands auf 1 ML  $O_2/1$  ML Kr/ $Cu(111)$ . Quadrate: Ergebnisse des heuristischen eindimensionalen Modells für 1 ML  $O_2/Xe/Cu(111)$  (siehe Abb. 5.5): Energetische Position (oben) und Kehrwert des Überlapps mit dem Cu-Volumen ( $\propto$  Lebensdauer, unten).

**Tab. 5.1:** Austrittsarbeit  $\Phi$  und Bindungsenergie und Lebensdauer des O<sub>2</sub>-induzierten unbesetzten Zustands auf O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) als Funktion der Anzahl der Xe-Zwischenlagen, sowie auf O<sub>2</sub>/1 ML Kr/Cu(111).

	$\Phi$ [eV]	$E_{\text{Vak}} - E$	Lebensdauer [fs]
O <sub>2</sub> (phys.)	$5.05 \pm 0.1$	$0.86 \pm 0.07$	5–10
O <sub>2</sub> /1 ML Xe	$4.36 \pm 0.05$	$0.36 \pm 0.02$	$650 \pm 30$
O <sub>2</sub> /2 ML Xe	$4.36 \pm 0.05$	$0.29 \pm 0.02$	$350 \pm 30$
O <sub>2</sub> /4 ML Xe	$4.36 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.02$	$106 \pm 12$
O <sub>2</sub> /5 ML Xe	$4.36 \pm 0.05$	$0.40 \pm 0.02$	$90 \pm 10$
O <sub>2</sub> /1 ML Kr	$4.56 \pm 0.05$	$0.33 \pm 0.02$	$270 \pm 30$

als bei einer *Xenon*-Zwischenlage, was daran liegen könnte, dass sich der Zustand in diesem Fall energetisch oberhalb der Bandlücke, in Resonanz mit den Cu-Volumenzuständen, befindet.

Physisorbiert man 1 ML O<sub>2</sub> direkt auf die Cu(111)-Oberfläche, so erhöht sich die Austrittsarbeit gegenüber der sauberen Cu(111)-Oberfläche um 0.15 eV, und die Bindungsenergie des ersten unbesetzten Zustands beträgt 0.86 eV (Tabelle 5.1), 60 meV mehr als die des ( $n = 1$ ) auf Cu(111). Kreuzkorrelations-Messungen ergeben für die Lebensdauer dieses Zustands eine obere Grenze von 10 fs. Eine untere Grenze von 5 fs folgt aus der Halbwertsbreite von 120 meV. Im Gegensatz zu den O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)-Hetero-Schichtsystemen liegt der erste unbesetzte Zustand bei 1 ML O<sub>2</sub> (phys.)/Cu(111) energetisch oberhalb der Cu(111)-Bandlücke, was zu seiner kurzen Lebensdauer beitragen dürfte. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass die Bindungsenergie des besetzten ( $n = 0$ )-Oberflächenzustands auf 1 ML O<sub>2</sub> (phys.)/Cu(111) mit  $E - E_{\text{F}} = (-0.31 \pm 0.02)$  eV ähnlich wie auf Xe/Cu(111) ist.

Alles in allem zeigt die Abhängigkeit der Lebensdauer des O<sub>2</sub>-induzierten unbesetzten Zustands von der Zahl der Xe-Zwischenlagen ein resonanzartiges Verhalten mit einem deutlichen Maximum bei *einer* Xe-Zwischenlage. Dieses Verhalten stimmt mit dem Konzept einer Kopplung zwischen einem BLZ und einem unbesetzten O<sub>2</sub>-Orbital überein (Abb. 5.1), bei der der O<sub>2</sub>-Anteil bei einer Xe-Zwischenlage maximal wird. Die lange Lebensdauer bei einer Zwischenlage erklärt sich dadurch, dass der Zustand in diesem Fall stark in der O<sub>2</sub>-Schicht lokalisiert ist. Dagegen nimmt bei weiteren Xe-Zwischenlagen der Anteil der Wellenfunktion in der Xe-Schicht zu, wie man an der abnehmenden Lebensdauer erkennt. Dazu passt auch, dass die Lebensdauer von  $\approx 100$  fs für  $\geq 4$  Xe-Zwischenschichten mit der Lebensdauer des ( $n = 2$ )-BLZ auf  $> 3$  ML Xe (ohne O<sub>2</sub>) übereinstimmt (Abschnitt 4.1). Dies deutet darauf hin, dass bei dieser Dicke der Xe-Schicht der beobachtete



### 5.1. 2PPE von O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)

Zustand den Charakter eines BLZ auf der Xe-bedeckten Cu(111)-Oberfläche hat, der O<sub>2</sub>-Anteil also vernachlässigbar ist.

Das niedrigste unbesetzte Molekül-Orbital (LUMO) des O<sub>2</sub>-Moleküls ist ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital, dessen Besetzung der Anregung einer X <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-NIR entspricht [5.3]. Bei einer NIR lagert ein neutrales Molekül kurzzeitig ein weiteres Elektron an. Dies entspricht der experimentellen Situation, da mit den verwendeten Photonenenergien die besetzten O<sub>2</sub>-Niveaus nicht angeregt werden können, ebensowenig wie die besetzten Xe-Niveaus. Die angeregten Elektronen stammen daher ausschließlich vom Cu-Substrat. Bei dem O–O-Kernabstand des neutralen Moleküls (vertikaler Übergang) beträgt die Anregungsenergie der X <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-NIR des freien O<sub>2</sub>-Moleküls ca. 0.5 eV [5.3]. Bei einer physisorbierten O<sub>2</sub>-Schicht auf Xe/Cu(111) verschiebt sich die NIR durch die Polarisierung des Cu-Substrats, der Xe-Schicht und der benachbarten O<sub>2</sub>-Moleküle um ca. 1 eV nach unten. Damit liegt die O<sub>2</sub>-NIR energetisch im Bereich der BLZ, was eine Kopplung ermöglicht.

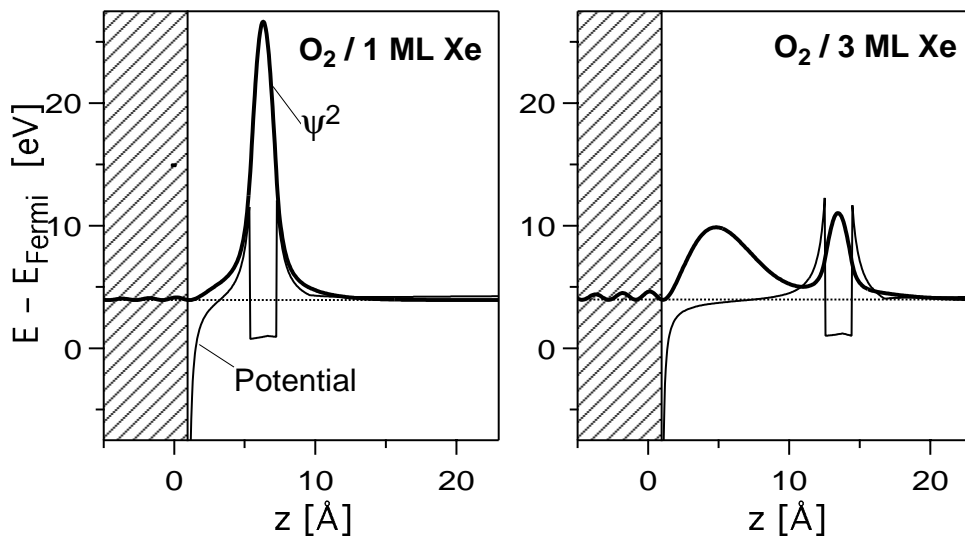
Innerhalb des Modells des dielektrischen Kontinuums (DCM), in dem die elektronischen Eigenschaften der physisorbierten O<sub>2</sub>-Schicht durch die drei Parameter Dielektrizitätskonstante, Elektronenaffinität und effektive Masse beschrieben werden (Abschnitt 4.2), lässt sich die Bedeckungsabhängigkeit der Lebensdauer und Bindungsenergie des beobachteten Zustands mit keinem Parametersatz reproduzieren. Ein möglicher Grund dafür ist, dass die  $\pi^*$ -Orbitale der physisorbierten O<sub>2</sub>-Moleküle kein Leitungsband ausbilden (wie Xe), in dem sich die Elektronen-Wellenfunktion durch die Schrödinger-Gleichung sinnvoll beschreiben lässt. Schon bei physisorbiertem Xe allein zeigt sich ja, dass die Annahme einer parabolischen Dispersion im Xe-Leitungsband zu unrealistisch hohen BLZ-Lebensdauern führt.

Ein — allerdings sehr heuristisches — eindimensionales Modell für die Kopplung zwischen einem BLZ und einem Molekül-Orbital zeigt Abb. 5.5. Dieses Modell stammt aus [5.4]. Es sei darauf hingewiesen, dass die Behandlung der Xenon-Schicht sich hier von dem in Kap. 4 diskutierten DCM unterscheidet. Die O<sub>2</sub>-NIR wird durch einen 3 eV tiefen Potentialtopf der Breite 1.9 Å mit angrenzenden Barrieren der Form  $7.6 \text{ eV}\text{Å}^2/r^2$  (wobei  $r$  der Abstand vom Mittelpunkt des Potentialtopfes ist) wiedergegeben. Dieses Potential hat seine niedrigste Resonanz bei der Energie Null. Das System O<sub>2</sub>/ $n$  ML Xe wird modelliert, indem dieses Potential am Ort der ( $n+1$ )-ten Xe-Schicht positioniert und dem DCM-Potential für  $n+1$  ML Xe/Cu(111) überlagert wird. Dieses DCM ist hier allerdings anders definiert als in Kap. 4: Die effektive Masse beträgt konstant  $m_e$ , dafür werden die Parameter  $(\epsilon - 1)$  und  $EA$  für 1, 2

und 3 ML Xe mit den Faktoren  $1/6$ ,  $1/3$  und  $2/3$  skaliert. Dieses Modell soll hier lediglich verwendet werden, um in qualitativer Weise zu demonstrieren, wie eine Kopplung zwischen einem BLZ und einer NIR zu der beobachteten Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie und Lebensdauer des  $O_2$ -induzierten Zustands führen kann.

In Abb. 5.5 ist das Modellpotential für 1 ML  $O_2/1$  ML Xe und 1 ML  $O_2/3$  ML Xe auf Cu(111) zusammen mit dem berechneten Quadrat der Wellenfunktion des jeweils niedrigsten unbesetzten Zustands abgebildet. Bei einer einzigen Xe-Zwischenschicht baut sich die Wellenfunktion hauptsächlich am Ort des  $O_2$ -Moleküls auf, während sie bei 3 Xe-Zwischenlagen ein erstes Maximum innerhalb der Xe-Schicht annimmt und nur ein relativ kleiner Anteil der Wellenfunktion im Bereich des  $O_2$ -Moleküls liegt. Dieses Verhalten lässt sich anschaulich dadurch erklären, dass die  $O_2$ -Schicht auf 1 ML Xe/Cu(111) am Ort des Maximums des ( $n = 1$ )-BLZ auf 1 ML Xe liegt, was eine Kopplung begünstigt.

Das in Abb. 5.5 dargestellte Modell gibt das Konzept einer Kopplung zwischen einem BLZ und einem unbesetzten Molekül-Orbital wieder, wobei der "NIR"-Anteil dieses Hybrid-Zustands eine Funktion des Abstands der



**Abb. 5.5:** Heuristisches eindimensionales Modell für 1 ML  $O_2/1$  ML Xe (links) und 1 ML  $O_2/3$  ML Xe (rechts) auf Cu(111). Dünne Linie: Modellpotential. Das unbesetzte  $O_2$ - $\pi^*$ -Orbital wird durch einen Potentialtopf mit Barrieren wiedergegeben, die Xe-Schicht durch eine abgewandelte Version des Modells des dielektrischen Kontinuums (siehe Text). Dicke Linie: Quadrat der Wellenfunktion ( $\psi^2$ ) des ersten unbesetzten Zustands (willk. Einheiten). Die Wellenfunktion lässt sich als Kopplung zwischen einem BLZ und dem  $O_2$ - $\pi^*$ -Orbital auffassen, wobei der  $O_2$ - $\pi^*$ -Orbital bei einer Xe-Zwischenlage maximal wird. Der Anteil von  $\psi^2$ , der mit dem Cu-Volumen (schraffiert) überlappt, ist in erster Näherung umgekehrt proportional zur Lebensdauer. Die experimentell beobachtete deutliche Abnahme der Lebensdauer von 1 zu 3 Xe-Zwischenlagen wird vom Modell wiedergegeben.

### 5.1. 2PPE von $O_2/Xe/Cu(111)$

Molekül-Schicht von der Metall-Oberfläche ist. Dieses Verhalten schlägt sich auch in den berechneten Bindungsenergien und Lebensdauern (bzw. dem berechneten Überlapp des Zustands mit dem Cu-Volumen) nieder, die in Abb. 5.4 zusammen mit den gemessenen Werten eingezeichnet sind (Quadrate). Die beobachtete resonanzartige Abhängigkeit der Lebensdauer von der Zahl der Xe-Zwischenlagen wird gut wiedergegeben.

Während die beobachtete Bedeckungsabhängigkeit des  $O_2$ -induzierten Zustands sich gut mit dem Konzept einer Kopplung zwischen einem BLZ und einem unbesetzten Molekül-Orbital erklären lässt, darf nicht übersehen werden, dass der Zustand ansonsten eher den Charakter eines BLZ als einer NIR hat. Dies betrifft nicht nur die Dispersion und die Symmetrie, sondern auch die Tatsache, dass (auch bei größeren Pump-Probe-Verzögerungszeiten) keine Vibrationsaufspaltung beobachtet wird, wohingegen man bei einer NIR erwarten würde, dass sowohl die Vibrations-Unterniveaus des  $O_2^-$ -Ions, als auch die Anregung der O–O-Streckschwingung des neutralen  $O_2$ -Moleküls im Endzustand, im 2PPE-Spektrum sichtbar wären (die Quanten der intramolekularen Streckschwingung von  $O_2$  und  $O_2^-$  liegen im Bereich von 100–200 meV [5.3], weit oberhalb der experimentellen Energieauflösung).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Elektronendynamik des Hetero-Schichtsystems  $O_2/Xe/Cu(111)$  von einem unbesetzten Zustand 0.3–0.4 eV unterhalb der Vakuum-Energie dominiert wird, dessen Lebensdauer bei einer Xe-Zwischenlage den recht hohen Wert von 650 fs hat und mit wachsender Anzahl von Xe-Zwischenlagen bis auf  $\approx 100$  fs abfällt. Dispersion und Symmetrie dieses Zustands sind die eines typischen BLZ. Die Bedeckungsabhängigkeit, insbesondere die der Lebensdauer, lässt sich jedoch innerhalb des DCM mit keinem Parametersatz reproduzieren. Die resonanzartige Abhängigkeit der Lebensdauer von der Zahl der Xe-Zwischenlagen, sowie die Tatsache, dass die Eigenschaften des Zustands praktisch unabhängig von der Zahl der  $O_2$ -Lagen sind, zeigt, dass die Wellenfunktion bei einer Xe-Zwischenlage ein ausgeprägtes Maximum innerhalb der  $O_2$ -Schicht hat und mit wachsender Zahl der Xe-Lagen zunehmend den Charakter eines BLZ innerhalb der Xe-Schicht annimmt. Dieses Verhalten wird auf das unbesetzte  $O_2-\pi^*$ -Orbital zurückgeführt, das bei physisorbiertem  $O_2$  energetisch im Bereich des beobachteten Zustands liegt. Das Konzept einer Kopplung zwischen einem BLZ und dem unbesetzten Molekül-Orbital kann die beobachtete Bedeckungsabhängigkeit der Lebensdauer erklären, wie an einem heuristischen eindimensionalen Modell demonstriert wird. Eine Anregung der O–O-Streckschwingung wird jedoch nicht beobachtet.

## 5.2. 2PPE von N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)

Zum Vergleich mit den Messungen auf O<sub>2</sub>/Xe wurden 2PPE-Messungen auf dem Hetero-Schichtsystem N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) durchgeführt. Das N<sub>2</sub>-Molekül hat auch bei Physisorption auf Xe/Cu(111) keinen unbesetzten Zustand unterhalb der Vakuum-Energie, im Gegensatz zu O<sub>2</sub>. Infolgedessen wird erwartet, dass alle unbesetzten Zustände auf diesem Hetero-Schichtsystem den Charakter von Bildladungszuständen haben und sich ihre Bedeckungsabhängigkeit mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums reproduzieren lässt, was auch tatsächlich der Fall ist. Interessanterweise wird bei den BLZ auf N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) zusätzlich zum Zerfall der Population ins Cu-Volumen auch eine Intraband-Relaxation beobachtet, die in den Abschnitten 5.2.3 bis 5.2.6 ausführlich diskutiert wird.

Die Präparation der Hetero-Schichtsysteme N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) wurde in Abschnitt 2.3.1 besprochen. Wie bei O<sub>2</sub>/Xe sprechen auch hier alle Anzeichen dafür, dass die N<sub>2</sub>- und die Xe-Lagen sich nicht vermischen. Die 2PPE-Messungen wurden bei Temperaturen zwischen 17 und 24 K durchgeführt.

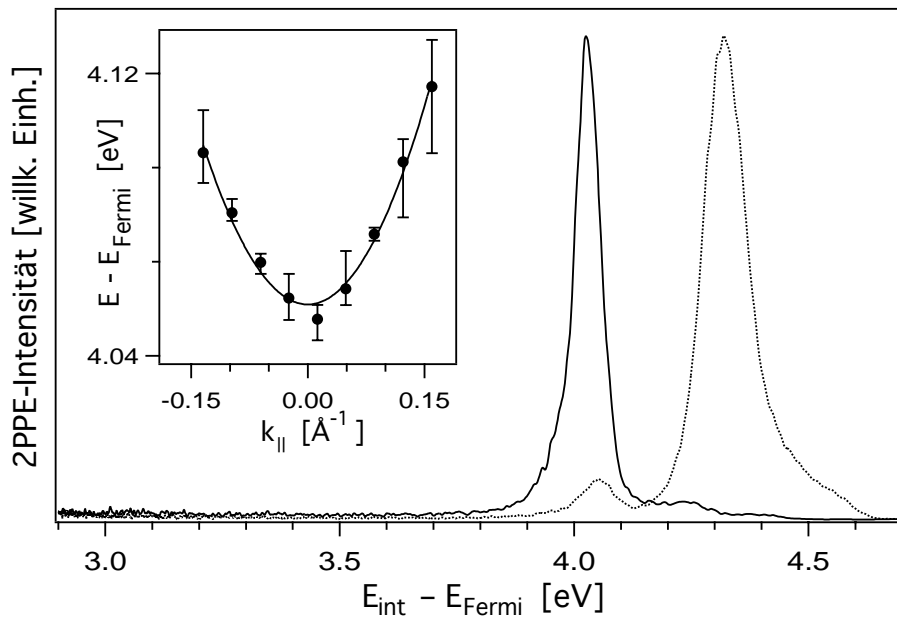
### 5.2.1. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111)

Abb. 5.6 (großes Bild) zeigt 2PPE-Spektren von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111), aufgenommen in Normalenrichtung ( $k_{||} = 0$ ) mit Photonenenergien von  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV (durchgezogene Linie) bzw. 4.60 eV (gepunktete Linie) und  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV bzw. 2.30 eV, bei gleichzeitig eintreffenden Pump- und Probe-Pulsen. Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}}$  aufgetragen. Der dominierende Peak im mit  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV aufgenommenen Spektrum rührt vom niedrigsten unbesetzten Zustand auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) her, der im Folgenden mit ( $n = 1$ ) bezeichnet wird. Dieser Zustand liegt  $(4.05 \pm 0.03)$  eV oberhalb der Fermi-Energie  $E_{\text{F}}$ , was bei einer Austrittsarbeit von  $\Phi = (4.36 \pm 0.02)$  eV einer Bindungsenergie von  $(0.31 \pm 0.03)$  eV bezüglich der Vakuum-Energie  $E_{\text{Vak}}$  entspricht. Der ( $n = 1$ )-Zustand ist bei dieser Photonenenergie in Resonanz mit dem besetzten ( $n = 0$ )-Zustand der Cu(111)-Oberfläche (s.u.). Auch der zweite unbesetzte Zustand ( $n = 2$ ) ist bei einer Energie von  $E - E_{\text{F}} = (4.24 \pm 0.03)$  eV bzw. einer Bindungsenergie von  $(0.12 \pm 0.03)$  eV bezüglich  $E_{\text{Vak}}$  schwach zu erkennen. Im mit  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.60$  eV aufgenommenen Spektrum ist der ( $n = 1$ )-Peak ebenfalls bei der gleichen Energie sichtbar, doch der dominierende Peak in diesem Spektrum rührt vom besetzten ( $n = 0$ )-Zustand der Cu(111)-Oberfläche her,

### 5.2.1. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111)

der durch die Adsorption von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe zur einer Energie von  $(-0.25 \pm 0.02)$  eV unterhalb von  $E_F$  verschoben wird. Die Kreuzkorrelationskurve dieses Peaks zeigt das Zeitverhalten eines Anfangszustands-Peaks (Gl. 3.24), d.h. sie gibt die Kreuzkorrelations-Funktion  $K_{I_1, I_2}$  der Pump- und Probe-Pulse wieder (Gl. 2.6). Die Schulter auf der höherenergetischen Seite des Peaks, die dasselbe Zeitverhalten zeigt, rührt vermutlich von unbesetzten Cu-Volumenzuständen oberhalb der Cu(111)-Bandkante her, die aufgrund ihrer energetischen Lage eine Lebensdauer von wenigen fs haben (Gl. 3.15).

Das kleine Bild in Abb. 5.6 zeigt die Dispersion des ( $n = 1$ )-Zustands parallel zur Oberfläche, gemessen durch 2PPE in verschiedenen Emissionsrichtungen. Die durch Anpassung einer Parabel bestimmte effektive Masse beträgt  $(1.3 \pm 0.3) m_e$  (der Fehler gibt die Streuung der verschiedenen Messungen wieder) was für einen BLZ, dessen Wellenfunktion hauptsächlich im Vakuum liegt (vergl. Abb. 5.11), eher hoch erscheint. Die in Abschnitt 5.2.6 vorgestellte Simulation zeigt jedoch, dass die hohe effektive Masse teilweise ein Artefakt ist, der durch die resonante Anregung vom ( $n = 0$ ) aus und die endliche



**Abb. 5.6:** Großes Bild: 2PPE-Spektren von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111), aufgenommen in Normalenrichtung ( $k_{\parallel} = 0$ ) mit Pump-Photonenenergien von  $h\nu_{\text{pump}} = 4.28$  eV (durchgezogene Linie) bzw. 4.60 eV (gepunktet) und entsprechenden  $h\nu_{\text{probe}}$ . Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}}$  aufgetragen. Im mit  $h\nu_{\text{pump}} = 4.28$  eV aufgenommenen Spektrum ist der Peak des ersten unbesetzten Zustands ( $n = 1$ ) bei 4.05 eV zu sehen (in Resonanz mit dem besetzten ( $n = 0$ )-Zustand), sowie der zweite unbesetzte Zustand ( $n = 2$ ) bei 4.24 eV (schwach). Das mit  $h\nu_{\text{pump}} = 4.60$  eV aufgenommene Spektrum zeigt neben dem (schwächeren) ( $n = 1$ )-Peak den ( $n = 0$ )-Peak bei 4.35 eV. Kleines Bild: Dispersion des ( $n = 1$ )-Zustands parallel zur Oberfläche. Die effektive Masse beträgt  $(1.3 \pm 0.3) m_e$ .

