

### **6. 2PPE von Benzol auf Cu(111)**

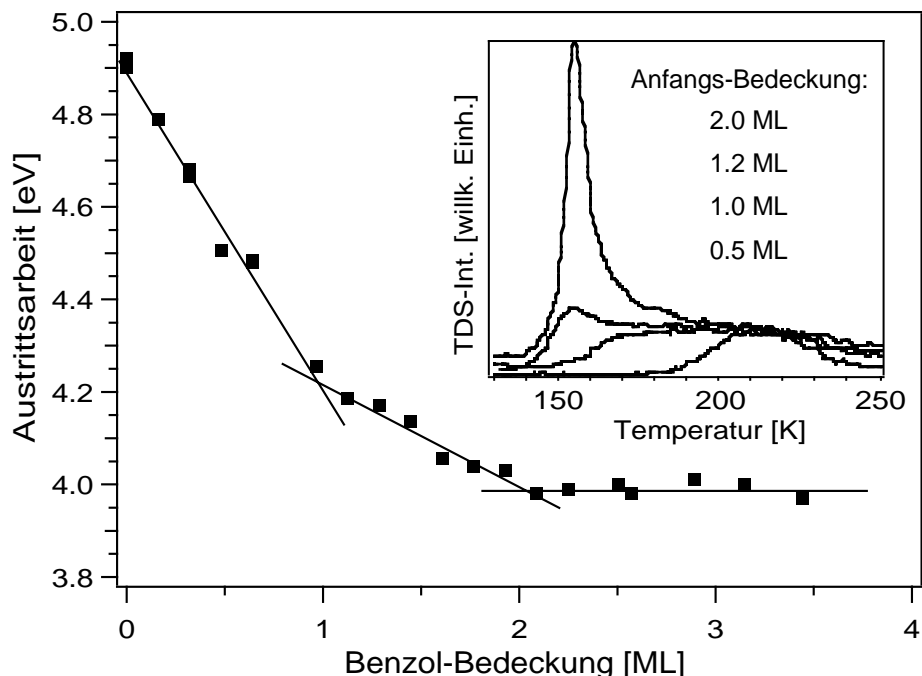
In diesem Kapitel wird mit  $C_6H_6$  (Benzol) auf Cu(111) ein Beispiel für 2PPE von einer chemisorbierten Adsorbat-Schicht aus organischen Molekülen auf einer Metalloberfläche vorgestellt. Die neu auftretenden elektronischen Zustände sind unbesetzte Zustände: Einerseits die ersten Bildladungszustände (BLZ) der  $C_6H_6$ -Mono- und Doppellage, die im 2PPE-Prozess als Zwischenzustände auftreten, andererseits ein Benzol-induzierter Zustand oberhalb der Vakuum-Energie, der als Endzustand im 2PPE-Prozess auftritt. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) wird sowohl zur Beschreibung der BLZ, als auch zur Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands angewendet. Letzterer geht wahrscheinlich auf das zweite unbesetzte Orbital ( $b_{2g}$ ) der  $C_6H_6$ -Moleküle in der ersten Lage zurück. Während sich der ( $n = 1$ )-BLZ der  $C_6H_6$ -Monolage recht gut mit dem DCM beschreiben lässt, ist die ( $n = 1$ )-Lebensdauer auf der Doppellage deutlich kürzer als vom DCM vorausgesagt. Auch zeigt der ( $n = 1$ ) auf der  $C_6H_6$ -Doppellage eine erhöhte effektive Masse parallel zur Oberfläche. Beide Effekte werden auf die lose Anordnung der aufrecht stehenden  $C_6H_6$ -Moleküle in der zweiten Lage zurückgeführt, die zu einer offenen Überstruktur mit starker Korrugation des Potentials führt. Der Zusammenhang zwischen Korrugation und effektiver Masse parallel zur Oberfläche wird mit dem aus der Festkörperphysik bekannten Kronig-Penney-Modell beschrieben.

Die Präparation der  $C_6H_6$ -Bedeckung auf Cu(111) wurde in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Abb. 6.1 (kleines Bild) zeigt noch einmal thermische Desorptions-(TD-) Spektren von verschiedenen  $C_6H_6$ -Bedeckungen auf Cu(111), die in Beziehung zur Austrittsarbeit gesetzt werden (großes Bild). Gezeigt werden TD-Spektren von 0.5, 1.0, 1.2 und 2.0 ML  $C_6H_6/Cu(111)$ , wobei das Spektrum von 1 ML die Bedeckungseinheit ML definiert. Während sich die Desorption der ersten  $C_6H_6$ -Lage über einen breiten Temperaturbereich (150 bis 240 K) hinzieht, was auch in anderen Chemisorptions-Systemen beobachtet wird (beispielsweise CO/Cu(111) [6.1]), desorbiert die zweite Lage in einem scharfen Peak bei 155 K mit lediglich einem leichten Ausläufer zu höheren Temperaturen, was darauf hindeutet, dass die zweite Lage eher physisorbierten Charakter hat.

Die TDS-Ergebnisse stimmen mit denen von Xi et al. [6.2] überein. Das Wachstum der Monolage ist nach Anbieten einer Dosis von 2.5 L (1 Langmuir = 1 L =  $10^{-6}$  Torr·s) vollendet. Bei weiterem Dosieren wächst bis zu einer Dosis von 7 L der Peak der zweiten Lage bei einer Desorptionstemperatur von 155–157 K. Bei einer Dosis über 7 L verschiebt sich der Peak der zweiten Lage

(bzw. Multilagen-Peak) zu einer Temperatur von 152 K. Auf der Grundlage dieser TDS-, sowie HREELS-Messungen (hochaufgelöste Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie) schätzten Xi et al. das Verhältnis der Moleküldichten der ersten und der zweiten Lage zu 1:1.8 [6.2]. Im Gegensatz dazu beträgt das Dichteverhältnis zwischen zwei benachbarten Lagen in festem  $C_6H_6$  1:1 [6.3]. Die 2PPE-Messungen deuten darauf hin, dass entgegen den Ergebnissen aus [6.2] die Doppellage schon bei einer Bedeckung von 2 ML vollendet ist, das Dichteverhältnis zwischen der ersten und der zweiten Lage  $C_6H_6$  auf Cu(111) also ebenfalls 1:1 beträgt, wie im Folgenden gezeigt wird.

Wie Abb. 6.1 (großes Bild) zeigt, geht die Adsorption von  $C_6H_6$  mit einer deutlichen Abnahme der Austrittsarbeit  $\Phi$  einher. Von der sauberen Cu(111)-Oberfläche bis zur vollendeten Monolage (1 ML) nimmt  $\Phi$  linear mit der Bedeckung von 4.9 eV auf 4.2 eV ab. Dies stimmt mit dem Verhalten von  $C_6H_6/Ag(111)$  überein, wo sich die Austrittsarbeit durch Adsorption einer Monolage ebenfalls um  $-0.7$  eV ändert [6.4]. Bei 1 ML  $C_6H_6/Cu(111)$  ändert sich die Ableitung von  $\Phi$  nach der Bedeckung, die Abnahme mit der Bedeckung wird schwächer. Zwischen 1 ML und 2 ML  $C_6H_6$  nimmt  $\Phi$  wiederum linear mit der Bedeckung bis auf 4.0 eV ab. Bei höheren Bedeckungen bleibt die

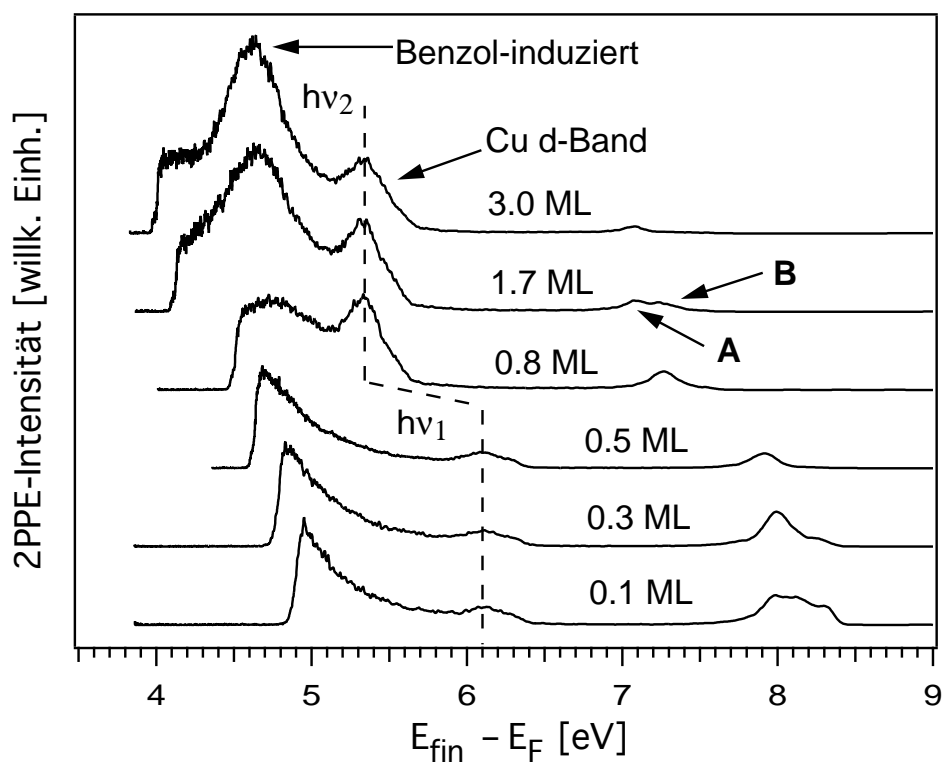


**Abb. 6.1:** Kleines Bild: TD-Spektren von  $C_6H_6/Cu(111)$  bei verschiedenen Anfangsbedeckungen. Die Monolage desorbiert über einen breiten Temperaturbereich (150–240 K), charakteristisch für eine chemisorbierte Spezies. Die höheren Lagen, die eher physisorbierten Charakter haben, zeigen einen scharfen Desorptionspeak bei 155 K. Großes Bild: Änderung der Austrittsarbeit von  $C_6H_6/Cu(111)$  mit der Bedeckung.

