

4. Bildladungszustände auf physisorbierten Adsorbatschichten und das Modell des dielektrischen Kontinuums

Eines der interessantesten Gebiete der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie ist die Dynamik elektronischer Anregungen an Adsorbat-bedeckten Oberflächen. Dabei lassen sich zwei Klassen von Anregungen unterscheiden, die sich in vielen ihrer Eigenschaften unterscheiden, die allerdings auch, wie sich in den letzten beiden Jahren gezeigt hat, ineinander übergehen können. Auf der einen Seite stehen Anregungen, die sich von den unbesetzten Zuständen des freien Adsorbat-Moleküls herleiten und im Wesentlichen an einem Molekül lokalisiert sind, also eine flache Dispersionskurve zeigen, wie z.B. die $\text{CO-}2\pi^*$ -Resonanz auf Cu(111) (siehe Abb. 3.12, [4.1]). Da die Besetzung solcher Zustände zu einer Änderung der Gleichgewichts-Geometrie des Adsorbats führt, kommt es bei ihnen zu einem Energietransfer in die Kernkoordinaten nach dem Menzel-Gomer-Redhead-(MGR-) bzw. Antoniewicz-Modell [4.2, 4.3] (siehe auch Abb. 1.1), im Extremfall zu einer Photoreaktion (beispielsweise einer Desorption [4.4]). Bei der Anregung eines unbesetzten Molekül-Orbitals muss man unterscheiden, ob ein Elektron von einem besetzten Orbital desselben Moleküls angeregt wird, das adsorbierte Molekül also neutral bleibt, oder ob ein Substrat-Elektron angelagert wird, was einer negativen Ionen-Resonanz eines freien Moleküls entspricht. Bei den in dieser Arbeit diskutierten Adsorbaten und den verwendeten Photonenenergien ist nur der zweite Pfad möglich.

Auf der anderen Seite stehen delokalisierte Anregungen der Adsorbat-bedeckten Metalloberfläche, die sich von den Bildladungszuständen (BLZ) der unbedeckten Oberfläche herleiten und auch als BLZ bezeichnet werden. Da die BLZ ihre größte Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche haben, werden ihre Bindungsenergien und dynamischen Eigenschaften (Lebensdauern) durch die Anwesenheit von Adsorbaten drastisch modifiziert [4.5-11]. Da die BLZ parallel zur Oberfläche delokalisiert sind (Abschnitt 3.1.5), wird erwartet, dass sie in erster Linie von den Kontinuums-Eigenschaften der Adsorbat-Schichten beeinflusst werden. Die Anregung der BLZ ändert zunächst die Gleichgewichtsgeometrie der Adsorbate nicht, und es kommt zu keinem Energieübertrag nach dem MGR- oder Antoniewicz-Modell. Ge et al. konnten jedoch zeigen, dass in Alkan-Lagen auf Ag(111) ein Übergang von einem delokalisierten BLZ zu einem lokalisierten Zustand ähnlich einem kleinen Polaron existiert [4.10], der mit einer Umordnung der Adsorbate einhergeht. In Kap. 5 wird eine andere Form des Energietransfers

von einem BLZ-Elektron zu Adsorbat-Molekülen vorgestellt, nämlich die Intraband-Relaxation innerhalb des zweidimensionalen BLZ-Bandes durch sukzessive Streuung an adsorbierten N_2 -Molekülen.

In diesem Kapitel werden die Eigenschaften der BLZ auf adsorbierten Xenon- und Stickstoff-Schichten verschiedener Lagendicke auf Cu(111) verglichen. Xe und N_2 sind Physisorbate, die sich vor allem durch ihre positive (Xe) bzw. negative (N_2) Elektronenaffinität unterscheiden. Physisorbate ändern die chemischen Eigenschaften der Metalloberfläche nur wenig, modifizieren aber das Potential, das vor der Oberfläche auf ein Elektron wirkt, in drastischer Weise. Die Auswirkungen auf die Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ lassen sich in halb-quantitativer Weise mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) verstehen.

4.1. Bildladungs Zustände auf Xe/Cu(111) und N_2 /Cu(111)

Abb. 4.1 zeigt 2PPE-Spektren der unbedeckten und der mit 1–8 Monolagen (ML) Xenon bedeckten Cu(111)-Oberfläche. Die Präparation der Xe-Bedeckungen wurde in Abschnitt 2.3.1 beschrieben. Die 2PPE-Spektren wurden in Normalenrichtung ($k_{||} = 0$) bei ca. 30 K aufgenommen. Die Photonenergien betragen $h\nu_{\text{Pump}} = 4.74$ eV, $h\nu_{\text{Probe}} = 2.37$ eV für die unbedeckte Oberfläche und $h\nu_{\text{Pump}} = 4.28$ eV, $h\nu_{\text{Probe}} = 2.14$ eV für die Xe-bedeckte Oberfläche, die Verzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls betrug 0–100 fs. Die Spektren sind gegen die formale Zwischenzustands-Energie E_{int} aufgetragen, d.h. die Energie der emittierten Elektronen minus $h\nu_{\text{Probe}}$. Der Nullpunkt der Abszisse ist die Vakuum-Energie E_{Vak} der Probenoberfläche bei der jeweiligen Xe-Bedeckung.

Die Spektren zeigen Peaks, die von dem besetzten Oberflächenzustand ($n = 0$) und den ersten drei BLZ ($n = 1, 2, 3$) herrühren. Sämtliche Peaks werden nur mit p-polarisiertem Probe-Licht beobachtet, die Zustände haben also, ebenso wie der ($n = 0$) und die BLZ auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche, σ -Symmetrie. Die Peaks der ($n = 1$), ($n = 2$) und ($n = 3$)-Zustände auf 0–3 ML Xe zeigen die Photonenergie-Abhängigkeit von Zwischenzustands-Peaks (Gl. 3.25), wie für BLZ-Peaks erwartet. Der ($n = 0$)-Peak auf 0–2 ML Xe verhält sich dagegen erwartungsgemäß wie ein Anfangszustands-Peak (Gl. 3.24). Für > 2 ML Xe liegen auf der Oberfläche Bereiche mit unterschiedlicher Xe-Schichtdicke nebeneinander vor und es kommt zur Überlagerung von Zuständen, die zu verschiedenen Bedeckungsgraden gehören. Dies zeigt sich beispielsweise darin, dass der ($n = 0$)-Peak in dem 3 ML-Spektrum eine

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

endliche Lebensdauer von 70 fs und die Photonenenergie-Abhängigkeit eines Zwischenzustands-Peaks zeigt, was darauf hindeutet, dass der Peak von der Resonanz zwischen dem ($n = 0$)-Zustand und dem ($n = 2$)-Zustand auf 4 ML Xe herrührt. Bei > 3 ML dominiert die Resonanz zwischen dem ($n = 0$)-Zustand und dem ($n = 2$) (oder einem höheren BLZ) das Spektrum, das nun nur noch aus einem einzigen Peak besteht, der eine Lebensdauer von 50–100 fs zeigt, was ungefähr mit der Lebensdauer des ($n = 2$)-Zustandes auf 1–3 ML Xe übereinstimmt. Die anderen BLZ werden bei > 3 ML Xe zu schwach angeregt, um noch nachgewiesen werden zu können. Ändert man bei > 3 ML Xe die Pump-Photonenenergie, so verbreitert sich der Peak, ohne dass weitere klare Peaks erscheinen, ein Hinweis darauf, dass eine Vielzahl von Bedeckungsgraden nebeneinander vorliegen. Die Diskussion wird daher im

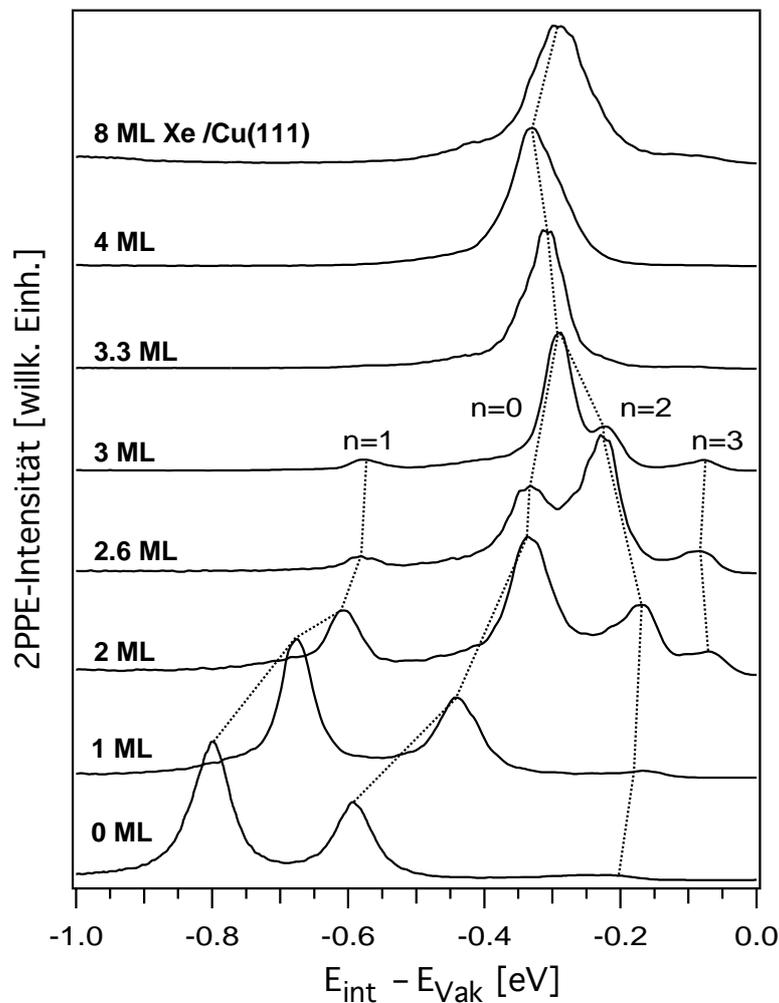


Abb. 4.1: 2PPE-Spektren von 0–8 ML Xe/Cu(111). Die Spektren sind gegen die (formale) Zwischenzustands-Energie aufgetragen. Die Peaks rühren von den BLZ und dem besetzten ($n = 0$)-Zustand her. Ab einer Bedeckung von 3 ML existieren auf der Oberfläche Stellen mit unterschiedlicher Xe-Schichtdicke nebeneinander (siehe Text).

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

Folgenden auf die BLZ auf 0–3 ML Xe/Cu(111) beschränkt. Dass im Multilagen-Bereich verschiedene Schichtdicken nebeneinander existieren, wurde auch von McNeill et al. bei Xe/Ag(111) beobachtet [4.7].