Winkelauflösung zustande kommt, so dass die gemessene Dispersion innerhalb der Fehlergrenzen mit einer effektiven Masse von  $m_{\text{eff}} = m_e$  vereinbar ist. Messungen mit verschieden polarisiertem Licht zeigen, dass der ( $n = 1$ )- und der ( $n = 2$ )-Zustand  $\sigma$ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen haben, was ebenfalls typisch für BLZ ist. Offensichtlich handelt es sich beim ( $n = 1$ ) und beim ( $n = 2$ ) um BLZ, deren Bindungsenergien aufgrund des Einflusses der Adsorbat-Lagen auf das Potential vor der Oberfläche, insbesondere der negativen Elektronenaffinität des N<sub>2</sub> (Kap. 4), gegenüber der sauberen bzw. Xe-bedeckten Oberfläche um einen Faktor 2–3 vermindert sind. Die gemessene Halbwertsbreite des ( $n = 1$ )-Peaks beträgt bei Pump-Probe-Verzögerung Null ( $80 \pm 10$ ) meV und verringert sich bei höheren Pump-Probe-Verzögerungen ( $>$  einige 100 fs) auf ( $60 \pm 10$ ) meV. Da der Beitrag der Lebensdauer vernachlässigbar ist (siehe unten), die spektrale Breite des Pump-Pulses nur etwa 33 meV (Abschnitt 2.14) und die Energieauflösung des Spektrometers 16 meV (Gl. 2.18) beträgt, tragen offenbar Dephasierungsprozesse und/oder inhomogene Verbreiterung zur Linienbreite bei. Wie beim dominierenden Zustand auf 1 ML O<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) (siehe Abschnitt 5.1) wird auch hier beobachtet, dass der ( $n = 1$ )-Peak bei größeren Verzögerungszeiten zu etwas niedrigeren Energien verschoben wird (10–20 meV innerhalb von einigen ps), was auch in diesem Fall daran liegen könnte, dass sich die angeregten Elektronen vermehrt an Stellen auf der Oberfläche ansammeln, an denen die Bindungsenergie etwas größer ist.

Der besetzte ( $n = 0$ )-Zustand dispergiert deutlich stärker als der ( $n = 1$ ). Seine effektive Masse ist innerhalb der experimentellen Energieauflösung mit dem Wert von  $0.41 m_e$  [5.5] der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche vereinbar.

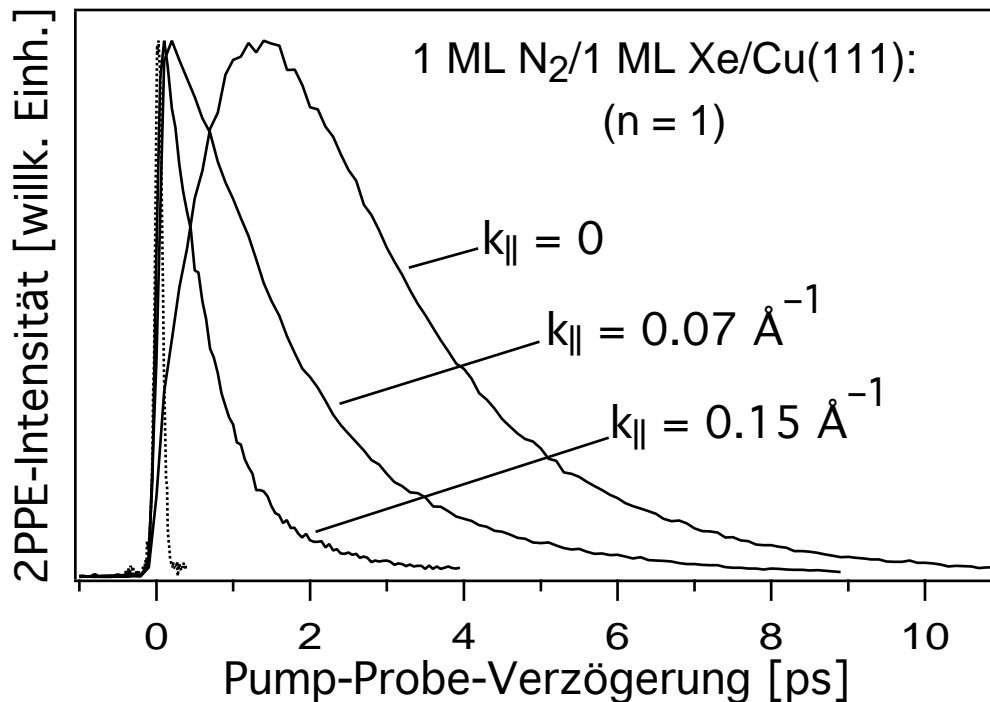
Das dynamische Verhalten des ( $n = 1$ )-Zustands zeigt einen neuen, ungewöhnlichen Aspekt. Abb. 5.7 zeigt Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak, die in verschiedenen Emissionsrichtungen (d.h. bei verschiedenen  $k_{||}$ ) mit Photonenenergien von  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV und  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV gemessen wurden. Bei  $k_{||} = 0$  hat der ( $n = 1$ )-Zustand die längste Lebensdauer von ( $1.6 \pm 0.4$ ) ps (bestimmt durch Anpassen einer Exponentialfunktion rechts von dem Punkt, an dem die Kreuzkorrelations-Kurve auf 50% des Maximalwerts abgefallen ist). Neben der ungewöhnlich langen Lebensdauer, die fast zwei Größenordnungen über dem Wert auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche liegt, fällt auf, dass die Kurve bei  $k_{||} = 0$  nicht die Form einer Faltung der Pump-Probe-Kreuzkorrelations-Funktion  $K_{I_1, I_2}$  mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion hat (Abschnitt 3.2.3). Vielmehr wird ein endliches Anstiegsverhalten auf einer Zeitskala von einigen 100 fs (weit oberhalb der Pulsdauer) beobach-

### 5.2.1. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111)

tet. Das Maximum der Kreuzkorrelations-Funktion wird erst bei 1.4 ps erreicht. Dieses Verhalten zeigt, dass der ( $n = 1$ )-Zustand bei  $k_{\parallel} = 0$  nicht oder nur zum kleinen Teil direkt vom Pump-Puls, sondern hauptsächlich durch den Zerfall eines oder mehrerer energetisch höherliegender Zustände bevölkert wird.

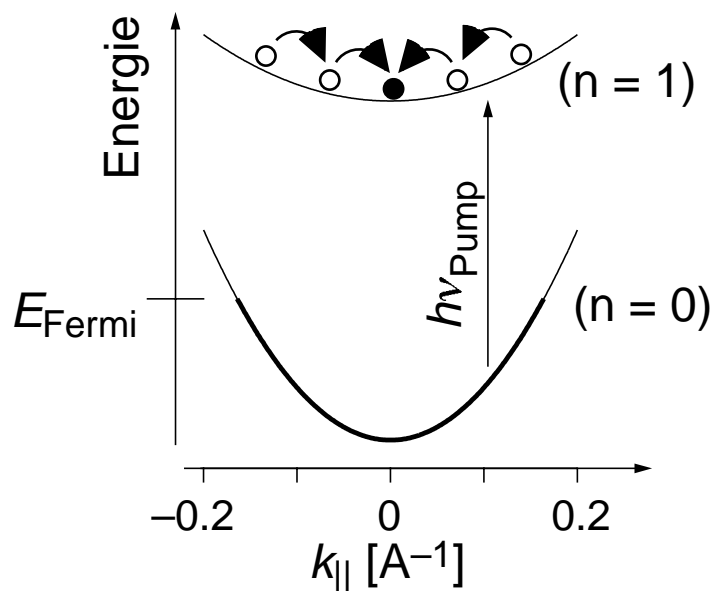
Bei höheren  $k_{\parallel}$  wird die Lebensdauer des ( $n = 1$ ) kürzer. Sie beträgt bei  $k_{\parallel} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  ( $1.2 \pm 0.3$ ) ps und bei  $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  ( $0.62 \pm 0.1$ ) ps. Gleichzeitig wird das Anstiegsverhalten deutlich schwächer (Abb. 5.7). Während bei  $k_{\parallel} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  an der negativen Krümmung der Kreuzkorrelations-Kurve bei kleinen Verzögerungszeiten noch gerade zu erkennen ist, dass der Zustand nicht (nur) direkt vom Pump-Puls bevölkert wird, zeigt die Kreuzkorrelations-Kurve bei  $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  von Anfang an einen exponentiellen Abfall.

Da der ( $n = 2$ )-Zustand vom Pump-Puls nur schwach bevölkert wird (siehe Abb. 5.6), die Lebensdauer der Cu-Volumenzustände 4 eV oberhalb von  $E_F$



**Abb. 5.7:** Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) bei verschiedenen  $k_{\parallel}$ , gemessen mit Photonenenergien von  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28 \text{ eV}$  und  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14 \text{ eV}$ . Die gepunktete Linie ist die Kreuzkorrelations-Kurve auf dem ( $n = 0$ )-Peak der sauberen Cu(111)-Oberfläche, die die Kreuzkorrelations-Funktion der Pump- und Probe-Pulse wiedergibt. Von  $k_{\parallel} = 0$  zu  $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  nimmt die Lebensdauer von ( $1.6 \pm 0.4$ ) ps auf ( $0.62 \pm 0.1$ ) ps ab. Gleichzeitig verschwindet das bei  $k_{\parallel} = 0$  sehr ausgeprägte endliche Anstiegsverhalten. Dieses  $k_{\parallel}$ -abhängige Zeitverhalten weist auf eine Intraband-Relaxation parallel zur Oberfläche, innerhalb des zweidimensionalen ( $n = 1$ )-Bandes, hin.

nur wenige fs beträgt und auch bei größeren Pump-Probe-Verzögerungszeiten keine weiteren Zustände im 2PPE-Spektrum auftauchen, lässt sich das beobachtete  $k_{||}$ -abhängige Zeitverhalten nur durch Intraband-Relaxation parallel zur Oberfläche, innerhalb des zweidimensionalen Bandes des ( $n = 1$ )-Zustands, erklären (siehe Abb. 5.8). Die durch den Pump-Puls bei  $k_{||} \neq 0$  erzeugte Population relaxiert zum Boden ( $k_{||} = 0$ ) des ( $n = 1$ )-Bandes. Dies erklärt, warum das endliche Anstiegsverhalten bei  $k_{||} = 0$  am stärksten ausgeprägt ist. Die Anregung des ( $n = 1$ )-Zustands geschieht vermutlich in erster Linie vom besetzten ( $n = 0$ )-Zustand aus. Dafür spricht, dass der ( $n = 1$ ) trotz seiner langen Lebensdauer, die für eine wirkungsvolle Entkopplung vom Cu(111)-Volumen durch die N<sub>2</sub>-Schicht spricht, mit recht hoher Intensität im 2PPE-Spektrum erscheint. Die Intensität ist z.B. deutlich höher als die des kürzerlebigen ( $n = 1$ ) auf 1-2 ML N<sub>2</sub>/Cu(111), wo es keinen besetzten ( $n = 0$ )-Zustand gibt. Bei  $k_{||} \approx 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  schneidet das ( $n = 0$ )-Band auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) das Fermi-Niveau. Bei höheren  $k_{||}$  ist der ( $n = 0$ ) nicht mehr besetzt, und die Intensität des ( $n = 1$ )-Peaks im Spektrum nimmt stark ab (alle Messungen bei  $k_{||} \neq 0$  wurden mit  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28 \text{ eV}$  durchgeführt). Das ist der Grund, warum der Zustand bei  $k_{||} = 0.15$  nicht mehr von höheren



**Abb. 5.8:** Schematische Darstellung des Intraband-Zerfalls im ( $n = 1$ )-Band auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111). Der ( $n = 1$ )-Zustand wird in erster Linie vom ( $n = 0$ )-Zustand aus bevölkert. Da das ( $n = 0$ )-Band bei  $k_{||} \approx 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  das Fermi-Niveau schneidet, wird der ( $n = 1$ ) bei  $|k_{||}| = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  nur direkt vom Pump-Puls und bei höheren  $|k_{||}|$  nur äußerst schwach bevölkert. Bei niedrigeren  $|k_{||}|$  kommt zur direkten Bevölkерung durch den Pump-Puls in zunehmendem Maße die indirekte Bevölkерung durch Kaskadenprozesse von höheren  $|k_{||}|$  aus (Intraband-Zerfall), wie die Kreuzkorrelations-Kurven in Abb. 5.7 zeigen.



### 5.2.1. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111)

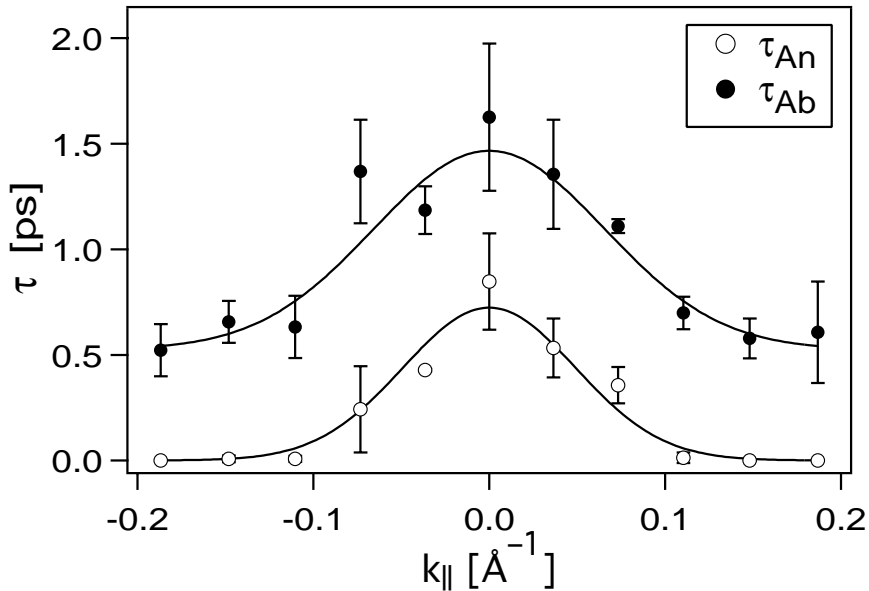
$k_{||}$  aus, sondern nur noch direkt vom Pump-Puls bevölkert wird, wie die Kreuzkorrelations-Kurve in Abb. 5.7 zeigt.

Es sei darauf hingewiesen, dass bei höheren Pump-Probe-Verzögerungszeiten keine signifikante Änderung der Dispersion des ( $n = 1$ ) beobachtet wird. Es kommt hier also nicht zu einem Übergang von einem delokalisierten BLZ zu einem lokalisierten Zustand, wie dies von Ge et al. in Alkan-Lagen auf Ag(111) beobachtet wurde [5.6].

Abb. 5.9 zeigt die gemessene Anstiegszeit  $\tau_{An}$  und Abfallszeit (Lebensdauer)  $\tau_{Ab}$  der Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak als Funktion von  $k_{||}$ . Die Anstiegszeit  $\tau_{An}$  und bei höheren  $k_{||}$  auch die Abfallszeit  $\tau_{Ab}$  wurde durch Anpassung einer Funktion bestimmt, die gleich der Faltung der Pump-Probe-Kreuzkorrelations-Funktion  $K_{I_1, I_2}$  mit einer doppelt-exponentiellen Funktion der Form

$$f(t) = A_1 \left( e^{-t/\tau_{Ab}} - e^{-t/\tau_{An}} \right) + A_2 e^{-t/\tau_{Ab}} \quad \text{mit } A_1, A_2 \geq 0, \tau_{Ab} > \tau_{An} \quad (5.1)$$

ist. Dabei beschreibt der zweite Summand die direkte Bevölkering durch den Pump-Puls. Der erste Summand entspricht der Bevölkering von einem höherliegenden Zustand mit der Lebensdauer  $\tau_{An}$  aus. Diese Beschreibung wurde gewählt, um das Anstiegsverhalten auf einfache Weise zu quantifizieren.



**Abb. 5.9:** Anstiegszeit  $\tau_{An}$  (siehe Gl. 5.1) und Abfallszeit (Lebensdauer)  $\tau_{Ab}$  der ( $n = 1$ )-Kreuzkorrelations-Kurve auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) als Funktion von  $k_{||}$ . Die durchgezogenen Linien sind Gauß-Kurven zur besseren Veranschaulichung des  $k_{||}$ -abhängigen Zeitverhaltens. Wie für die Intradband-Relaxation zu erwarten, entspricht die Anstiegszeit bei  $k_{||} = 0$  in etwa der Abfallszeit bei höheren  $|k_{||}|$ .

In Wirklichkeit ist ein Intraband-Zerfall ein Kaskadenprozess (siehe Abb. 5.8), der normalerweise nicht durch eine Exponentialfunktion beschrieben werden kann. Die Abfallszeit  $\tau_{Ab}$ , die gleich der Lebensdauer des ( $n = 1$ )-Zustands ist, wurde nur bei den höheren  $k_{||}$ , bei denen das Anstiegsverhalten vernachlässigt werden kann ( $A_1 = 0$  bzw.  $\tau_{An} = 0$ ) durch Anpassen einer Funktion nach Gl. 5.1 bestimmt, bei den kleineren  $k_{||}$  dagegen durch Anpassen einer Exponentialfunktion rechts von dem Punkt, an dem die Kreuzkorrelations-Kurve auf 50% des Maximalwerts abgesunken ist. Die Fehlerbalken in Abb. 5.9 geben die mittlere Streuung der verschiedenen Messungen wieder. Diese ist relativ groß, da die Lebensdauern recht empfindlich auf die Qualität der N<sub>2</sub>/Xe-Adsorbat-Schichten sind (siehe Abschnitt 5.2.3).

In Abb. 5.9 ist zu erkennen, dass die Anstiegszeiten bei niedrigen  $k_{||}$ -Werten den Abfallszeiten bei höheren  $k_{||}$  entsprechen, wie für den Intraband-Zerfall zu erwarten ist. Die Abnahme der Lebensdauer um mehr als einen Faktor 2 von  $k_{||} = 0$  zu  $k_{||} = 0.15$  liegt einerseits an dem zusätzlichen Zerfallskanal der Intraband-Relaxation für die höheren  $k_{||}$ , andererseits auch daran, dass sich der ( $n = 1$ )-Zustand bei höheren  $k_{||}$  der Oberkante der Cu(111)-Bandlücke annähert, deren  $k_{||}$ -Abhängigkeit einer effektiven Masse von etwa  $2.3 m_e$  entspricht [5.7], also relativ schwach ist. Dadurch vergrößert sich bei höheren  $k_{||}$  die Eindringtiefe ins Cu-Volumen (siehe Abschnitt 3.1.3) und die Lebensdauer nimmt entsprechend ab. Ein Vergleich der in Abb. 5.9 dargestellten Lebensdauern mit der aufgrund der ( $n = 1$ )-Dispersion erwarteten  $k_{||}$ -Abhängigkeit des Zerfalls ins Volumen zeigt, dass bei höheren  $k_{||}$  ( $k_{||} \gtrsim 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ) die Intraband-Relaxation und der Zerfall ins Volumen etwa gleich stark zur gemessenen Lebensdauer beitragen.

Der ( $n = 2$ )-Zustand auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) hat eine Lebensdauer von  $(0.6 \pm 0.2)$  ps (bei  $k_{||} = 0$ ). Eine Intraband-Relaxation wurde in diesem Fall nicht beobachtet, kann aber (aufgrund der schwachen Statistik) auch nicht ausgeschlossen werden.

Im Folgenden wird der Mechanismus diskutiert, der dem Intraband-Zerfall des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) zugrunde liegt. Da der ( $n = 1$ ) eine positive Dispersion hat, ändert sich beim Intraband-Zerfall neben dem Wellenvektor parallel zur Oberfläche ( $k_{||}$ ) auch die Energie der angeregten Elektronen. Dieser Energiebetrag (einige meV bis einige 10 meV) muss auf einen anderen Freiheitsgrad übertragen werden. Defekte allein können daher nicht der Auslöser des Intraband-Zerfalls sein. Wie in Abschnitt 5.2.3 gezeigt wird, haben vielmehr Defekte der Adsorbat-Schichten in erster Näherung keinen Einfluss auf den Intraband-Zerfall. Als zugrundeliegender Mechanismus

### 5.2.1. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111)

kommt entweder ein rein elektronischer Prozess wie die Anregung niederenergetischer Elektron-Loch-Paare im Cu-Volumen oder ein Energie- und  $k_{||}$ -Übertrag auf niederenergetische Phononen- oder Libronen-Moden der Adsorbat-Schichten in Frage. Diese beiden Möglichkeiten werden im Folgenden getrennt diskutiert. Für die Abschätzung der Bedeutung dieser beiden Kanäle wird die Wellenfunktion des ( $n = 1$ )-Zustands benötigt. Deshalb werden im folgenden Abschnitt zunächst 2PPE-Messungen auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) vorgestellt und anschließend im Rahmen des Modells des dielektrischen Kontinuums (DCM) die Wellenfunktionen für die beiden Bedeckungen berechnet. In Abschnitt 5.2.3 werden weitere Experimente zu den Details der Intraband-Relaxation, wie beispielsweise der Temperaturabhängigkeit, besprochen. In den Abschnitten 5.2.4 und 5.2.5 folgt dann die Abschätzung des rein elektronischen Beitrags zur Intraband-Relaxation und in Abschnitt 5.2.6 die Diskussion der Anregung niederenergetischer Adsorbat-Moden.

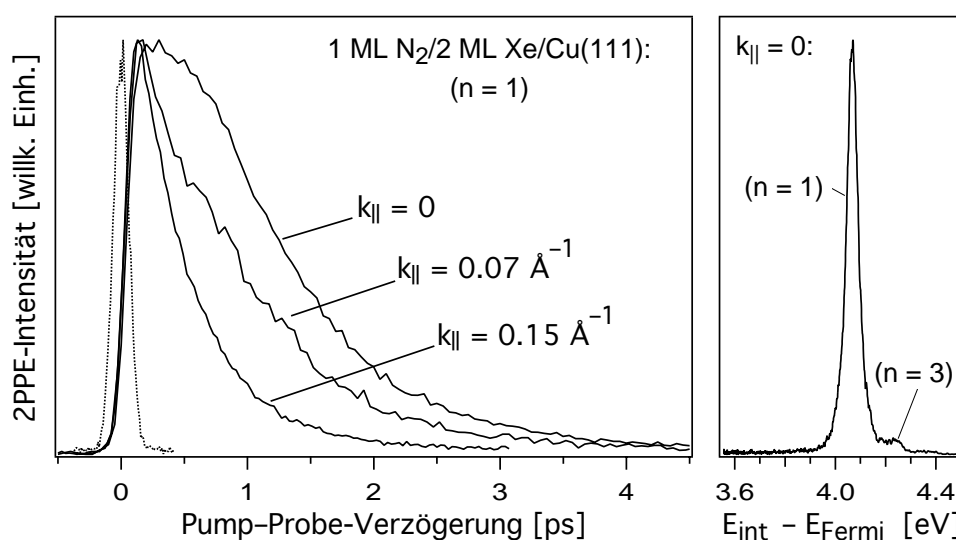
### 5.2.2. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111), DCM-Simulation

In Abb. 5.10 werden 2PPE-Messungen auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) gezeigt. Die Messungen wurden mit Photonenenergien von  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV und  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV durchgeführt. Das rechte Bild zeigt das 2PPE-Spektrum in Normalenrichtung ( $k_{||} = 0$ ) bei einer Pump-Probe-Verzögerung von 100 fs, das linke Bild Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak bei verschiedenen  $k_{||}$ . Die Übereinstimmung mit den Messungen bei *einer* Xe-Zwischenlage (Abb. 5.6, 5.7) ist auffällig. Der Hauptunterschied ist, dass die ( $n = 1$ )-Lebensdauern hier nur etwa halb so groß sind. Die Austrittsarbeit von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) beträgt  $\Phi = (4.33 \pm 0.02)$  eV (gegenüber 4.36 eV bei einer Xe-Zwischenlage), die energetische Lage des ersten ( $n = 1$ ) und zweiten beobachteten unbesetzten Zustands  $E - E_{\text{F}} = (4.07 \pm 0.01)$  eV bzw.  $E - E_{\text{F}} = (4.24 \pm 0.01)$  eV, was bezüglich der Vakuum-Energie Bindungsenergien von  $(0.26 \pm 0.02)$  eV bzw.  $(0.09 \pm 0.02)$  eV entspricht (gegenüber 0.31 eV bzw. 0.12 eV bei einer Xe-Zwischenlage). Wie Rechnungen im Modell des dielektrischen Kontinuums (s.u.) zeigen, handelt es sich bei dem zweiten beobachteten unbesetzten Zustand wahrscheinlich um den ( $n = 3$ )-Zustand (d.h. seine Wellenfunktion hat vor der Oberfläche drei Knoten, einschließlich dessen *an* der Cu-Oberfläche). Im Wesentlichen entspricht seine Wellenfunktion jedoch der des ( $n = 2$ )-Zustands bei einer Xe-Zwischenlage (siehe Abb. 5.11). Auch auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) haben der ( $n = 1$ )- und der ( $n = 3$ )-Zustand  $\sigma$ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen, und die Dispersion des ( $n = 1$ )-Zu-

stands parallel zur Oberfläche ist mit  $m_{\text{eff}} = (1.3 \pm 0.3) m_e$  gleich wie bei einer Xe-Zwischenlage. Die gemessene ( $n = 1$ )-Linienbreite von  $(70 \pm 10)$  meV bei Pump-Probe-Verzögerungszeit Null bzw.  $(50 \pm 10)$  meV bei positiven Verzögerungszeiten und die leichte Verschiebung des ( $n = 1$ )-Peaks zu niedrigeren Energien (10 meV in 3 ps) zeigen ebenfalls weitgehende Übereinstimmung.