## 6. 2PPE von Benzol auf Cu(111)

Austrittsarbeit konstant. Das abrupte Ende des Abfalls von  $\Phi$  mit der Bedeckung deutet darauf hin, dass die  $C_6H_6$ -Doppellage bei einer Bedeckung von 2.0 ML vollendet ist. Im Gegensatz zur Situation bei 1 ML stimmen hier die 2PPE-Ergebnisse nicht mit denen der TDS überein, die ja auf eine Vollendung der Doppellage bei 2.8 ML hinweisen. Da die auf  $C_6H_6/Cu(111)$  beobachteten Bildladungszustände (wie im Folgenden dargelegt) mit dem Austrittsarbeitsverhalten übereinstimmen, schließen wir, dass die  $C_6H_6$ -Doppellage bei einer Bedeckung von 2.0 ML vollendet ist.

Abb. 6.2 zeigt 2PPE-Spektren von  $C_6H_6/Cu(111)$  bei verschiedenen Bedeckungen. Die Photonenenergie betrug für die drei Spektren bei niedrigerer Bedeckung (0.1, 0.3 und 0.5 ML)  $h\nu = 4.12$  eV, für die drei Spektren bei höherer Bedeckung (0.8, 1.7 und 3.0 ML)  $h\nu = 3.73$  eV, um Ein-Photonen-Photoemission



**Abb. 6.2:** 2PPE-Spektren von  $C_6H_6/Cu(111)$  bei verschiedenen Bedeckungen. Die drei Spektren bei niedrigen Bedeckungen sind mit einer Photonenenergie von  $h\nu_1 = 4.12$  eV aufgenommen, die drei Spektren bei hohen Bedeckungen mit  $h\nu_2 = 3.73$  eV (Pump- und Probe-Puls waren jeweils identisch). Der Peak bei 6.1 eV bzw. 5.3 eV rührt von den Cu-d-Bändern her. Bei 0.1 ML  $C_6H_6$  (unterstes Spektrum) ist der ( $n = 0$ )-Zustand stark verbreitert, bei höherer Bedeckung verschwindet der ( $n = 0$ ) und an gleicher Stelle erscheint Peak "A", der als BLZ identifiziert wird, ebenso wie Peak "B", der ab einer Bedeckung von 1.5 ML erscheint. Bei  $> 2.0$  ML ist Peak "A" verschwunden und nur noch Peak "B" vorhanden. Ab einer Bedeckung von 1.7 ML erscheint ein breiter Peak bei  $E - E_F = 4.6$  eV, der zu einem Endzustand im 2PPE-Prozess gehört und einem unbesetzten  $C_6H_6$ -Orbital zugeordnet wird (siehe Text).

zu vermeiden. Es wurde nur ein p-polarisierter Laserpuls verwendet, der gleichzeitig als Pump- und Probe-Puls diente. Die Spektren sind gegen die Endzustands-Energie  $E_{\text{fin}}$  aufgetragen, d.h. die gemessene kinetische Energie, die um die Austrittsenergie-Differenz zwischen Probe und Spektrometer korrigiert ist. Der Nullpunkt der Energieachse ist die Fermi-Energie  $E_{\text{F}}$ . Das Spektrum bei 0.1 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$  zeigt einen Peak bei 6.1 eV, der von den Cu-d-Bändern herrührt, und den stark verbreiterten Peak des besetzten Oberflächenzustands ( $n = 0$ ) der Cu(111)-Oberfläche bei 8 eV. Die Verbreiterung des ( $n = 0$ ) bei beginnender  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Adsorption wurde auch von Munakata et al. beobachtet [6.5]. Bei einer Bedeckung von  $\approx 1.7$  ML erscheint ein neuer, Benzol-induzierter Peak bei 4.6 eV mit einer Halbwertsbreite von 0.5 eV. Der d-Band-Peak wird wegen der geänderten Photonenenergie im Spektrum verschoben, bleibt aber qualitativ gleich. Anstelle des ( $n = 0$ )-Peaks treten zwei teilweise überlagerte Peaks auf, die mit "A" und "B" bezeichnet sind. Das Spektrum von 3 ML  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$  ähnelt weitgehend dem von 1.7 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$ , bis auf die Tatsache, dass an Stelle der beiden Peaks "A" und "B" nun wieder nur ein Peak bei 7.1 eV auftritt.

Munakata et al. [6.5, 6.6] beobachteten Feinstruktur im niederenergetischen Bereich des 2PPE-Spektrums von  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$ . Das von ihnen mit einer Photonenenergie von 3.87 eV gemessene Spektrum zeigt eine Folge von 4 Peaks mit Abständen von ca. 0.2 eV. Diese Beobachtung wird durch unsere Messungen nicht bestätigt. Es ist nicht klar, bei welcher Bedeckung die Feinstruktur in [6.5, 6.6] beobachtet wurde – die angegebene  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Dosis entspricht einer Bedeckung von 0.4 ML, während die Austrittsarbeit auf eine Bedeckung von 1–2 ML schließen lässt. Bei keiner Bedeckung konnte die beobachtete Feinstruktur von uns reproduziert werden. Eine mögliche Erklärung ist, dass die vier Peaks in [6.5, 6.6] entweder auf räumliche Inhomogenitäten oder auf eine zeitliche Veränderung der  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Bedeckung während der Messung zurückzuführen sind.

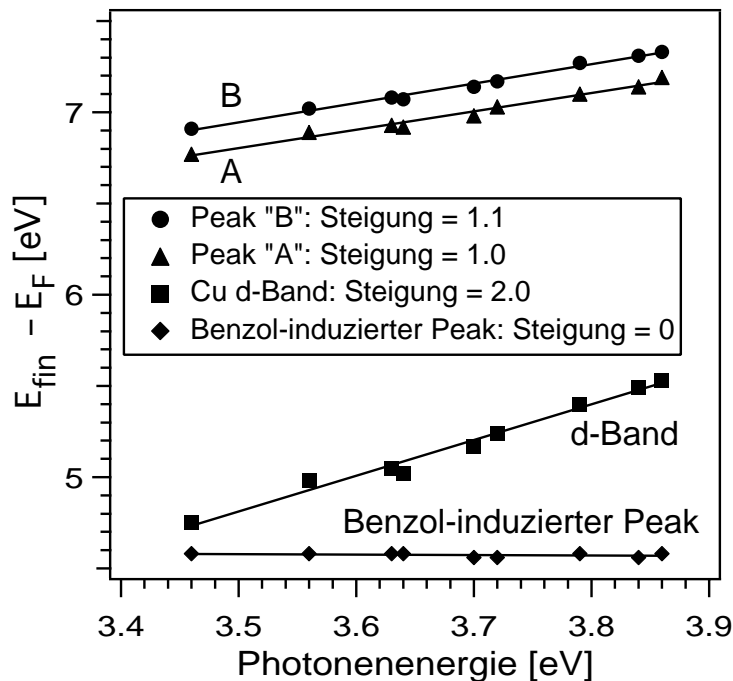
Abb. 6.3 zeigt die energetischen Positionen der Peaks im Spektrum von 1.7 ML  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$  als Funktion der Photonenenergie. Aufgetragen ist die Endzustands-Energie  $E_{\text{fin}}$  der Peaks. Abb. 6.3 ist ein schönes Beispiel dafür, wie die Photonenenergie-Abhängigkeit zur Zuordnung von Peaks zu Anfangs-, Zwischen- oder Endzuständen im 2PPE-Prozess genutzt werden kann (siehe auch Gln. 3.24, 3.25). In diesem Zusammenhang kann unter einem "Zustand" auch ein Punkt hoher Zustandsdichte (DOS) in einer Bandstruktur verstanden werden, etwa im Fall des d-Band-Peaks. Bei einer Änderung der Photonenenergie um  $\Delta h\nu$  verschiebt sich der d-Band-Peak um den Betrag  $2.0 \cdot \Delta h\nu$ , was zeigt,

## 6. 2PPE von Benzol auf Cu(111)

dass es sich um einen Anfangszustands-Peak handelt, der von einem Punkt hoher DOS bei der Energie  $E = E_{\text{fin}}(\text{Peak}) - 2h\nu$  stammt.

Dagegen ist die energetische Position des Benzol-induzierten Peaks 4.6 eV oberhalb von  $E_F$  unabhängig von der Photonenenergie. Demnach handelt es sich hierbei um einen Endzustands-Peak, der von einem unbesetzten Zustand bei  $E_{\text{fin}}$  verursacht wird. Dieser Zustand wird im 2PPE-Prozess durch das zweite (Probe-) Photon bevölkert. Da der Zustand oberhalb der Vakuum-Energie  $E_{\text{Vak}}$  liegt, koppelt er an das Kontinuum der Vakuum-Zustände; die Besetzung des Zustands führt also mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Emission des Elektrons. Da der Zustand zu einer erhöhten lokalen Zustandsdichte an der Oberfläche führt, verstärkt seine Anwesenheit die Anregung durch das Probe-Photon und damit die Elektronen-Emission, was zu dem beobachteten Peak im 2PPE-Spektrum führt.