Der ($n = 1$) und der ($n = 2$)-Zustand zeigen unterschiedliche Entwicklungen von der sauberen zu der mit 3 ML Xe bedeckten Cu(111)-Oberfläche. Während die Bindungsenergie (bezüglich E_{Vak}) des ($n = 1$)-Zustandes kontinuierlich von 0.8 eV auf 0.57 eV abnimmt, nimmt die des ($n = 2$) zunächst von 0.2 eV auf 0.17 eV (für 2 ML Xe) ab und anschließend wieder auf 0.22 eV zu. Gleiches gilt für die Lebensdauern der Zustände, wie die Kreuzkorrelationskurven der Peaks in Abb. 4.2 zeigen. Während die Lebensdauer des ($n = 1$)-Zustandes kontinuierlich von 22 fs auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche auf 300 fs für 3 ML Xe zunimmt, nimmt die des ($n = 2$) zunächst von 17 fs auf 95 fs (für 2 ML Xe) zu, um dann wieder auf 70 fs abzunehmen. Auch der ($n = 3$) zeigt von 2 zu 3 ML Xe eine Zunahme der Bindungsenergie und eine leichte Abnahme der Lebensdauer. Bei kleineren Bedeckungen ist der ($n = 3$) nicht zu sehen, da er dort wegen der höheren Austrittsarbeit mit der verwendeten Photonenenergie nicht angeregt werden kann. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist das unterschiedliche Verhalten des ($n = 1$) und der höheren BLZ, das auch bei Xe/Ag(111) beobachtet wurde [4.7], auf die unterschiedliche energetische Lage der Zustände bezüglich des Xe-Leitungsbandes zurückzuführen.

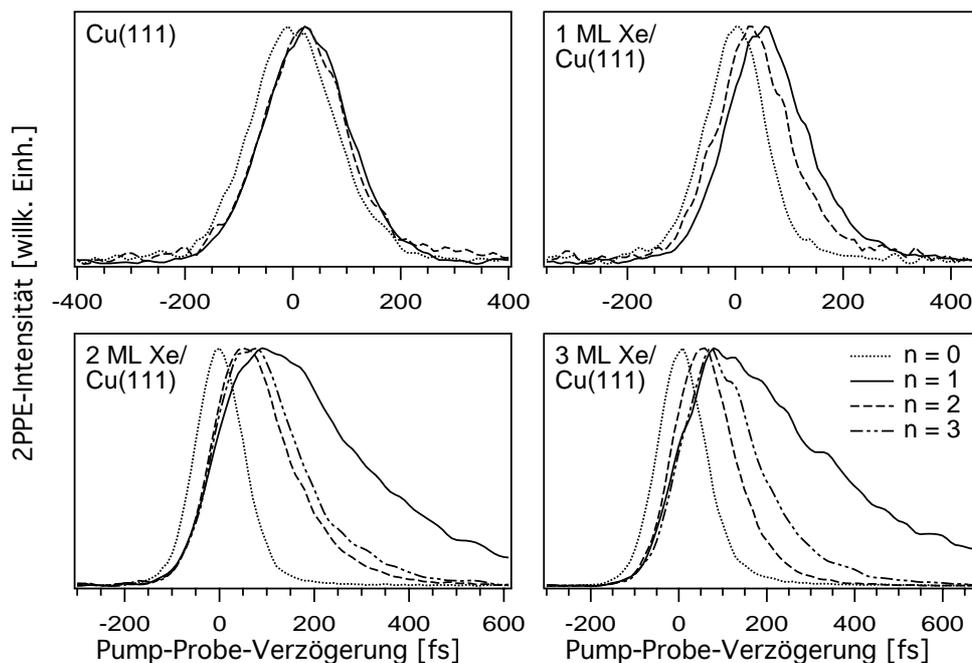


Abb. 4.2: Kreuzkorrelations-Kurven auf den BLZ-Peaks von 0–3 ML Xe/Cu(111).

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

Als zweites Physisorbat wurde N₂ auf Cu(111) untersucht. N₂ hat im Gegensatz zu Xe auch in der kondensierten Phase eine negative Elektronenaffinität, eignet sich daher gut, um die Abhängigkeit der BLZ von grundlegenden Kontinuums-Eigenschaften des Adsorbats aufzuzeigen. Abb. 4.3 (links) zeigt die 2PPE-Spektren von 0–2 ML N₂ auf Cu(111), aufgenommen in Normalenrichtung bei ca. 25 K. Das Spektrum der unbedeckten Oberfläche ist dasselbe wie in Abb. 4.1, die Photonenenergien für die Messungen auf der N₂-bedeckten Oberfläche betragen $h\nu_{\text{Pump}} = 4.58 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{Probe}} = 2.29 \text{ eV}$. Diese Spektren wurden bei Pump-Probe-Verzögerungen von 130 fs (1 ML N₂) bzw. 500 fs (2 ML N₂) aufgenommen. Auf der N₂-bedeckten Oberfläche ist der Peak des ($n = 1$)-Zustandes zu erkennen, sowie bei 1 ML N₂ der des ($n = 2$)-Zustandes (schwach). Auch bei diesen Zuständen lässt die Polarisationsabhängigkeit auf σ -Symmetrie schließen. Bei 2 ML N₂ reicht vermutlich die Pump-Photonenenergie nicht mehr aus, um den ($n = 2$) anzuregen. Die

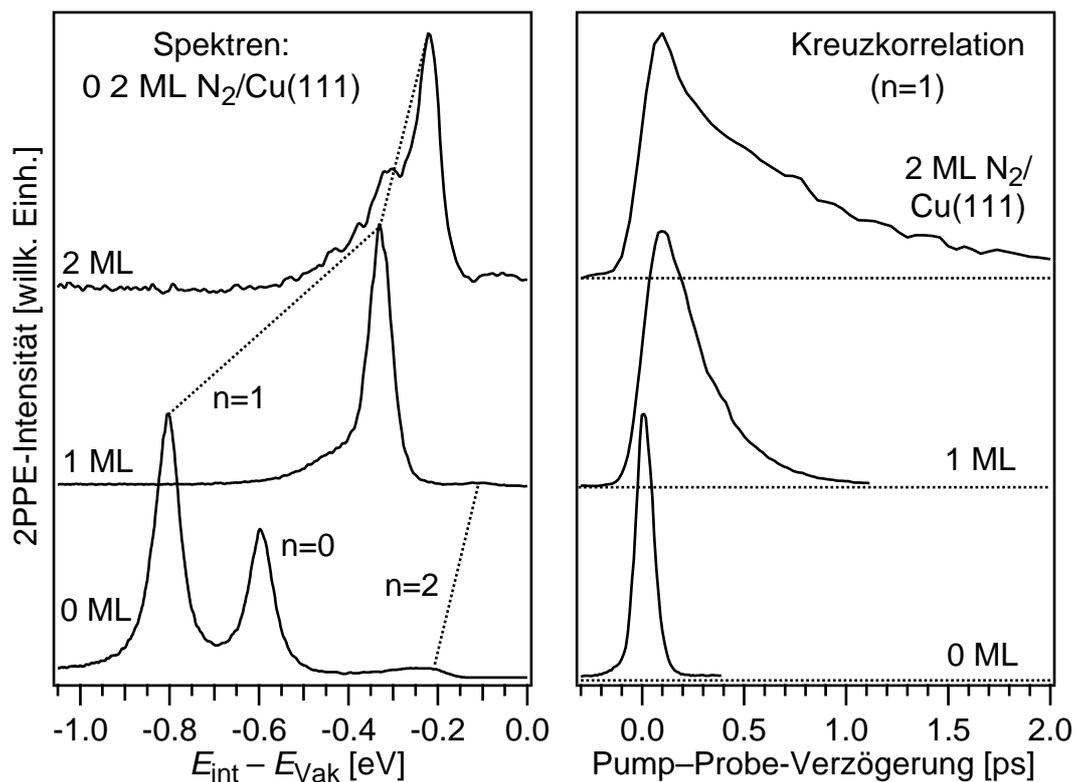


Abb. 4.3: Links: 2PPE-Spektren von 0–2 ML N₂/Cu(111). Die Spektren sind gegen die (formale) Zwischenzustands-Energie aufgetragen. Die Peaks auf der N₂-bedeckten Oberfläche kommen vom ersten BLZ ($n = 1$) sowie bei 1 ML N₂ vom ($n = 2$) (sehr schwach). Der ($n = 0$)-Zustand wird auf N₂/Cu(111) nicht nachgewiesen, er wird vermutlich durch die N₂-Adsorption über die Fermi-Energie geschoben. Im Spektrum für 2 ML N₂ treten Untergrundsignale vom ($n = 1$) auf 1 ML N₂ und von 2PPE durch zwei UV-Photonen auf. Rechts: Kreuzkorrelations-Kurven auf dem ($n = 1$)-Peak für 0–2 ML N₂/Cu(111). Die Kurve für 2 ML N₂ zeigt wieder ein leichtes Untergrundsignal vom ($n = 1$) auf 1 ML N₂.

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

Struktur rechts vom (n = 1)-Peak bei 2 ML N₂ ist ein Untergrundsignal von der Anregung mit zwei 4.58 eV-Photonen. Bei > 2 ML N₂ erscheint kein klarer Peak mehr. Auch bei einer Bedeckung von 2 ML wird der (n = 1) nur noch schwach angeregt, und es gibt ein deutliches Untergrundsignal von vereinzelt Stellen auf der Oberfläche, die nur mit 1 ML N₂ bedeckt sind. Der (n = 0)-Zustand wird auf N₂/Cu(111) auch mit anderen Photonenenergien und bei Pump-Probe-Verzögerung Null nicht beobachtet, was darauf schließen lässt, dass er durch Adsorption von 1 ML N₂ über das Fermi-Niveau geschoben wird. Das rechte Bild in Abb. 4.3 zeigt die Kreuzkorrelations-Kurven auf dem (n = 1)-Peak auf 0–2 ML N₂/Cu(111). Auch hier zeigt sich bei 2 ML N₂ ein Untergrundsignal vom (n = 1) auf 1 ML N₂.

In der Bedeckungsabhängigkeit der BLZ-Bindungsenergien und -Lebensdauern auf Xe und N₂ zeigen sich deutliche Unterschiede. Ebenso wie auf Xe nimmt die Bindungsenergie des (n = 1) mit wachsender N₂-Bedeckung ab, seine Lebensdauer zu. Beide Effekte sind jedoch bei N₂ etwa doppelt so stark

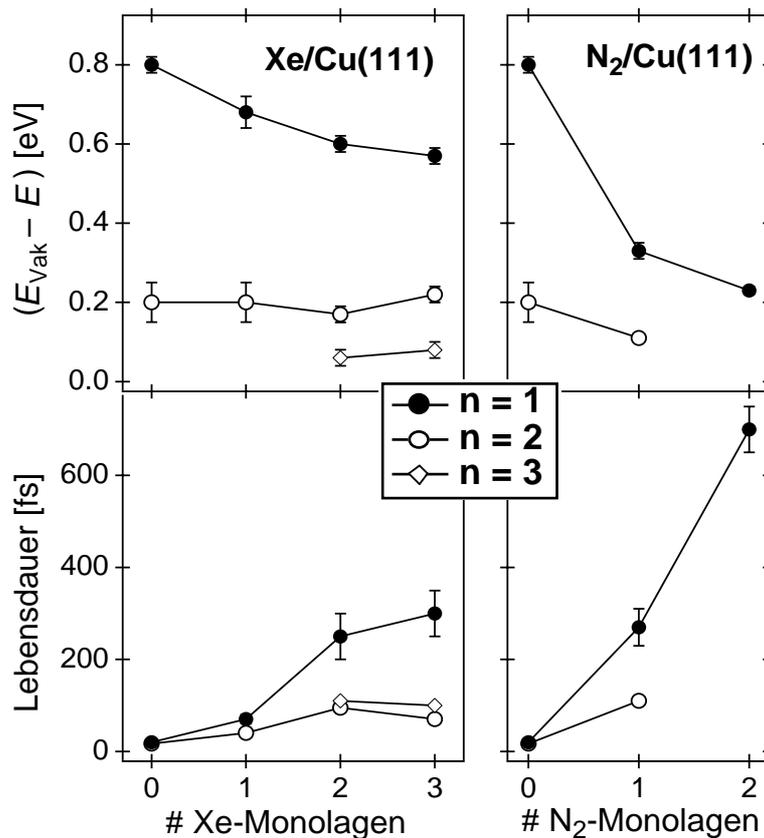


Abb. 4.4: Gemessene Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ (n = 1, 2, 3) als Funktion der Anzahl adsorbierter Monolagen Xe (links) bzw. N₂ (rechts) auf Cu(111). Die Veränderungen mit der Bedeckung sind auf N₂ wesentlich stärker als auf Xe, was auf die negative (repulsive) Elektronen-Affinität von N₂ zurückzuführen ist.