Das  $k_{\parallel}$ -abhängige Zeitverhalten des ( $n = 1$ ) auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) ähnelt ebenfalls dem bei einer Xe-Zwischenlage. Von  $k_{\parallel} = 0$  zu höheren  $k_{\parallel}$  nimmt die Lebensdauer von  $(0.85 \pm 0.08)$  ps über  $(0.7 \pm 0.2)$  ps (bei  $k_{\parallel} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ ) auf  $(0.42 \pm 0.05)$  ps (bei  $k_{\parallel} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ) ab und ist damit etwa um einen Faktor 2 kleiner als bei einer Xe-Zwischenlage. Im Gegensatz dazu ist die ( $n = 3$ )-Lebensdauer hier mit  $(0.9 \pm 0.1)$  ps (bei  $k_{\parallel} = 0$ ) größer als die des ( $n = 2$ ) bei einer Xe-Zwischenlage (0.6 ps)

Neben der  $k_{\parallel}$ -Abhängigkeit der Lebensdauer zeigt der ( $n = 1$ )-Zustand auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) auch eine Intradband-Relaxation parallel zur Oberfläche. Bei der Kreuzkorrelations-Kurve für  $k_{\parallel} = 0$  in Abb. 5.10 sieht man deutlich das nicht-exponentielle Verhalten bei kleinen Pump-Probe-Verzögerungszeiten, das auf eine indirekte Bevölkering des Zustands von höherliegenden Zuständen aus hindeutet und bei größeren  $k_{\parallel}$  verschwindet. Da auch hier, abgesehen vom nur schwach bevölkerten ( $n = 3$ ), keine höherliegenden



**Abb. 5.10:** 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) mit  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV,  $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$  eV. Links: Kreuzkorrelations-Messungen auf dem ( $n = 1$ )-Peak bei verschiedenen  $k_{\parallel}$ . Wie bei einer Xe-Zwischenlage tritt auch hier Intradband-Relaxation im ( $n = 1$ )-Band auf. Gepunktet: Kreuzkorrelations-Messung auf dem ( $n = 0$ )-Peak der sauberen Oberfläche. Rechts: Spektrum bei  $k_{\parallel} = 0$  und Pump-Probe-Verzögerung 100 fs, aufgetragen gegen die formale Zwischenzustandsenergie  $E_{\text{int}}$ . Neben dem ( $n = 1$ )-Peak bei 4.07 eV ist der ( $n = 3$ )-Zustand bei 4.24 eV zu sehen. Der ( $n = 2$ ) ist zu breit, um vom ( $n = 1$ )- und ( $n = 3$ )-Peak getrennt zu werden (siehe Text). Die Austrittsarbeit beträgt 4.33 eV.

### 5.2.2. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111), DCM-Simulation

Zustände im 2PPE-Spektrum auftreten und das Spektrum sich bei größeren Pump-Probe-Verzögerungszeiten nicht qualitativ ändert, handelt es sich eindeutig um Intraband-Zerfall im zweidimensionalen ( $n = 1$ )-Band. Im Vergleich zum ( $n = 1$ ) auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) scheint der Intraband-Zerfall hier etwas schwächer zu sein, was allerdings auch daran liegen kann, dass aufgrund der allgemein kürzeren Lebensdauer dieser Zerfallskanal hier gegenüber dem Zerfall ins Cu-Volumen weniger Gewicht hat. Die Diskussion des Intraband-Zerfalls wird sich hauptsächlich auf das System 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) konzentrieren, wo der Effekt deutlicher zu sehen ist. Alle beobachteten Effekte erscheinen jedoch auch bei zwei Xe-Zwischenlagen, wenn auch schwächer ausgeprägt.

Die Abnahme der ( $n = 1$ )-Lebensdauer auf 1 ML N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) mit der Zahl der Xe-Zwischenlagen erinnert an das System O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111), auf dem ein ähnlicher Effekt beobachtet wurde. Im Fall von N<sub>2</sub> ist freilich ausgeschlossen, dass es sich hier um die Kopplung zwischen einem BLZ und einem unbesetzten Molekül-Orbital handelt, da das niedrigste unbesetzte N<sub>2</sub>-Orbital ( $\pi^*$ ) auch in physisorbierten N<sub>2</sub>-Schichten deutlich ( $\geq 1$  eV) oberhalb der Vakuum-Energie liegt (siehe Kap. 4). N<sub>2</sub> wirkt wegen seiner negativen Elektronenaffinität mit Sicherheit als Barriere für die BLZ-Elektronen, und die langen BLZ-Lebensdauern auf 1 ML N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) zeigen eindeutig, dass die Wellenfunktionen zum größten Teil im Vakuum vor der N<sub>2</sub>-Schicht liegen und infolgedessen nur einen kleinen Überlapp mit dem Cu-Volumen haben. Im Gegensatz zu dem System O<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) werden im Fall von N<sub>2</sub> auch sowohl die Spektren als auch die Lebensdauern stark durch die Adsorption weiterer N<sub>2</sub>-Lagen beeinflusst. Bei  $> 1$  ML N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) werden stark veränderte Spektren, deutlich längere Lebensdauern sowie schwache Intensitäten der auftretenden Peaks und schlechte Reproduzierbarkeit beobachtet, was darauf hindeutet, dass in diesem Fall Defekte dominieren. Diese Beobachtungen entsprechen den Erwartungen für BLZ, die den Schwerpunkt ihrer Aufenthaltswahrscheinlichkeit außerhalb der repulsiven N<sub>2</sub>-Schicht haben. Im Folgenden wird die beobachtete Abhängigkeit der BLZ-Bindungsenergien und -Lebensdauern von der Zahl der Xe-Schichten für 1 ML N<sub>2</sub>/1–2 ML Xe/Cu(111) mit Simulationen innerhalb des eindimensionalen Modells des dielektrischen Kontinuums (DCM, siehe Kap. 4) verglichen. Die berechneten Wellenfunktionen werden später insbesondere für die Diskussion des Intraband-Zerfalls benötigt.

Für die DCM-Simulationen wurde das eindimensionale Modell-Potential im Bereich der Adsorbat-Schichten und des Vakuums ( $V(z)$  für  $z \geq 0$ ) nach

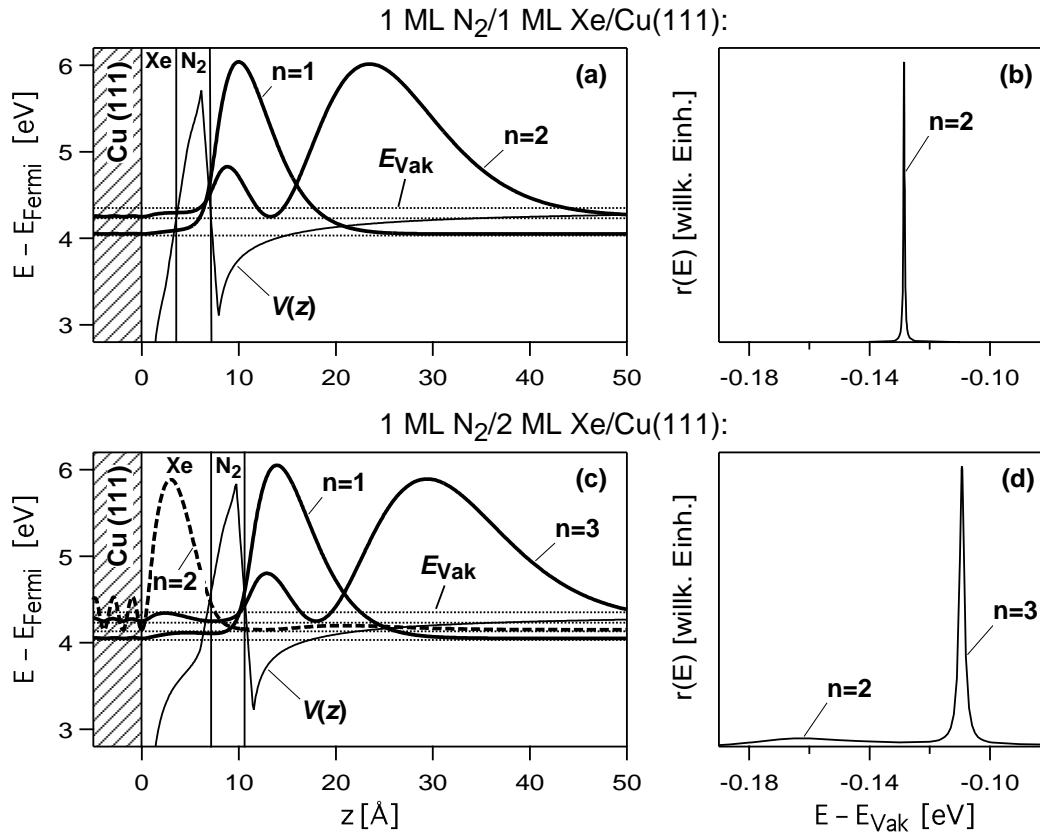
dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren konstruiert, wobei der Beitrag von Bildladungen bis zur 6. Ordnung berücksichtigt wurde. In der Bezeichnungsweise von Abschnitt 4.3 handelt es sich um ein System aus 4 dielektrischen Schichten, nämlich Cu, Xe, N<sub>2</sub> und Vakuum. Für die Xenon-Lagen wurde der Parametersatz verwendet, der in Abschnitt 4.2.1 mit "Modell C" bezeichnet wurde, da dieser insgesamt die gemessenen BLZ-Bindungsenergien und -Lebensdauern auf Xe/Cu(111) am besten reproduziert. Die N<sub>2</sub>-Elektronenaffinität wurde auf  $EA = -1.5$  eV, die effektive Masse in der N<sub>2</sub>-Schicht auf die Masse  $m_e$  des freien Elektrons gesetzt ("Modell E"). Die Divergenzen des erweiterten Bildladungs-Potentials  $V(z)$  an den Grenzflächen wurden nach dem in Abschnitt 4.2 beschriebenen Verfahren entfernt. An der Xe-N<sub>2</sub>-Grenzfläche wurde das Potential über einen Bereich von  $b = 2.25$  Å linear interpoliert; dieser Wert ist der Mittelwert der  $b$ -Werte für Xe-Vakuum und N<sub>2</sub>-Vakuum (siehe Gl. 4.4). Im Übrigen wurde die DCM-Simulation in der in Abschnitt 3.1.4 und Kap. 4 beschriebenen Weise durchgeführt.

Die Ergebnisse der DCM-Simulation zeigt Abb. 5.11. Die beiden oberen Teilbilder (a und b) zeigen die Ergebnisse für 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe, die beiden unteren (c und d) die für 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe. In (a) und (c) sind jeweils das Modellpotential  $V(z)$  (dünne durchgezogene Linien) und die Quadrate der Wellenfunktionen der ersten Bildladungszustände (dicke Linien) zu sehen. Das eindimensionale DCM entspricht der Situation bei  $k_{||} = 0$ .

Die gerechneten ( $n = 1$ )-Zustände liegen energetisch innerhalb der Cu(111)-Bandlücke, es handelt sich bei ihnen also um BLZ im eigentlichen Sinne. Ihre Lebensdauern werden nach Gl. 3.16 aus ihrem Überlapp ( $u$ ) mit dem Cu-Volumen berechnet. Die Rechnungen ergeben für eine Xe-Zwischenschicht  $u = 0.131\%$  und für zwei Zwischenschichten  $u = 0.273\%$ , was Lebensdauern von 2.95 ps bzw. 1.41 ps entspricht. Die höheren unbesetzten Zustände ( $n = 2, 3$ ) liegen in der Simulation dagegen oberhalb der Bandlücke, sind also eigentlich Bildladungs-Resonanzen (siehe Abschnitt 3.1.2). Ihre Bindungsenergien und Lebensdauern werden aus der in Gl. 3.20 definierten "Resonanz-Funktion"  $r(E)$  ermittelt, die das Verhältnis zwischen dem integrierten Quadrat der Wellenfunktion ( $\psi^2$ ) vor der Cu-Oberfläche und dem Mittelwert von  $\psi^2$  innerhalb des Cu-Volumens angibt. Die Bildladungs-Resonanzen werden mit den Maxima von  $r$  identifiziert, ihre Lebensdauern werden aus den Halbwertsbreiten der Maxima ermittelt ( $\tau = \hbar/\text{FWHM}$ ).

Abb. 5.11(b) und (d) zeigen die "Resonanz-Funktion"  $r(E)$  im relevanten Bereich für 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe bzw. 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe. Während in Abb. 5.11(b)

### 5.2.2. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111), DCM-Simulation



**Abb. 5.11:** DCM-Simulation für 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe (oben) bzw. 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe (unten) auf Cu(111) bei  $k_{\parallel} = 0$ . Die Teilbilder (a) und (c) zeigen jeweils das Modellpotential (dünne durchgezogene Linien) und die Wellenfunktionen der ersten zwei bzw. drei Bildladungszustände bzw. -resonanzen (dicke Linien, willkürliche Einheiten). Die Teilbilder (b) und (d) zeigen den Verlauf der "Resonanz-Funktion"  $r(E)$ , aus der die energetische Lage und die Lebensdauer der Bildladungsresonanzen ( $n \geq 2$ ) bestimmt wird (siehe Text).

nur der scharfe ( $n = 2$ )-Peak zu sehen ist, zeigt Abb. 5.11(d) neben dem scharfen ( $n = 3$ )-Peak den schwächeren, wesentlich breiteren ( $n = 2$ )-Peak. Die gerechnete Wellenfunktion der ( $n = 2$ )-Resonanz (gestrichelte Linie in 5.11(c)) hat, im Gegensatz zu den anderen Wellenfunktionen, ein ausgeprägtes Maximum im Bereich der Xe-Lagen. Die daraus folgende starke Anbindung an das Cu-Substrat erklärt die relativ große gerechnete Linienbreite (80 meV) bzw. die geringe gerechnete Lebensdauer (8 fs) dieser Resonanz. Vor allem letztere befindet sich im Widerspruch zum zweiten beobachteten unbesetzten Zustand auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111), dessen Lebensdauer 0.9 ps beträgt. Die gemessene Lebensdauer zeigt eindeutig, dass der Zustand in Wirklichkeit größtenteils im Vakuum außerhalb der N<sub>2</sub>-Lage liegt. Daraus wird geschlossen, dass es sich beim beobachteten Zustand um die ( $n = 3$ )-Resonanz handelt, bei der sowohl die berechnete Bindungsenergie (0.11 eV gegenüber 0.09 eV, bezüglich  $E_{\text{Vak}}$ ), als auch die Größenordnung der berechneten Lebensdauer (0.36 ps) gut mit dem beobachteten Zustand übereinstimmt. Das Ergebnis,

### 5.2.2. 2PPE von 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111), DCM-Simulation

**Tab. 5.2:** Vergleich der gemessenen Bindungsenergien  $E_B = E_{\text{Vak}} - E$  und Lebensdauern  $\tau$  auf 1 ML N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) bei  $k_{\parallel} = 0$  mit den Ergebnissen der eindimensionalen DCM-Simulation. Bei den Rechnungen sind Resonanzen (Zustände oberhalb der Cu(111)-Bandlücke) mit einem Stern (\*) gekennzeichnet.

# Xe-Lagen	n =	Messung		Simulation	
		$E_B$ [eV]	$\tau$ [ps]	$E_B$ [eV]	$\tau$ [ps]
1	1	$0.31 \pm 0.03$	$1.6 \pm 0.4$	0.348	2.95
	2	$0.12 \pm 0.03$	$0.6 \pm 0.2$	0.129 *	1.40 *
2	1	$0.26 \pm 0.02$	$0.85 \pm 0.08$	0.291	1.41
	2	—	—	0.162 *	0.008 *
	3	$0.09 \pm 0.02$	$0.9 \pm 0.1$	0.109 *	0.36 *

dass der beobachtete Zustand die (n = 3)-Resonanz ist, wird auch mit leicht veränderten DCM-Parametersätzen erzielt. Dass der (n = 2) auf 1 ML N<sub>2</sub>/2 ML Xe/Cu(111) nicht beobachtet wird, liegt vermutlich daran, dass er aufgrund seiner Breite nicht vom (n = 1)- und (n = 3)-Peak getrennt werden kann.

In Tabelle 5.2 werden die berechneten Bindungsenergien und Lebensdauern mit den gemessenen Werten verglichen. Bei den Rechnungen sind Resonanzen (Zustände oberhalb der Bandlücke) durch einen Stern (\*) gekennzeichnet. Die Übereinstimmung der Bindungsenergien ist sehr gut. Die Halbierung der (n = 1)-Lebensdauern von einer zu zwei Xe-Zwischenlagen wird ebenfalls reproduziert, wenn auch die gerechneten Absolutwerte um knapp einen Faktor 2 höher sind als die gemessenen. Lediglich bei den (n = 2)- bzw. (n = 3)-Lebensdauern reproduziert das Modell die gemessene Entwicklung nicht richtig (die Größenordnung wird jedoch auch hier korrekt wiedergegeben). Ein Grund dafür könnte z.B. die effektive Masse in der N<sub>2</sub>-Schicht sein, die hier willkürlich auf  $m_e$  gesetzt wurde. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass das DCM offensichtlich gut geeignet ist, um die unbesetzten Zustände des Hetero-Schichtsystems N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111) zu beschreiben. Die gerechnete (n = 1)-Wellenfunktion wird im Folgenden noch benötigt, um den Mechanismus des Intraband-Zerfalls zu diskutieren.

### 5.2.3. Weitere Experimente zur Intraband-Relaxation

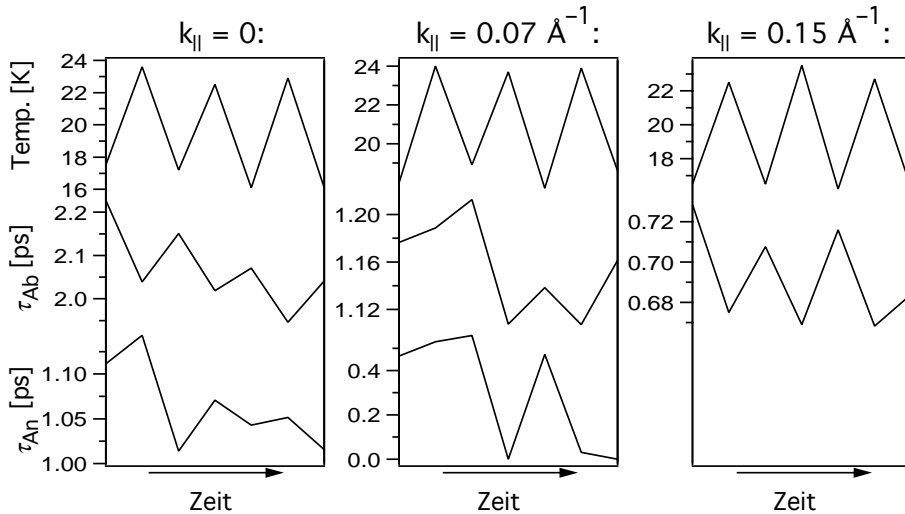
Weitere Untersuchungen zur Intraband-Relaxation des (n = 1)-Zustands auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) betrafen die Temperaturabhängigkeit, den Einfluss von Defekten der Adsorbat-Schichten bzw. von Kontamination durch Restgas-Teilchen und die Empfindlichkeit auf Einzelheiten der Präparation der N<sub>2</sub>/Xe-Bedeckung.



### 5.2.3. Weitere Experimente zur Intra-band-Relaxation

Abb. 5.12 zeigt Messungen zur Temperaturabhängigkeit der ( $n = 1$ )-Intra-band-Relaxation. Dazu wurde die frisch präparierte Probe vor dem Spektrometer abwechselnd auf die tiefstmögliche Temperatur von  $\approx 17$  K abgekühlt und mit der Kryostat-Heizung (siehe Abschnitt 2.2) auf die höchste Temperatur, bei der der Stickstoff noch nicht desorbiert ( $\approx 24$  K) geheizt. Dabei wurden Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak aufgenommen. Während einer solchen Messung wurde die Probe nicht bewegt. Abb. 5.12 zeigt die Ergebnisse solcher Messungen bei  $k_{||} = 0$ ,  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_{||} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Aufgetragen ist jeweils der Temperaturverlauf und die Anstiegs- und Abfallszeiten der bei den verschiedenen Temperaturen gemessenen Kreuzkorrelations-Kurven (siehe oben, Gl. 5.1). Bei  $k_{||} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  wird keine indirekte Bevölkerung des ( $n = 1$ )-Zustands mehr beobachtet, deshalb wird dort nur die Temperaturabhängigkeit der Abfallszeit gezeigt.

Die Abfallszeiten sind bei allen drei  $k_{||}$ -Werten schwach negativ mit der Temperatur korreliert. Die Änderungen mit der Temperatur betragen allerdings weniger als 10% und liegen damit unterhalb der Streuung der Messwerte bei verschiedenen Präparationen der  $\text{N}_2/\text{Xe}$ -Bedeckung (siehe Abb. 5.9). Bei der Anstiegszeit ist die Temperaturabhängigkeit nicht eindeutig: bei  $k_{||} = 0$  zeigt sich eine positive, bei  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  eine negative Korrelation. Die Änderungen von  $\tau_{\text{An}}$  mit der Temperatur sind bei  $k_{||} = 0$  wiederum recht klein. Bei



**Abb. 5.12:** Temperaturabhängigkeit der Anstiegs- und Abfallszeiten ( $\tau_{\text{An}}$  und  $\tau_{\text{Ab}}$ ) der Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ( $n = 1$ )-Peak auf 1 ML  $\text{N}_2/1$  ML  $\text{Xe}/\text{Cu}(111)$ . Gezeigt werden Messungen bei  $k_{||} = 0$ ,  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  und  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Die Probe wurde dabei vor dem Spektrometer abwechselnd auf  $\approx 17$  und  $\approx 24$  K gekühlt bzw. geheizt, und dabei jeweils die ( $n = 1$ )-Kreuzkorrelations-Kurve gemessen. Abgesehen von der Anstiegszeit bei  $k_{||} = 0$  zeigt sich eine leicht negative Korrelation der Anstiegs- und Abfallszeiten mit der Temperatur. Dies wird auf erhöhte Unordnung der  $\text{N}_2$ -Schicht bei höherer Temperatur zurückgeführt, die den Zerfall der ( $n = 1$ )-Population zum Cu-Volumen hin begünstigt (siehe Text).

### 5.2.3. Weitere Experimente zur Intraband-Relaxation

$k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  sind sie größer, allerdings gilt es zu beachten, dass die Kreuzkorrelations-Kurve bei  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  nur schwach von einem rein exponentiellen Verlauf abweicht (Abb. 5.7). Passt man an die bei  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  gemessene Kreuzkorrelations-Kurve eine doppelt-exponentielle Funktion nach Gl. 5.1 an, so erhält man nur einen kleinen Anteil der indirekten Bevölkerung ( $A_1 \ll A_2$ ). In diesem Fall hat die Anstiegszeit  $\tau_{An}$  nur einen sehr geringen Einfluss auf die Form des Spektrums. Die starke Temperaturabhängigkeit von  $\tau_{An}$  täuscht daher: Auch bei  $k_{||} = 0.07$  zeigt das Zeitverhalten des ( $n = 1$ )-Zustands nur eine schwache Temperaturabhängigkeit. Die Form der *Spektren* wird von der Temperatur nicht beeinflusst.

Allgemein lässt sich festhalten, dass das ( $n = 1$ )-Zeitverhalten, das hier leider nur in einem kleinen Temperaturbereich untersucht werden konnte, recht schwach von der Temperatur abhängt und bei höheren Temperaturen etwas schneller wird. Dies wird von uns so interpretiert, dass bei höheren Temperaturen die Unordnung der  $N_2$ -Schicht leicht zunimmt und sich dadurch zusätzliche Zerfallskanäle zum Cu-Volumen hin ergeben. Anschaulich gesprochen, es entstehen Löcher in der  $N_2$ -Barriere, durch die die BLZ-Elektronen ins Volumen "entkommen" können. Dies stimmt mit dem beobachteten Einfluss von Defekten der Adsorbat-Schicht überein (siehe unten). Rückschlüsse auf den Mechanismus des Intraband-Zerfalls erlaubt die Temperaturabhängigkeit unserer Ansicht nach nicht.