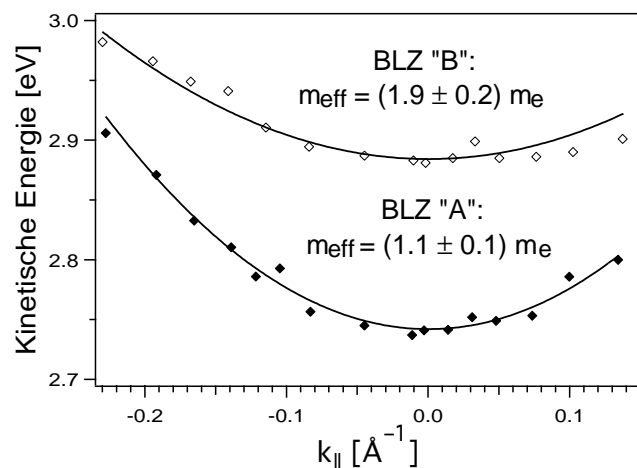
Die Peaks "A" und "B" verschieben sich proportional zur Photonenenergie mit einer Proportionalitätskonstante von  $\approx 1$  (1.0 bzw. 1.1), sind also Zwischenzustands-Peaks, die von unbesetzten Zuständen bei  $E = E_{\text{fin}}(\text{Peak}) - h\nu$  herühren. Da die Zustände "A" und "B" im Energiebereich von 1 eV unterhalb der Vakuum-Energie  $E_{\text{Vak}}$  liegen, liegt die Vermutung nahe, dass es sich um BLZ



**Abb. 6.3:** Verschiebung der Peaks im 2PPE-Spektrum von 1.7 ML  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$  (siehe Abb. 6.2) mit der Photonenenergie. Anhand der Steigung werden die Peaks "A" und "B" als Zwischenzustands-Peaks und der Benzol-induzierte Peak bei  $E - E_F = 4.6$  eV als Endzustands-Peak identifiziert. Der Cu-d-Band-Peak verschiebt sich als Anfangszustands-Peak mit  $2\Delta h\nu$ .

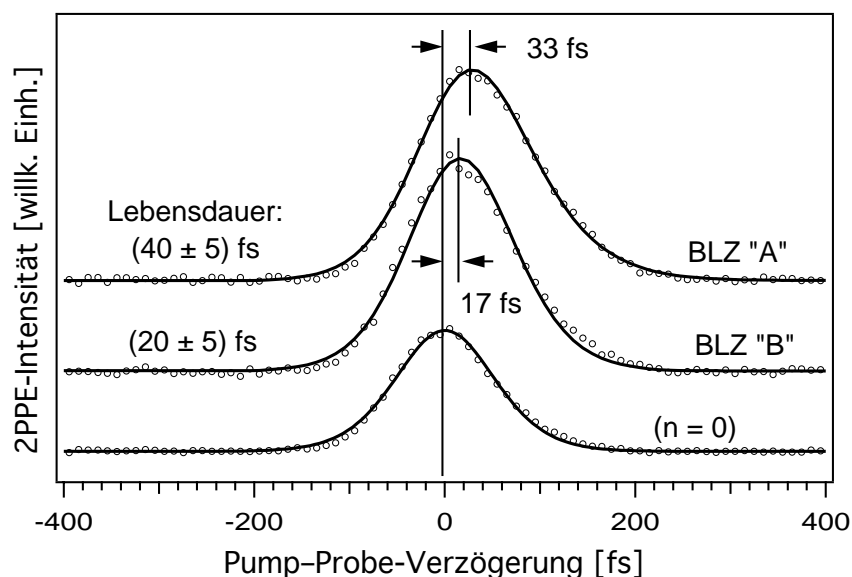
handelt. Diese wird durch die Tatsache unterstützt, dass beide Peaks nur mit p-polarisiertem Licht beobachtet werden, die Zustände also  $\sigma$ -Symmetrie bezüglich der Oberflächen-Normalen haben. Dagegen treten sowohl der d-Band-Peak, als auch der Peak des Benzol-induzierten Endzustands, auch bei s-polarisiertem Licht mit ähnlicher Intensität auf. Auch die Dispersion der Zustände "A" und "B" parallel zur Oberfläche, die in Abb. 6.4 gezeigt ist, ist insofern typisch für BLZ, als es sich um eine positive, parabolische Dispersion handelt. Die effektive Masse von  $m_{\text{eff}} = (1.1 \pm 0.1) m_e$  von Zustand "A" ist praktisch gleich der freien Elektronenmasse  $m_e$ , was typisch für einen BLZ ist, dessen Wellenfunktion mehrheitlich im Vakuum liegt. Dagegen ist die effektive Masse von Zustand "B" mit  $m_{\text{eff}} = (1.9 \pm 0.2) m_e$  auffällig hoch. Die Dispersionsmessung (Abb. 6.4) wurde bei einer Bedeckung von 1.5 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$  durchgeführt. Der Benzol-induzierte Endzustand zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit keine Dispersion ( $m_{\text{eff}} \approx \infty$ ), es handelt sich bei ihm also um einen lokalisierten Zustand.

Die Lebensdauern der Zustände "A" und "B" wurden bei einer Bedeckung von 1.5 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$  mit zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie gemessen. Dazu wurden p-polarisierte Pump- und Probe-Pulse mit Photonenenergien von  $h\nu_{\text{Pump}} = 3.75$  eV und  $h\nu_{\text{Probe}} = 1.88$  eV verwendet. Abb. 6.5 zeigt die Kreuzkorrelationskurven auf den Peaks "A" und "B" sowie auf dem ( $n = 0$ )-Peak der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Letztere gibt die Kreuzkorrelations-Funktion  $K_{I_1, I_2}$  der Pump- und Probe-Pulse wieder (vergl. Abschnitt 3.2.3). Die Lebensdauern der Zustände "A" und "B" wurden bestimmt, indem an die Kreuzkorrelations-



**Abb. 6.4:** Dispersion der BLZ "A" und "B" auf 1.5 ML  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Cu}(111)$  parallel zur Oberfläche. Der BLZ "A" zeigt eine effektive Masse in der Nähe der freien Elektronenmasse  $m_e$ , was typisch für einen BLZ ist, dessen Wellenfunktion hauptsächlich im Vakuum liegt. Dagegen ist die effektive Masse des BLZ "B" mit  $(1.9 \pm 0.2) m_e$  deutlich größer, was auf die starke Korrugation der zweiten  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lage zurückgeführt wird (Abschnitt 6.1.2).

## 6. 2PPE von Benzol auf Cu(111)



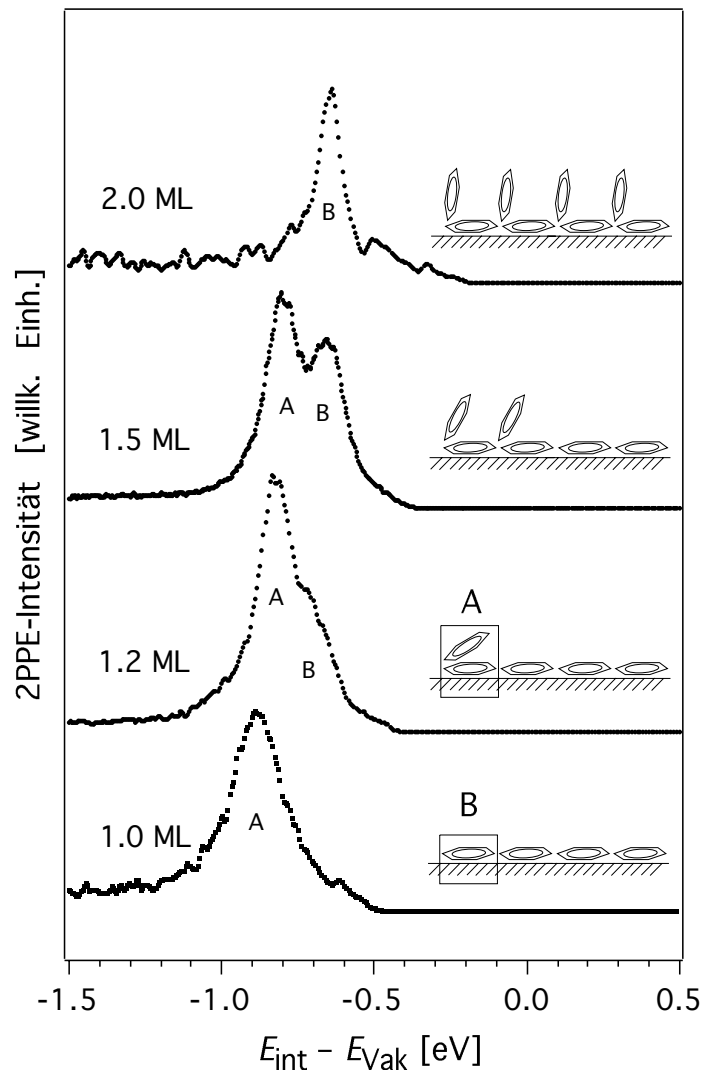
**Abb. 6.5:** Kreuzkorrelations-Kurven auf den BLZ-Peaks "A" und "B" auf 1.5 ML  $C_6H_6/Cu(111)$ . Die Kreuzkorrelations-Kurve des  $(n = 0)$ -Peaks auf der sauberen  $Cu(111)$ -Oberfläche gibt die Kreuzkorrelations-Funktion der Pump- und Probe-Pulse wieder. Da die Lebensdauern der BLZ kürzer als die Pulsdauer von 80 fs sind, äußern sie sich in erster Linie durch die Verschiebung der Maxima der Kreuzkorrelations-Kurven.

Kurven jeweils die Faltung von  $K_{I_1, I_2}$  mit einer exponentiellen Zerfallsfunktion (Gl. 3.40) angepasst wurde. Diese Auswertung ergab Lebensdauern von  $(40 \pm 5)$  fs für Zustand "A" und  $(20 \pm 5)$  fs für Zustand "B". Da diese Lebensdauern kürzer als die Laserpulse (FWHM = 80 fs) sind, liegt die Hauptinformation der Kreuzkorrelations-Kurven in Abb. 6.5 in der Verschiebung der Maxima gegenüber dem Maximum der  $(n = 0)$ -Kurve. Die Bestimmung der Lebensdauern ist daher nur mit unterschiedlichen Pump- und Probe-Pulsen möglich.