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

Tab. 4.1: Überblick über die gemessenen Austrittsarbeiten, Bindungsenergien des besetzten Oberflächenzustands ($n = 0$) und Bindungsenergien und Lebensdauern τ der BLZ ($n = 1$, $n = 2$, $n = 3$) auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111) in Abhängigkeit von der Bedeckung. Werte für die unbedeckte Cu(111)-Oberfläche bei 25 K.

# ML	Xe/Cu(111)		N ₂ /Cu(111)	
	Austrittsarbeit Φ [eV]		Austrittsarbeit Φ [eV]	
0	4.9 ± 0.05		4.9 ± 0.05	
1	4.4 ± 0.05		4.66 ± 0.05	
≥ 2	4.35 ± 0.05		4.66 ± 0.05	
	$E(n = 0) - E_{\text{Fermi}}$ [eV]		$E(n = 0) - E_{\text{Fermi}}$ [eV]	
0	$-.43 \pm 0.01$		$-.43 \pm 0.01$	
1	$-.32 \pm 0.02$		$> 0 ?$	
≥ 2	$-.30 \pm 0.02$		$> 0 ?$	
	$(E_{\text{Vak}} - E)$ [eV]	τ [fs]	$(E_{\text{Vak}} - E)$ [eV]	τ [fs]
	n = 1		n = 1	
0	0.8 ± 0.02	22 ± 3	0.8 ± 0.02	22 ± 3
1	0.68 ± 0.05	70 ± 10	0.33 ± 0.02	270 ± 40
2	0.60 ± 0.02	250 ± 50	0.23 ± 0.02	700 ± 50
3	0.57 ± 0.02	300 ± 50	—	—
	n = 2		n = 2	
0	0.20 ± 0.05	17 ± 5	0.20 ± 0.05	17 ± 5
1	0.20 ± 0.05	40 ± 10	0.11 ± 0.02	110 ± 20
2	0.17 ± 0.02	95 ± 10	—	—
3	0.22 ± 0.02	70 ± 10	—	—
	n = 3			
2	0.06 ± 0.02	110 ± 10		
3	0.08 ± 0.02	100 ± 10		

wie bei Xe: bei 2 ML N₂ beträgt die ($n = 1$)-Bindungsenergie (bezüglich E_{Vak}) nur noch 0.23 eV, während die Lebensdauer (gegenüber der sauberen Oberfläche) um mehr als eine Größenordnung auf 0.7 ps anwächst. Auch die Bindungsenergie des ($n = 2$) nimmt bei 1 ML N₂ gegenüber der sauberen Oberfläche deutlich auf 0.11 eV ab, die Lebensdauer wächst auf 110 fs an. In Abb. 4.4 werden die Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ auf Xe und N₂ direkt miteinander verglichen, die vollständigen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 4.1. Die Fehler dort geben die Streuung der gemessenen Werte wieder.

4.1. Bildladungszustände auf Xe/Cu(111) und N₂/Cu(111)

Abb. 4.4 zeigt deutlich, dass zwischen den Bindungsenergien und den Lebensdauern der BLZ eine Antikorrelation besteht. Daneben wird deutlich, dass sowohl die Abnahme der Bindungsenergien, als auch die Zunahme der Lebensdauern auf N₂ wesentlich stärker ist als auf Xe. Verantwortlich dafür sind die Kontinuums-Eigenschaften der kondensierten Phase von N₂ und Xe, in erster Linie die Elektronenaffinitäten. Während festes Xe eine positive Elektronenaffinität von etwa 0.5 eV hat [4.12], ist die von festem N₂ deutlich negativ. Deswegen wirken die adsorbierten N₂-Schichten wie eine Barriere für die BLZ-Elektronen, die die BLZ zum Vakuum hin verschiebt, wo das Bildladungspotential schwächer ist, was zu der beobachteten Abnahme der Bindungsenergie führt. Gleichzeitig wird dadurch der Überlapp der BLZ-Wellenfunktionen mit dem Cu-Substrat reduziert, was zu dem Anwachsen der Lebensdauern führt. Ein genaueres quantitatives Verständnis der Wirkung von physisorbierten Adsorbaten liefert das Modell des dielektrischen Kontinuums, das im nächsten Abschnitt vorgestellt wird.

4.2. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM)

Die Bedeckungsabhängigkeit der BLZ und die Unterschiede zwischen Xe und N₂ werden im Rahmen des Modells des dielektrischen Kontinuums (DCM, [4.7]) diskutiert. In diesem Modell werden die Adsorbat-Lagen als homogene dielektrische Schichten aufgefasst, die durch drei Parameter charakterisiert werden: die Dielektrizitätskonstante ϵ , die Elektronenaffinität EA und die effektive Masse des Leitungsbandes m_{eff} (später wird gezeigt, dass die Annahme eines festen Wertes m_{eff} unter Umständen eine zu starke Vereinfachung darstellt). Physikalisch wirkt auf ein Elektron in einer Adsorbatschicht die Überlagerung des periodischen Potentials der Adsorbat-Atome oder -Moleküle, die durch EA und m_{eff} beschrieben wird, und das relativ langsam variierende modifizierte Bildladungspotential, das durch ϵ bestimmt wird. Im Modell dagegen bestimmen die Parameter ϵ und EA das modifizierte Potential, während m_{eff} in die Schrödinger-Gleichung zur Bestimmung der elektronischen Zustände des Potentials eingeht.

Nach der klassischen Elektrostatik wirkt auf ein Elektron vor einer Metalloberfläche (bei $z = 0$), die mit einer dielektrischen Schicht der Dicke t bedeckt ist, ein modifiziertes Bildladungspotential [4.7, 4.13]

4.2. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM)

$$\begin{aligned}
 V(z) &= \frac{-e^2}{4\varepsilon} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt-z} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt+z} + \frac{2 \ln(1+\beta)}{t} \right) - EA \quad \text{für } 0 < z < t, \\
 V(z) &= \frac{-e^2}{4} \left(\frac{\beta}{z-t} + \frac{4\varepsilon}{(\varepsilon+1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt+z} \right) \quad \text{für } z > t, \\
 \text{mit } \beta &:= \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+1}.
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

Der Nullpunkt dieses Potentials, das in Abb. 4.5 dargestellt ist (durchgezogene Linie), ist die Vakuum-Energie. $V(z)$ kann als Auswirkung einer unendlichen Reihe von Bildladungen aufgefasst werden, die durch das Elektron in Anwesenheit von mehr als einer Grenzfläche erzeugt werden. Ein Algorithmus für die Berechnung des Potentials, das auf ein Elektron in Anwesenheit beliebig vieler dielektrischer Schichten wirkt, wird in Abschnitt 4.3 hergeleitet. Bis auf EA ist das Potential $V(z)$ in Gl. 4.1 gleich dem halben elektrostatischen Potential der Bildladungen, wenn es sich bei ihnen um feste, nicht-induzierte Ladungen handeln würde (siehe Gl. 3.8). Der konstante Term $2 \ln(1+\beta)/t$ für $0 < z < t$ ist der Beitrag der Bildladungen gerader Ordnung. Es lässt sich zeigen, dass in einem System dielektrischer Schichten der Beitrag der Bildladungen gerader Ordnung zur Bildladungskraft (nicht -potential), die auf eine Ladung wirkt, verschwindet (siehe Abschnitt 4.3).

Im Weiteren soll das DCM am Beispiel von Xe-Multilagenn diskutiert werden, die Behandlung von N_2 oder anderen Physisorbaten erfolgt analog. Für Xe haben die DCM-Parameter die Werte $\varepsilon = 2.2$ (nach Clausius-Mossotti [4.14] mit den Werten aus [4.15]) und $EA = 0.5 \text{ eV}$ [4.12]. Es wird angenommen, dass die adsorbierten Xe-Lagen einem dünnen in 111-Richtung gewachsenen Xe-Kristall¹ entsprechen. Die Positionen der Oberflächen der Xe-Schicht werden als ein halber Lagenabstand außerhalb der äußersten Xe-Atomkern-Lagen definiert (analog zur Definition der Bildladungsebene in Abschnitt 3.1), die Dicke der Xe-Schicht zu $t = N \cdot l_{Xe}$. Dabei ist N die Zahl der adsorbierten Monolagen und $l_{Xe} = 3.58 \text{ \AA}$ [4.7] der Lagenabstand des Xe-Festkörpers in 111-Richtung. Die Bildladungsebene bei $z = 0$ wird mit der Grenzfläche zwischen dem Cu-Substrat und der Xe-Schicht identifiziert.² Bezüglich des Cu-Kristalls wird die Position der Bildladungsebene ($z = 0$)

¹Festes Xe hat ein fcc-Kristallgitter [4.16].

²In Abschnitt 3.1 wurde diese Position mit z_0 bezeichnet, um Gl. 4.1 zu vereinfachen wird hier $z_0 = 0$ gesetzt.

ebenfalls, wie in Abschnitt 3.1, als ein halber Cu-Lagenabstand außerhalb der letzten Cu-Atomkern-Lage angenommen (siehe Gl. 3.11).