Bei den Experimenten auf 1 ML  $N_2$ /1–2 ML Xe/Cu(111) wurde beobachtet, dass das ( $n = 1$ )-Zeitverhalten einige Zeit nach der Präparation der Bedeckung schneller wurde, und zwar unabhängig davon, ob die Oberfläche mit dem Laserlicht beleuchtet wurde oder nicht, und auch unabhängig von der Proben temperatur (innerhalb des zugänglichen bzw. zulässigen Bereichs von 17–24 K). Dieser Effekt wurde bei allen  $k_{||}$  beobachtet und betraf sowohl Anstiegs- als auch Abfallszeiten, die typischerweise innerhalb von einer Stunde nach der Präparation um 20% abnahmen. Die Form der Spektren blieb dagegen über Stunden unverändert. Auch hier führen wir die Abnahme der Anstiegs- und Abfallszeiten auf Defekte der Adsorbat-Schichten zurück, die in diesem Fall von Restgas-Teilchen verursacht werden. Durch gezielte CO-Kontamination wird der Effekt verstärkt.

Da die Intraband-Relaxation gleichbedeutend mit einer Änderung des  $k_{||}$ -Wellenvektors ist, liegt die Vermutung nahe, dass sie durch Defekte der Adsorbat-Schichten verstärkt wird. Dies konnten unsere Beobachtungen jedoch nicht bestätigen. Abgesehen von der allgemeinen allmählichen Abnahme der Anstiegs- und Abfallszeiten nach der Präparation wurden keine

### 5.2.3. Weitere Experimente zur Intraband-Relaxation

qualitativen Veränderungen der Kreuzkorrelations-Kurven festgestellt. Dies lässt darauf schließen, dass Defekte der Adsorbat-Schichten den Mechanismus des Intraband-Zerfalls in erster Näherung nicht beeinflussen.

Eine weitere Möglichkeit wäre, dass der Intraband-Zerfall durch einzelne überschüssige N<sub>2</sub>-Moleküle hervorgerufen wird, die sich auf der abgeschlossenen N<sub>2</sub>-Monolage befinden. Diese Vermutung liegt umso näher, als die (n = 1)-Wellenfunktion zum größten Teil im Vakuum außerhalb der N<sub>2</sub>-Schicht liegt. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wurde die Probe nach der Präparation der Bedeckung kurzzeitig auf Temperaturen in der Nähe der N<sub>2</sub>-Desorptionstemperatur ( $\approx 30$  K) geheizt, wieder auf  $\approx 20$  K abgekühlt und die Auswirkung auf das (n = 1)-Zeitverhalten untersucht. Die Temperatur, bis zu der die Probe geheizt wurde, wurde dabei schrittweise erhöht. Nach Heizen auf 28 K wird im Spektrum ein Untergrundsignal von 1 ML Xe/Cu(111) beobachtet, was zeigt, dass bereits N<sub>2</sub>-Desorption aus der ersten Lage erfolgt. Da eventuelle überschüssige Moleküle *auf* der ersten Lage schwächer gebunden sind als die Moleküle *in* der ersten Lage, sind auch sie in diesem Fall mit Sicherheit desorbiert. Das Zeitverhalten des (n = 1)-Peaks von 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) zeigt danach jedoch noch keine Veränderung. Erst nach Heizen auf 29 K, wonach auch das Spektrum massive Veränderungen zeigt, wird eine Abnahme der Anstiegs- und Abfallszeiten beobachtet. Dies zeigt, dass der Intraband-Zerfall nicht durch überschüssiges N<sub>2</sub> hervorgerufen wird.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass die gezielten Experimente zur Ursache der Intraband-Relaxation keine eindeutigen Rückschlüsse auf den Mechanismus erlauben. Es wurde zwar beobachtet, dass Unordnung bzw. Defekte der Adsorbat-Schichten das Zeitverhalten des (n = 1) schneller machen, dies kann jedoch damit erklärt werden, dass der Zerfall der (n = 1)-Population ins Cu-Volumen durch Beschädigung der N<sub>2</sub>-Barriere begünstigt wird. Ein Einfluss von Defekten bzw. überschüssigen N<sub>2</sub>-Molekülen auf den Intraband-Zerfallsprozess selbst wurde nicht nachgewiesen. Offensichtlich handelt es sich bei diesem um eine inhärente Eigenschaft des N<sub>2</sub>/Xe/Cu(111)-Systems.

### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

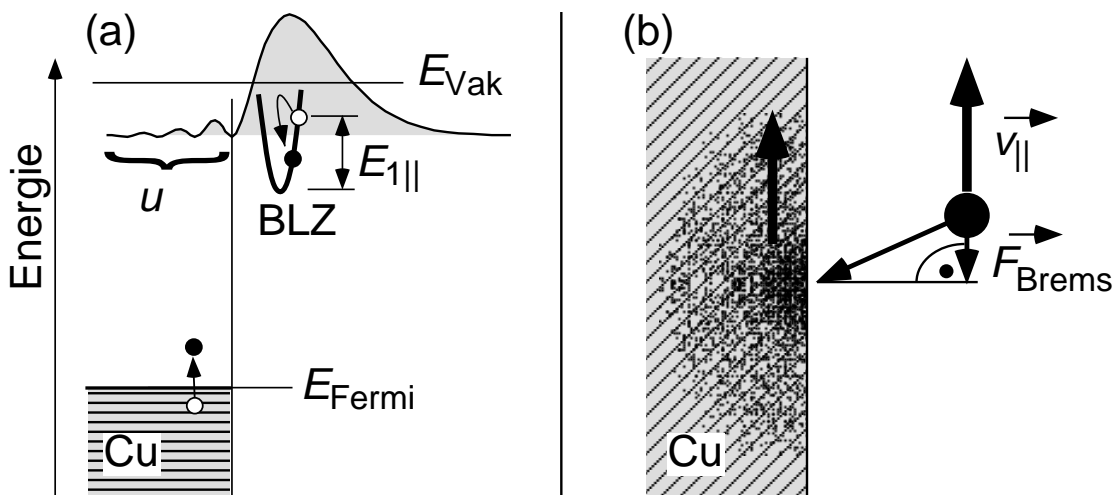
In diesem Abschnitt wird zunächst die Möglichkeit diskutiert, dass der beobachtete Intraband-Zerfall des (n = 1)-Zustands auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) auf einem rein elektronischen Mechanismus ohne Beteiligung von Phononen- oder Libronen-Moden beruht. Da beim beobachteten Intra-

### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

band-Zerfall nur Energiebeträge von maximal einigen 10 meV übertragen werden, kommen hierfür nur elektronische Anregungen im Kupfer-Substrat in Frage.

Für eine erste Abschätzung lässt sich der Beitrag der elektronischen Anregung im Cu zum Intraband-Zerfall in zwei Teile zerlegen (Abb. 5.13): Der eine Prozess ist die Streuung des kleinen Teils der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion, der im Cu-Volumen liegt, an den Metall-Elektronen. Derartige Streuprozesse führen letztlich auch zum Zerfall der gesamten ( $n = 1$ )-Population ins Cu-Volumen durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren (Abb. 3.6). Bei  $k_{||} = 0$  ist dieser Zerfall ins Volumen der einzige Zerfallskanal. Derartige Streuprozesse können natürlich auch *innerhalb* des ( $n = 1$ )-Bandes zu einem Energieverlust, also zur Intraband-Relaxation führen (Abb. 5.13(a)). Theoretische Überlegungen [5.8] und die allgemeine (annähernd) inverse Abhängigkeit der BLZ-Lebensdauern vom Überlapp mit dem Metall-Volumen zeigen, dass zu derartigen Streuprozessen in erster Näherung nur der Teil der Wellenfunktion beiträgt, der im Volumen liegt.

Den zweiten rein elektronischen Prozess, der zur Intraband-Relaxation beiträgt, kann man sich als "Bildladungs-Reibung" vorstellen (Abb. 5.13(b)): Ein Elektron, das sich parallel zur Oberfläche bewegt (das klassische Analogon



**Abb. 5.13:** Rein elektronische Wechselwirkungen, die zur Intraband-Relaxation von Bildladungszuständen (BLZ) beitragen. (a) Streuung mit Volumen-Elektronen durch den Teil der BLZ-Wellenfunktion, der im Volumen liegt. Im Vergleich zur Streuung von Volumen-Elektronen untereinander ist die BLZ-Intraband-Streurrate durch den geringen Überlapp  $u$  mit dem Volumen und den geringen maximalen Energieübertrag  $E_{1||}$  drastisch reduziert. (b) "Bildladungs-Reibung": Ein Elektron, das sich parallel zur Oberfläche bewegt, erzeugt durch das Mitziehen seiner "Bildladung" (eigentlich Oberflächen-Ladungsdichte) einen Strom, der aufgrund des Widerstands des Metalls zu einem Energieverlust führt. Das Abbremsen des Elektrons kommt dadurch zustande, dass die Bildladung dem Elektron verzögert nachfolgt (siehe Text). Beide Prozesse ((a) und (b)) sind mehrere Größenordnungen zu schwach, um als Mechanismus für den ( $n = 1$ )-Intraband-Zerfall auf 1 ML  $N_2/Xe/Cu(111)$  in Frage zu kommen.

#### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

von  $k_{||} \neq 0$ ) zieht auch seine "Bildladung" (in Wirklichkeit handelt es sich um Ladungsdichte an der Cu-Oberfläche) mit sich, erzeugt also einen Strom. Der Widerstand des Kupfers gegen diesen Strom führt zu einem Energieverlust, der zur Abbremsung des Elektrons bzw. zur Intraband-Relaxation im ( $n = 1$ )-Band beiträgt. Hier soll zunächst der Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung im Volumen (s.o.) zur Intraband-Relaxation diskutiert werden, im nächsten Abschnitt dann der Beitrag der "Bildladungs-Reibung".

Wie für den Zerfall der gesamten Population spielt auch für den Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung zur Intraband-Relaxation der Überlapp  $u$  der Wellenfunktion mit dem Cu-Volumen (Gl. 3.14, 3.16) eine entscheidende Rolle. Dieser ist im Fall des ( $n = 1$ ) auf 1 ML  $N_2$ /1 ML  $Xe$ /Cu(111) sehr klein, wie man an der großen Lebensdauer des ( $n = 1$ )-Zustands ersehen kann, und wie auch von der DCM-Simulation bestätigt wird (Abschnitt 5.2.2). Nach Gl. 3.16 entspricht eine Lebensdauer von 1 ps einem Überlapp von  $u = 4 \cdot 10^{-3}$ . Tatsächlich geht der Überlapp in die Intraband-Relaxationsrate sogar quadratisch ein, da hier nicht nur ein Anfangs-, sondern auch ein Endzustand des Elektron-Elektron-Streuprozesses ein BLZ ist. Neben dem Überlapp hängt die Streurrate auch von dem Energiebetrag ab, der bei dem Prozess maximal übertragen werden kann, ab, da dieser den zur Verfügung stehenden Phasenraum bestimmt (Gl. 3.15). Beim Zerfall der gesamten ( $n = 1$ )-Population ins Cu-Volumen kann die gesamte Anregungsenergie ( $E - E_F$ ) von  $\approx 4$  eV auf die erzeugten Elektron-Loch-Paare übertragen werden; bei dem beobachteten Intraband-Zerfall maximal etwa 50 meV. Fasst man diese beiden Informationen zusammen, so erhält man als erste grobe Abschätzung für den Beitrag der Elektron-Elektron-Streuung zur Intraband-Relaxation

$$\Gamma_{IB} \approx \Gamma_0 \cdot \left( \frac{50 \text{ meV}}{4 \text{ eV}} \right)^2 \cdot u \approx \frac{1}{1 \text{ ps}} \cdot \left( \frac{0.05}{4} \right)^2 \cdot 4 \cdot 10^{-3} = \frac{1}{2 \mu\text{s}} \quad 5.2$$

wobei  $\Gamma_{IB}$  die Intraband-Streurrate für ein ( $n = 1$ )-Elektron 50 meV oberhalb des Bandbodens und  $\Gamma_0$  die entsprechende Zerfallsrate ins Volumen bezeichnet. Diese grobe Abschätzung deutet schon an, dass der durch Elektron-Elektron-Streuprozesse im Cu bewirkte Beitrag zur Intraband-Relaxation um etwa 6 Größenordnungen zu schwach ist, um eine Rolle zu spielen. Es folgt nun eine etwas gründlichere Abschätzung, die die Unterschiede zwischen dem Zerfall in einem zweidimensionalen Band und dem im dreidimensionalen Metall-Volumen berücksichtigt. Das Ergebnis (Gl. 5.29) bestätigt im Wesentlichen die Abschätzung in Gl. 5.2.

### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

Die Theorie, die derartige Streuprozesse beschreibt, ist die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten [5.9-11], in der die Metallelektronen im Volumen als ein "Fermi-See" aus freien Elektronen betrachtet werden, die untereinander infolge der abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung (Gl. 3.13) streuen. Diese Streuprozesse sind es, die zum Zerfall von angeregten Elektronenzuständen im Metallvolumen führen [5.11-14]. Im Folgenden werden die wichtigsten Punkte der Herleitung der Zerfallsrate für Volumenzustände [5.11] wiederholt und anschließend der entsprechende Ausdruck für die Intraband-Relaxation eines Oberflächenzustands entwickelt.

Betrachtet man Volumenzuständen der Form  $|\bar{k}\rangle$  mit Wellenfunktionen

$$\psi_{\bar{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{v}} \exp(i\bar{k}\vec{r}) \quad 5.3$$

wobei  $v$  das Cu-Volumen bezeichnet (lediglich eine Hilfsgröße, die in den Endergebnissen nicht auftaucht), so ist das Betragsquadrat des Wechselwirkungs-Matrixelements für zwei Paare solcher Zustände

$$|M_{\bar{k}_1\bar{k}_2 \rightarrow \bar{q}_1\bar{q}_2}|^2 = \left| \langle \bar{k}_1 \bar{k}_2 | V_{\text{TF}} | \bar{q}_1 \bar{q}_2 \rangle \right|^2 = \frac{4(2\pi)^5 e^4}{v^3} \cdot \frac{\delta(\bar{k}_1 + \bar{k}_2 - \bar{q}_1 - \bar{q}_2)}{(k_{\text{TF}}^2 + \bar{q}^2)^2} \quad 5.4$$

$$\text{mit } |\bar{k}_1 \bar{k}_2\rangle := |\bar{k}_1\rangle \cdot |\bar{k}_2\rangle, \quad \bar{q} := \bar{k}_1 - \bar{q}_1$$

wobei  $e$  die Elementarladung und  $k_{\text{TF}}$  den Thomas-Fermi-Wellenvektor (inverse Abschirmlänge, siehe Gl. 3.13) bezeichnet und für die  $\delta$ -Funktion der Impuls-Erhaltung der Grenzübergang  $v \rightarrow \infty$  gemacht wurde. Die für Fermionen eigentlich erforderliche Antisymmetrisierung der Paarzustände ändert nichts an den Endergebnissen und wird deshalb der Einfachheit halber weggelassen. Auch die Spins der Zustände werden der Kürze wegen nicht notiert, es soll jedoch vorausgesetzt werden, dass  $|\bar{k}_1\rangle$  und  $|\bar{q}_1\rangle$  sowie  $|\bar{k}_2\rangle$  und  $|\bar{q}_2\rangle$  jeweils den gleichen Spin haben (anderenfalls ist wegen der Spin-Erhaltung das Wechselwirkungs-Matrixelement = 0). Nach Fermis goldener Regel beträgt die Streurrate von  $|\bar{k}_1 \bar{k}_2\rangle$  nach  $|\bar{q}_1 \bar{q}_2\rangle$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\bar{k}_1\bar{k}_2 \rightarrow \bar{q}_1\bar{q}_2} &= \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_{\bar{k}_1\bar{k}_2} - E_{\bar{q}_1\bar{q}_2}) \cdot |M_{\bar{k}_1\bar{k}_2 \rightarrow \bar{q}_1\bar{q}_2}|^2 \\ &= \frac{4(2\pi)^6 e^4}{\hbar v^3} \cdot \frac{\delta(E_{\bar{k}_1\bar{k}_2} - E_{\bar{q}_1\bar{q}_2}) \cdot \delta(\bar{k}_1 + \bar{k}_2 - \bar{q}_1 - \bar{q}_2)}{(k_{\text{TF}}^2 + \bar{q}^2)^2} \quad 5.5 \end{aligned}$$

$$\text{mit } E_{\bar{k}_1\bar{k}_2} := E_{\bar{k}_1} + E_{\bar{k}_2}$$

### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

Aufgrund der Isotropie des freien Elektronengases sind die Eigenenergien  $E_{\vec{k}}$  der Zustände nur vom Betrag ihrer Wellenvektoren ( $k := |\vec{k}|$ ) abhängig.<sup>1</sup> Außerdem soll die Näherung gemacht werden, dass alle betrachteten Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus  $E_F$  liegen, in welchem Fall die Abhängigkeit  $E_{\vec{k}}(\vec{k})$  als linear angenommen werden kann:

$$E_{\vec{k}} = \alpha \cdot k := \alpha \cdot |\vec{k}| \quad 5.6$$

(nach geeigneter Wahl des Nullpunkts der Energieskala). Die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  ist umgekehrt proportional zur Zustandsdichte pro Volumen am Fermi-Niveau:

$$\rho_F := \frac{1}{v} \cdot \left. \frac{dN}{dE} \right|_{E=E_F} = \frac{k_F^2}{\pi^2 \alpha} \quad 5.7$$

wobei  $k_F$  den Betrag des Fermi-Wellenvektors bezeichnet (nicht zu verwechseln mit dem Thomas-Fermi-Wellenvektor  $k_{TF}$ ). Für die gesamte Übergangsrate von  $|\vec{k}_1\rangle$  nach  $|\vec{q}_1\rangle$  unter Erzeugung eines beliebigen Elektron-Loch-Paares gilt:

$$\Gamma_{\vec{k}_1 \rightarrow \vec{q}_1} = \frac{8 e^4}{\hbar v} \cdot \int_{\substack{k_2 < k_F \\ q_2 > k_F}} d^3 \vec{k}_2 d^3 \vec{q}_2 \frac{\delta(\alpha(k_1 + k_2 - q_1 - q_2)) \cdot \delta(\vec{q} + \vec{k}_2 - \vec{q}_2)}{(k_{TF}^2 + q^2)^2} \quad 5.8$$

Hier wurde die zusätzliche Annahme gemacht, dass die Zustände  $|\vec{k}_1\rangle$  und  $|\vec{q}_1\rangle$  oberhalb von  $E_F$  liegen und für die Temperatur des Elektronengases  $T$  gilt:  $\alpha(k_1 - q_1) \gg k_B T$ , in welchem Fall die Näherung  $T = 0$  K gemacht werden kann, d.h. dass die Zustände unterhalb von  $E_F$  alle besetzt und die oberhalb von  $E_F$  (bis auf  $|\vec{k}_1\rangle$ ) alle unbesetzt sind. Außerdem wurde die Zustandsdichte im  $k$ -Raum

$$\frac{2v}{(2\pi)^3} \quad 5.9$$

berücksichtigt, die quadratisch in Gl. 5.8 eingeht. Da  $|\vec{k}_2\rangle$  und  $|\vec{q}_2\rangle$  gleichen Spin haben müssen, fällt ein Faktor 2 im Zähler von Gl. 5.8 weg. Nach diversen Wechseln des Koordinatensystems und Integration der beiden  $\delta$ -Funktionen lässt sich Gl. 5.8 zu

$$\Gamma_{\vec{k}_1 \rightarrow \vec{q}_1} = \frac{16 \pi e^4}{\hbar v \alpha} \cdot \frac{1}{q(k_{TF}^2 + q^2)^2} \cdot \int_{k_F - k_1 + q_1}^{k_F} k_2 (k_1 + k_2 - q_1) dk_2 \quad 5.10$$

<sup>1</sup>Das Weglassen des Pfeils bedeutet im Folgenden stets die Bildung des Betrags eines Vektors.

#### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

umformen. Nutzt man nun wieder die Annahme aus, dass alle Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus liegen, so erhält man die Näherung

$$\Gamma_{\bar{k}_1 \rightarrow \bar{q}_1} = \frac{16 \pi e^4 k_F^2}{\hbar v \alpha} \cdot \frac{k_1 - q_1}{q(k_{TF}^2 + q^2)^2} \quad 5.11$$

Für die gesamte Zerfallsrate der Population des Zustands  $|\bar{k}_1\rangle$  gilt schließlich unter der Voraussetzung  $\alpha(k_1 - k_F) \gg k_B T$

$$\begin{aligned} \Gamma_{\bar{k}_1} &= \frac{v}{(2\pi)^3} \cdot \int_{k_F < q_1 < k_1} d^3 \bar{q}_1 \Gamma_{\bar{k}_1 \rightarrow \bar{q}_1} \\ &= \frac{2 e^4 k_F^2}{\pi^2 \hbar \alpha} \cdot \int_{k_F < q_1 < k_1} d^3 \bar{q}_1 \frac{k_1 - q_1}{q(k_{TF}^2 + q^2)^2} \end{aligned} \quad 5.12$$

wobei wieder ein Faktor 2 aus der Zustandsdichte im  $k$ -Raum wegen der Spin-Erhaltung wegfällt. Gl. 5.12 lässt sich wiederum umformen zu

$$\Gamma_{\bar{k}_1} = \frac{2 e^4 k_F^2}{\pi \hbar \alpha k_{TF}^3 k_1} \cdot \int_{k_F}^{k_1} d q_1 q_1 (k_1 - q_1) \left( \frac{\sqrt{z}}{1+z} + \arctan \sqrt{z} \right) \Bigg|_{z=(k_1-q_1)^2/k_{TF}^2}^{z=(k_1+q_1)^2/k_{TF}^2} \quad 5.13$$

was sich mit  $k_1 \approx q_1 \approx k_F$  erheblich vereinfachen lässt:

$$\Gamma_{\bar{k}_1} = \frac{e^4 k_F^2}{\pi \hbar \alpha^3 k_{TF}^3} \cdot \left( \frac{2 k_F k_{TF}}{k_{TF}^2 + 4 k_F^2} + \arctan \frac{2 k_F}{k_{TF}} \right) \cdot (E_{\bar{k}_1} - E_F)^2 \quad 5.14$$

was mit dem in [5.11] gegebenen Ausdruck übereinstimmt und bis auf den Vorfaktor Gl. 3.15 wiedergibt. Abb. 5.14 zeigt den Verlauf der Funktion  $2 k_F k_{TF} / (k_{TF}^2 + 4 k_F^2) + \arctan(2 k_F / k_{TF})$ . Für  $k_F \ll k_{TF}$  steigt die Funktion wie  $4 k_F / k_{TF}$  linear an, um dann für  $k_F \rightarrow \infty$  dem konstanten Wert  $\pi/2$  zuzustreben. Bei  $k_F = k_{TF}/2$  ist  $\pi/2$  bereits eine recht gute Näherung. Für Cu ist  $k_{TF} = 1.3 k_F$  [5.9], der Ausdruck in der ersten Klammer in Gl. 5.13 kann daher durch den Wert  $\pi/2$  ersetzt werden. Drückt man zusätzlich  $\alpha$  durch die Zustandsdichte pro Volumen am Fermi-Niveau aus ( $\rho_F$ , Gl. 5.7), so erhält man

$$\Gamma_{\bar{k}_1} = \frac{\pi^6 e^4 \rho_F^3}{2 \hbar k_F^4 k_{TF}^3} \cdot (E_1 - E_F)^2 \quad 5.15$$

Abgesehen von der Näherung  $2 k_F k_{TF} / (k_{TF}^2 + 4 k_F^2) + \arctan(2 k_F / k_{TF}) \approx \pi/2$  wurde bis hierhin kein Gebrauch von dem Zusammenhang zwischen  $\rho_F$ ,  $k_F$  und  $k_{TF}$  gemacht. Für ein freies Elektronengas (und Kupfer ist in guter Näherung ein solches) bestehen jedoch die Beziehungen [5.9]:



### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

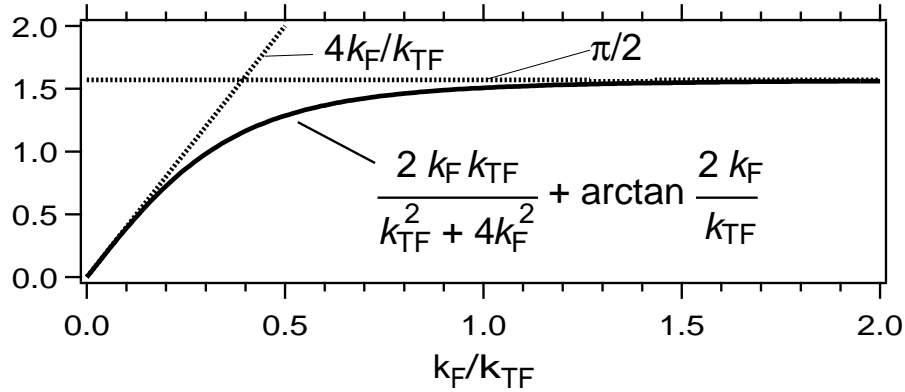


Abb. 5.14: Zu Gl. 5.14.

$$k_{TF}^2 = 4\pi e^2 \rho_F \quad 5.16(a)$$

$$\rho_F = \frac{m_e \cdot k_F}{\pi^2 \hbar^2} \quad 5.16(b)$$

Setzt man Gl. 5.16 in Gl. 5.15 ein, so erhält man

$$\Gamma_{\vec{k}_1}^- = \frac{\pi^{3/2} e m_e^{3/2}}{16 \hbar^4 k_F^{5/2}} \cdot (E_1 - E_F)^2 = \frac{0.0954 \text{ fs}^{-1}}{(k_F / \text{\AA}^{-1})^{5/2}} [(E_1 - E_F)/\text{eV}]^2 \quad 5.17$$

Die  $k_F$ - bzw.  $\rho_F$ -Abhängigkeit der Streurrate widerspricht auf den ersten Blick der Intuition: Man würde zunächst erwarten, dass der zur Verfügung stehende Phasenraum und damit die Streurrate bei gleicher Anregungsenergie mit  $\rho_F$  ansteigen würden, doch das Gegenteil ist der Fall. Der Grund dafür ist, dass der zur Verfügung stehende Phasenraum mit wachsendem  $k_F$  nicht ansteigt, sondern wegen der Impulserhaltung ( $\delta$ -Funktion in Gl. 5.4) gleich bleibt. Zur Abnahme der Streurrate ( $\Gamma_{\vec{k}_1}^-$ ) mit der Zustandsdichte am Fermi-Niveau ( $\rho_F$ ) führt der Ausdruck  $(k_{TF}^2 + q^2)^2$  im Nenner des Absolutquadrats des Matrixelements (Gl. 5.4). Die Abnahme von  $\Gamma_{\vec{k}_1}^-$  mit  $\rho_F$  wird also unter Anderem (aber nicht nur) von der stärkeren Abschirmung bei größerer Zustandsdichte am Fermi-Niveau verursacht.