Aus der energetischen Lage, der Symmetrie, der Dispersion und den Lebensdauern der Zustände "A" und "B" wird der Schluss gezogen, dass es sich bei ihnen um Bildladungszustände der  $C_6H_6$ -bedeckten  $Cu(111)$ -Oberfläche handelt. Der besetzte Oberflächenzustand  $(n = 0)$ , der bei beginnender  $C_6H_6$ -Adsorption stark verbreitert wird (Abb. 6.2), verschwindet bei weiterer Adsorption, wie bereits mit inverser Photoemissions-Spektroskopie beobachtet wurde [6.7]. Der Benzol-induzierte Endzustand 4.6 eV oberhalb von  $E_F$  wird einem unbesetzten Orbital des  $C_6H_6$ -Moleküls zugeordnet. Darauf deutet das Ergebnis der Dispersionsmessung hin, nach der es sich um einen lokalisierten Zustand handelt ( $m_{\text{eff}} \approx \infty$ ). Damit wurde erstmals ein unbesetzter Zustand eines chemisorbierten Moleküls als Endzustand in der 2PPE-Spektroskopie nachgewiesen. Bevor in Abschnitt 6.2 die genauere Zuordnung dieses Zustands diskutiert wird, werden im nächsten Abschnitt die BLZ "A" und "B" näher besprochen.

6.1. Bildladungszustände auf  $C_6H_6/Cu(111)$ 

Abb. 6.6 zeigt die Entwicklung der BLZ "A" und "B" mit der Bedeckung zwischen 1 und 2 ML  $C_6H_6/Cu(111)$ . Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustands-Energie  $E_{\text{int}} = E_{\text{fin}} - h\nu$  aufgetragen, wobei der Nullpunkt der Energie-Achse die Vakuum-Energie der jeweiligen Bedeckung ist. Die 2PPE-Intensität ist auf die Intensität des d-Band-Peaks normiert (siehe Abb. 6.2). Bei 1 ML  $C_6H_6/Cu(111)$  tritt nur Peak "A" auf, der deutlich breiter ist als bei



**Abb. 6.6:** Entwicklung der BLZ "A" und "B" auf  $C_6H_6/Cu(111)$  mit der Bedeckung. Die BLZ "A" und "B" werden als  $(n = 1)$ -Zustände auf der  $C_6H_6$ -Mono- bzw. Doppellage identifiziert. Aus dem Verschwinden des BLZ "A" bei 2.0 ML und dem Austrittscharakter (Abb. 6.1) wird geschlossen, dass das Wachstum der Doppellage bei 2.0 ML abgeschlossen ist. Die Verbreiterung von Peak "A" bei 1.0 ML geht vermutlich auf Unordnung der ersten  $C_6H_6$ -Lage zurück.



### 6.1. Bildladungs Zustände auf $C_6H_6/Cu(111)$

den höheren Bedeckungen, was vermutlich auf Unordnung der ersten  $C_6H_6$ -Lage zurückgeht. Bei 1.2 ML  $C_6H_6$  erscheint eine Schulter auf der hochenergetischen Seite von Peak "A", bei 1.5 ML  $C_6H_6$  sind die Peaks "A" und "B" klar getrennt, und bei einer Bedeckung von 2.0 ML ist nur noch Peak "B" zu sehen. Dies deutet darauf hin, dass die Peaks "A" und "B" jeweils vom ersten BLZ ( $n = 1$ ) der  $C_6H_6$ -Monolage bzw. -Doppellage auf Cu(111) herrühren. Die Tatsache, dass Peak "A" bei einer Bedeckung von 2.0 ML verschwunden ist, deutet darauf hin, dass bei dieser Bedeckung das Wachstum der zweiten Lage vollendet ist, was auch mit der Entwicklung der Austrittsarbeit übereinstimmt (Abb. 6.1). In den Piktogrammen neben den Spektren ist die Zuordnung der Peaks "A" und "B" zu Bereichen mit unterschiedlicher Bedeckung verdeutlicht. Die Darstellung der ersten Lage durch flach liegende (parallel zur Oberfläche orientierte) Moleküle und der zweiten Lage durch aufrecht stehende (senkrecht zur Oberfläche orientierte) Moleküle entspricht den Ergebnissen der HREELS- und NEXAFS- ("near-edge X-ray absorption fine structure") Messungen von Xi et al. [6.2]. Aus diesen Messungen geht allerdings nicht hervor, ob die Moleküle der zweiten Lage völlig senkrecht zur Oberfläche orientiert sind oder einen kleinen Neigungswinkel gegenüber der Oberflächen-Normalen haben.

Die BLZ "A" und "B" liegen  $(3.3 \pm 0.1)$  eV bzw.  $(3.45 \pm 0.1)$  eV oberhalb von  $E_F$ , was bezüglich der Vakuum-Energien der Monolage und der Doppellage Bindungsenergien von  $(0.9 \pm 0.1)$  eV bzw.  $(0.55 \pm 0.1)$  eV entspricht. Während demnach die Bindungsenergie des ( $n = 1$ )-Zustands von 1 ML zu 2 ML  $C_6H_6$  deutlich abnimmt, nimmt die Lebensdauer (gemessen bei 1.5 ML  $C_6H_6$ ) gleichzeitig ebenfalls um 50% von  $(40 \pm 5)$  fs auf  $(20 \pm 5)$  fs ab (siehe oben). Dieses Verhalten steht in auffälligem Gegensatz zu der Situation bei den Physisorbaten Xe und  $N_2$  (siehe Abb. 4.4), wo eine Abnahme der Bindungsenergie bezüglich  $E_{Vak}$  stets mit einer Zunahme der Lebensdauer verbunden ist.

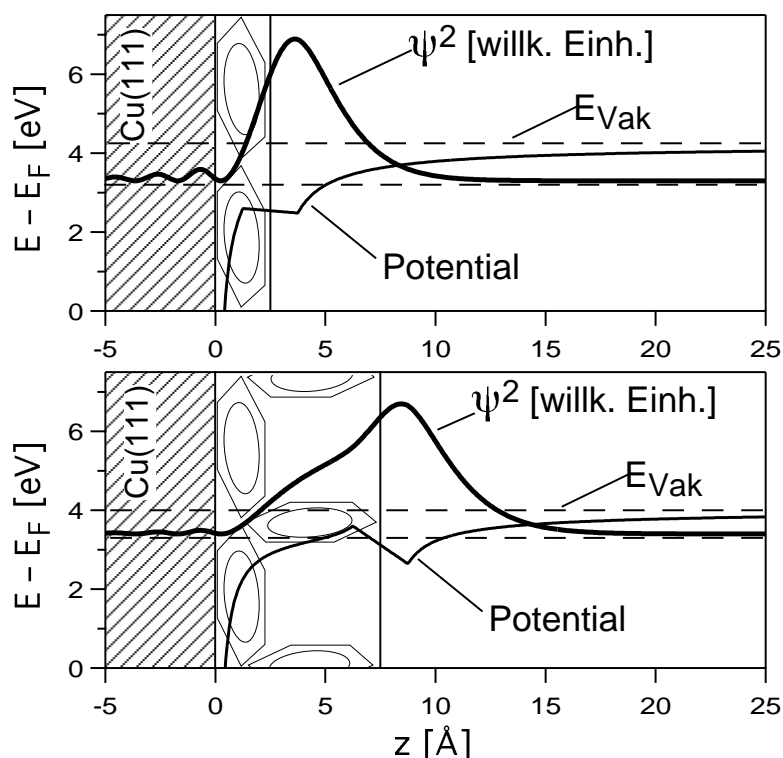
#### 6.1.1. DCM-Rechnungen für die BLZ auf Benzol/Cu(111)

Auch bei 1–2 ML  $C_6H_6/Cu(111)$  wurde der Versuch gemacht, das Verhalten der BLZ mit Hilfe des eindimensionalen Modells des dielektrischen Kontinuums (DCM), das in Abschnitt 4.2 ausführlich erklärt wird, zu beschreiben. Für die Dielektrizitätskonstante von  $C_6H_6$  wurde der Wert von flüssigem Benzol,  $\epsilon = 2.3$ , eingesetzt [6.8]. Aus den Bindungslängen des  $C_6H_6$ -Moleküls [6.8] wurde die Dicke der (flach liegenden) ersten Lage zu  $2.5 \text{ \AA}$ , die der (aufrecht stehenden) zweiten Lage zu  $5 \text{ \AA}$  abgeschätzt. Für die Elektronenaffinität von festem oder flüssigem Benzol konnte kein veröffentlichter Literaturwert

gefunden werden. Die Elektronenaffinität des freien Moleküls beträgt  $-1.14$  eV [6.9]. In der kondensierten Phase wird dieser Wert um die Energie  $E_{\text{pol}}$ , die durch die Polarisierung der umgebenden Moleküle frei wird, vermindert. Dazu kommen quantenmechanische Beiträge, die zur Bildung eines Leitungsbandes führen.  $E_{\text{pol}}$  beträgt für Xe  $1.44$  eV [6.10] und für  $\text{N}_2$   $1.3$  eV [6.11] (siehe Abschnitt 4.2). Da die Dielektrizitätskonstante (und damit die Polarisierbarkeit) von flüssigem Benzol sehr ähnlich der von Xenon ist, kann man davon ausgehen, dass auch für Benzol  $E_{\text{pol}}$  im Bereich von  $1-2$  eV liegt. Unter Vernachlässigung anderer (quantenmechanischer) Effekte lässt somit sich abschätzen, dass die Elektronenaffinität von kondensiertem Benzol einen positiven Wert von wenigen  $100$  meV hat. Gaffney et al. geben für flüssiges Benzol einen Wert von  $EA = 0.5$  eV an [6.12], den wir für unser Modell übernommen haben. Dieser Wert von  $EA$  liegt  $1.64$  eV über der Elektronenaffinität des freien Moleküls. Diese Energiedifferenz wurde mit  $E_{\text{pol}}$  gleichgesetzt, woraus nach Gl. 4.4 ein Wert von  $b = 2.5$  Å folgt. Der Parameter  $b$  ist die Strecke, über die das verallgemeinerte Bildladungspotential an der  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Vakuum-Grenzfläche interpoliert wird, um die Divergenz zu entfernen (siehe Abschnitt 4.2). Ein weiterer Parameter des DCM ist die effektive Masse des Adsorbat-Leitungsbandes. Für diese wurde in der Literatur überhaupt kein Wert gefunden. In den hier vorgestellten Rechnungen wurde sie auf  $m_{\text{eff}} = m_e$  gesetzt. Die Austrittsarbeit wurde auf den gemessenen Wert von  $4.2$  eV für die Monolage bzw.  $4.0$  eV für die Doppellage gesetzt. Die Einzelheiten des DCM sind in Abschnitt 4.2 beschrieben.