Unseres Wissens nach wurde das Potential innerhalb der dielektrischen Schicht ($V(z)$ für $0 < z < t$ in Gl. 4.1) erstmals von Chiang et al. [4.13] verwendet, um die Verschiebung der Bindungsenergien der Xe-Rumpfniveaus in der Röntgen-Photoemissions-Spektroskopie (XPS) von Xe-Multilagen auf Palladium- und Aluminium-Oberflächen zu diskutieren. Es wurde gezeigt, dass die Energieverschiebungen auf die Abschirmung des Photo-Lochs im Endzustand zurückzuführen ist, d.h. auf die Wirkung des modifizierten Bildladungspotentials auf das im XPS-Prozess erzeugte Rumpfniveau-Loch. Die beobachteten Energieverschiebungen wurden im Rahmen der experimentellen Energieauflösung von ca. 150 meV durch Gl. 4.1 wiedergegeben, nachdem die Position der Bildladungsebene innerhalb eines Bereichs von wenigen Zehntel Å an die Messwerte angepasst wurde. Diese Ergebnisse belegen die Gültigkeit von Gl. 4.1 innerhalb der Adsorbatschicht bis zur Position der äußersten Atomkern-Lagen. Allerdings hat das Potential $V(z)$ in Gl. 4.1 unphysikalische Divergenzen an den Grenzflächen bei $z = 0$ und $z = t$ (Abb. 4.5), die korrigiert werden müssen, bevor das Potential zur Berechnung der BLZ verwendet werden kann. Zunächst soll erläutert werden, wie die Divergenz an der Xe-Vakuum-Grenzfläche ($z = t$) auf physikalisch sinnvolle Weise entfernt werden kann.

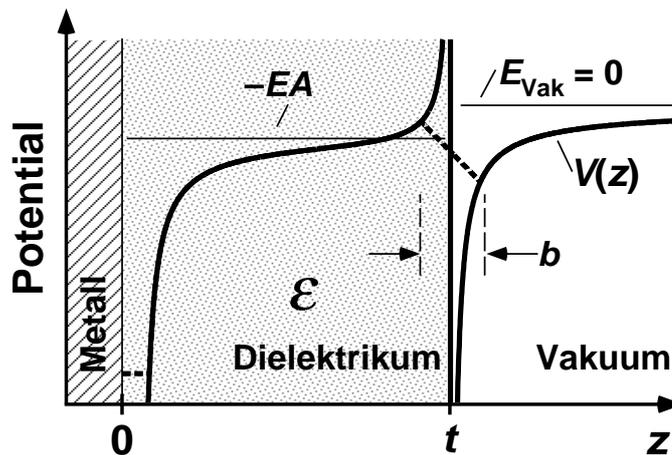


Abb. 4.5: Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM) für physisorbierte Multilagen auf einer Metalloberfläche. Dicke durchgezogene Linie: Modellpotential (modifiziertes Bildladungspotential, Gl. 4.1) $V(z)$. In der klassischen Elektrostatik hat das Potential Divergenzen an den Grenzflächen zwischen Metall, Dielektrikum und Vakuum. Dicke gestrichelte Linie: Die Divergenzen werden durch eine Abschneidebedingung an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum bzw. eine lineare Interpolation an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Vakuum entfernt (siehe Text).

4.2. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM)

Die Divergenz von $V(z)$ wird durch die Terme

$$\begin{aligned}\tilde{V}(z) &= \frac{e^2}{4\epsilon} \frac{\beta}{t-z} - EA \quad \text{für } 0 < z < t, \\ \tilde{V}(z) &= \frac{-e^2}{4} \frac{\beta}{z-t} \quad \text{für } z > t,\end{aligned}\tag{4.2}$$

hervorgerufen. Der Rest des Potentials ($V(z) - \tilde{V}(z)$) ist stetig an der Stelle $z = t$. Es reicht daher aus, die Divergenz bei $z = t$ für den Fall eines dielektrischen Halbraums (ohne Metall-Substrat) zu diskutieren, für den V sich zu \tilde{V} reduziert.

Wenn mit Gl. 4.1 bzw. 4.2 die Energieverschiebung der Rumpfniveaus beschrieben werden soll [4.13], muss die Elektronenaffinität EA durch die Polarisierungsenergie eines Rumpfniveau-Lochs in einem unendlich dicken Xe-Kristall ersetzt werden. Offensichtlich trägt die entsprechende Polarisierungsenergie $E_{\text{Pol,Xe}}$ eines zusätzlichen *Elektrons* auch zur Elektronenaffinität EA bei. Für die folgende Diskussion ist es nützlich, diesen Beitrag vom "Rest" der Elektronenaffinität zu trennen:

$$EA = E_{\text{Pol,Xe}} + \overline{EA}\tag{4.3}$$

Der Grund für die Divergenz von $\tilde{V}(z)$ bei $z = t$ ist, dass in der klassischen Elektrostatik die Polarisierungsenergie $E_{\text{Pol,Diel}}$ einer Punktladung in einem Dielektrikum unendlich groß ist. In Abb. 4.6(a) ist die klassische Situation skizziert: Da $E_{\text{Pol,Diel}} = \infty$, muss $\overline{EA} = -\infty$ sein, um EA endlich zu halten. Wenn sich das Elektron von der Vakuum-Seite her der Grenzfläche nähert, geht seine potentielle Energie zu $-\alpha E_{\text{Pol,Diel}} = -\infty$, mit $1/2 < \alpha < 1$. Es ist klar, dass $\alpha < 1$ ist, da das Elektron an der Grenzfläche noch nicht vollständig vom Dielektrikum umschlossen ist, seine Polarisierungsenergie dort also kleiner ist als unendlich tief im Dielektrikum. Der Grund, warum $\alpha > 1/2$ ist, ist, dass das Dielektrikum an der Grenzfläche durch das Elektron stärker polarisiert wird, als wenn auch der Vakuum-Halbraum mit dem Dielektrikum gefüllt wäre, weil die Ladung des Elektrons nicht von der Vakuum-Seite her abgeschirmt wird. Wenn das Elektron die Grenzfläche durchquert, macht seine potentielle Energie einen abrupten Sprung um $-\overline{EA}$ auf $-EA + (1 - \alpha) \cdot E_{\text{Pol,Diel}} = +\infty$. Wenn sich das Elektron schließlich von der Grenzfläche weg ins Dielektrikum bewegt, geht seine potentielle Energie asymptotisch gegen $-EA$ (Abb. 4.6(a)).

Im Gegensatz zu diesem klassischen Bild ist die Polarisierungsenergie einer Punktladung in einem realen Dielektrikum endlich. Die experimentell bestimmte Polarisierungsenergie eines Xe-4d Rumpfniveau-Lochs im Inneren

von Xe-Multilagern ist 1.44 eV [4.13].¹ Unter der Annahme, dass die Polarisierungsenergie $E_{\text{Pol,Xe}}$ eines zusätzlichen Elektrons denselben Wert hat, ergibt sich $\overline{EA} = -0.94 \text{ eV}$ für Xenon. Für ein Elektron, das sich von der Vakuumseite her der Oberfläche eines Xe-Halbraumes nähert, stellt sich die Situation daher dar, wie in Abb. 4.6(b) skizziert: Der Sprung der potentiellen Energie bei $z = 0$ ist $-\overline{EA} = 0.94 \text{ eV}$, und die Polarisierungsenergie bei $z = t$ ist $\alpha \cdot 1.44 \text{ eV}$ mit $1/2 < \alpha < 1$. Eine physikalisch sinnvolle Methode, das Potential $\tilde{V}(z)$ der in Abb. 4.6(b) dargestellten realen Situation anzupassen, ist in

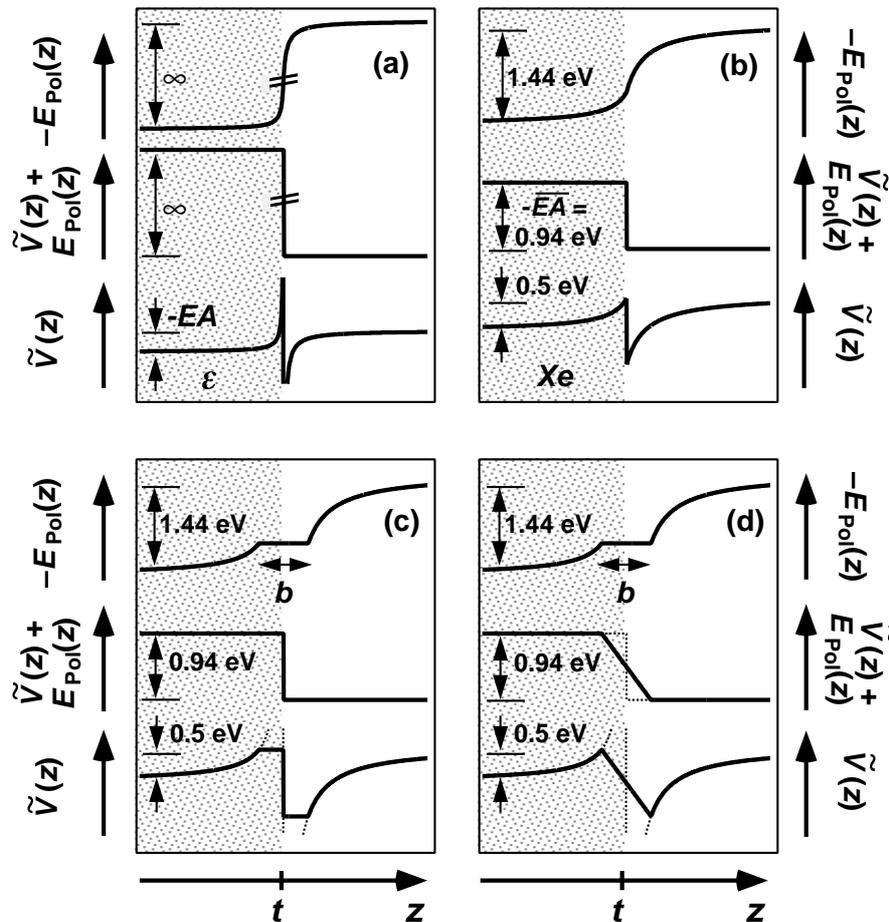


Abb. 4.6: Ursache und Korrektur der Divergenz des DCM-Potentials an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Vakuum (siehe Text). (a) Der Grund für die Divergenz ist die unendlich große Polarisierungsenergie einer Punktladung in einem Dielektrikum in der klassischen Elektrostatik. (b) Die Situation für ein reales Dielektrikum (Werte für Xe). (c) Eine physikalisch sinnvolle Methode, das Modellpotential der realen Situation anzupassen und die Divergenzen zu entfernen. (d) Eine alternative Methode zur Entfernung der Divergenzen. Diese Methode wurde letztlich zur Simulation der BLZ auf Xe und N₂ verwendet.

¹Chiang et al. bestimmten das gewichtete Mittel der Polarisierungsenergie von allen Lagen einer dicken Xe-Schicht (16 Lagen) zu 1.35 eV und berechneten, dass die Polarisierungsenergie eines Rumpfniveau-Lochs in den inneren Schichten 0.09 eV über diesem Wert liegt.

4.2. Das Modell des dielektrischen Kontinuums (DCM)

Abb. 4.6(c) dargestellt: Das Potential wird zu beiden Seiten der Grenzfläche über eine Distanz $b/2$ konstant gehalten, mit

$$b = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon} \frac{e^2}{2E_{\text{Pol,Xe}}} = 2.73 \text{ \AA} \quad 4.4$$

Mit diesem Abschneideparameter ist der Potentialsprung bei $z = 0$ $\overline{EA} = -0.94 \text{ eV}$, und die Polarisierungsenergie beträgt dort

$$-\tilde{V}(z = t + b/2) = \frac{\varepsilon}{\varepsilon + 1} E_{\text{Pol,Xe}} \quad 4.5$$

womit die Bedingung $1/2 < \alpha < 1$ erfüllt ist. Außerdem ist b kleiner als der Xe-Lagenabstand, so dass dieses modifizierte Potential mit Chiangs Feststellung übereinstimmt, dass Gl. 4.1 am Ort der äußersten Atomkern-Lagen Gültigkeit hat.