Jedoch gilt zu beachten, dass Gl. 5.16(a) und damit Gl. 5.17 nur für Freielektronen-Metalle gelten. Beispielsweise ist die Relaxationsrate angeregter Volumen-Elektronen im Übergangsmetall Tantal, das aufgrund der d-Bänder eine wesentlich höhere Zustandsdichte am Fermi-Niveau hat, eine Größenordnung höher als in den Edelmetallen Silber und Kupfer [5.12, 5.13]. In diesem Fall ist der für die Streuung zur Verfügung stehende Phasenraum tat-

#### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

sächlich größer, was durch die stärkere Abschirmung (größeres  $k_{\text{TF}}$ ) nicht vollständig kompensiert wird.

Für Kupfer erhält man mit  $k_{\text{F}} = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  [5.9] aus Gl. 5.17

$$\Gamma_{\vec{k}_1} = 0.044 \text{ fs}^{-1} \cdot [(E_1 - E_{\text{F}})/\text{eV}]^2 \quad 5.18$$

Obwohl die Lebensdauern der Volumenzustände in Cu gewisse Abweichungen von der von der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten postulierten Energie-Abhängigkeit zeigen, stellt Gl. 5.18 eine gute Abschätzung dar, die für Anregungsenergien im Bereich von 0.2–1.5 eV über  $E_{\text{F}}$  innerhalb eines Faktors  $\approx 2$  mit den gemessenen Werten übereinstimmt [5.12-14]. Auch die Formel für die Lebensdauer der Bildladungszustände (BLZ) auf Cu(111) (Gl. 3.16) stimmt in der Größenordnung mit Gl. 5.18 überein, obwohl es zweifelhaft ist, ob man  $\approx 4$  eV oberhalb von  $E_{\text{F}}$  noch von "Energien in der Nähe von  $E_{\text{F}}$ " sprechen kann. Außerdem spielen für die BLZ-Lebensdauer auch Besonderheiten der Cu(111)-Bandstruktur, wie die Bandlücke und der unbesetzte Teil des ( $n = 0$ )-Zustands, eine Rolle [5.15].

Als nächstes soll die Streuung von Elektronen aus Bildladungszuständen (BLZ) ins Volumen betrachtet werden, welche letztlich zum Zerfall der gesamten BLZ-Population führt. Der einzige Unterschied zum oben betrachteten Zerfall von Volumen-Zuständen ist, dass nun einer der Anfangszustände ein BLZ ist, während beide Endzustände weiterhin Volumen-Zustände sind. Wenn man das Metallvolumen als den Bereich  $z \leq 0$  definiert und die Näherung macht, dass nur der Anteil des BLZ, der sich im Volumen befindet, zur Streuung beiträgt, dann muss lediglich die Wellenfunktion von  $|\vec{k}_1\rangle$  als

$$\psi_{\vec{k}_1}(\vec{r}) = \sqrt{u} \cdot \sqrt{\frac{2\kappa}{v^{2/3}}} \exp(i\vec{k}_1 \vec{r} + \kappa z) \quad 5.19$$

geschrieben werden, wobei  $-\kappa$  der Imaginärteil des Wellenvektors und  $u$  der Überlapp mit dem Volumen ist und das Volumen als würfelförmig angenommen wird. Sofern  $\kappa \ll k_{\text{TF}}$ , was auf Cu(111) gewährleistet ist, ist das Betragsquadrat des Wechselwirkungs-Matrixelements in erster Näherung

$$|M_{\vec{k}_1 \vec{k}_2 \rightarrow \vec{q}_1 \vec{q}_2}|^2 = \left| \langle \vec{k}_1 \vec{k}_2 | V_{\text{TF}} | \vec{q}_1 \vec{q}_2 \rangle \right|^2 = u \cdot \frac{4(2\pi)^5 \cdot e^4}{v^3} \cdot \frac{\delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 - \vec{q}_1 - \vec{q}_2)}{(k_{\text{TF}}^2 + \vec{q}^2)^2} \quad 5.20$$

was sich nur durch den Faktor  $u$  von dem Fall, dass nur Volumenzustände beteiligt sind (Gl. 5.4), unterscheidet. Das weitere Vorgehen erfolgt wie oben (die Tatsache, dass hier Gl. 5.6 für  $|\vec{k}_1\rangle$  nicht gilt, erfordert lediglich eine etwas

### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

andere Schreibweise). Folglich erhält man das Ergebnis, dass die Zerfallsrate eines BLZ gleich der eines Volumenzustands gleicher Energie mal dem Überlapp  $u$  ist (Gl. 3.14). Wie bereits erwähnt, stellt dies allerdings für BLZ auf realen Metall-Oberflächen wie Cu(111) aufgrund der Besonderheiten der Bandstruktur nur eine erste Näherung dar [5.15].

Als nächstes soll die Intraband-Relaxation eines BLZ-Elektrons diskutiert werden. In diesem Fall wird das Elektron aus dem BLZ  $|\bar{k}_1\rangle$  nicht ins Volumen, sondern an einen anderen Punkt im zweidimensionalen BLZ-Band gestreut, also ist auch der Endzustand  $|\bar{q}_1\rangle$  ein BLZ:

$$\begin{aligned}\psi_{\bar{k}_1}(\vec{r}) &= \sqrt{u} \cdot \sqrt{\frac{2\kappa}{v^{2/3}}} \exp(i\bar{k}_1 \vec{r} + \kappa z) \\ \psi_{\bar{q}_1}(\vec{r}) &= \sqrt{u} \cdot \sqrt{\frac{2\kappa}{v^{2/3}}} \exp(i\bar{q}_1 \vec{r} + \kappa z)\end{aligned}\quad 5.21$$

Der Einfachheit halber soll angenommen werden, dass  $|\bar{k}_1\rangle$  und  $|\bar{q}_1\rangle$  den gleichen Überlapp mit dem Metallvolumen und im Volumen denselben Imaginärteil des Wellenvektors ( $-\kappa$ ) haben. Zusätzlich sollen sich die Realteile der Wellenvektoren nur durch ihre Komponente parallel zur Oberfläche unterscheiden, d.h.  $\vec{q} := \bar{k}_1 - \bar{q}_1$  parallel zur Oberfläche gerichtet sein. Der Prozess, dass das BLZ-Elektron ins Volumen und ein Volumen-Elektron in das BLZ-Band gestreut wird (dass also nicht  $|\bar{q}_1\rangle$ , sondern  $|\bar{q}_2\rangle$  ein BLZ ist), ist viel unwahrscheinlicher und wird vernachlässigt. Man erhält in erster Näherung

$$\left| M_{\bar{k}_1 \bar{k}_2 \rightarrow \bar{q}_1 \bar{q}_2} \right|^2 = u^2 \kappa v^{1/3} \cdot \frac{4(2\pi)^5 e^4}{v^3} \cdot \frac{\delta(\bar{k}_1 + \bar{k}_2 - \bar{q}_1 - \bar{q}_2)}{(k_{\text{TF}}^2 + \vec{q}^2)^2} \quad 5.22$$

bzw. mit Fermis goldener Regel (Gl. 5.5)

$$\Gamma_{\bar{k}_1 \bar{k}_2 \rightarrow \bar{q}_1 \bar{q}_2} = u^2 \kappa v^{1/3} \cdot \frac{4(2\pi)^6 e^4}{\hbar v^3} \cdot \frac{\delta(E_{\bar{k}_1 \bar{k}_2} - E_{\bar{q}_1 \bar{q}_2}) \cdot \delta(\bar{k}_1 + \bar{k}_2 - \bar{q}_1 - \bar{q}_2)}{(k_{\text{TF}}^2 + \vec{q}^2)^2} \quad 5.23$$

Das Integral über  $\bar{k}_2$  und  $\bar{q}_2$  erfolgt wie oben (Gl. 5.8–5.11, mit den entsprechenden Annahmen), mit dem Ergebnis

$$\Gamma_{\bar{k}_1 \rightarrow \bar{q}_1} = u^2 \kappa v^{1/3} \cdot \frac{16\pi e^4 k_{\text{F}}^2}{\hbar v \alpha^2} \cdot \frac{E_{\bar{k}_1} - E_{\bar{q}_1}}{q(k_{\text{TF}}^2 + q^2)^2} \quad 5.24$$

Da bei Intraband-Relaxation in der Nähe des BLZ-Bandbodens die Impulsüberträge klein sind ( $q \ll k_{\text{TF}}$ ), kann dieser Ausdruck vereinfacht werden:

#### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

$$\Gamma_{\bar{k}_1 \rightarrow \bar{q}_1} = u^2 \kappa v^{1/3} \cdot \frac{16 \pi e^4 k_F^2}{\hbar v \alpha^2} \cdot \frac{E_{\bar{k}_1} - E_{\bar{q}_1}}{q \cdot k_{TF}^4} \quad 5.25$$

Um die gesamte Intraband-Streurate von  $|\bar{k}_1\rangle$  zu erhalten, muss man über  $|\bar{q}_1\rangle$  integrieren. Die Zustandsdichte des BLZ-Bandes im  $k$ -Raum beträgt

$$\frac{2 v^{2/3}}{(2\pi)^2} \quad 5.26$$

wovon allerdings ein Faktor 2 wegen der Spin-Erhaltung wieder wegfällt. Es soll angenommen werden, dass das BLZ-Band parabolisch mit  $m_{\text{eff}} = m_e$  dispergiert. Dann gilt, wiederum unter der Annahme, dass die Anregungsenergie von  $|\bar{k}_1\rangle$  innerhalb des BLZ-Bandes groß gegen  $k_B T$  ist

$$\begin{aligned} \Gamma_{\bar{k}_1} &= u^2 \kappa \frac{2 \hbar \cdot e^4 \cdot k_F^2}{\pi m_e \alpha^2 k_{TF}^4} \cdot \int_{q_{1||} \leq k_{1||}} d^2 \bar{q}_{1||} \frac{k_{1||}^2 - q_{1||}^2}{|\bar{k}_{1||} - \bar{q}_{1||}|} \\ &= u^2 \kappa \frac{2 \hbar \cdot e^4 \cdot k_F^2}{\pi m_e \alpha^2 k_{TF}^4} k_{1||}^3 \cdot \int_0^1 dx \cdot x (1-x^2)^2 \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{\sqrt{1+x^2-2x\cos(\phi)}} \end{aligned} \quad 5.27$$

Das Doppelintegral lässt sich numerisch ausführen, der Wert beträgt 1.778. Drückt man  $\alpha$  durch  $\rho_F$  und  $k_1$  durch die Anregungsenergie im BLZ-Band  $E_{1||} := \hbar^2 k_{1||}^2 / (2m_e)$  aus, so erhält man

$$\Gamma_{\bar{k}_1} = u^2 \kappa \frac{1.778 \cdot \sqrt{32} \pi^3 \sqrt{m_e} e^4 \rho_F^2}{\hbar^2 k_F^2 k_{TF}^4} E_{1||}^{3/2} \quad 5.28$$

bzw., wenn man mit Hilfe von Gl. 5.16  $\rho_F$  und  $k_{TF}$  durch  $k_F$  ausdrückt

$$\begin{aligned} \Gamma_{\bar{k}_1} &= u^2 \kappa \frac{1.778 \pi \sqrt{m_e}}{2 \sqrt{2} \hbar^2 k_F^2} E_{1||}^{3/2} = 1.087 \text{ fs}^{-1} \cdot u^2 \frac{\kappa / \text{\AA}^{-1}}{(k_F / \text{\AA}^{-1})^2} (E_{1||} / \text{eV})^{3/2} \\ &= 0.59 \text{ fs}^{-1} \cdot u^2 \frac{\kappa}{\text{\AA}^{-1}} \left( \frac{E_{1||}}{\text{eV}} \right)^{3/2} \end{aligned} \quad 5.29$$

wobei die letzte Gleichung durch Einsetzen des Wertes von  $k_F = 1.36 \text{ \AA}^{-1}$  für Kupfer [5.9] erhalten wurde. Um nun die Intraband-Relaxationsrate durch Elektron-Elektron-Streuung für den Fall des ( $n = 1$ )-BLZ auf 1 ML  $\text{N}_2/1 \text{ ML Xe/Cu(111)}$  abzuschätzen, soll ein Elektron mit einer Anregungsenergie im ( $n = 1$ )-Band von  $E_{1||} = 50 \text{ meV}$  betrachtet werden. Der Überlapp mit dem Cu-Volumen beträgt etwa  $u = 4 \cdot 10^{-3}$  (entspricht einer Lebensdauer von 1 ps gegenüber Zerfall ins Volumen). Der Imaginärteil des Wellenvektors beträgt 50 meV unterhalb der Oberkante der Cu(111)-Bandlücke  $\kappa = 0.038 \text{ \AA}^{-1}$  (siehe Abb. 3.3). Setzt man diese Werte in Gl. 5.29 ein, so erhält man eine Intraband-

#### 5.2.4. Intraband-Zerfall durch rein elektronische Wechselwirkung?

Streurrate von  $\Gamma_{\vec{k}_1}^{-1} = 1/(0.25 \mu\text{s})$ , d.h. mindestens 5 Größenordnungen schwächer als der experimentell beobachtete Effekt. Die erste grobe Abschätzung (Gl. 5.2,  $\Gamma_{\vec{k}_1}^{-1}$  wird dort als  $\Gamma_{\text{IB}}$  bezeichnet) wird also im Wesentlichen bestätigt. Damit ist bewiesen, dass die Intraband-Relaxation des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML  $\text{N}_2/\text{Xe}/\text{Cu}(111)$  nicht auf Elektron-Elektron-Streuung mit den Volumen-Elektronen beruht (siehe Abb. 5.13(a))

#### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

Als nächstes soll der Beitrag der "Bildladungs-Reibung" (Abb. 5.13(b)) zur Intraband-Relaxation des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML  $\text{N}_2/1$  ML  $\text{Xe}/\text{Cu}(111)$  abgeschätzt werden. Unter diesem anschaulichen Begriff wird, wie oben dargelegt, der Effekt verstanden, dass ein Elektron, welches sich vor einer Metalloberfläche parallel zur Oberfläche bewegt (das klassische Analogon zu  $k_{\parallel} \neq 0$ ), seine "Bildladung" (in Wirklichkeit Ladungsdichte an der Metalloberfläche) mit sich zieht. Dieser Strom führt wegen des Widerstands des Metalls zu einem Energieverlust. Die Energie wird der Bewegung des Elektrons entzogen, welches sich dadurch verlangsamt bzw. eine Intraband-Relaxation erfährt. Dieser Effekt wird im Folgenden klassisch diskutiert.

Die Situation, die im Folgenden behandelt werden soll, ist in Abb. 5.15 dargestellt: Ein Elektron befindet sich zum Zeitpunkt  $t = 0$  am Punkt ( $x = 0, y = 0, z = z_0$ ) im Vakuum vor einem metallischen Halbraum ( $z \leq 0$ ). Das Elektron bewegt sich mit der Geschwindigkeit  $\vec{v} = (v_x, 0, v_z)$ . Der Fall soll also vorerst noch etwas allgemeiner gefasst sein und auch eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche enthalten.

Die Idee ist nun, die bewegte Punktladung in die Fourierkomponenten der zeitabhängigen Ladungsverteilung zu zerlegen und die

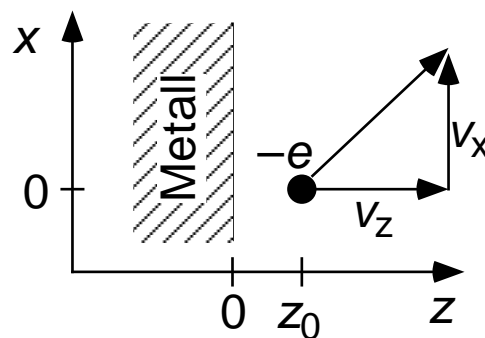


Abb. 5.15: Skizze zur Berechnung der "Bildladungs-Reibung" (Gl. 5.30).

### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante des Metalls, welche im statischen Fall  $\infty$  beträgt, auszunutzen. Das bewegte Elektron entspricht einer Ladungsverteilung

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}, t) &= -e\delta(x - v_x t)\delta(y)\delta(z - z_0 - v_z t) \\ &= \frac{-e\delta(y)}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_z \exp\left[i(k_x(x - k_x v_x t) + k_z(z - z_0 - v_z t))\right] \\ &= \frac{-e\delta(y)}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_z \exp\left[i(k_x x + k_z(z - z_0)) - i(k_x v_x + k_z v_z)t\right]\end{aligned}\quad 5.30$$

welche aufgrund des Superpositionsprinzips eine Ladungsdichte an der Oberfläche induziert, die einer Bildladungs-Verteilung

$$\begin{aligned}\rho_{\text{BL}}(\vec{r}, t) &= \frac{e\delta(y)}{(2\pi)^2} \int dk_x dk_z \beta(k_x v_x + k_z v_z) \exp\left[i(k_x x + k_z(-z - z_0)) - i(k_x v_x + k_z v_z)t\right] \\ \text{mit } \beta(\omega) &:= \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1}\end{aligned}\quad 5.31$$

entspricht (siehe Gl. 4.10). Dabei ist  $\varepsilon(\omega)$  die frequenzabhängige, *komplexe* Dielektrizitätskonstante des Metalls ( $\varepsilon(0) = \infty$ ). Die Zeitabhängigkeit jeder Fourier-Komponente in Gl. 5.30 ist durch ihre Frequenz  $k_x v_x + k_z v_z$  gegeben. In Gl. 5.31 offenbart sich allerdings gleich eine Schwäche dieser Überlegung, die sich noch bemerkbar machen wird:  $\varepsilon$  hängt nämlich nicht nur von der Frequenz  $\omega$ , sondern auch vom Wellenvektor  $\vec{k}$  ab. Die  $\vec{k}$ -Abhängigkeit muss hier jedoch vernachlässigt werden.

Offensichtlich wird die Bildladungs-Verteilung in Gl. 5.31 nicht allzu stark von einer Punktladung  $e$  am Ort  $(0, 0, -z_0)$  abweichen. Da in erster Linie die  $x$ -Komponente der Bildladungskraft gesucht wird, die auf das Elektron wirkt, kann die Bildladungsverteilung in  $z$ -Richtung auf die Ebene  $z = -z_0$  projiziert werden:

$$\rho_{\text{BL}}(\vec{r}, t) \approx \delta(z + z_0) \int dz' \rho_{\text{BL}}(x, y, z', t)\quad 5.32$$

Zum Zeitpunkt  $t = 0$  gilt

### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

$$\begin{aligned}
 \int dz' \rho_{\text{BL}}(x, y, z', t=0) &= \frac{e\delta(y)}{(2\pi)^2} \int dz' dk_x dk_z \beta(k_x v_x + k_z v_z) \exp[i(k_x x + k_z(-z' - z_0))] \\
 &= \frac{e\delta(y)}{2\pi} \int dk_x dk_z \delta(k_z) \beta(k_x v_x + k_z v_z) \exp[i(k_x x - k_z z_0)] \\
 &= \frac{e\delta(y)}{2\pi} \int dk_x \beta(k_x v_x) \exp(ik_x x)
 \end{aligned}$$

5.33

Mit der Näherung Gl. 5.32 gilt demnach

$$\rho_{\text{BL}}(\vec{r}, t=0) = \frac{e\delta(y)\delta(z+z_0)}{2\pi} \int dk_x \beta(k_x v_x) \exp(ik_x x)$$

5.34

Eine zusätzliche Bewegung des Elektrons in z-Richtung beeinflusst demnach die Bildladungs-Verteilung in x-Richtung nicht.