Das Ergebnis der DCM-Rechnungen ist in Abb. 6.7 dargestellt, wo für die  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Monolage (oberes Bild) und -Doppellage (unteres Bild) auf Cu(111) jeweils das Modellpotential (dünne Linie) und das Quadrat der Wellenfunktion des ( $n = 1$ )-Zustands (dicke Linie) gezeigt wird. Durch die positive Elektronenaffinität kann die Wellenfunktion sich auch innerhalb der Benzol-Schicht ausbreiten, was insbesondere bei der Doppellage gut zu sehen ist. Dennoch wird der Schwerpunkt der Wellenfunktion bei der Doppellage im Vergleich zur Monolage in Richtung Vakuum verschoben, was mit der verminderten Bindungsenergie übereinstimmt. Die berechneten Bindungsenergien (bezüglich  $E_{\text{Vak}}$ ) und Lebensdauern betragen  $0.86$  eV bzw.  $94$  fs für die Monolage und  $0.67$  eV bzw.  $419$  fs für die Doppellage. Während also die Abnahme der Bindungsenergie von der Mono- zur Doppellage durch das DCM reproduziert wird (wenn auch weniger stark als experimentell beobachtet), ergeben die Rechnungen statt der beobachteten Halbierung der Lebensdauer einen Anstieg um einen Faktor  $4.5$ . Die Verbindung einer Abnahme der Bindungsenergie mit einer Zunahme der Lebensdauer entspricht dem üblichen Verhalten einer

### 6.1.1. DCM-Rechnungen für die BLZ auf Benzol/Cu(111)



**Abb. 6.7:** Simulation des ( $n = 1$ )-BLZ der  $C_6H_6$ -Monolage (BLZ "A", oben) und -Doppellage (BLZ "B", unten) auf Cu(111) mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM, siehe Text). Gezeigt ist jeweils das Modellpotential (dünne Linie) und das Quadrat der ( $n = 1$ )-Wellenfunktion (dicke Linie). Entgegen der experimentellen Beobachtung sagt das DCM eine deutliche Zunahme der Lebensdauer von der Mono- zur Doppellage voraus.

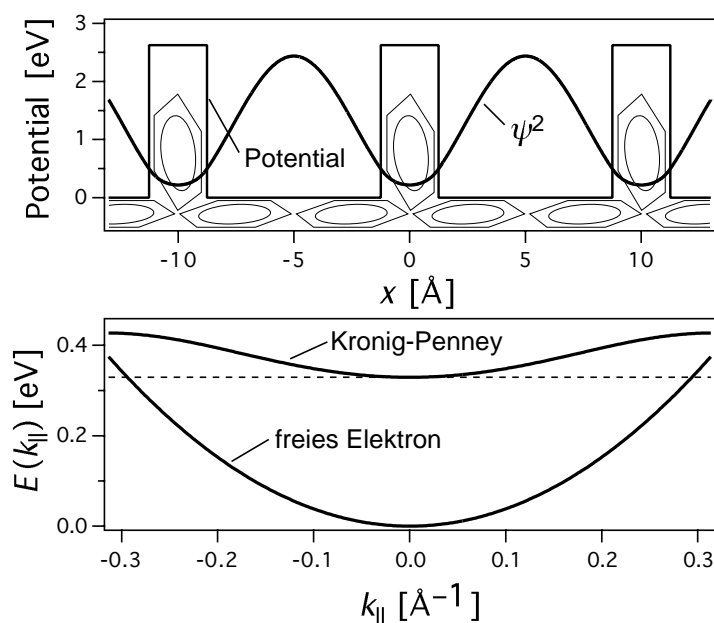
DCM-Simulation, aber im Fall von Benzol (im Gegensatz zu den Physisorbaten Xe und  $N_2$ ) nicht dem experimentellen Befund.

### 6.1.2. Korrugation der zweiten Benzol-Lage: Kronig-Penney-Modell

Die unbefriedigende Beschreibung des ( $n = 1$ )-Zustands auf 2 ML  $C_6H_6$  durch das DCM lässt darauf schließen, dass sich die Eigenschaften der  $C_6H_6$ -Doppellage deutlich von denen von festem oder flüssigem Benzol unterscheiden. Eine auffällige Eigenschaft der Doppellage ist die offene Struktur der zweiten Lage. Während die  $C_6H_6$ -Moleküle der ersten Lage parallel zur Oberfläche orientiert sind, besteht die zweite Lage aus aufrecht stehenden Molekülen, hat jedoch die gleiche Anzahl Moleküle pro Fläche wie die erste Lage (siehe oben). Dies führt offensichtlich zu einer Struktur mit recht großen Zwischenräumen zwischen den Molekülen und einer starken Korrugation des Potentials parallel zur Oberfläche. Dies könnte dazu führen, dass die BLZ-Wellenfunktion sich in der zweiten Lage hauptsächlich *zwischen* den  $C_6H_6$ -Molekülen ausbreitet und ihr Schwerpunkt näher an der Cu-Oberfläche liegt, als vom DCM voraus-

### 6.1.2. Korrugation der zweiten Benzol-Lage: Kronig-Penney-Modell

gesagt, was mit der im Vergleich zum Modell kürzeren gemessenen Lebensdauer in Einklang stünde. Ein Nebeneffekt einer solchen Quasi-Lokalisierung der Wellenfunktion zwischen den  $C_6H_6$ -Molekülen wäre eine größere effektive Masse parallel zur Oberfläche. Tatsächlich ist die effektive Masse des BLZ auf der Doppellage fast doppelt so groß wie auf der Monolage ( $1.9 m_e$  gegenüber  $1.1 m_e$ ). In der Festkörperphysik wird der Zusammenhang zwischen der Korrugation des Potentials und der effektiven Masse durch das Kronig-Penney-Modell wiedergegeben [6.13]. Dieses beruht auf einem eindimensionalen periodischen Rechteck-Potential, wie in Abb. 6.8 (oben) dargestellt. Die Parameter des Modells wurden in Abb. 6.8 an die Benzol-Doppellage angepasst. Den aufrecht stehenden  $C_6H_6$ -Moleküle entsprechen Barrieren von  $2.5 \text{ \AA}$  Breite. Die Periodizität des Potentials beträgt  $10 \text{ \AA}$ , was etwa der Ausdehnung zweier flach liegender  $C_6H_6$ -Moleküle entspricht. Da das Potential in der anderen Richtung parallel zur Oberfläche genauso aussieht, entspricht diese Situation einer zweiten Lage mit der gleichen Teilchendichte wie die der darunterliegenden ersten Lage, entsprechend den Ergebnissen der 2PPE-Messungen. Die tatsächliche *Anordnung* der Moleküle in der zweiten Lage ist allerdings



**Abb. 6.8:** Oben: Kronig-Penney-Modell für die  $C_6H_6$ -Doppellage auf Cu(111). Das Kronig-Penney-Modell veranschaulicht den Zusammenhang zwischen der Oberflächen-Korrugation und der effektiven Masse der BLZ parallel zur Oberfläche (siehe Text). Die Abszisse entspricht einer Richtung parallel zur Oberfläche. Die Parameter des Modellpotentials (dünne Linie) wurden an die  $C_6H_6$ -Doppellage angepasst (siehe Text). Die Barrierenhöhe von  $2.6 \text{ eV}$  wurde so gewählt, dass die gemessene effektive Masse des ( $n = 1$ ) von  $1.9 m_e$  reproduziert wird. Das Quadrat der Wellenfunktion bei  $k_x = k_{||} = 0$  für das Modellpotential wird ebenfalls gezeigt (siehe Text). Unten: Dispersionskurve zum Kronig-Penney-Potential im oberen Bild im Vergleich zur Dispersionskurve des freien Elektrons.

### 6.1.2. Korrugation der zweiten Benzol-Lage: Kronig-Penney-Modell

sicherlich anders. Um die effektive Masse von  $1.9 m_e$  zu reproduzieren, muss die Barrierenhöhe 2.6 eV betragen, was deutlich über der negativen Elektronenaffinität von 1.14 eV liegt. Diese Differenz könnte dadurch erklärt werden, dass die Wellenfunktion am Ort der  $C_6H_6$ -Moleküle eine Kombination aus mehreren Orbitalen, nicht nur dem LUMO, ist.

Das obere Bild in Abb. 6.8 zeigt außer dem periodischen Rechteckpotential auch das Quadrat der Wellenfunktion bei  $k_{||} = 0$  für dieses Potential, die die erwartete Quasi-Lokalisation in den Potentialtöpfen zwischen den Barrieren aufweist. Diese führt zu der schwächeren Dispersion des Bandes, das im unteren Bild von Abb. 6.8 mit der Dispersionskurve des freien Elektrons verglichen wird, bzw. der erhöhten effektiven Masse von  $1.9 m_e$ .