Bisher wurde angenommen, dass, abgesehen von der Polarisierungsenergie, das Potential, das auf das Elektron wirkt, an der Grenzfläche abrupt von $-\overline{EA}$ auf 0 springt. Da der Parameter \overline{EA} , und ebenso m_{eff} , das periodische Potential innerhalb eines Xe-Kristalls beschreibt, ist dies äquivalent zu der Annahme, dass, abgesehen von der Polarisierungsenergie, das Xe-Volumen-Potential sich bis zur Grenzfläche unverändert fortsetzt. Es ist jedoch eher wahrscheinlich, dass in der unmittelbaren Nachbarschaft der Grenzfläche auch andere Abweichungen auftreten. Daher probierten wir alternative Modellpotentiale aus, bei denen wir das Potential V , und ebenso die effektive Masse m_{eff} , linear über eine Distanz $b/2$ zu beiden Seiten der Grenzfläche interpolierten (b wie in Gl. 4.4 definiert), wie in Abb. 4.6(d) gezeigt. Da diese Modellpotentiale die gemessenen Bindungsenergien und Lebensdauern der ($n = 1$)-BLZ besser reproduzieren, kommen sie der realen Situation offenbar näher und werden im Folgenden verwendet.

Die Divergenz des Potentials $V(z)$ aus Gl. 4.1 an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum ($z = 0$) hat einen ähnlichen Ursprung wie die Divergenz an der Grenzfläche zwischen Dielektrikum und Vakuum, nämlich die unendlich große klassische Polarisierungsenergie einer Punktladung in einem Metall. Dieses Problem wurde schon in Abschnitt 3.1.4 diskutiert. In Analogie zu Gl. 3.22 setzen wir für die Polarisierungsenergie des Metalls

$$E_{\text{Pol,Met}} = \frac{e^2}{2} k_{\text{TF}} \quad 4.6$$

wobei k_{TF} der Thomas-Fermi-Wellenvektor ist. Für Cu ergibt sich $E_{\text{Pol,Cu}} = 13.1 \text{ eV}$. Um die Divergenz bei $z = 0$ zu entfernen, wird eine Abschneidebedingung

$$\frac{-e^2}{4\epsilon z} \rightarrow \max \left[\frac{-e^2}{4\epsilon z}, -(E_{\text{Pol,Cu}} - E_{\text{Pol,Xe}}) \right] \quad 4.7$$

eingeführt, d.h. der divergierende Term wird vor der Cu-Oberfläche über eine Distanz von 0.14 Å konstant gehalten. Dieses Verfahren ist analog zu dem in Abb. 4.6(c) skizzierten, wenn man in den Gl. 4.4 und 4.5 die Ersetzungen $1 \rightarrow \epsilon(\text{Xe}) = 2.2$, $\epsilon \rightarrow \epsilon(\text{Cu}) = \infty$ und $E_{\text{Pol,Xe}} \rightarrow E_{\text{Pol,Cu}} - E_{\text{Pol,Xe}}$ macht. Tatsächlich ist dies nur eine recht grobe Annäherung an das reale Potential in der unmittelbaren Nachbarschaft der Cu-Oberfläche, wie man daran erkennt, dass dieses Potential den besetzten ($n = 0$)-Zustand der Xe-bedeckten Cu(111)-Oberfläche nicht reproduziert, ebensowenig wie das analoge Potential für die unbedeckte Oberfläche (siehe Abschnitt 3.1.4).

Bei der Modellierung der BLZ im Rahmen des DCM wird analog zur Modellierung der BLZ auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche in Abschnitt 3.1.4 vorgegangen. Das Bildpotential der unbedeckten Oberfläche wird durch das DCM-Potential $V(z)$ aus Gl. 4.1 mit den beschriebenen Interpolationen bzw. Abschneidebedingungen ersetzt, wobei die gemessene Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche mit der jeweiligen Bedeckung berücksichtigt wird. Innerhalb des Cu-Kristalls ($z < 0$) werden Wellenfunktionen nach dem Zwei-Band-Modell bestimmt, im Bereich der Adsorbat-Lagen und des Vakuums ($z > 0$) durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung für $V(z)$. An der Stelle $z = 0$ werden die Wellenfunktionen stetig und differenzierbar angepasst. Innerhalb der Cu(111)-Bandlücke werden die BLZ mit den Wellenfunktionen identifiziert, die zum Vakuum hin exponentiell abfallen. Oberhalb der Bandlücke werden die BLZ bzw. Bildladungs-Resonanzen mit den Wellenfunktionen identifiziert, deren Anteil vor der Cu-Oberfläche maximal wird. Für die gerechneten BLZ innerhalb der Bandlücke wird die (inelastische) Lebensdauer aus dem Überlapp u der Wellenfunktion mit dem Cu-Substrat ermittelt (Gl. 3.16). Auch bei der Xe- (oder N₂-) bedeckten Oberfläche kann der Zerfall der BLZ nur im Cu-Volumen stattfinden, da in den Adsorbatschichten keine energetisch zugänglichen unbesetzten Zustände existieren. Für die Resonanzen oberhalb der Bandlücke wird die (elastische) Lebensdauer aus der Halbwertsbreite der Resonanzfunktion r (Gl. 3.20) bestimmt.

In die Schrödinger-Gleichung im Bereich der Adsorbat-Lagen geht der Parameter der Elektronenmasse ein. Zunächst wird dafür der Literaturwert der effektiven Masse des Xe-Leitungsbandes $m_{\text{eff}} = 0.35 m_e$ eingesetzt [4.7]. Ebenso wie EA wird auch m_{eff} an der Xe-Vakuum-Grenzfläche über eine Distanz b vom Xe-Volumen-Wert zum Vakuum-Wert m_e interpoliert.

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

In Tabelle 4.2 werden die mit dem DCM berechneten Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ auf 1–3 ML Xe ("Modell A") mit den gemessenen Werten verglichen. Die ($n = 1$)-Bindungsenergien werden sehr gut reproduziert. Auch die Zunahme der ($n = 1$)-Lebensdauer mit der Bedeckung wird wiedergegeben, allerdings vom Modell deutlich überschätzt. Den Grund für die Abnahme der Bindungsenergie und Zunahme der Lebensdauer zeigt die berechnete Wellenfunktion in Abb. 4.7 (unten, gestrichelte Linie): Durch die

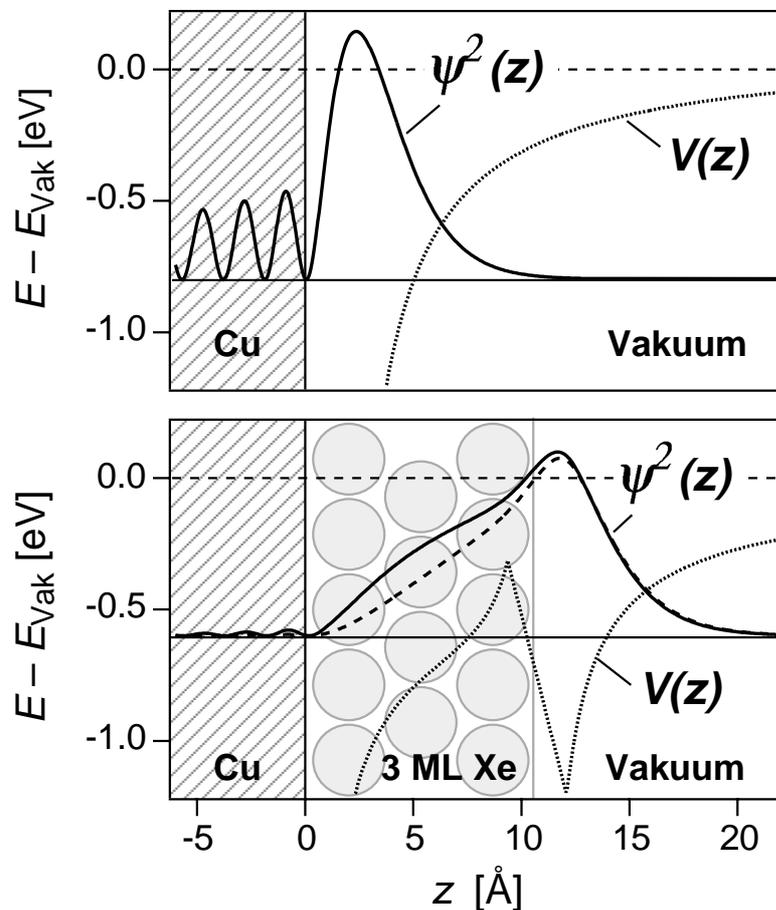


Abb. 4.7: Auswirkung der Adsorption von 3 ML Xe auf die ($n = 1$)-Wellenfunktion nach dem DCM. Oben: Berechnetes Quadrat der ($n = 1$)-Wellenfunktion auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche (ψ^2 , durchgezogene Linie). Gepunktete Linie: Bildladungspotential auf der unbedeckten Oberfläche. Unten: Quadrat der ($n = 1$)-Wellenfunktion auf 3 ML Xe/Cu(111), berechnet mit Modell A (gestrichelt) bzw. Modell B (durchgezogene Linie). Gepunktete Linie: DCM-Potential. Durch die Abschirmung des Bildladungspotentials an der Cu-Oberfläche und das zweite (schwächere) Potentialminimum an der Xe-Cu(111)-Grenzfläche wird ψ zum Vakuum hin verschoben, was zu der beobachteten Bindungsenergie-Abnahme und Lebensdauer-Zunahme führt. Die Annahme einer festen effektiven Masse von $0.35 m_e$ innerhalb der Xe-Lagen in Modell A verringert den Überlapp mit dem Substrat zusätzlich (siehe Text).

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

Tabelle 4.2: Vergleich der mit dem DCM berechneten BLZ-Bindungsenergien und -Lebensdauern für 0–3 ML Xe/Cu(111) mit den gemessenen Werten. "Modell A" bezeichnet Rechnungen mit einer festen effektiven Masse von $m_{\text{eff}} = 0.35 m_e$ für die Xe-Lagen, "Modell B" und "Modell C" solche mit expliziter Berücksichtigung der Xe-Leitungsband-Dispersion. Die Parameter in "Modell C" wurden für optimale Übereinstimmung mit den Messungen optimiert (siehe Text). Bildladungs-Resonanzen (in der Simulation) sind mit einem Stern (*) markiert.