Für ein klassisches Metall (Drude-Modell, [5.9]) gilt:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega^2 + i\omega/\tau} \quad \text{mit} \quad \omega_{\text{P}}^2 = \frac{4\pi n e^2}{m_e}$$

5.35

wobei  $\omega_{\text{P}}$  die Plasma-Frequenz und  $n$  die Dichte der freien Elektronen ist.  $\tau$  bezeichnet die Streuzeit. Nach dem Drude-Modell ist  $\tau$  identisch mit der Streuzeit, die auch in die Gleichstrom-Leitfähigkeit eingeht. Optische Experimente zeigen jedoch, dass die "optische" Streuzeit (die in diesem Fall die relevante ist) durch Oberflächeneffekte deutlich kleiner sein kann [5.16, 5.17]. Für  $\beta(\omega)$  gilt nach Gl. 5.35:

$$\beta(\omega) = \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 1} = \frac{\omega_{\text{P}}^2}{\omega_{\text{P}}^2 - 2(\omega^2 + i\omega/\tau)}$$

5.36

Die Plasma-Frequenz von Kupfer beträgt  $\omega_{\text{P}} = 1.64 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$  [5.9]. Die Streuzeit  $\tau$  hängt stark von der Qualität der Probe und der Temperatur ab. In Kupfer sind bei 20 K die Phononen größtenteils "ausgefroren" [5.18] und die Streuzeit wird durch die Zahl der Defekte dominiert. Entsprechend groß ist die Bandbreite der Literaturwerte. Aus dem Wert in [5.19] für den Gleichstrom-Widerstand einer polykristallinen Cu-Probe bei 20 K folgt eine Streuzeit von  $\tau = 1.5 \cdot 10^{-11} \text{ s}$ , was sich jedoch nicht automatisch als "optische" Streuzeit übernehmen lässt. Optische Messungen der Streuzeit von Cu-Einkristallen bei tiefen Temperaturen sind in der Literatur nicht zu finden. Johnson und Christy [5.17] ermittelten mit optischen Transmissions- und Reflektionsmessungen an dünnen Cu-Filmen die Frequenz-abhängige komplexe Dielektrizitätskonstante bis zu Temperaturen von 78 K, wobei ihre Ergebnisse darauf

### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

hindeuten, dass bei 78 K bereits die Defekte das optische Verhalten der Probe dominierten. Die Streuzeiten  $\tau$ , die aus diesen Messungen folgen, liegen im Bereich von  $10^{-14}$  s. Da es sich bei unseren Experimenten nicht um dünne Filme, sondern um einen Cu-Einkristall mit hoher Oberflächenqualität handelt, und außerdem die Temperatur mit  $\approx 20$  K wesentlich tiefer ist, kann man davon ausgehen, dass die Streuzeit hier um mindestens eine Größenordnung größer ist. In jedem Fall ist jedoch  $1/\tau \ll \omega_p$ . Die für die "Bildladungs-Reibung" charakteristische Frequenz  $\omega$  (siehe Gl. 5.36) ist durch  $v_x/z_0$  gegeben. Eine typische Geschwindigkeit ist  $v_x = 1.33 \text{ \AA/fs}$ , was (mit  $m_{\text{eff}} = m_e$ ) einer Intradband-Anregungsenergie von 50 meV bzw. einem Wellenvektor von  $k_{\parallel} = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$  entspricht. Ein typischer Abstand von der Oberfläche ist  $z_0 \geq 1 \text{ \AA}$ . Damit gilt auch  $\omega \ll \omega_p$ , und man kann die Näherung

$$\beta(\omega) = \exp\left(\frac{2i\omega}{\tau\omega_p^2}\right) \quad 5.37$$

machen. Setzt man dieses Ergebnis in Gl. 5.34 ein, so erhält man

$$\begin{aligned} \rho_{\text{BL}}(\vec{r}, t=0) &= \frac{e\delta(y)\delta(z+z_0)}{2\pi} \int dk_x \exp\left[ik_x\left(x + \frac{2v_x}{\tau\omega_p^2}\right)\right] \\ &= e\delta(x + v_x\tau_{\text{BL}})\delta(y)\delta(z+z_0) \end{aligned} \quad 5.38$$

mit  $\tau_{\text{BL}} := \frac{2}{\tau\omega_p^2}$

ein sehr anschauliches Ergebnis: Durch den Widerstand des Metalls folgt die Bildladung dem Elektron mit einer Verzögerung  $\tau_{\text{BL}}$ , die umgekehrt proportional zur Streuzeit  $\tau$  ist (siehe Abb. 5.13(b)). Solange  $v_x\tau_{\text{BL}} \ll z_0$ , erfährt das Elektron eine abbremsende Kraft von

$$F_x = \frac{-e^2 v_x \tau_{\text{BL}}}{(2z_0)^3} \quad 5.39$$

was zu einer exponentiellen Abbremsung führt:

$$\Gamma_{\text{Brems}} := \frac{-1}{v_x} \cdot \frac{dv_x}{dt} = \frac{e^2 \tau_{\text{BL}}}{m_e (2z_0)^3} = 3.17 \cdot 10^{31} \text{ s}^{-1} \frac{\tau_{\text{BL}}/\text{s}}{(z_0/\text{\AA})^3} \quad 5.40$$

Mit  $\tau = 10^{-13}$  s und  $z_0 = 10 \text{ \AA}$  (dem Abstand des Maximums der ( $n=1$ )-Wellenfunktion auf 1 ML  $\text{N}_2$ /1 ML  $\text{Xe}/\text{Cu}(111)$  von der Cu-Oberfläche, siehe Abb. 5.11) erhält man eine Abbremsrate von  $1/(4 \cdot 10^{-10} \text{ s})$ , etwa zwei Größenordnungen schwächer als der beobachtete Effekt der Intradband-Relaxation. Der Einfachheit halber wurde hier vernachlässigt, dass die Bildladung durch



### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

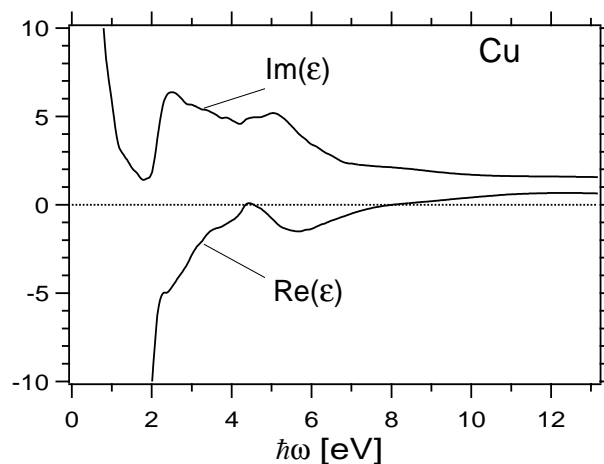
die Adsorbatschichten abgeschirmt wird, was den Effekt der "Bildladungs-Reibung" leicht abschwächt, aber an der Größenordnung nichts ändert.

Diese Abschätzung deutet darauf hin, dass es sich auch bei der "Bildladungs-Reibung" nicht um den Mechanismus handelt, der dem ( $n = 1$ )-Intra-band-Zerfall auf 1 ML  $N_2$ /1 ML Xe/Cu(111) zugrundeliegt. Allerdings wurde dabei vernachlässigt, dass die optischen Eigenschaften von Kupfer von denen eines klassischen Metalls abweichen, insbesondere ab  $\hbar\omega = 2$  eV, wo die direkten Übergänge von den d-Bändern einsetzen [5.17] (siehe Abb. 5.16). Auch ist es wegen der  $1/z_0^3$ -Abhängigkeit von  $\Gamma_{\text{Brems}}$  (Gl. 5.40) nicht ohne Weiteres zulässig, für  $z_0$  die Position des Maximums der Wellenfunktion einzusetzen.

Deswegen wurde noch eine genauere Analyse durchgeführt, die auf den Daten aus [5.17] für die optischen Konstanten von Cu als Funktion der Frequenz bei 78 K beruhte. Für  $\hbar\omega < 0.64$  eV wurde  $\varepsilon(\omega)$  nach der Formel für ein klassisches Metall (Gl. 5.35) mit

$$\tau^{-1}(\omega) = \left[ 0.88 + 0.24 \left( \frac{\hbar\omega}{\text{eV}} \right)^2 \right] \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \quad 5.41$$

extrapoliert. Diese Formel für eine frequenzabhängige Streuzeit stammt aus [5.20]. Die Koeffizienten beruhen wiederum auf den Daten aus [5.17] für 78 K. Oberhalb von  $\hbar\omega = 6.59$  eV wurden die Daten durch Daten aus [5.21] ergänzt (bei diesen hohen Frequenzen werden die optischen Eigenschaften von direkten Übergängen dominiert und sind praktisch unabhängig von der Temperatur und der Probenqualität). Auf dieser Grundlage wurde eine realistische Funktion  $\beta(\omega)$  erstellt (siehe Gl. 5.31).



**Abb. 5.16:** (Optisch) gemessener Real- und Imaginärteil der Frequenz-abhängigen Dielektrizitätskonstante von Cu (aus [5.17, 5.20, 5.21]).

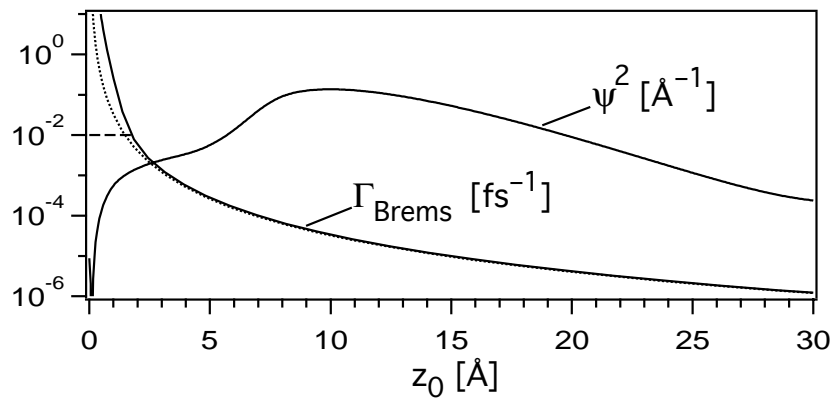
### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

Aus Gl. 5.34 ergibt sich die x-Komponente der Bildladungskraft, die zum Zeitpunkt  $\tau = 0$  auf das Elektron wirkt, zu

$$\begin{aligned}
 F_x &= \int d^3\vec{r} d^3\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}, 0) \cdot \rho_{\text{BL}}(\vec{r}', 0) \cdot (x - x')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} \\
 &= \frac{-e^2}{2\pi} \int dk_x dx' \beta(k_x v_x) \exp(ik_x x') \frac{-x'}{\left[(2z_0)^2 + x'^2\right]^{3/2}} \\
 &= \frac{-e^2}{\pi z_0} \int_0^\infty dk_x \text{Im}[\beta(k_x v_x)] \int_0^\infty dx \frac{x \cdot \sin(2k_x z_0 x)}{(1+x^2)^{3/2}}
 \end{aligned} \tag{5.42}$$

Die Abbremsrate  $\Gamma_{\text{Brems}}$  bei einem Abstand  $z_0$  von der Oberfläche und einer Parallelgeschwindigkeit  $v_x$  wird nun berechnet, indem das Doppelintegral in Gl. 5.42 mit der realistischen Funktion  $\beta(\omega)$  ausgeführt und das Ergebnis durch  $(m_e \cdot v_x)$  geteilt wird. Abb. 5.17 zeigt das Resultat für  $v_x = 1.33 \text{ \AA}/\text{fs}$  als Funktion von  $z_0$ . Für  $z_0 > 3 \text{ \AA}$  zeigt  $\Gamma_{\text{Brems}}$  die "klassische"  $1/z_0^3$ -Abhängigkeit (gepunktete Linie), bei kleineren Abständen von der Oberfläche weicht die berechnete Abbremsrate zu größeren Werten ab, was auf den Einfluss der d-Bänder auf die optischen Konstanten zurückzuführen ist.

Bei kleinen Abständen von der Oberfläche werden die so berechneten Abbremsraten enorm hoch. So beträgt  $\Gamma_{\text{Brems}}$  bei  $z_0 = 0.8 \text{ \AA}$  bereits mehr als



**Abb. 5.17:** Berechnung der durch die "Bildladungs-Reibung" hervorgerufenen Abbremsrate  $\Gamma_{\text{Brems}}$  auf der Grundlage der Daten in Abb. 5.16:  $\Gamma_{\text{Brems}}$  als Funktion des Abstands  $z_0$  von der Metall-Oberfläche für ein Elektron mit Parallelgeschwindigkeit  $v_x = 1.33 \text{ \AA}$  (entspricht einer Intradband-Anregungsenergie von 50 meV). Bei  $z_0 > 3 \text{ \AA}$  zeigt  $\Gamma_{\text{Brems}}$  das "klassische"  $1/z_0^3$ -Verhalten (gepunktete Linie). Bei kleinen  $z_0$  ergeben sich durch die Vernachlässigung der  $k$ -Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante unphysikalisch hohe Werte von  $\Gamma_{\text{Brems}}$ . Deshalb wird eine (konservative) obere Grenze von  $0.01 \text{ fs}^{-1}$  eingeführt (gestrichelte Linie). Für die Abbremsrate des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML  $\text{N}_2/1 \text{ ML Xe/Cu(111)}$  wird das mit dem Quadrat der Wellenfunktion ( $\psi^2$ , siehe Abschnitt 5.2.2) gewichtete Mittel von  $\Gamma_{\text{Brems}}$  gebildet (siehe Text).

### 5.2.5. Elektronische Wechselwirkung (2): "Bildladungs-Reibung"

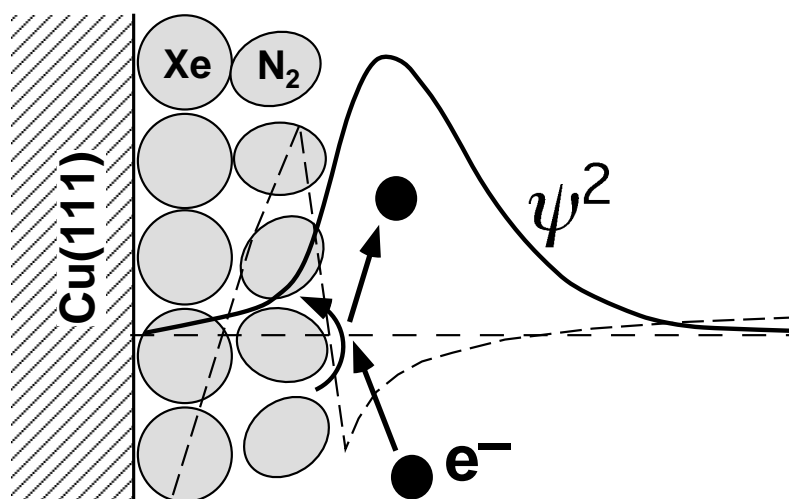
$1 \text{ fs}^{-1}$ , wohingegen beispielsweise die inverse Lebensdauer eines Elektrons im Cu-Volumen mit derselben Anregungsenergie (50 meV oberhalb von  $E_F$ ) im Bereich von  $1 \text{ ps}^{-1}$  liegt [5.12-14]. Offensichtlich sind die so berechneten Bremsraten bei kleinen  $z_0$  nicht mehr physikalisch sinnvoll. Der Grund dafür ist, dass bei kleinen Abständen von der Oberfläche die  $k$ -Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht mehr vernachlässigt werden darf, wie dies hier notgedrungen geschehen ist. Dies ist nur zulässig, solange  $z_0$  groß gegen die Abschirmlänge  $1/k_{TF}$  ist, die in Kupfer  $0.55 \text{ \AA}$  beträgt [5.9].

Um dennoch eine Abschätzung für die Abbremsrate des ( $n = 1$ )-BLZ auf  $\text{N}_2/\text{Xe}/\text{Cu}(111)$  zu erhalten, wurde eine Obergrenze von  $0.01 \text{ fs}^{-1}$  für  $\Gamma_{\text{Brems}}$  eingeführt (Abb. 5.17, gestrichelte Linie), was angesichts typischer Lebensdauern angeregter Volumen-Elektronen [5.12-14] eine sehr konservative Abschätzung ist. Das mit dem Quadrat der gerechneten ( $n = 1$ )-Wellenfunktion auf 1 ML  $\text{N}_2/1 \text{ ML Xe}/\text{Cu}(111)$  (siehe Abb. 5.11, 5.17) gewichtete Mittel dieser Abbremsrate beträgt  $1/(18 \text{ ps})$ . Dieser Wert liegt etwa eine Größenordnung unter der experimentell beobachteten Intraband-Relaxation. In Wirklichkeit ist der Effekt der "Bildladungs-Reibung" jedoch noch weit schwächer, da diese Rechnungen auf Daten beruhen, die an polykristallinen dünnen Filmen bei 78 K gemessen wurden, während unsere Experimente bei  $\approx 20 \text{ K}$  auf einem Einkristall mit hoher Oberflächenqualität durchgeführt wurden, was einen Unterschied in der Streurrate von mindestens einer Größenordnung ausmachen dürfte.

Somit kann auch die "Bildladungs-Reibung" als Mechanismus der beobachteten Intraband-Streuung ausgeschlossen werden. Da auch die Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Cu-Substrat durch Streuung des im Volumen liegenden Ausläufers der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion als Möglichkeit wegfällt (Abschnitt 5.2.4), wird die Intraband-Relaxation offenbar nicht durch Wechselwirkung mit den Substrat-Elektronen vermittelt. In den Adsorbatschichten ist wegen der kleinen Energieüberträge von maximal einigen 10 meV keine elektronische Anregung durch Intraband-Zerfall möglich. Als einziger Freiheitsgrad, an den die im Intraband-Zerfall freiwerdende Energie abgegeben werden kann, bleiben somit die Kernkoordinaten der Adsorbate, also die Anregung niederenergetischer Phononen oder Libronen. Dieser Mechanismus wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

## 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

Nachdem in den letzten beiden Abschnitten gezeigt wurde, dass die Wechselwirkung der BLZ-Elektronen mit den Substrat-Elektronen zu schwach ist, um als Mechanismus für den auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) beobachteten Intraband-Zerfall des ( $n = 1$ )-Zustands in Frage zu kommen, soll nun als verbleibende Möglichkeit die Streuung an Adsorbat-Molekülen unter Erzeugung von niederenergetischen Phononen oder Libronen diskutiert werden. Der Vorgang ist in Abb. 5.18 skizziert: Die BLZ-Elektronen mit nicht-verschwindendem Wellenvektor parallel zur Oberfläche ( $k_{\parallel} \neq 0$ ) bewegen sich in dem Potential-Trog vor der N<sub>2</sub>-Schicht entlang der Oberfläche. Dabei ist ihre Wellenfunktion auf der einen Seite durch die Vakuum-Barriere des Bildladungs-Potentials, auf der anderen Seite durch die repulsive N<sub>2</sub>-Schicht begrenzt. Im Folgenden wird der Prozess diskutiert, dass die Elektronen durch Stöße mit den N<sub>2</sub>-Molekülen Schwingungs- oder frustrierte Rotations-Bewegungen (Phononen oder Libronen) der Moleküle anregen. Dadurch geben sie nach und nach ihre kinetische Energie in der Richtung parallel zur Oberfläche ab, werden also abgebremst bzw. erfahren eine Intraband-Relaxation. Da bei der beobachteten Intraband-Relaxation nur Energiebeträge von maximal einigen 10 meV übertragen werden, kann es sich bei den angeregten Moden nur um niederenergetische Moden handeln; die N<sub>2</sub>-Streckschwingung, mit einem Schwingungsquant von 289 meV (freies Molekül, [5.22]), wird mit Sicherheit nicht angeregt. Intraband-Relaxation durch Anregung



**Abb. 5.18:** Prinzip der Intraband-Relaxation durch Anregung niederenergetischer Adsorbat-Moden auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111): BLZ-Elektronen mit  $k_{\parallel} \neq 0$  bewegen sich im Quantentrog zwischen der repulsiven N<sub>2</sub>-Schicht und der Vakuum-Barriere parallel zur Oberfläche fort. Durch Stöße mit den N<sub>2</sub>-Molekülen regen sie beispielsweise frustrierte Rotations- (Libronen-) Moden an und geben so ihre kinetische Energie ab.

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

von niederenergetischen Moden ist in der N<sub>2</sub>-Lage aus drei Gründen wesentlich wahrscheinlicher als in der Xe-Lage: Erstens ist das N<sub>2</sub>-Molekül viermal so leicht wie das Xe-Atom, und in klassischen Stoßprozessen ist der Energieübertrag umgekehrt proportional zur Masse des (viel) schwereren, ruhenden Stoßpartners. Zweitens hat N<sub>2</sub> gegenüber Xe den zusätzlichen Freiheitsgrad der Rotation. Und drittens ist aufgrund der (n = 1)-Wellenfunktion der Kontakt der BLZ-Elektronen mit der N<sub>2</sub>-Schicht wesentlich stärker als der mit der Xe-Schicht. Aus diesem Grund kann auch die Anregung von Phononen im Kupfer vernachlässigt werden.

Zunächst soll ein kurzer Überblick über die Literatur zu Struktur und Gitterdynamik von festem bzw. adsorbiertem N<sub>2</sub> gegeben werden. Die niedrigsten Anregungen des *freien* N<sub>2</sub>-Moleküls sind Rotationsanregungen mit Anregungsenergien von  $2B_0 \cdot (2J + 3)$  für den Übergang vom Rotationsniveau  $J$  nach  $J + 2$ , mit  $B_0 = 2.481 \cdot 10^{-4}$  eV [5.22]. Im Schwingungs-Grundzustand des freien Moleküls existieren nur die geraden Rotationsniveaus, daher sind die niedrigsten Übergänge  $J = 0 \rightarrow 2$  mit einer Anregungsenergie von 1.49 meV und  $J = 2 \rightarrow 4$  mit 3.47 meV.

Festes N<sub>2</sub> existiert bei Normaldruck in zwei Phasen [5.23]: Bei tiefen Temperaturen liegt die  $\alpha$ -Phase vor, in der die Moleküle an den Gitterplätzen eines kubisch-flächenzentrierten (fcc-) Gitters sitzen und die Achsen von vier nächsten Nachbarn jeweils entlang der vier verschiedenen Raumdiagonalen ausgerichtet sind. Bei 35.6 K (bei Normaldruck) geht N<sub>2</sub> in die  $\beta$ -Phase über, in der die Moleküle an den Gitterplätzen eines hexagonal dichtgepackten (hcp-) Gitters sitzen und zufällig orientiert sind.

Die in  $\alpha$ -N<sub>2</sub> bestehende Neigung der Molekülachsen, sich auszuweichen, die auf dem elektrostatischen Quadrupolmoment des Moleküls beruht, findet sich auch bei adsorbiertem N<sub>2</sub>. Besonders gut untersucht, sowohl experimentell als auch theoretisch, ist N<sub>2</sub> auf der hexagonalen Oberfläche von Graphit. Dort bildet N<sub>2</sub> eine kommensurable  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Monolage, die oberhalb von 27–28 K keine Orientierungs-Ordnung hat und bei 27–28 K in eine geordneten "Fischgräten"- ("herringbone") -Struktur übergeht, bei der jeweils zwei benachbarte Moleküle im Winkel von annähernd 90° zueinander stehen [5.24, 5.25]. Bei höherer Bedeckung kommt es zur Ausbildung verschiedener inkommensurabler Monolagen-Überstrukturen, bevor das Wachstum der zweiten Lage einsetzt. Während bei der kommensurablen Monolage alle Moleküle parallel zur Oberfläche orientiert sind, treten bei höheren Bedeckungsgraden auch Orientierungen außerhalb der Oberflächen-Ebene auf. Für die inkommensurablen Monolagen und die Doppellage werden neben Varianten der

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

"Fischgräten"-Struktur auch verschiedene Varianten der "Spinnrad"- ("pinwheel") -Struktur diskutiert, bei der ein senkrecht zur Oberfläche orientiertes Molekül kreisförmig von mehreren flach liegenden Molekülen umgeben ist [5.24]. Gemeinsam ist allen Orientierungs-Ordnungen die Neigung benachbarter Moleküle zu unterschiedlichen Orientierungen. Daneben treten verschiedene Phasenübergänge von ungeordneter zu geordneter Orientierung im Temperaturbereich von 25–35 K auf [5.24]. "Fischgräten"- und "Spinnrad"-Strukturen treten auch bei der Adsorption von  $N_2$  auf Cu(110) [5.26, 5.27] und Ag(110) [5.28] auf. Für die Monolagenbedeckung von  $N_2$  auf Ag(111) wird der Übergang von ungeordneter Orientierung zur planaren "Fischgräten"-Struktur bei 20 K vorausgesagt [5.29].

Vermutlich ähnelt die Struktur von 1 ML  $N_2$ /1 ML Xe/Cu(111) eher  $N_2$  auf Graphit oder Ag(111) als auf den stärker korrigierten (110)-Oberflächen. Damit wäre bei Temperaturen zwischen 17 und 24 K die "Fischgräten"-Struktur die wahrscheinlichste. Es lässt sich allerdings vermuten, dass die Ordnung nicht stark ausgeprägt ist, da die Xe-Monolage bei dieser Temperatur nicht kommensurabel mit dem Cu-Substrat ist [5.30], die Unterlage der  $N_2$ -Lage also nicht völlig "flach" ist. In diesem Zusammenhang sei noch einmal auf die schwache Temperaturabhängigkeit der 2PPE-Messungen zwischen 17 und 24 K hingewiesen, wie auch auf die Tatsache, dass die Temperatur, auf die die Probe zur Desorption der zweiten  $N_2$ -Lage geheizt wurde, die 2PPE-Ergebnisse nicht beeinflusste, also kein Unterschied zwischen einer "komprimierten" und einer "unkomprimierten"  $N_2$ -Monolage festgestellt wurde (siehe Abschnitt 5.2.3). Dies deutet darauf hin, dass die Orientierung der  $N_2$ -Moleküle in jedem Fall schwach ausgeprägt ist.

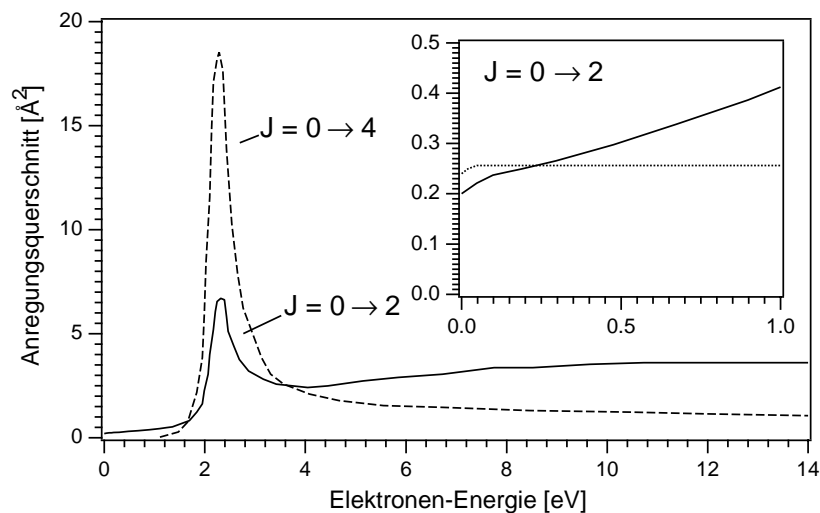
Einen guten Überblick über die Schwingungsanregung von festem  $N_2$  gibt [5.23]. Die Phononen- und Libronen-Spektren wurden mit Raman- oder Neutronen-Streuung oder mit Infrarot-Spektroskopie gemessen und durch theoretische Ergebnisse ergänzt. Die niederenergetischste Mode von  $\alpha$ - $N_2$  (abgesehen von akustischen Phononen) ist die  $E_g$ -Libron-Mode, deren Energie bei  $k_{||} = 0$  den Wert 4.0 meV hat. Die Libronen- und optischen Phononen-Moden zeigen relativ schwache Dispersion und sind ziemlich gleichmäßig zwischen Energien von 4 und 8 meV verteilt. Als niedrigste Libronen-Energie von  $\beta$ - $N_2$  wird in [5.23] 3 meV angegeben.