Das Kronig-Penney-Modell stellt auf einfache Weise einen Zusammenhang zwischen drei experimentellen Beobachtungen her: Erstens der Tatsache, dass die Lebensdauer des ersten BLZ auf der  $C_6H_6$ -Doppellage deutlich kleiner ist, als vom DCM berechnet, was darauf hindeutet, dass der BLZ eine größere Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Nähe der Cu-Oberfläche hat; zweitens der hohen effektive Masse des BLZ von  $1.9 m_e$  parallel zur Oberfläche; und drittens der starken Korrugation der Doppellage, die sich durch die lose Anordnung aufrecht stehender  $C_6H_6$ -Moleküle ergibt. Aufgrund der Struktur der  $C_6H_6$ -Doppellage ist eine Beschreibung der elektronischen Eigenschaften der  $C_6H_6/Cu(111)$ -Bedeckung durch ein eindimensionales Modell, das für die gesamte Benzol-Schicht konstante Kontinuums-Eigenschaften annimmt, nicht möglich, wie der Misserfolg des DCM zeigt. Das Beispiel  $C_6H_6/Cu(111)$  zeigt, dass 2PPE und speziell die Untersuchung der BLZ-Dynamik als "Sonde" für die Morphologie von chemisorbierten organischen Molekülen auf einer Metalloberfläche verwendet werden können.

### 6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands

Bei der Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands 4.6 eV oberhalb von  $E_F$  (siehe Abb. 6.2) müssen zwei Fragen beantwortet werden, nämlich erstens, von welchem unbesetzten  $C_6H_6$ -Orbital er sich ableitet, und zweitens, ob er zu Molekülen in der ersten oder der zweiten  $C_6H_6$ -Lage gehört.

Da Benzol auf Cu(111) nur schwach chemisorbiert (erste Lage) bzw. physisorbiert ist (zweite Lage), kann davon ausgegangen werden, dass die unbesetzten Orbitale der adsorbierten Moleküle die gleichen wie die des freien Moleküls sind und durch die Adsorption lediglich energetisch verschoben werden. Die relevanten Orbitale sind die des  $\pi$ -Rings des  $C_6H_6$ -Molekül. Diese bilden in der

Gasphase vier Energieniveaus, von denen die zwei mittleren jeweils zweifach entartet sind [6.14]. Gemäß ihrer Symmetrie werden die Orbitale (nach aufsteigender Energie) mit  $a_{2u}$ ,  $e_{1g}$ ,  $e_{2u}$  und  $b_{2g}$  bezeichnet. Die  $a_{2u}$ - und  $e_{1g}$ -Orbitale sind voll besetzt, die  $e_{2u}$ - und  $b_{2g}$ -Orbitale, die wegen ihres antibindenden Charakters als  $\pi^*$ -Orbitale bezeichnet werden, unbesetzt. Die energetischen Positionen der unbesetzten Orbitale in der Gasphase (bezüglich  $E_{Vak}$ ) betragen 1.14 eV für das  $e_{2u}$ -LUMO und 4.85 eV für das  $b_{2g}$ -Orbital [6.9]. Der Wert für das  $e_{2u}$ -Orbital bezieht sich auf den Schwingungs-Grundzustand. In den Elektronen-Transmissions-Messungen in [6.9] wurde eine Vibrations-Aufspaltung des  $e_{2u}$ -Orbitals mit Abständen von  $\approx 120$  meV beobachtet, die der total-symmetrischen C–C-Streckschwingung zugeordnet wurde. Die Anregung in den Schwingungs-Grundzustand ist die stärkste, die Anregungen in Schwingungszustände  $\nu > 2$  sind nur sehr schwach ausgeprägt. Bei dem  $b_{2g}$ -Orbital wurde keine Vibrations-Feinstruktur aufgelöst, der Wert von 4.85 eV gibt die Position des Maximums des Signals an. Es sei noch einmal betont, dass sich die angegebenen Energien von 1.14 eV und 4.85 eV auf die Anlagerung eines weiteren Elektrons, also auf die Bildung eines temporären negativen Ions ("negative Ionen-Resonanz") beziehen. Der niedrigste Dipol-erlaubte *intramolekulare* Übergang, der der Anregung eines Elektrons von einem  $e_{1g}$ - in ein  $e_{2u}$ -Orbital entspricht, liegt bei 4.8 eV [6.9]. Avouris und Demuth stellten fest, dass sich diese Anregungsenergie in der Monolage  $C_6H_6$  auf Ag(111) gegenüber der Gasphase nur um wenige 10 meV verschiebt [6.15]. Da die Cu(111)-Oberfläche allgemein sehr ähnliche Eigenschaften wie Ag(111) hat und die bei unseren Experimenten verwendeten Photonenenergien mehr als 0.6 eV unter der niedrigsten Anregungsenergie von 4.8 eV liegen, ist eine Anregung aus einem besetzten in ein unbesetztes  $C_6H_6$ -Orbital hier nicht möglich. Der beobachtete Benzol-induzierte Endzustand wird folglich von Elektronen aus dem Cu-Substrat bevölkert, seine Besetzung entspricht also einer negativen Ionen-Resonanz, und die genannten Energien des  $e_{2u}$ - und des  $b_{2g}$ -Orbitals von 1.14 bzw. 4.85 eV sind die relevanten Werte.

Ein ähnlicher Benzol-induzierter unbesetzter Zustand in der Nähe von  $E_{Vak}$ , wie er in den hier beschriebenen 2PPE-Experimenten beobachtet wurde, wurde auch mit inverser Photoemissions-Spektroskopie (IPE) auf  $C_6H_6/Cu(111)$  und  $C_6H_6/Ag(111)$  beobachtet [6.7, 6.16, 6.17]. Die Energie dieses Zustands auf Cu(111) wurde in [6.7] mit 4.6 eV oberhalb von  $E_F$  und in [6.17] mit 3.9 eV oberhalb von  $E_F$  angegeben. Die energetische Position auf Ag(111) betrug 3.7 eV oberhalb von  $E_F$  [6.16]. Da der Endzustand in der IPE ebenfalls ein temporäres negatives Ion ist, lassen sich diese Werte direkt mit dem in unseren 2PPE-Expe-

## 6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands

rimenten gefundenen Wert von 4.6 eV oberhalb von  $E_F$  vergleichen. Die  $C_6H_6$ -Bedeckung in [6.7, 6.16, 6.17] wurde auf Werte zwischen 2 und 5 ML geschätzt. Der beobachtete Zustand wurde in allen Fällen als  $e_{2u}$ -Orbital bezeichnet, was sich hauptsächlich auf das Auftauchen weiterer, allerdings schwacher Strukturen, die dem  $b_{2g}$ -Orbital zugeordnet wurden, bei entsprechenden höheren Energien gründete.

Weinelt et al. untersuchten die besetzten und unbesetzten Orbitale der  $C_6H_6$ -Monolage auf Cu(110) mit Röntgen-Photoemissions-, Röntgen-Absorptions- und Röntgen-Emissions-Spektroskopie (XPS, XAS, XES) [6.18]. Sie stellten fest, dass das  $e_{2u}$ -Orbital unmittelbar am Fermi-Niveau liegt (ca. 1 eV oberhalb von  $E_F$ ) und sein niederenergetischer Ausläufer infolgedessen besetzt ist. Auch Cluster-Rechnungen für ein  $C_6H_6$ -Molekül auf Ag(111) ergaben eine energetische Lage des  $e_{2u}$ -Orbitals direkt bei  $E_F$  [6.19]. Da es kaum vorstellbar ist, dass die energetische Lage des Orbitals auf Cu(111) um mehrere eV von dem Wert auf Cu(110) und Ag(111) abweicht, kann der von uns beobachtete Endzustand und der mit IPE beobachtete Zustand in [6.7, 6.16, 6.17] allenfalls das  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten  $C_6H_6$ -Lage sein. Andererseits kann es sich auch nicht um das  $b_{2g}$ -Orbital der zweiten Lage handeln, da, wie unten dargelegt, die energetische Verschiebung eines unbesetzten Orbitals in der zweiten Lage maximal etwa 2 eV beträgt. Mögliche Zuordnungen des Peaks sind daher die zum  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage bzw. die zum  $b_{2g}$ -Orbital der ersten Lage. Diese beiden Möglichkeiten sollen nun näher diskutiert werden.

Der Endzustands-Peak ist nur bei  $C_6H_6$ -Bedeckungen oberhalb von 1 ML klar im 2PPE-Spektrum zu erkennen (siehe Abb. 6.2). Bei einigen Spektren um 1 ML scheint ein Ansatz des Peaks in der Nähe der sekundären Kante sichtbar zu sein, wie im 0.8 ML-Spektrum in Abb. 6.2. Allerdings unterliegt die Deutlichkeit dieses "Ansatzes" bei verschiedenen Spektren um 1 ML einigen Schwankungen, so dass nicht ausgeschlossen werden kann, dass es sich hierbei um sekundäre Elektronen (niederenergetische Elektronen aus Streuprozessen) handelt. Es besteht also sowohl die Möglichkeit, dass der Endzustands-Peak zu einem unbesetzten Orbital in der zweiten  $C_6H_6$ -Lage gehört, als auch die, dass der Peak auf ein Orbital in der ersten Lage zurückgeht und bei Bedeckungen unterhalb von  $\approx 1.5$  ML nicht klar zu identifizieren ist, weil er aufgrund der höheren Austrittsarbeit teilweise mit der sekundären Kante überlappt. Letzteres würde bedeuten, dass die Energie des Endzustands bei wechselnder Austrittsarbeit an die Fermi-Energie  $E_F$  und nicht an die Vakuum-Energie  $E_{Vak}$  gebunden ist.