# ML	$(E_{\text{Vak}} - E)$ [eV]				Lebensdauer [fs]			
	Exp.	Modell A	Modell B	Modell C	Exp.	Modell A	Modell B	Modell C
n = 1:								
0	0.8 ± 0.02	0.783	0.783	0.783	22 ± 3	9	9	9
1	0.68 ± 0.05	0.728	0.765	0.736	70 ± 10	230	130	160
2	0.6 ± 0.02	0.635	0.656	0.624	250 ± 50	760	310	470
3	0.57 ± 0.02	0.588	0.606	0.567	300 ± 50	1340	380	760
n = 2:								
0	0.2 ± 0.05	0.204 *	0.204 *	0.204 *	17 ± 5	12 *	12 *	12 *
1	0.2 ± 0.05	0.193 *	0.229 *	0.210 *	40 ± 10	410 *	120 *	150 *
2	0.17 ± 0.02	0.172 *	0.255	0.195 *	95 ± 10	870 *	25	170 *
3	0.22 ± 0.02	0.169 *	0.346	0.239	70 ± 10	320 *	38	30
n = 3:								
0	—	0.092 *	0.092 *	0.092 *	—	35 *	35 *	35 *
1	—	0.088 *	0.104 *	0.096 *	—	770 *	120 *	190 *
2	0.06 ± 0.02	0.081 *	0.131 *	0.099 *	110 ± 10	1100 *	33 *	43 *
3	0.08 ± 0.02	0.083 *	0.144 *	0.131 *	100 ± 10	290 *	285 *	110 *

Polarisierbarkeit (Dielektrizitätskonstante) des Xenons wird das Bildladungspotential an der Cu-Oberfläche abgeschwächt, und vor der Xe-Oberfläche öffnet sich ein weiteres (schwächeres) Potential-Minimum. Dadurch wird das Maximum der ($n = 1$)-Wellenfunktion vor die Xe-Vakuum-Grenzfläche geschoben, wodurch der Überlapp mit dem Cu-Volumen abnimmt und die Lebensdauer entsprechend zunimmt. Gleichzeitig ist das mittlere attraktive Potential am Ort der ($n = 1$)-Wellenfunktion nun schwächer als im Fall der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche, was die Abnahme der Bindungsenergie erklärt.

Einen weiteren Beitrag zur Zunahme der Lebensdauer liefert die Abnahme der Austrittsarbeit Φ um 0.5 eV bei Adsorption einer Xe-Monolage. Dadurch wird der ($n = 1$)-Zustand energetisch zur Mitte der Cu(111)-Bandlücke hin verschoben, wo die Abklinglänge der Wellenfunktion zum Volumen hin kleiner ist als am Rand der Bandlücke. Dies trägt allerdings nur zur Zunahme der Lebensdauer von 0 zu 1 ML Xe bei, da bei weiterer Xe-Adsorption Φ nur um weitere 50 meV abnimmt, was in diesem Zusammenhang zu vernachlässigen ist.

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

Die ($n = 2$)-Bindungsenergie wird für 0–2 ML Xe vom DCM sehr gut reproduziert, die berechnete Bindungsenergie nimmt jedoch von 2 zu 3 ML erneut leicht ab, während der gemessene Wert eine deutliche Zunahme zeigt. Auch werden die absoluten ($n = 2$)-Lebensdauern vom Modell deutlich überschätzt. Auch die ($n = 2$)-Wellenfunktion wird durch die Xe-Lagen von der Oberfläche weggeschoben. Die gemessenen ($n = 2$)-Bindungsenergien und -Lebensdauern deuten allerdings darauf hin, dass diese Entwicklung sich bei 3 ML umkehrt und der Schwerpunkt der Wellenfunktion sich wieder mehr zur Cu-Oberfläche hin verschiebt. Dies stimmt mit der Beobachtung von McNeill et al. [4.7, 4.17] überein, dass auf Xe/Ag(111) der ($n = 1$)-BLZ sein Maximum stets vor der Xe-Vakuum-Grenzfläche hat, während sich die höheren BLZ bei höheren Bedeckungen innerhalb der Xe-Lagen ausbreiten und den Charakter von "Quantentrog-Zuständen" annehmen. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist, dass der ($n = 1$) energetisch unter dem Boden des Xe-Leitungsbandes ($E_{\text{Vak}} - EA$) liegt, die höheren BLZ hingegen darüber.

Die ($n = 3$)-Bindungsenergien werden im Rahmen der Messgenauigkeit korrekt wiedergegeben, die ($n = 3$)-Lebensdauern jedoch ebenfalls deutlich überschätzt.

Insbesondere die berechneten Lebensdauern deuten darauf hin, dass das Modell das Hinausschieben der Wellenfunktionen durch die Xe-Lagen überschätzt. Ein Grund dafür, dass die berechneten Wellenfunktionen so stark nach außen verschoben werden, ist neben den Eigenschaften des Modellpotentials $V(z)$ auch die niedrige effektive Masse von $m_{\text{eff}} = 0.35 m_e$ innerhalb der Xe-Schicht. Diese führt dazu, dass die Wellenfunktionen auch bei positiver kinetischer Energie, d.h. in Bereichen, wo ihre Energie $> V$ ist, beispielsweise nahe der Cu-Oberfläche, nur schwache negative Krümmung haben. Bei der ($n = 1$)-Wellenfunktion in Abb. 4.7 ist gut zu erkennen, wie die schwache Krümmung dazu beiträgt, das Maximum nach außen zu verschieben und den Überlapp mit dem Cu-Substrat zu verkleinern.

Die Verwendung einer festen effektiven Masse innerhalb der Xe-Schicht setzt jedoch voraus, dass das Xe-Leitungsband in 111-Richtung eine parabolische Dispersion hat, zumindest im relevanten Energiebereich von einigen eV. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die gesamte Breite des Xe-Leitungsbandes in der Γ -L- (111-) Richtung beträgt nur etwa 1.4 eV [4.18] (siehe Abb. 4.8). Die effektive Masse $0.35 m_e$, die die Dispersion am Boden des Leitungsbandes beschreibt, ist daher nur für kleine kinetische Energien gültig, jedoch nicht in der Nähe der Cu-Oberfläche. Offensichtlich muss für eine korrekte Modellie-

rung die feste effektive Masse in der Schrödinger-Gleichung durch einen Wert, der von der kinetischen Energie abhängt, ersetzt werden:¹

$$m_{\text{eff}} \rightarrow m_{\text{eff}}(E_{\text{kin}}) = \frac{\hbar^2 k^2(E_{\text{kin}})}{2 E_{\text{kin}}} \quad 4.8$$

wobei $E_{\text{kin}}(z) = E - V(z)$ die kinetische Energie der Wellenfunktion zur Energie E ist und $k(E_{\text{kin}})$ die Umkehrfunktion der Funktion $E_{\text{kin}}(k)$, die die Xe-Leitungsband-Dispersion in 111-Richtung beschreibt. Die Bandstruktur in [4.18] (Abb. 4.8) wird durch

$$k(E) = \left[0.19391 \cdot \arccos\left(1 - \frac{2E}{1.39 \text{ eV}}\right) + 0.00868 \cdot \arccos^3\left(1 - \frac{2E}{1.39 \text{ eV}}\right) \right] \text{Å}^{-1} \quad 4.9$$

parametrisiert. Für negative kinetische Energien wird die effektive Masse am Bandboden verwendet, was zu rein imaginären Wellenzahlen k führt. Für kinetische Energien, die größer als die Leitungsband-Breite sind ($E_{\text{kin}} > 1.4 \text{ eV}$) wird k auf 0.878 Å^{-1} (dem Wert am L -Punkt) festgehalten. Solche kinetischen Energien treten nur in der unmittelbaren Nähe der Cu-Oberfläche auf. Durch die Festlegung von k auf 0.878 Å^{-1} hat die Wellenfunktion in diesem Bereich Sinusform, mit einem Knoten an der Cu-Xe-Grenzfläche (aufgrund der energetischen Lage an der oberen Kante der Cu(111)-Bandlücke). Da das

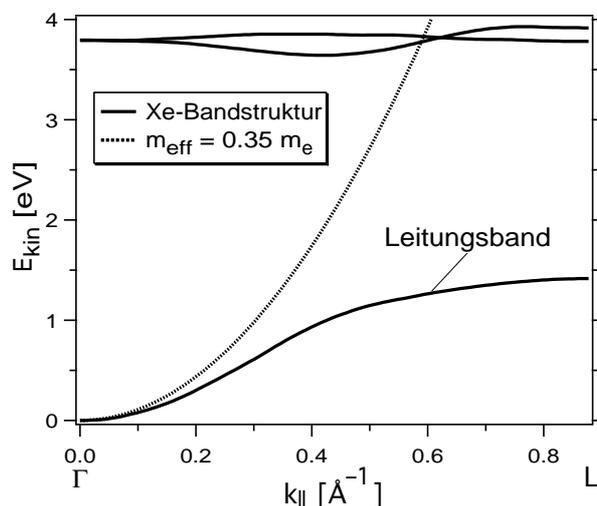


Abb. 4.8: Durchgezogene Linien: Xe-Bandstruktur in Γ - L - (111-) Richtung nach [4.18]. Gepunktete Linie: Parabolische Dispersionskurve mit der effektiven Masse $m_{\text{eff}} = 0.35 m_e$ des Xe-Leitungsbandes am Bandboden ($k = 0$). Die Verwendung einer festen effektiven Masse von $0.35 m_e$ im DCM ("Modell A") führt zu unrealistisch hohen Lebensdauern.

¹Die effektive Masse, die in die Schrödinger-Gleichung eingeht, ist nicht die effektive Masse $\hbar^2 / (d^2 E / dk^2)$ der Festkörperphysik.

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

Xe-Leitungsband ein s-Band ist, ist dies das "korrekte" Verhalten einer Wellenfunktion in der Nähe des Xe-L-Punktes. An der Xe-Vakuum-Grenzfläche wird m_{eff} linear vom Xe-Wert zum Vakuum-Wert m_e interpoliert.

Die mit diesem veränderten DCM berechneten BLZ-Bindungsenergien und Lebensdauern sind unter "Modell B" in Tabelle 4.2 aufgeführt. Die Lebensdauern, vor allem die des ($n = 1$)-Zustands, werden nun erheblich besser reproduziert. Insbesondere die relativ schwache Zunahme der ($n = 1$)-Lebensdauer von 2 auf 3 ML Xe wird sehr gut wiedergegeben. Die mit Modell B berechnete ($n = 1$)-Wellenfunktion für 3 ML Xe/Cu(111) wird ebenfalls in Abb. 4.7 gezeigt (durchgezogene Linie). Das Modellpotential (gepunktete Linie) ist für die Modelle A und B dasselbe. Die volle Berücksichtigung der Xe-Leitungsband-Dispersion entspricht einer Zunahme der effektiven Masse bei zunehmender kinetischer Energie. Als Folge davon ist die mit Modell B berechnete ($n = 1$)-Wellenfunktion in der Nähe der Cu-Oberfläche stärker gekrümmt als die mit Modell A berechnete. Dadurch wird der Überlapp mit dem Cu-Substrat um einen Faktor 4 erhöht, was zu der besseren Übereinstimmung der Lebensdauer mit dem gemessenen Wert führt.