Messungen und Rechnungen zum Schwingungsspektrum von  $N_2$  auf Graphit finden sich in [5.31] bzw. [5.32]. Aufgrund der Korrigation des Substrats haben die akustischen Phononen hier bei  $k_{||} = 0$  eine nichtverschwindende Energie ("zone center frequency gap") von 1.6 meV [5.31]. Die

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

berechneten Libronen- und optischen Phononen-Moden der kommensurablen und inkommensurablen  $N_2$ -Monolage auf Graphit liegen bei Energien zwischen 2.5 und 10 meV [5.32].

Die Energiequanten, die durch Streuung der BLZ-Elektronen an den  $N_2$ -Molekülen übertragen werden können, liegen somit im Bereich von 2.5 bis 10 meV. Für die Anregungswahrscheinlichkeit niederenergetischer Moden von festem oder adsorbiertem  $N_2$  durch Elektronen-Streuung haben wir keine Literatur gefunden. Deswegen wird im Folgenden auf Rechnungen von Morrison et al. zur Rotations-Anregung *freier*  $N_2$ -Moleküle durch niederenergetische Elektronen zurückgegriffen [5.33]. Direkte Elektronen-Energieverlust-Messungen (EELS) des Anregungsquerschnitts sind nicht möglich, da die Energieauflösung hierzu nicht ausreicht [5.3]. Andere, experimentell zugängliche partielle Streuquerschnitte werden jedoch von den Rechnungen von Morrison et al. gut reproduziert. Abb. 5.19 zeigt die berechneten Querschnitte der Rotationsanregungen  $J=0 \rightarrow 2$  und  $J=0 \rightarrow 4$  als Funktion der Elektronen-Energie. Oberhalb der Schwelle beträgt der  $J=0 \rightarrow 2$ -Anregungsquerschnitt  $0.2 \text{ \AA}^2$  und steigt bis zu einer Energie von 1.6 eV nahezu linear um etwa einen Faktor 3 an. Anschließend steigt der Querschnitt durch den Einfluss der  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz steil bis zu einem Maximum von  $6.5 \text{ \AA}^2$  bei einer Energie von 2.4 eV an, um anschließend wieder auf  $2.5 \text{ \AA}^2$  abzufallen und bis zu hohen Energien (14 eV) relativ konstant unterhalb von  $3.5 \text{ \AA}^2$  zu bleiben.



**Abb. 5.19:** Nach [5.33]: Großes Bild: Berechnete Anregungsquerschnitte für die Rotationsanregungen  $J=0 \rightarrow 2$  und  $J=0 \rightarrow 4$  von freien  $N_2$ -Molekülen durch Elektronenstreuung, als Funktion der Elektronenenergie. Kleines Bild: Berechnete Anregungsquerschnitte für die Rotationsanregung  $J=0 \rightarrow 2$  bei kleinen Energien; durchgezogene Linie: Ausschnitt aus dem großen Bild; gepunktet: Rechnung nach [5.34], wobei nur das statische Quadrupolmoment des  $N_2$ -Moleküls berücksichtigt wurde.

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

Der  $J = 0 \rightarrow 4$ -Anregungsquerschnitt ist erst ab einer Elektronen-Energie von 1.2 eV nennenswert von 0 verschieden, doch im Bereich der Resonanz ist er um fast einen Faktor 3 höher als der  $J = 0 \rightarrow 2$ -Querschnitt. Die Querschnitte höherer Rotationsanregungen sind um mehrere Größenordnungen kleiner [5.33].

Das kleine Bild in Abb. 5.19 zeigt eine Vergrößerung der  $J = 0 \rightarrow 2$ -Kurve im Bereich niedrigerer Energien (durchgezogene Linie). Zusätzlich wird der mit der "Quadrupol-Born-Näherung" von Gerjuoy und Stein [5.34] berechnete Streuquerschnitt gezeigt (gepunktete Linie), bei dem nur das statische Quadrupolmoment des  $N_2$ -Moleküls (also keine elektronischen Resonanzen, wie die  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz) berücksichtigt wurde. Die gute Übereinstimmung der beiden Kurven zeigt, dass der Anregungsquerschnitt bei niedrigen Elektronen-Energien ( $\lesssim 1$  eV) vom statischen Quadrupolmoment dominiert wird.

Ein einfacher Ansatz für die Intraband-Relaxation des ( $n = 1$ )-Zustands durch Elektronenstreuung an den adsorbierten  $N_2$ -Molekülen wäre

$$\frac{dE_{||}}{dt} = -E_Q \cdot \frac{\sigma \cdot D \cdot v_{||}}{L} \quad 5.43$$

wobei  $E_{||}$  die kinetische Energie parallel zur Oberfläche (bzw. die Intraband-Anregungsenergie) der Elektronen,  $E_Q$  das Energiequant der angeregten niederenergetischen  $N_2$ -Mode,  $\sigma$  den Anregungsquerschnitt,  $D$  die zweidimensionale Dichte der adsorbierten  $N_2$ -Moleküle,  $v_{||} = \hbar k_{||} / m_{\text{eff}}$  die (Gruppen-) Geschwindigkeit der Elektronen parallel zur Oberfläche und  $L$  die effektive Ausdehnung des ( $n = 1$ )-Zustands senkrecht zur Oberfläche bezeichnet. Ein sinnvoller Wert für  $1/L$  wäre beispielsweise der über den Bereich der  $N_2$ -Lage gemittelte Wert des Quadrats der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion senkrecht zur Oberfläche (sofern diese insgesamt auf 1 normiert ist). Für  $E_Q$  und  $\sigma$  könnte man in erster Näherung die  $J = 0 \rightarrow 2$ -Anregungsenergie des freien Moleküls von 1.49 meV und einen Anregungsquerschnitt  $0.2 \text{ \AA}^2$  (siehe Abb. 5.19) einsetzen.

Dieser Ansatz lässt jedoch außer Acht, dass der Anregungsquerschnitt in [5.33] für freie Elektronen in drei Dimensionen gilt; dagegen verhalten sich die BLZ-Elektronen nur in zwei Dimensionen (annähernd) wie freie Elektronen, während ihnen senkrecht zur Oberfläche nur ein Zustand zur Verfügung steht. Das Problem ist demnach hier um eine Dimension reduziert. J.-P. Gauyacq berechnete die  $N_2$ -Rotations-Anregungswahrscheinlichkeit auf der Basis der mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums berechneten Wellenfunktion des ( $n = 1$ )-Zustands auf 1 ML  $N_2$ /1 ML Xe/Cu(111) (siehe Abb. 5.11) [5.35]. Es wurde angenommen, dass die Wellenfunktionen der Elektronen senkrecht zur Oberfläche die Form der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion und

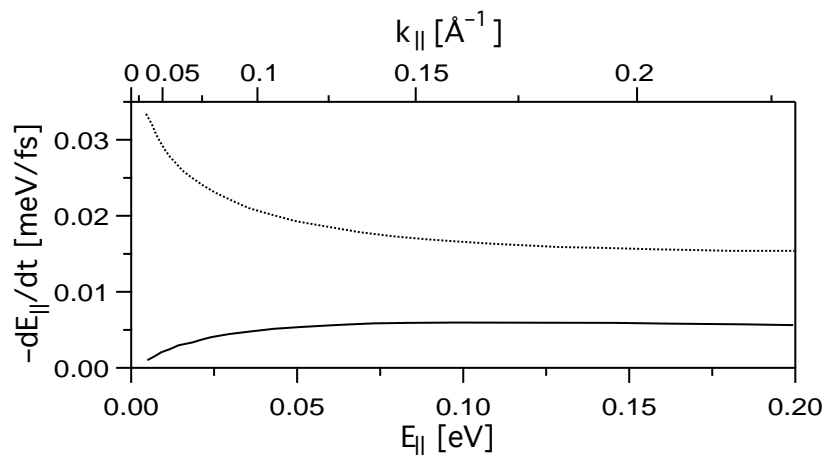


### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

parallel zur Oberfläche die Form freier ebener Wellen haben. Die  $N_2$ -Moleküle wurden als freie, untereinander nicht wechselwirkende Moleküle am Ort der  $N_2$ -Lage mit der entsprechenden zweidimensionalen Dichte ( $0.0646 \text{ \AA}^{-2}$ , aus der Dichte von flüssigem Stickstoff [5.19]) behandelt. Die Orientierungen der Moleküle wurden als isotrop verteilt angesetzt. Die Wechselwirkung zwischen den BLZ-Elektronen und den  $N_2$ -Molekülen wurde analog zu [5.34] behandelt, d.h. nur das statische Quadrupolmoment der  $N_2$ -Moleküle wurde berücksichtigt.

Das Ergebnis zeigt Abb. 5.20. Dargestellt ist die Energie-Verlustrate  $-dE_{||}/dt$  als Funktion von  $E_{||}$  für die  $J = 2 \rightarrow 4$ -Rotationsanregung (bei einer Temperatur von 20 K sind die meisten – freien – Moleküle im ( $J = 2$ )-Rotationszustand). Davon muss noch der Energiegewinn der Elektronen durch  $J = 2 \rightarrow 0$ -Übergänge abgezogen werden, der aber nur etwa 20% der dargestellten Verlustrate ausmacht [5.35]. Nach Abzug dieses Betrags ist die "Netto"-Energie-Verlustrate für  $N_2$ -Moleküle im  $J = 2$ -Zustand praktisch gleich der für Moleküle im Rotations-Grundzustand [5.35].

Die durchgezogene Linie in Abb. 5.20 zeigt die Energie-Verlustrate, die auf der Basis der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion auf 1 ML  $N_2/1$  ML Xe/Cu(111) berechnet wurde. Im Gegensatz zum Ansatz in Gl. 5.43, der eine Verlustrate  $\propto \sqrt{E_{||}}$  postuliert, nähert sich die berechnete Verlustrate ab  $E_{||} \approx 50$  meV einem konstanten Wert von 0.006 meV/fs an. Dies ist eine Folge der verminderten Dimensionalität des Problems. Zum Vergleich zeigt Abb. 5.20 auch die Energie-Verlustrate, die mit der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion auf 1 ML Xe/Cu(111) bei



**Abb. 5.20:** Berechnete Energie-Verlustrate der ( $n = 1$ )-Elektronen durch Streuung an den  $N_2$ -Molekülen [5.35]. Die Rechnung wurde analog zu [5.34] durchgeführt, d.h. nur das statische Quadrupolmoment der  $N_2$ -Moleküle wurde berücksichtigt. Durchgezogene Linie: mit der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion für 1 ML  $N_2/1$  ML Xe/Cu(111). Gepunktete Linie: mit der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion für 1 ML Xe/Cu(111).

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

ansonsten gleichen Bedingungen berechnet wurde (gepunktete Linie). Da diese Wellenfunktion ihr Maximum am Ort der N<sub>2</sub>-Lage hat (siehe Abb. 4.7), ist die so berechnete Energie-Verlustrate deutlich größer als die mit der realistischen Wellenfunktion für 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) ermittelte. Hier ist die Abweichung von Gl. 5.43 sogar noch augenfälliger, da die Energie-Verlustrate mit wachsendem  $E_{||}$  monoton *fallend* einem konstanten Endwert von 0.015 meV/fs zustrebt. Der Vergleich der beiden Kurven zeigt, dass sowohl der Absolutbetrag der Energie-Verlustrate, als auch ihre Abhängigkeit von  $E_{||}$ , stark von der Position der N<sub>2</sub>-Moleküle relativ zur ( $n = 1$ )-Wellenfunktion abhängt. Wie zu erwarten, ist die Verlustrate am größten, wenn sich die N<sub>2</sub>-Moleküle am Ort des Maximums der Wellenfunktion befinden.

Die auf 1 ML N<sub>2</sub>/1 ML Xe/Cu(111) beobachtete ( $n = 1$ )-Intraband-Relaxation liegt in der Größenordnung von einigen 10 meV/ps und damit deutlich über der mit der realistischen Wellenfunktion berechneten Energie-Verlustrate. Jedoch ist zu beachten, dass Gauyacqs Rechnungen nur das statische Quadrupolmoment der N<sub>2</sub>-Moleküle berücksichtigten. Dies scheint auf den ersten Blick gerechtfertigt, da, wie Abb. 5.19 zeigt, die <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Resonanz bei niedrigen Elektronen-Energien (< 100 meV) den Anregungsquerschnitt kaum beeinflusst. Hier ist jedoch Vorsicht angebracht: im Fall der ( $n = 1$ )-Intraband-Relaxation handelt es sich um adsorbierte Moleküle, bei denen die energetische Position der Resonanz infolge der Bildladungs-Abschirmung des Cu-Substrats und der Polarisierung der umgebenden Moleküle nach unten verschoben ist. Da die <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Resonanz eine negative Ionen-Resonanz (NIR) ist, also der Besetzung eines unbesetzten Molekül-Orbitals durch ein von außen kommendes Elektron entspricht, folgt ihre energetische Position dem in den Abschnitten 4.2 und 4.3 diskutierten verallgemeinerten Bildladungs-Potential. Allerdings darf man, um die Verschiebung der Resonanzenergie zu ermitteln, in das verallgemeinerte Bildladungs-Potential (Gl. 4.11) für  $EA$  nicht die Elektronenaffinität der N<sub>2</sub>-Schicht einsetzen, in die ja die energetische Position der <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Resonanz selbst mit eingeht (das π\*-Orbital ist das N<sub>2</sub>-LUMO). Vielmehr muss die Energieverschiebung der NIR analog zur Verschiebung der Rumpfniveaus in der XPS [5.36] behandelt werden, es muss also anstelle der Elektronenaffinität die Polarisierungsenergie einer Punktladung in festem N<sub>2</sub> eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.2), welche nach [5.37] 1.3 eV beträgt. Damit erhält man für das verallgemeinerte Bildladungspotential am Mittelpunkt der N<sub>2</sub>-Lage einen Wert von 1.85 eV unterhalb der Vakuum-Energie  $E_{\text{Vak}}$  – um diesen Betrag wird also die <sup>2</sup>Π<sub>g</sub>-Resonanzenergie durch Polarisierungseffekte nach unten verschoben (natürlich gibt es noch andere Unter-

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

schiede zwischen freien und adsorbierten  $N_2$ -Molekülen, die in dem Wert von 1.85 eV nicht enthalten sind, z.B. die Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Orbitalen). Berücksichtigt man noch, dass die ( $n = 1$ )-Bindungsenergie bezüglich  $E_{\text{Vak}}$  0.31 eV beträgt, so erhält man das Ergebnis, dass der energetische Abstand zwischen der  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz und dem ( $n = 1$ )-Zustand bei  $k_{||} = 0$  nur  $(2.4 - 1.85 + 0.31)$  eV = 0.86 eV beträgt. In Analogie zu Abb. 5.19 würde dies nicht nur bedeuten, dass der  $J = 0 \rightarrow 2$ -Anregungsquerschnitt um einen Faktor 3 größer ist, sondern auch, dass die Anregungswahrscheinlichkeit für  $J = 0 \rightarrow 4$ -Übergänge merklich von 0 verschieden ist. Man kann also davon ausgehen, dass die Energie-Verlustrate durch Streuung der ( $n = 1$ )-Elektronen an den  $N_2$ -Molekülen deutlich höher ist, als die durchgezogene Kurve in Abb. 5.20 zeigt.

Um die bei der Intraband-Relaxation tatsächlich auftretenden Energie-Verlustraten zu ermitteln, wurde der Intraband-Zerfall durch ein System gekoppelter Ratengleichungen simuliert und die simulierten Kreuzkorrelations-Kurven mit den Messungen bei verschiedenen  $k_{||}$  verglichen. In Abb. 5.21 ist das Vorgehen skizziert: Das zweidimensionale ( $n = 1$ )-Band wird in Energie-Intervalle ("Bins") von  $\Delta E = 0.5$  meV geteilt. Die Energie-Bins entsprechen Ringen in der  $k_{||}$ -Ebene bzw. Raumwinkelringen um die Oberflächen-Normale, in die die Elektronen durch Anregung durch den Probe-Puls emittiert werden. Zunächst wird die Anfangsbesetzung jedes Bins festgelegt. Anschließend wird die Entwicklung der Population in Zeitschritten von 1 fs simuliert. Bei jedem Zeitschritt geht aus jedem Energie-Bin ein Teil der Population durch Zerfall ins Volumen verloren, d.h. dieser Teil der Population geht insgesamt verloren. Zusätzlich verlieren die Energie-Bins einen Teil ihrer Population durch Intraband-Zerfall, d.h. ein Anteil der Population wird auf ein tieferes Bin übertragen. Auf welches Bin dieser Anteil übertragen wird, richtet sich nach der Größe des Energie-Quants, welches der Anregungsenergie einer niederenergetischen  $N_2$ -Mode entspricht. Aus Bins, deren energetischer Abstand zum Bandboden kleiner ist als das Energie-Quant, findet kein Intraband-Zerfall mehr statt. Die Simulation wird über 12000 Zeitschritte (12 ps) fortgesetzt. Anschließend wird für jedes Bin die zeitliche Entwicklung der Population mit der realistischen Kreuzkorrelations-Funktion von Pump- und Probe-Puls gefaltet. Das Ergebnis der Faltung wird in Zeitschritten von 50 fs für verschiedene  $k_{||}$ -Werte gewichtet aufsummiert. Die  $k_{||}$ -Werte entsprechen Anstellwinkeln des Flugzeit-Spektrometers. Der Wichtungsfaktor eines bestimmten Energie-Bins für einen bestimmten  $k_{||}$ -Wert ist gleich dem Anteil des entsprechenden Raumwinkelringes, den das

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

Spektrometer bei dem entsprechenden Anstellwinkel abdeckt (siehe Abb. 2.14, Gl. 2.22). Auf diese Weise entstehen für die jeweiligen  $k_{||}$ -Werte simulierte Kreuzkorrelations-Kurven, die sowohl die realistische Form der Laserpulse, als auch die realistische Geometrie des Spektrometers berücksichtigen.

Die Zerfallsrate ins Volumen ( $\Gamma_{\text{Vol}}$ ) des niedrigsten Energie-Bins wird auf die gemessene inverse Lebensdauer des ( $n = 1$ )-Zustands bei  $k_{||} = 0$  gesetzt. Bei den höheren Energie-Bins wird davon ausgegangen, dass die Wellenfunktion vor der Oberfläche für alle Intraband-Energien ( $k_{||}$ ) gleich ist und  $\Gamma_{\text{Vol}}$  somit durch die Eindringtiefe der Wellenfunktion ins Volumen bestimmt wird. Diese ist umgekehrt proportional zum Imaginärteil des Wellenvektors im Volumen ( $q = -\text{Im}(k)$ , siehe Gl. 3.7(b), Abb. 3.3). In der Nähe der Oberkante der Cu(111)-Bandlücke ( $E_U$ ) ist die Energie-Abhängigkeit von  $q$  durch

$$q \propto \sqrt{E_U - E} \quad 5.44$$

gegeben. Entsprechend wird für die Energie-Abhängigkeit der Zerfallsrate ins Volumen die Relation

$$\Gamma_{\text{Vol}}(E) \propto 1/\sqrt{E_U - E} \quad 5.45$$

angesetzt. Nach dieser Relation würde, wie in Abschnitt 3.1.3 diskutiert,  $\Gamma_{\text{Vol}}$  für  $E \rightarrow E_U$  gegen  $\infty$  gehen. Tatsächlich bleibt aber die Zerfallsrate eines BLZ ins Volumen auch bei  $E = E_U$  endlich [5.38] – der BLZ wird bei dieser Energie zu einer Bildladungs-Resonanz, deren Lebensdauer nicht mehr durch Gl. 5.45

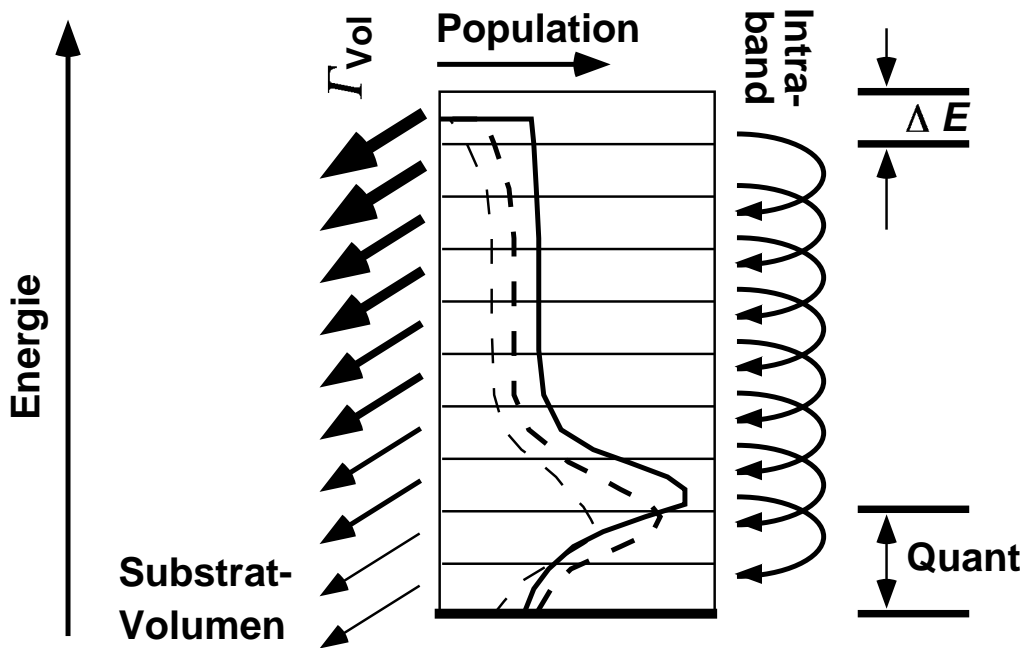


Abb. 5.21: Skizze zur Simulation der Intraband-Relaxation (siehe Text).

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

beschrieben wird. Dies wird in der Simulation dadurch berücksichtigt, dass eine obere Grenze für  $\Gamma_{\text{Vol}}$  bzw. eine untere Grenze für  $1/\Gamma_{\text{Vol}}$  eingeführt wird. Diese beträgt  $\alpha/\Gamma_{\text{Vol}}(k_{\parallel} = 0)$ , wobei  $\alpha$  ein freier Parameter ist, für den Werte zwischen 0.2 und 0.8 zugelassen werden.

Die wichtigsten freien Parameter der Simulation betreffen die Anfangsverteilung der Population auf die einzelnen Energie-Bins und natürlich die Intraband-Zerfallsrate als Funktion der Energie. Bei der Anfangsverteilung werden zwei Beiträge zugelassen: Der erste Beitrag ist die resonante Anregung vom besetzten ( $n = 0$ )-Zustand. Da der ( $n = 0$ )-Zustand stärker dispergiert als der ( $n = 1$ )-Zustand (siehe Abb. 5.8), ist der Übergang vom ( $n = 0$ ) zum ( $n = 1$ ) nur bei einem bestimmten  $k_{\parallel}$  (oder bei keinem) in Resonanz mit der Pump-Photonenenergie. Dies wird durch eine Lorentz-Funktion mit dem Argument  $E_{n=1}(k_{\parallel}) - E_{n=0}(k_{\parallel}) - h\nu_{\text{Pump}}$  wiedergegeben, wobei  $k_{\parallel}$  dem jeweiligen Energie-Bin entspricht. Die Halbwertsbreite dieser Lorentz-Funktion wird in einem Bereich von 20 bis 70 meV variiert (vergl. Abb. 3.14, kleines Bild). Bei  $k_{\parallel} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  schneidet das ( $n = 0$ )-Band die Fermi-Energie  $E_{\text{F}}$ . Bei höheren  $k_{\parallel}$  wird daher der Beitrag der resonanten Anregung auf Null gesetzt. Ein experimenteller Hinweis darauf, dass die resonante Anregung vom ( $n = 0$ ) einen wichtigen Beitrag zur Bevölkung des ( $n = 1$ )-Zustands leistet, ist die schwache Intensität des ( $n = 1$ )-Peaks für  $k_{\parallel} \geq 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  (bei  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28 \text{ eV}$ ). Die energetische Position des ( $n = 0$ ) bei  $k_{\parallel} = 0$  wird auf 0.25 eV unterhalb von  $E_{\text{F}}$  festgelegt, die des ( $n = 1$ ) zwischen 4.04 und 4.06 eV oberhalb von  $E_{\text{F}}$  variiert. Diese Variationsbreite wird wegen der Unsicherheit der experimentellen Bestimmung der ( $n = 0$ )- und ( $n = 1$ )-Bindungsenergien zugelassen (s.o.). Die effektiven Massen des ( $n = 0$ )- und des ( $n = 1$ )-Bandes werden auf  $0.4 m_{\text{e}}$  bzw.  $m_{\text{e}}$  gesetzt.