Welche Bezugsenergie die relevante für ein unbesetztes Molekül-Orbital ist, ist nicht a priori klar. Bei chemisorbierten Molekülen, deren Orbitale mit den Substrat-Zuständen hybridisieren, kann man davon ausgehen, dass die elektronischen Bindungsenergien an  $E_F$  gekoppelt sind. Andererseits ist im Fall, dass sich durch die Physisorption einer Molekül-Lage die Austrittsarbeit  $\Phi$  nicht mehr ändert, für Orbitale in dieser Lage  $E_{Vak}$  die richtige Bezugsenergie. Die Begründung dafür ist folgende: Eine Änderung von  $\Phi$  geht auf eine statische Ladungsverschiebung in der Substrat-Adsorbat-Grenzschicht zurück, die man sich vereinfacht als Aufbau einer statischen Dipolschicht vorstellen kann. Für alle elektronischen Zustände auf der Substrat-Seite dieser Dipolschicht, wie z.B. die Volumenzustände des Substrats, ist  $E_F$  die relevante Bezugsgröße, für alle Zustände auf der Vakuum-Seite der Dipolschicht, wie z.B. die Orbitale freier Moleküle,  $E_{Vak}$ . Wenn sich durch die Adsorption einer Adsorbat-Lage  $\Phi$  nicht mehr ändert, dann liegt diese Lage offensichtlich auf der Vakuum-Seite der Dipolschicht, also ist für sie  $E_{Vak}$  die relevante Bezugsgröße. Wenn sich dagegen durch Adsorption der Lage  $\Phi$  ändert, kann man nicht ohne weiteres sagen, auf welcher Seite der Dipolschicht sich die Orbitale dieser Lage befinden und welches folglich für sie die relevante Bezugsgröße ist.

Im konkreten Fall von  $C_6H_6/Cu(111)$  heißt das: Da sich  $\Phi$  durch Adsorption der zweiten  $C_6H_6$ -Lage nur um 200 meV ändert und bei weiterer Adsorption gleich bleibt, kann man davon ausgehen, dass für Moleküle der zweiten Lage  $E_{Vak}$  bis auf eine Unsicherheit von 200 meV die relevante Bezugsgröße ist. Für die (wenn auch schwach) chemisorbierten Moleküle der ersten Lage dürfte dagegen  $E_F$  die relevante Bezugsgröße sein.

Unter der Annahme, dass es sich beim Benzol-induzierten Endzustand bei  $E - E_F = 4.6$  eV bzw.  $E - E_{Vak} = 0.6$  eV um das  $b_{2g}$ -Orbital der ersten  $C_6H_6$ -Lage handelt, beträgt die beobachtete energetische Absenkung gegenüber der Gasphase 4.2–5.1 eV, je nachdem, ob man sie auf  $E_{Vak}$  oder  $E_F$  bezieht. Unter der Annahme, dass es sich um das  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage handelt, beträgt sie 0.54 eV, bezogen auf  $E_{Vak}$  und den Schwingungs-Grundzustand. Berücksichtigt man die Unsicherheit der Bezugs-Energie ( $\approx 200$  meV) und die, die durch den Beitrag der höheren Schwingungsniveaus verursacht wird ( $\approx 100$  meV), so erhält man eine Absenkung von 0.5–0.8 eV.

Zur energetischen Verschiebung der unbesetzten Orbitale eines adsorbierten Moleküls gegenüber einem freien Molekül tragen drei Mechanismen bei: Erstens überlappen die Orbitale benachbarter adsorbierter Moleküle, was durch quantenmechanische Effekte zur Ausbildung eines Leitungsbandes führt. Da der Endzustands-Peak auf  $C_6H_6/Cu(111)$  keine Dispersion parallel zur Ober-



## 6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands

fläche zeigt ( $m_{\text{eff}} \approx \infty$ ), kann dieser Effekt hier in erster Ordnung vernachlässigt werden. Zweitens kommt es bei chemisorbierten Adsorbaten zu einer Hybridisierung der Molekül-Orbitale mit den Substrat-Orbitalen. Dieser Effekt kann für die Moleküle in der ersten Lage relevant sein, jedoch kaum für die in der zweiten Lage, die kaum mit dem Substrat in Berührung treten und die, wie die TD-Messungen zeigen, eher physisorbierten Charakter haben (siehe Abb. 6.1). Drittens kommt es, da die Besetzung eines normalerweise unbesetzten Orbitals gleichbedeutend mit der Bildung eines negativen Ions ist, aufgrund von Polarisierungs-Effekten, wie sie durch das DCM beschrieben werden, zu einer Energieabsenkung der unbesetzten Orbitale adsorbierter Moleküle. Diese Polarisierungs-Effekte umfassen sowohl die Bildladungs-Abschirmung durch das Metallsubstrat, als auch die Polarisierung der benachbarten Moleküle (siehe Abschnitt 4.2).

Zunächst soll dieser dritte Beitrag diskutiert werden, der sich leicht mit dem DCM behandeln lässt. Wie schon bei der Diskussion der  $\text{N}_2$ - $2\Pi_g$ -Resonanz im System  $\text{N}_2/\text{Xe}/\text{Cu}(111)$  in Abschnitt 5.2.6 muss hierzu die Elektronenaffinität  $EA$  des festen Benzols durch die Polarisierungsenergie  $E_{\text{pol}}$  einer Punktladung in festem  $\text{C}_6\text{H}_6$  ersetzt werden, analog zur Behandlung der Rumpfniveau-Verschiebung in der XPS [6.10]. Wie in Abschnitt 6.1.1 diskutiert, liegt  $E_{\text{pol}}$  wahrscheinlich im Bereich von 1–2 eV. Im Folgenden wird der Wert 1.6 eV verwendet (siehe oben), wobei dieser um einige 100 meV falsch sein kann. Nachdem man  $EA$  durch  $E_{\text{pol}}$  ersetzt hat, lässt sich die durch Polarisierungs-Effekte hervorgerufene Energieverschiebung eines unbesetzten Orbitals direkt aus dem verallgemeinerten Bildladungspotential am Ort des adsorbierten Moleküls ablesen.

In Tabelle 6.1 ist die so berechnete Energieverschiebung für verschiedene  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Schichtdicken als Funktion der Position des Moleküls (bezüglich der  $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche) aufgelistet. Die Schichtdicken, die jeweils die gesamte Ausdehnung aller adsorbierten Lagen angeben, entsprechen etwa Bedeckungen von 0, 1, 2 und 3 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Die Ausdehnung der dritten Lage wurde dabei zwischen denen der ersten und der zweiten Lage angesiedelt. Für die saubere Oberfläche (0 ML) wurde das klassische Bildladungspotential verwendet (Gl. 3.9). Die Molekül-Positionen entsprechen etwa dem Mittelpunkt der ersten und der zweiten Lage, wobei jeweils zwei leicht unterschiedliche Werte ausprobiert werden. Die Werte für den Mittelpunkt der ersten Lage sind im Einklang mit den Rechnungen aus [6.19], die für den Mittelpunkt der zweiten Lage wurden aus den Bindungslängen des  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Moleküls [6.8] abgeschätzt. Die DCM-Parameter sind die gleichen wie in Abschnitt 6.1, sowie  $E_{\text{pol}} = 1.6$  eV.

## 6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands

**Tab. 6.1:** Durch Polarisierungs-Effekte hervorgerufene Energieverschiebung eines unbesetzten Orbitals eines adsorbierten  $C_6H_6$ -Moleküls gegenüber dem freien Molekül. Werte in eV als Funktion der Dicke  $t$  der Benzolschicht und der Position  $z$  des Moleküls (bezüglich der Cu(111)-Oberfläche). Berechnet mit dem DCM (siehe Text).

$z$	$t = 0 \text{ \AA}$	$t = 2.5 \text{ \AA}$	$t = 7.5 \text{ \AA}$	$t = 11 \text{ \AA}$
1 $\text{\AA}$	- 3.6	- 3.1	- 3.2	- 3.2
1.25 $\text{\AA}$	- 2.9	- 2.7	- 2.8	- 2.9
5 $\text{\AA}$	- 0.7	- 1.0	- 1.8	- 1.9
6 $\text{\AA}$	- 0.6	- 0.8	- 1.6	- 1.8

Alle aufgelisteten Molekül-Positionen befinden sich außerhalb der Bereiche, über die das Potential zur Vermeidung von Singularitäten interpoliert wird (siehe Abschnitt 4.2).

Die berechnete energetische Absenkung durch Polarisations-Effekte für ein unbesetztes Orbital in der ersten Lage liegt zwischen 2.7 und 3.6 eV, und damit 1–2 eV unter dem experimentellen Wert von 4.2–5.1 eV, falls es sich bei dem beobachteten Zustand um das  $b_{2g}$ -Orbital der ersten Lage handelt. Dabei müssen jedoch zwei Dinge beachtet werden: Erstens ist das verallgemeinerte Bildladungspotential vor allem zur Beschreibung des effektiven Potentials in einem Abstand von einigen  $\text{\AA}$  von der Oberfläche geeignet. Bei einem Abstand von  $\approx 1 \text{ \AA}$  kann es bereits zu Abweichungen kommen, wie Abb. 3.7 zeigt. Zweitens ist die erste  $C_6H_6$ -Lage chemisorbiert, es kann also dort zu zusätzlichen Energieverschiebungen durch Hybridisierung mit den Cu-Zuständen kommen, die durch das DCM nicht beschrieben werden. Deswegen ist die Anwendung der Werte aus Tabelle 6.1 auf die Moleküle in der ersten Lage möglicherweise nicht gerechtfertigt. Ein besserer Anhaltspunkt ist die von Weinelt et al. [6.18] auf Cu(110) gefundene und von der Theorie [6.19] für Ag(111) bestätigte Lage des  $e_{2u}$ -Orbitals der ersten Lage unmittelbar am Fermi-Niveau. Unter der Annahme, dass sich die energetischen Abstände der  $\pi$ -Orbitale durch die Adsorption nicht ändern [6.15], entspricht eine  $b_{2g}$ -Energie von  $E - E_F = 4.6 \text{ eV}$  einer Position des  $e_{2u}$ -Orbitals bei  $E - E_F = 0.9 \text{ eV}$ , was sehr gut mit den Ergebnissen aus [6.18] übereinstimmt.