Für die höheren BLZ ist die Übereinstimmung von Modell B mit dem Experiment weniger gut. Insbesondere die Bindungsenergien werden überschätzt. Im Gegensatz zum Experiment, wo sich erst von 2 zu 3 ML Xe eine Zunahme der ($n = 2$)-Bindungsenergie zeigt, nehmen die mit Modell B berechneten Werte von Anfang an mit der Bedeckung zu. Beim Vergleich der berechneten ($n = 2$)- und ($n = 3$)-Lebensdauern ist zu beachten, dass sie teilweise den *elastischen* Zerfall einer Bildladungsresonanz (in Tabelle 4.2 durch einen Stern gekennzeichnet) und teilweise den *inelastischen* Zerfall eines *echten* BLZ durch Elektron-Loch-Paar-Erzeugung im Cu-Volumen beschreiben, je nachdem, ob der berechnete Zustand oberhalb oder innerhalb der Cu(111)-Bandlücke liegt. So ist die berechnete ($n = 2$)-Lebensdauer für 1 ML Xe eine "elastische" und die für 2 ML Xe eine "inelastische" Lebensdauer (wohingegen das Experiment zeigt, dass erst für 3 ML Xe der ($n = 2$) tatsächlich in der Bandlücke liegt). Da die Lebensdauern in der Nähe der oberen Kante der Bandlücke ($E_U = E_F + 4.15$ eV) sehr sensitiv auf Variationen der Bindungsenergie sind, sind die mit Modell B berechneten ($n = 2$)-Lebensdauern nicht sehr aussagekräftig. Ihre Größenordnung stimmt allerdings mit den gemessenen Werten überein.

Durch leichte Anpassung der Parameter kann eine bessere insgesamt Übereinstimmung des DCM mit dem Experiment erzielt werden; allerdings werden die berechneten ($n = 1$)-Lebensdauern dann unweigerlich länger. Ein

4.2.1. Ergebnisse der DCM-Simulationen für Xe/Cu(111)

Beispiel ist in Tabelle 4.2 unter "Modell C" aufgeführt. Dabei wurde das Xe-Leitungsband um 10% gestreckt (d.h. die Bandbreite in 111-Richtung wurde von 1.39 eV auf 1.53 eV erhöht) und die Xe-Elektronenaffinität EA auf 0.4 eV [4.19] statt 0.5 eV gesetzt. In Abb. 4.9 (links) sind die gemessenen und mit Modell C berechneten Lebensdauern und Bindungsenergien der BLZ auf 0–3 ML Xe graphisch dargestellt. Das DCM gibt die Entwicklung der Bindungsenergien und die unterschiedliche Entwicklung der Lebensdauern für den ($n = 1$) und die höheren BLZ richtig wieder.

4.2.2. Ergebnisse der DCM-Simulationen für N₂/Cu(111)

Für die Simulation der BLZ auf 1 und 2 ML N₂/Cu(111) werden die Parameter des Modellpotentials $V(z)$ (Gl. 4.1) mit den im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Entfernung der Divergenzen an den Grenzflächen den Werten von festem Stickstoff angepasst. Festes N₂ hat wie festes Xe eine dichtgepackte Kristallstruktur [4.20]. Für die Dielektrizitätskonstante und den Lagenabstand werden die Werte von flüssigem N₂ verwendet, $\epsilon = 1.47$ und $l_{N_2} = 3.45 \text{ \AA}$ [4.21]. Für die Polarisierungsenergie einer Punktladung in festem N₂ wird der Wert $E_{\text{Pol},N_2} = 1.3 \text{ eV}$ [4.22] genommen, was einen Parameter $b = 1.77 \text{ \AA}$ für die Interpolation an der N₂-Vakuum-Grenzfläche ergibt (Gl. 4.4). Es gibt nur wenig Literatur über die Eigenschaften des Leitungsbandes von festem N₂. Die adiabatische Elektronenaffinität des freien Moleküls ist -1.8 eV [4.23]. Aus Elektron-Energieverlust- (EELS-) Messungen erhält man für die Elektronenaffinität von festem N₂ die Abschätzung $-2 \text{ eV} \leq EA \leq -1 \text{ eV}$ [4.24]. Die effektive Masse in der N₂-Schicht ist nicht bekannt und wird daher als freier Parameter behandelt. In der DCM-Simulation wird eine feste effektive Masse innerhalb der N₂-Lagen angenommen, welche an der N₂-Vakuum-Grenzfläche zu der freien Elektronenmasse hin interpoliert wird, analog zu Modell A für Xe (Tabelle 4.2).

In Tabelle 4.3 werden die gemessenen Bindungsenergien und Lebensdauern der ($n = 1$)- und ($n = 2$)-BLZ auf 1 und 2 ML N₂/Cu(111) mit den DCM-Rechnungen verglichen. Es werden Rechnungen für zwei Parametersätze gezeigt, $EA = -1.8 \text{ eV}/m_{\text{eff}} = 0.5 m_e$ ("Modell D") und $EA = -1.5 \text{ eV}/m_{\text{eff}} = m_e$ ("Modell E"). Die Ergebnisse sind recht ähnlich. In Abb. 4.9 (rechts) sind die gemessenen und die mit Modell E berechneten Werte für 0–2 ML N₂ graphisch dargestellt. Die Unterschiede zu zwischen N₂ und Xe werden vom DCM gut wiedergegeben. Die deutlich kleineren Bindungsenergien und höheren Lebensdauern auf N₂ sind offensichtlich hauptsächlich eine Folge

4.2.2. Ergebnisse der DCM-Simulationen für $N_2/Cu(111)$

Tabelle 4.3: Vergleich der mit dem DCM berechneten BLZ-Bindungsenergien und -Lebensdauern für 0–2 ML $N_2/Cu(111)$ mit den gemessenen Werten. "Modell D" und "Modell E" bezeichnen zwei verschiedene Parametersätze (siehe Text). Bildladungs-Resonanzen (in der Simulation) sind mit einem Stern (*) markiert.

# ML	$(E_{Vak} - E)$ [eV]			Lebensdauer [ps]		
	Exp.	Modell D	Modell E	Exp.	Modell D	Modell E
n = 1:						
0	0.8 ± 0.02	0.783	0.783	0.02 ± 0.005	0.01	0.01
1	0.33 ± 0.02	0.470 *	0.469 *	0.27 ± 0.04	0.33 *	0.28 *
2	0.23 ± 0.02	0.309 *	0.299 *	0.70 ± 0.05	5.9 *	12 *
n = 2:						
0	0.2 ± 0.05	0.204 *	0.204 *	0.02 ± 0.005	0.01 *	0.01 *
1	0.11 ± 0.02	0.151 *	0.153 *	0.11 ± 0.02	0.57 *	0.39 *
2	—	0.114 *	0.113 *	—	16 *	25 *

der negativen Elektronenaffinität von N_2 , die dazu führt, dass die BLZ-Wellenfunktionen stärker ins Vakuum ausweichen müssen. Auch die kleinere Dielektrizitätskonstante von N_2 ($\epsilon = 1.47$ verglichen mit 2.2 für Xe) trägt zu den kleineren Bindungsenergien bei, da sie zu einem schwächeren Potential-Minimum vor der N_2 -Vakuum-Grenzfläche führt.

Die BLZ-Lebensdauern auf $N_2/Cu(111)$ werden von den DCM-Rechnungen überschätzt. Während die ($n = 1$)-Lebensdauer auf 1 ML N_2 mit beiden Parametersätzen noch recht gut reproduziert wird, sind die anderen berechneten Lebensdauern um bis zu eine Größenordnung zu hoch. Es erscheint wahrscheinlich, dass bei einer so stark repulsiven Barriere wie N_2 Zerfallskanäle durch laterale Inhomogenitäten (Defekte, thermisch induzierte Unordnung) eine wichtige Rolle spielen.

4.2.3. Zusammenfassung der DCM-Ergebnisse

Mit dem Modell des dielektrischen Kontinuums lässt sich der Einfluss von physisorbierten Adsorbat-Schichten auf die Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ qualitativ und (für Xenon) auch quantitativ verstehen. Die Veränderung des effektiven Potentials, das vor der Metalloberfläche auf ein Elektron wirkt, durch die Adsorbatschicht wird darin durch die drei Adsorbat-Parameter ϵ , EA und m_{eff} beschrieben. Die Abnahme der BLZ-Bindungsenergien und die Zunahme der Lebensdauern mit der Bedeckung, die bis auf die höheren BLZ auf 3 ML Xe allgemein beobachtet werden, sind darauf zurückzuführen, dass die BLZ-Wellenfunktionen mit wachsender Bedeckung

4.2.3. Zusammenfassung der DCM-Ergebnisse

von der Cu-Oberfläche weggeschoben werden, wodurch sich ihr Überlapp mit dem Cu-Volumen verringert und sie im Mittel ein schwächer attraktives Potential spüren. Zwei Eigenschaften der Adsorbatschichten verursachen diese Verschiebung: Zum Einen führt die Polarisierbarkeit (Dielektrizitätskonstante) der Adsorbate zu einer Abschwächung des Bildladungspotentials an der Cu-Oberfläche und zur Entstehung eines weiteren Potential-Minimums vor der Adsorbat-Vakuum-Grenzfläche, zum Anderen wirkt – im Fall von N_2 – die negative Elektronenaffinität wie eine Barriere, die die BLZ ins Vakuum hinausdrängt. Die Umkehrung dieser Entwicklung im Fall der höheren BLZ auf 3 ML Xe wird durch die positive Elektronenaffinität von festem Xe ermöglicht. Wegen ihrer im Vergleich zum ($n = 1$) höheren energetischen Lage können die höheren BLZ sich ab 3 ML Xe in steigendem Maße in der Xe-Schicht ausbreiten.

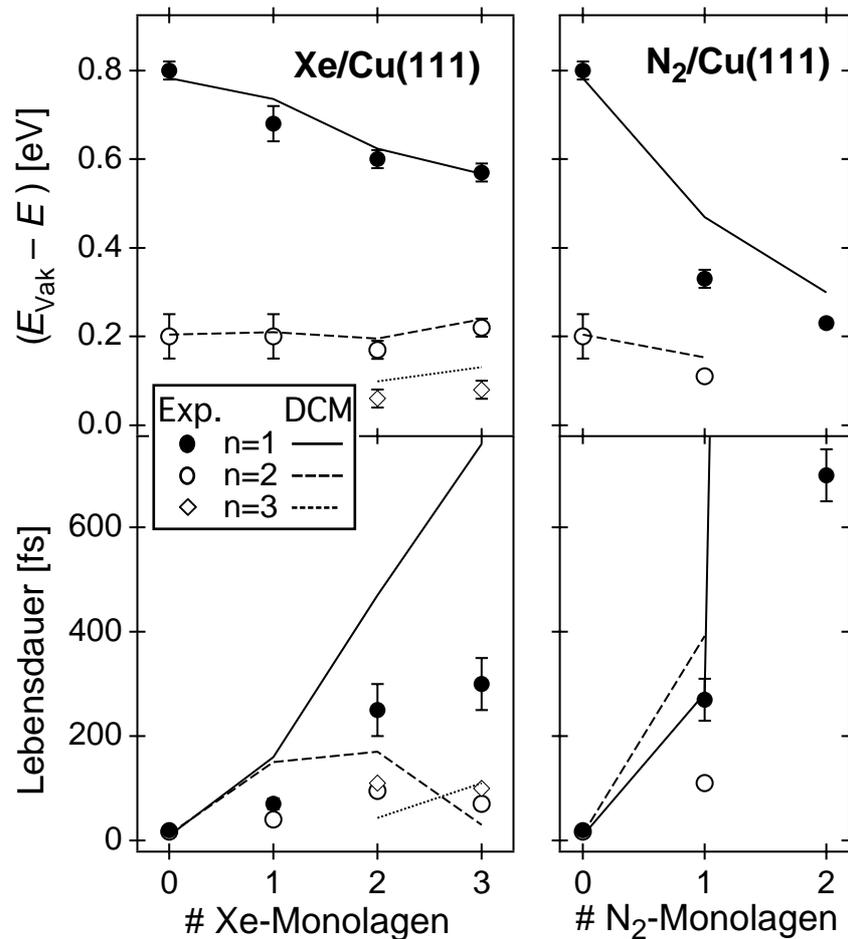


Abb. 4.9: Vergleich der gemessenen und mit Modell C bzw. E berechneten Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ auf Xe/Cu(111) (links) und N₂/Cu(111) (rechts) in Abhängigkeit von der Bedeckung. Das DCM gibt die Entwicklung von Bindungsenergien und Lebensdauern mit der Bedeckung und die Unterschiede zwischen Xe und N₂ richtig wieder.