Neben der resonanten Anregung vom ( $n = 0$ )-Zustand wird in der Anfangsverteilung auch ein konstanter Beitrag bis zur mit der jeweiligen Pump-Photonenenergie maximal erreichbaren Energie zugelassen. Dieser Beitrag entspricht der indirekten Bevölkung des ( $n = 1$ ) durch  $k_{\parallel}$ -verletzende Streuprozesse. Solche Streuprozesse sorgen z.B. für die Bevölkung der BLZ auf  $\text{N}_2/\text{Cu}(111)$  (ohne Xe-Zwischenschicht), wo kein besetzter ( $n = 0$ )-Zustand existiert (siehe Abschnitt 4.1). Das Verhältnis des resonanten und des konstanten Beitrags zueinander ist ein weiterer freier Parameter der Anfangsverteilung.

Für die Intraband-Relaxationsrate wurden zwei Varianten ausprobiert: Einerseits eine zu  $k_{\parallel}$  proportionale Rate, was dem Bild eines Anregungs-*Querschnitts* entspricht (Gl. 5.43), andererseits eine konstante, für alle Energie-Bins

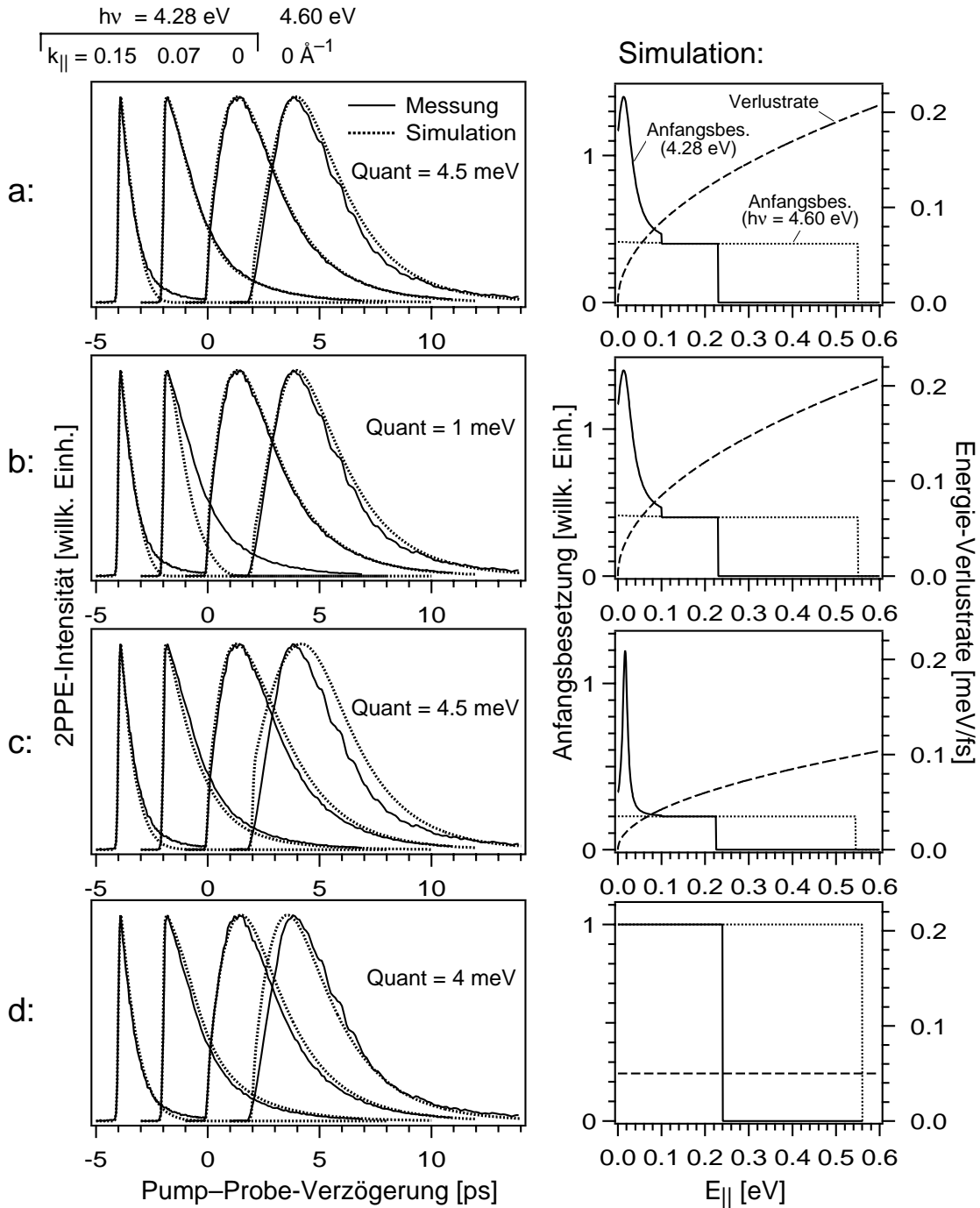
### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

gleiche Rate. Der absolute Betrag der Relaxationsrate wird jeweils als freier Parameter behandelt. Der zweite freie Parameter der Intraband-Relaxationsrate ist die Größe des Energie-Quants. Dieser Parameter bestimmt in der Simulation die kleinste Intraband-Anregungsenergie, von der aus Intraband-Zerfall noch möglich ist.

In Abb. 5.22 (linke Seite) werden die Ergebnisse der Simulation mit den gemessenen Kreuzkorrelations-Kurven verglichen. Die Pump-Photonen-Energien und die  $k_{||}$ -Werte sind am oberen Rand angegeben. Die Kreuzkorrelations-Kurven sind auf der Abszisse gegeneinander versetzt aufgetragen. Auf der rechten Seite in Abb. 5.22 werden die Anfangsbesetzung der Energie-Bins bei  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV bzw.  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.60$  eV, sowie die Intraband-Relaxationsrate (als Energie-Verlustrate) für den jeweiligen Parametersatz gezeigt. Abb. 5.22(a) zeigt das Ergebnis für den Parametersatz, der die Messungen insgesamt am besten reproduziert. Die Intraband-Relaxationsrate ist hier proportional zu  $k_{||}$ , entspricht also dem Bild eines Anregungs-Querschnitts. Die Anfangsverteilung besteht aus einem resonanten Anteil und einem konstanten Untergrund. Die Pump-Photonenenergie von  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.60$  eV liegt für alle Energie-Bins mindestens 0.3 eV über der  $(n = 0) \rightarrow (n = 1)$ -Übergangsenergie, darum ist für diese Photonenenergie der resonante Anteil an der Anfangsverteilung vernachlässigbar klein. Wie man sieht, gibt diese Simulation die gemessenen Kreuzkorrelations-Kurven sehr gut wieder. Lediglich die simulierte Kurve bei  $k_{||} = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  fällt etwas zu schnell ab, möglicherweise ein Hinweis darauf, dass der tatsächliche Anstieg der Intraband-Relaxationsrate mit wachsendem  $E_{||}$  etwas stärker abflacht als in der Simulation angenommen.

Für die Kurven in Abb. 5.22(c) wurde die Relaxationsrate aus (a) halbiert und die anderen Parameter neu optimiert. Die Übereinstimmung mit den Messungen, insbesondere bei  $k_{||} = 0$ , ist deutlich schlechter als in (a). Die Relaxationsrate in (c) kann als untere Grenze betrachtet werden (für den Fall der Proportionalität zu  $k_{||}$ ). Abb. 5.22(d) zeigt die beste Simulation für den Fall einer *konstanten* Intraband-Relaxationsrate. Die Übereinstimmung mit den Messungen ist nicht ganz so gut wie in (a), aber immer noch zufriedenstellend. In diesem Fall wird die beste Übereinstimmung erzielt, wenn die Anfangsbesetzung als konstant (bis zur maximalen Energie), ohne resonanten Anteil, angesetzt wird. Experimentell wurde jedoch beobachtet, dass für  $k_{||} \geq 0.16 \text{ \AA}^{-1}$  (wo der  $(n = 0)$ -Zustand nicht mehr besetzt ist) der  $(n = 1)$  nur noch sehr schwach angeregt wird (bei  $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$  eV). Daraus lässt sich schließen, dass eine realistische Anfangsbesetzung einen resonanten Anteil

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden



**Abb. 5.22:** Links: Vergleich der simulierten (gepunktet) mit den gemessenen (durchgezogene Linien) Kreuzkorrelations-Kurven für  $h\nu_{pump} = 4.28 \text{ eV}$ ,  $k_{||} = 0.15/0.07/0 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $h\nu_{pump} = 4.60 \text{ eV}$ ,  $k_{||} = 0$  (von links). Rechts: Simulierte Anfangsverteilung für  $h\nu_{pump} = 4.28 \text{ eV}$  (durchgezogene Linie) und  $h\nu_{pump} = 4.60 \text{ eV}$  (gepunktet) und simulierte Energie-Verlustrate als Funktion der Intraband-Anregungsenergie. (a) Beste Reproduktion der Messungen. (b) wie (a), aber Quant bei gleicher Energie-Verlustrate auf  $1 \text{ meV}$  gesetzt. Die Kurve für  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}^{-1}$  wird sehr schlecht reproduziert. (c) Verlustrate aus (a) halbiert, andere Parameter neu optimiert. (d) Beste Reproduktion der Messungen mit konstanter Energie-Verlustrate.

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

haben sollte, und dass daher die Situation in (a) der tatsächlichen Situation näher kommt. Es soll allerdings angemerkt werden, dass die beiden Alternativen für die Relaxationsrate (konstant oder  $\propto k_{||}$ ) lediglich zwei Extremfälle darstellen und auch andere Varianten möglich sind.

Abb. 5.22(b) zeigt das Ergebnis einer Simulationsrechnung, bei der alle Parameter gleich sind wie für die Kurven in (a), bis auf das Energie-Quant, das (bei gleicher Energie-Verlustrate) auf 1 meV statt 4.5 meV gesetzt wurde. Interessanterweise sind die simulierten Kreuzkorrelations-Kurven für  $k_{||} = 0$  und  $k_{||} = 0.15 \text{ \AA}$  genau gleich wie in (a), während die Kurve für  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}$  nun deutlich zu schnell abfällt. Der Grund hierfür ist, dass das Spektrometer bei einem Anstellwinkel, der  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}$  entspricht, einen Energiebereich bis wenige meV über dem Bandboden abdeckt und daher die Simulation bei diesem  $k_{||}$ -Wert sehr sensitiv auf das Energie-Quant ist, das ja der kleinsten Energie entspricht, bei der Intraband-Relaxation noch möglich ist. Die starke Abhängigkeit der Simulation für  $k_{||} = 0.07 \text{ \AA}$  vom Wert des Energie-Quants findet sich bei allen Anfangs-Besetzungen und Verlustraten. Mit einem Quant von  $< 3 \text{ meV}$  ist es unmöglich, die gemessenen Kurven gut wiederzugeben. Dies ermöglicht es, unabhängig von den anderen freien Parametern der Simulation, den Wert des Energie-Quants auf  $(4 \pm 1) \text{ meV}$  zu bestimmen. Dieser Wert, der gut mit den Literaturwerten der Libronen-Energien in festem und adsorbiertem Stickstoff übereinstimmt (siehe oben), ist ein wichtiges Argument dafür, dass der Intraband-Zerfall auf niederenergetischen Adsorbat-Moden beruht: Wäre der Mechanismus eine Wechselwirkung mit den Metall-Elektronen, so wäre kein Grund zu erkennen, warum die Relaxationsrate bei einer Energie von 3–4 meV auf Null absinken sollte.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass der Wert des Parameters  $\alpha$ , der die untere Grenze der inversen Zerfallsrate ins Volumen bestimmt (siehe Gl. 5.45 und den Absatz danach), für die in Abb. 5.22(a), (b) und (d) gezeigten Kurven 0.3 und für die in (c) gezeigten Kurven 0.2 beträgt.

Im Vergleich mit den Rechnungen von Gauyacq [5.35] sind die Intraband-Relaxationsraten, die sich aus der Simulation ergeben, deutlich größer. Vergleicht man Gauyacqs auf der Basis der realistischen Wellenfunktion berechnete Energie-Verlustrate für den  $J = 2 \rightarrow 4$ -Übergang (Abb. 5.20, durchgezogene Linie) bei einer Energie von  $E_{||} = 50 \text{ meV}$  (entspricht  $k_{||} = 0.11 \text{ \AA}^{-1}$ ) mit den in Abb. 5.22 gezeigten Raten aus der Simulation, so sind letztere um einen Faktor zwischen 6 und 11 größer. Die wahrscheinlichste Erklärung für diese Diskrepanz ist unserer Ansicht nach der Einfluss der  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz, die in Gauyacqs Rechnungen nicht berücksichtigt wird. Eine weitere Möglichkeit



### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

wäre, dass die Stickstoff-Schicht relativ ungeordnet ist und einige Moleküle doch näher am Ort des Maximums der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion liegen als vom Modell des dielektrischen Kontinuums vorausgesagt, was, wie Abb. 5.20 zeigt, den Anregungsquerschnitt deutlich vergrößern würde.

Innerhalb der Simulation lässt sich auch die bei einem bestimmten Spektrometerwinkel gemessene Energie des ( $n = 1$ )-Zustands simulieren. Bei resonanter Anfangsbesetzung des ( $n = 1$ )-Bandes (Abb. 5.22(a)–(c)) wird die hohe Population bei kleinen  $k_{||}$  wegen der endlichen Winkelauflösung des Spektrometers auch bei anderen Spektrometerwinkeln nachgewiesen, wodurch die mittlere gemessene ( $n = 1$ )-Energie bei höheren Detektorwinkeln zu etwas kleineren Werten verschoben wird. Infolgedessen erscheint die effektive Masse des ( $n = 1$ ) leicht erhöht. Im Fall von Abb. 5.22(a) beträgt sie z.B. bei Pump-Probe-Verzögerung Null  $m_{\text{eff}} = 1.13 m_e$  (in der Simulation mit einer wirklichen effektiven Masse von  $m_{\text{eff}} = m_e$ ). Tatsächlich wurde für den ( $n = 1$ ) auf 1 ML  $\text{N}_2$ / 1 ML Xe/Cu(111) eine Masse von  $(1.3 \pm 0.3) m_e$  gemessen, was für einen BLZ, der hauptsächlich im Vakuum liegt, eher hoch ist. Dies geht offenbar teilweise auf den genannten Artefakt zurück.

Um die Ergebnisse der Simulation zusammenzufassen: Die gemessenen Kreuzkorrelations-Kurven des ( $n = 1$ ) auf 1 ML  $\text{N}_2$ /1 ML Xe/Cu(111) können mit geeigneten Parametern, wobei insbesondere die Anfangsverteilung und die Intraband-Relaxationsrate zu nennen sind, gut reproduziert werden. Das allein erlaubt noch keine Rückschlüsse auf den Mechanismus, da die Simulation auf jede Art der Intraband-Relaxation anwendbar ist. Ein wichtiges Ergebnis ist jedoch, dass die Anregungsenergie des zugrundeliegenden Mechanismus offenbar gequantelt ist. Jedenfalls geht die Anregungswahrscheinlichkeit bei einer Elektronenenergie von 3–4 meV oberhalb des Bandbodens abrupt gegen Null, wie der Vergleich mit den Messungen eindeutig und unabhängig von anderen Parametern zeigt. Dies lässt sich gut mit der Anregung von Adsorbat-Schwingungen, aber schlecht mit einer Wechselwirkung mit den Substrat-Elektronen vereinbaren. Dazu kommt, dass das Energie-Quant von  $(4 \pm 1)$  meV sehr gut mit den bekannten Libronen- und Phononen-Energien von festem oder adsorbiertem Stickstoff übereinstimmt. Diese Ergebnisse unterstützen die Vermutung, dass der beobachtete Intraband-Zerfall auf der Anregung von niederenergetischen  $\text{N}_2$ -Moden durch die BLZ-Elektronen beruht. Der alternative Mechanismus, Energieverlust der BLZ-Elektronen durch Wechselwirkung mit den Substrat-Elektronen, ist mehrere Größenordnungen schwächer als der beobachtete Effekt, wie

### 5.2.6. Intraband-Zerfall durch Anregung von Adsorbat-Moden

Rechnungen im Rahmen der Theorie der Fermi-Flüssigkeiten bzw. klassische Rechnungen zur "Bildladungs-Reibung" zeigten (siehe Abschnitte 5.2.4, 5.2.5).

Die Relaxationsraten, die sich aus dem Vergleich der Simulation mit den Messungen ergeben, sind auch etwa eine Größenordnung höher als die von J.-P. Gauyacq auf der Basis der realistischen ( $n = 1$ )-Wellenfunktion berechneten Raten. Allerdings wurde bei diesen Rechnungen nur das statische Quadrupolmoment der  $N_2$ -Moleküle berücksichtigt. Da die  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz der  $N_2$ -Moleküle durch Polarisierungseffekte nur einen energetischen Abstand von 0.9 eV vom ( $n = 1$ )-Zustand hat, ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass beispielsweise der Anregungsquerschnitt von frustrierten Rotationen (Libronen) durch den Einfluss der  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz deutlich erhöht wird, wie Vergleiche mit dem freien  $N_2$ -Molekül zeigen. Eine weitere Möglichkeit, die zu einer erhöhten Intraband-Relaxationsrate führen könnte, wäre eine Korrugation der  $N_2$ -Schicht, aufgrund derer sich einige  $N_2$ -Moleküle näher am Ort des Maximums der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion befänden als vom Modell des dielektrischen Kontinuums vorausgesagt. Zwei Effekte könnten zu einer solchen Korrugation führen: Zum Einen die Tatsache, dass die Unterlage der  $N_2$ -Schicht, die Xe-Monolage, nicht völlig "flach" ist, da sie nicht kommensurabel zum Cu-Substrat ist, zum Anderen die Tendenz der  $N_2$ -Moleküle, sich senkrecht zueinander auszurichten.

Die Anregung niederenergetischer Schwingungsmoden durch Elektronenstreuung ist somit die wahrscheinlichste Erklärung für den beobachteten Intraband-Zerfall. Damit handelt es sich hier, nach der von Ge et al. beobachteten Bildung eines Polaron-artigen Zustands in Alkan-Lagen auf Ag(111) [5.6], um ein weiteres Beispiel für Energietransfer von einem Elektron in einem Bildladungszustand auf Kernkoordinaten eines Adsorbats. Dieser Vorgang entspricht nicht dem MGR-Modell [5.39], in dem ein Adsorbat durch Anlagerung eines Elektrons für eine endliche Zeit auf eine elektronisch angeregte Potentialfläche angehoben wird. Das MGR-Modell setzt voraus, dass das Elektron am Ort eines Moleküls lokalisiert ist. Auf  $N_2/Xe/Cu(111)$  wird jedoch kein Übergang vom delokalisierten Bildladungszustand zu einem lokalisierten Zustand beobachtet. Vielmehr verhält sich das Elektron parallel zur Oberfläche wie ein freies Elektron, das seine kinetische Energie durch sukzessive niederenergetische Streuprozesse verliert. Die Rolle der Oberfläche besteht hierbei darin, einerseits das Elektron im Bildladungszustand "festzuhalten", andererseits die  ${}^2\Pi_g$ -Resonanz des  $N_2$ -Moleküls energetisch nach unten zu verschieben, was vermutlich einer der Gründe für die erhöhte Relaxationsrate ist.

**Literatur**

- [5.1] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2004.
- [5.2] E. Knoesel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995) 409.
- [5.3] G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 423.
- [5.4] A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998) 271.
- [5.5] R. Matzdorf, G. Meister und A. Goldmann, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 14807.
- [5.6] N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney und C. B. Harris, *Science* 279 (1998) 202.
- [5.7] N. V. Smith, *Phys. Rev. B* 32 (1985) 3549.
- [5.8] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *Prog. Surf. Sci.* 32 (1990) 111.
- [5.9] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid state physics* (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [5.10] D. Pines und P. Nozieres, *The theory of quantum liquids*, Bd. 1: *Normal Fermi liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [5.11] H. Petek und S. Ogawa, *Prog. Surf. Sci.* 56 (1998) 239.
- [5.12] E. Knoesel, A. Hotzel, T. Hertel, M. Wolf und G. Ertl, *Surf. Sci.* 368 (1996) 76.
- [5.13] E. Knoesel, Dissertation, Freie Universität Berlin (1997).
- [5.14] E. Knoesel, A. Hotzel und M. Wolf, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 12812.
- [5.15] E. V. Chulkov, I. Sarria, V. M. Silkin, J. M. Pitarke und P. M. Echenique, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 4947.
- [5.16] *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, Bd. III-15, Hrsg. K.-H. Hellwege und J. L. Olsen (Springer, Berlin, 1985).
- [5.17] P. B. Johnson und R. W. Christy, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 1315.
- [5.18] H. Ibach und H. Lüth, *Festkörperphysik* (Springer, Berlin, 1995).
- [5.19] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [5.20] J. B. Smith und H. Ehrenreich, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 923.
- [5.21] *Physik Daten*, Bd. 18, Hrsg. H. Behrens und G. Ebel (Fachinformationszentrum, Karlsruhe, 1981).
- [5.22] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner, Stuttgart, 1985).
- [5.23] T. A. Scott, *Phys. Rep.* 27 (1976) 89.

- [5.24] S. E. Roosevelt und L. W. Bruch, Phys. Rev. B 41 (1990) 12236.
- [5.25] S. Sengupta, O. Opitz, D. Marx und P. Nielaba, Europhys. Lett. 24 (1993) 13.
- [5.26] Zeppenfeld, J. Goerge, V. Diercks, R. Halmer, R. David, G. Comsa, A. Marmier, C. Ramseyer und C. Girardet, Phys. Rev. Lett. 78 (1997) 1504.
- [5.27] A. Marmier, C. Ramseyer, P. N. M. Hoang, C. Girardet, J. Goerge, P. Zeppenfeld, M. Büchel, R. David und G. Comsa, Surf. Sci. 383 (1997) 321.
- [5.28] C. Ramseyer, C. Girardet, F. Bartolucci, G. Schmitz, R. Franchy, D. Teillet-Billy und J. P. Gauyacq, Phys. Rev. B 58 (1998) 4111.
- [5.29] L. W. Bruch und F. Y. Hansen, Phys. Rev. B 57 (1998) 9285.
- [5.30] J. Jupille, J.-J. Ehrhardt, D. Fargues und A. Cassuto, Faraday Discuss. Chem. Soc. 89 (1990) 323.
- [5.31] F. Y. Hansen, V. L. P. Frank, H. Taub, L. W. Bruch, H. J. Lauter und J. R. Dennison, Phys. Rev. Lett. 64 (1990) 764.
- [5.32] T. H. M. v. d. Berg und A. v. d. Avoird, Phys. Rev. B 43 (1991) 13926.
- [5.33] M. A. Morrison, B. C. Saha und T. L. Gibson, Phys. Rev. A 36 (1987) 3682.
- [5.34] E. Gerjuoy und S. Stein, Phys. Rev. 97 (1955) 1671.
- [5.35] J. P. Gauyacq, persönliche Mitteilung (1999).
- [5.36] T.-C. Chiang, G. Kaindl und T. Mandel, Phys. Rev. B 33 (1986) 695.
- [5.37] F. Carnovale, J. B. Peel und R. G. Rothwell, J. Chem. Phys. 88 (1988) 642.
- [5.38] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 88-91 (1998) 577.
- [5.39] D. Menzel und R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.