Im Gegensatz zur ersten  $C_6H_6$ -Lage können in der zweiten Lage Beiträge durch Hybridisierung mit Cu-Zuständen vernachlässigt werden. Wie oben erwähnt, lässt die Tatsache, dass der beobachtete Zustand keine Dispersion parallel zur Oberfläche zeigt, darauf schließen, dass auch die quantenmechanische Wechselwirkung mit benachbarten  $C_6H_6$ -Molekülen (Leitungsband-Bildung) keine Rolle spielt. Daher kann man davon ausgehen, dass Polarisierungs-Effekte hier für die energetische Verschiebung unbesetzter Orbitale

## 6.2. Zuordnung des Benzol-induzierten Endzustands

maßgeblich sind. Auch ist der Abstand von der Cu-Oberfläche in der zweiten Lage mit Sicherheit groß genug, um diese Effekte mit dem verallgemeinerten Bildladungspotential quantitativ zu beschreiben. Die einzige Unsicherheit ist dabei die Polarisierungs-Energie  $E_{\text{pol}}$  des Benzols, für die hier der Wert 1.6 eV angenommen wurde.

Für Schichtdicken, die Bedeckungen von 2–3 ML  $\text{C}_6\text{H}_6$  entsprechen, liegt die berechnete energetische Absenkung eines unbesetzten Orbitals in der zweiten Lage zwischen 1.6 und 1.9 eV (Tab. 6.1). Dies ist etwa 1 eV mehr als der experimentelle Wert von 0.5–0.8 eV, falls es sich bei dem beobachteten Zustand um das  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage handelt. Die einzige Erklärung dafür ist, dass  $E_{\text{pol}}$  in Wirklichkeit kleiner ist als der angenommene Wert von 1.6 eV, was angesichts der relativ lockeren Anordnung der  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Moleküle in der zweiten Lage nicht unwahrscheinlich erscheint. Die beobachtete Energieabsenkung von 0.5–0.8 eV (unter der Voraussetzung, dass der Zustand das  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage ist), entspricht jedoch, wie Tab. 6.1 zeigt, praktisch dem Bildladungspotential der sauberen Cu-Oberfläche. Mit anderen Worten, der beobachtete Zustand kann nur dann das  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage sein, wenn die Polarisierung der Benzol-Schicht überhaupt nicht zur Energieabsenkung beiträgt. Dies ist nun allerdings schwer vorstellbar, insbesondere bei einer Bedeckung von 3 ML. Wenn die Anordnung der zweiten  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lage so locker ist, dass die Polarisierbarkeit benachbarter Moleküle keine relevante energetische Absenkung hervorruft, dann würde man erwarten, dass die Adsorption einer weiteren  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Lage eine messbaren Verschiebung des Zustands zu kleineren Energien bewirkt. Wie Abb. 6.2 zeigt, ist dies jedoch nicht der Fall: Die energetische Position des Zustands ist bei Bedeckungen von 1.7 ML und 3.0 ML gleich.

Insbesondere diese Tatsache führt uns zu dem Schluss, dass die Zuordnung des beobachteten Benzol-induzierten Endzustands zum  $b_{2g}$ -Orbital der  $\text{C}_6\text{H}_6$ -Moleküle in der ersten Lage die wahrscheinlichere ist.<sup>1</sup> In diesem Fall ist, wie Tab. 6.1 zeigt, der Effekt weiterer Adsorbat-Lagen wesentlich schwächer als für ein Orbital in der zweiten Lage, was mit dem in Abb. 6.2 gezeigten Verhalten übereinstimmt. Auch die hohe Intensität des Endzustands-Peaks in den 2PPE-Spektren lässt unserer Ansicht nach eher auf einen Zustand schließen, der direkt an der Cu(111)-Oberfläche lokalisiert ist und in den folglich Cu-Elektro-

---

<sup>1</sup>In [6.20] wurde für den beobachteten Zustand noch die Zuordnung zum  $e_{2u}$ -Orbital aus [6.7] übernommen. Auch dort wurde die Feststellung gemacht, dass es sich nur um das  $e_{2u}$ -Orbital der Moleküle in der zweiten Lage handeln kann.

nen leichter angeregt werden können. Letztlich kann aber auch eine Zuordnung zum  $e_{2u}$ -Orbital der zweiten Lage nicht völlig ausgeschlossen werden, da die energetische Abweichung von den Voraussagen des DCM, die in diesem Fall allerdings als recht verlässlich eingeschätzt werden, nur einige 100 meV beträgt.

### 6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse für Benzol/Cu(111)

Mit  $C_6H_6/Cu(111)$  wurden die zeitaufgelösten 2PPE-Untersuchungen auf ein chemisorbiertes organisches Molekül auf einer Metalloberfläche erweitert. Dabei wurden drei Aspekte untersucht: die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit, die energetische Lage und die Lebensdauer der Bildladungszustände und der Benzol-induzierte unbesetzte Zustand in der Nähe der Vakuum-Energie, der als Endzustand im 2PPE-Prozess auftritt. Die Austrittsarbeit nimmt bei zunehmender  $C_6H_6$ -Adsorption deutlich ab, wobei die Abnahme bis zu einer Bedeckung von 1 ML sowie zwischen 1 und 2 ML jeweils linear mit der Bedeckung verläuft; bei Bedeckungen oberhalb von 2 ML bleibt die Austrittsarbeit konstant bei 4.0 eV. Aus diesem Verhalten und dem Auftreten der beiden mit "A" und "B" bezeichneten Bildladungszustände wird geschlossen, dass bei einer Bedeckung von 2 ML das Wachstum der  $C_6H_6$ -Doppellage abgeschlossen ist, entgegen [6.2], wo ein Verhältnis der Moleküldichten der ersten und zweiten  $C_6H_6$ -Lage von 1:1.8 postuliert wird. Die BLZ "A" und "B" wurden als die jeweils ersten BLZ auf der  $C_6H_6$ -Mono- bzw. Doppellage identifiziert. Von der Mono- zur Doppellage nehmen sowohl die Bindungsenergie bezüglich  $E_{Vak}$ , als auch die Lebensdauer (gemessen bei 1.5 ML) ab, was im Widerspruch zu den Erfahrungen mit den Physisorbaten Xe und  $N_2$  steht und vom Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) nicht reproduziert werden kann. Die geringe Lebensdauer auf 2 ML  $C_6H_6$  wird in Zusammenhang mit der offenen, stark korrigierten Struktur der zweiten Lage aus aufrecht stehenden  $C_6H_6$ -Molekülen gebracht. Diese führt vermutlich dazu, dass der BLZ sich zwischen den Molekülen ausbreiten kann und daher insgesamt näher an der Cu(111)-Oberfläche liegt, als vom DCM vorausgesagt. Der Zusammenhang zwischen der Korrigation der Benzol-Doppellage und der beobachteten hohen effektiven Masse des BLZ "B" parallel zur Oberfläche von  $1.9 m_e$  wurde mit Hilfe des Kronig-Penney-Modells veranschaulicht.

Neben den beiden BLZ wurde mit dem Benzol-induzierten Zustand 4.6 eV oberhalb der Fermi-Energie erstmals ein Zustand, der sich von einer negativen Ionen-Resonanz eines chemisorbierten Adsorbats ableitet, als Endzustand im

### 6.3. Zusammenfassung der Ergebnisse für Benzol/Cu(111)

2PPE-Prozess nachgewiesen. Als unbesetztes C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-Orbital, von dem der Zustand sich ableitet, kommt sowohl das e<sub>2u</sub>-LUMO der Moleküle in der zweiten Lage, als auch der zweite unbesetzte Zustand (b<sub>2g</sub>) der Moleküle in der ersten Lage in Frage. Eine detaillierte Analyse der energetischen Verschiebung des Zustands im Vergleich zur Gasphase mit Hilfe des DCM führt zu dem Schluss, dass die Zuordnung zum b<sub>2g</sub>-Orbital der Moleküle in der ersten Lage die wahrscheinlichere ist.

#### Literatur

- [6.1] W. Kirstein, B. Kruger und F. Thieme, *Surf. Sci.* 176 (1986) 505.
- [6.2] M. Xi, M. X. Yang, S. K. Jo, B. E. Bent und P. Stevens, *J. Chem. Phys.* 101 (1994) 9122.
- [6.3] C. J. Craven, P. D. Hatton, C. J. Howard und G. S. Pawley, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 8236.
- [6.4] X.-L. Zhou, M. E. Castro und J. M. White, *Surf. Sci.* 238 (1990) 215.
- [6.5] T. Munakata, T. Sakashita und K.-i. Shudo, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 88-91 (1998) 591.
- [6.6] T. Munakata, T. Sakashita, M. Tsukakoshi und J. Nakamura, *Chem. Phys. Lett.* 271 (1997) 377.
- [6.7] K.-H. Frank, R. Dudde und E. E. Koch, *Chem. Phys. Lett.* 132 (1986) 83.
- [6.8] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [6.9] I. Nenner und G. J. Schulz, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1747.
- [6.10] T.-C. Chiang, G. Kaindl und T. Mandel, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 695.
- [6.11] F. Carnovale, J. B. Peel und R. G. Rothwell, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 642.
- [6.12] K. J. Gaffney, C. M. Wong, S. H. Liu, A. D. Miller, J. D. McNeill und C. B. Harris, (unveröffentlicht)
- [6.13] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1996).
- [6.14] F. Engelke, *Aufbau der Moleküle* (Teubner, Stuttgart, 1985).
- [6.15] P. Avouris und J. E. Demuth, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 4783.
- [6.16] K. H. Frank, P. Yannoulis, R. Dudde und E. E. Koch, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 7569.
- [6.17] R. Dudde, B. Reihl und A. Otto, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 3930.
- [6.18] M. Weinelt, N. Wassdahl, T. Wiell, O. Karis, J. Hasselström, P. Bennich, A. Nilsson, J. Stöhr und M. Samant, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 7351.
- [6.19] A. B. Anderson, M. R. McDevitt und F. L. Urbach, *Surf. Sci.* 146 (1984) 80.

[6.20] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, J. Chem. Phys. 109 (1998) 9155.