4.2.3. Zusammenfassung der DCM-Ergebnisse

Im Fall von Xe/Cu(111) wurde gezeigt, dass wegen des relativ schmalen Xe-Leitungsbandes die Annahme einer festen effektiven Masse innerhalb der Xe-Schicht zu unrealistischen Lebensdauern führt. Die explizite Berücksichtigung der Leitungsband-Dispersion ergibt dagegen eine gute allgemeine Übereinstimmung mit den Messungen (Abb. 4.9). Für N₂ wurde gezeigt, dass die im Vergleich zu Xe etwa doppelt so starke Abnahme der Bindungsenergien und Zunahme der Lebensdauern mit der Bedeckung auf die negative Elektronenaffinität von -1 bis -2 eV zurückzuführen ist. Die im DCM berechnete (n = 1)-Lebensdauer auf 2 ML N₂ ist ein bis zwei Größenordnungen höher als die gemessene. Die Vermutung liegt nahe, dass laterale Inhomogenitäten (Defekte) in der stark repulsiven N₂-Barriere hier die Lebensdauern entscheidend beeinflussen.

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

In diesem Abschnitt wird das klassische verallgemeinerte Bildladungspotential für ein beliebiges System dielektrischer oder leitender (Metall-) Schichten hergeleitet. Jede Schicht ist durch ihre Dielektrizitätskonstante ε ($\varepsilon = \infty$ für ein Metall) und ihre Elektronenaffinität EA gekennzeichnet und in transversaler Richtung unendlich ausgedehnt. Alle Grenzflächen zwischen den Schichten sind parallel. Das zur Simulation der BLZ auf Xe und N₂ verwendete Modellpotential $V(z)$ aus Gl. 4.1 ist der Spezialfall eines Systems aus drei Schichten (Metall/Dielektrikum/Vakuum). Es wird am Ende dieses Abschnitts als Beispiel hergeleitet.

Die Herleitung des verallgemeinerten Potentials beruht auf dem Prinzip der Bildladung. Eine Punktladung q am Punkt $\vec{r}' = (0, 0, z' < 0)$ in der Nähe der Grenzfläche ($z = 0$) zwischen zwei dielektrischen Halbräumen mit Dielektrizitätskonstanten ε_1 und ε_2 (Abb. 4.10) erzeugt aufgrund der Maxwell-Gleichungen bzw. der entsprechenden Anschlussbedingungen an der Grenzfläche [4.25] ein elektrisches Feld

$$\vec{E}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{q}{\varepsilon_1} \left(\frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\vec{r} + \vec{r}'}{|\vec{r} + \vec{r}'|^3} \right) & \text{für } z < 0 \\ \frac{q}{\varepsilon_2} \frac{2\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} & \text{für } z > 0 \end{cases} \quad 4.10$$

d.h. in dem dielektrischen Halbraum, in dem sich die Ladung befindet, wirkt zusätzlich das Feld einer Bildladung vom Betrag $q \cdot (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) / (\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$, die sich (scheinbar) am Ort $-\vec{r}'$ befindet; in dem anderen dielektrischen Halbraum

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

wirkt keine Bildladung, sondern nur das elektrische Feld einer Ladung $q \cdot 2\varepsilon_2/(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)$ am Ort \vec{r}' . Daraus ergeben sich als Regeln für die Konstruktion des verallgemeinerten Bildladungs-Potentials für ein beliebiges System dielektrischer Schichten:

1. Das Feld einer Punktladung q erzeugt an einer Grenzfläche eine Bildladung $q \cdot (\varepsilon_j - \varepsilon_k)/(\varepsilon_j + \varepsilon_k)$, die nur in die Richtung wirkt, aus der sie induziert wird.
2. Beim Durchgang durch eine Grenzfläche ändert sich der scheinbare Betrag einer Punktladung um den Faktor $2\varepsilon_k/(\varepsilon_j + \varepsilon_k)$.

Dabei sind ε_j und ε_k die Dielektrizitätskonstanten zu beiden Seiten der Grenzfläche, wobei die ursprüngliche Punktladung sich in dem Medium mit der Dielektrizitätskonstante ε_j befindet.

Befindet sich eine Punktladung in einem System aus beliebig vielen dielektrischen Schichten (Abb. 4.11), so erzeugt sie an jeder Grenzfläche eine Bildladung entsprechend ihrer scheinbaren Ladung (die sich bei jedem Durchgang durch eine Grenzfläche um einen Faktor $2\varepsilon_k/(\varepsilon_j + \varepsilon_k)$ ändert). Die Bildladungen erzeugen ihrerseits Bildladungen höherer Ordnung. Die Bildladungen verhalten sich dabei wie echte Ladungen, außer, dass sie nur in die Richtung wirken, aus der sie induziert werden. Eine Bildladung, die an der Grenzfläche zwischen zwei Medien mit Dielektrizitätskonstanten $\varepsilon = \varepsilon_j$ und $\varepsilon = \varepsilon_k$ von der Seite mit $\varepsilon = \varepsilon_j$ aus induziert wird, wirkt in der dielektrischen Schicht mit $\varepsilon = \varepsilon_j$ und allen anderen Schichten in dieser Richtung. Sie wirkt dabei so, als

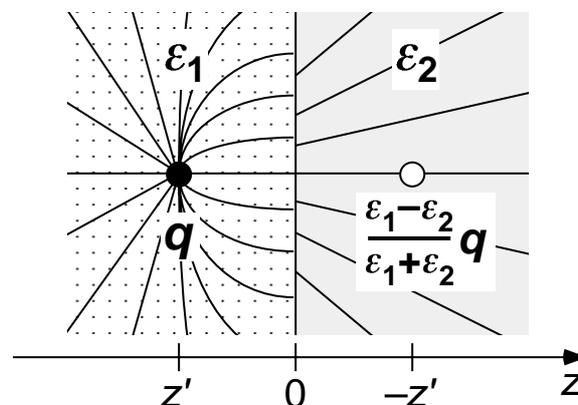


Abb. 4.10: Eine Punktladung q am Punkt $(0,0,z')$ in der Nähe der Grenzfläche zwischen zwei dielektrischen Halbräumen induziert an der Grenzfläche ($z=0$) eine Ladungsverteilung, die wie eine Bildladung am Punkt $(0,0,-z')$ wirkt; die Bildladung wirkt jedoch nur auf der Seite der Grenzfläche, von der aus sie induziert wird (siehe Text, Gl. 4.10).

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

läge sie selbst im Medium mit $\varepsilon = \varepsilon_j$, unabhängig davon, in welcher Schicht sich ihre scheinbare Position befindet.

Bei mehr als einer Grenzfläche wird so eine unendliche Reihe von Bildladungen erzeugt. Das elektrische Feld an einem Raumpunkt \vec{r} ist die Summe aus dem Feld der realen Ladung und den Feldern aller Bildladungen, die in der Schicht, in der \vec{r} liegt, wirken. Die Konvergenz dieser unendlichen Summe soll hier nicht weiter untersucht werden.

Das elektrische Feld der Bildladungen wirkt auch auf die ursprüngliche reale Punktladung q zurück. Für das DCM ist nicht das elektrische Feld wichtig, sondern das Potential, das auf die Punktladung wirkt, d.h. die Arbeit $V(\vec{r}')$, die aufgewendet werden muss, um die Punktladung von einem unendlich weit entfernten Punkt im Vakuum an den Ort \vec{r}' zu bringen ($V(\vec{r}')$ kann natürlich auch negativ sein). Für einen Punkt \vec{r}' in einer Schicht j gilt

$$V(\vec{r}') = -EA_j + \frac{q}{2\varepsilon_j} \sum \frac{\tilde{q}}{|\vec{r}' - \tilde{\vec{r}}|} \quad 4.11$$

Dabei ist ε_j die Dielektrizitätskonstante in der Schicht j . Die Summe geht über alle von q vom Ort \vec{r}' aus induzierten Bildladungen, die in der Schicht j wirken, wobei $\tilde{\vec{r}}$ ihre scheinbare Position und \tilde{q} ihren scheinbaren Ladungsbetrag bezeichnet. Der Faktor 2 im Nenner vor dem Summenzeichen kommt daher, dass die Bildladungen keine realen, sondern von q induzierte Ladungen sind.

$-EA_j$ bezeichnet in Gl. 4.11 die potentielle Energie, die die Punktladung q in der Schicht j haben würde, wenn die Schicht unendlich dick wäre und Bildladungen vernachlässigt werden könnten. EA_j entspricht der Elektronenaffinität des Mediums der Schicht j , vorausgesetzt, dass sich an den Grenzflächen keine statischen Dipolschichten bilden.

In Abb. 4.11 (oberer Teil) ist ein Gedankenexperiment skizziert, das als anschaulicher Beweis für Gl. 4.11 dienen soll (für $j = 0$). Man stelle sich vor, dass weit entfernt in transversaler Richtung die Schicht 0 sehr dick wird. Zu Anfang des Gedankenexperiments soll die Punktladung sich dort befinden. Sie hat dann offensichtlich die potentielle Energie $-EA_0$. Nun zerlegt man die Punktladung in infinitesimale Portionen und bringt eine Portion nach der anderen an den Ort \vec{r}' . Die Energiebilanz beim Zerlegen und Wieder-Zusammenführen der Punktladung ist offensichtlich ausgeglichen. Zusätzlich muss man, wenn man eine Portion an den Ort \vec{r}' bringt, Arbeit gegen die Felder der Bildladungen leisten, die von der Ladung induziert werden, die sich bereits am Ort \vec{r}' befindet. Im Mittel sind diese Bildladungen halb so groß,

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

wie sie am Schluss des Gedankenexperimentes sind, wenn die gesamte Ladung q sich am Ort \vec{r}' befindet. Damit ist Gl. 4.11 bewiesen.

Im Folgenden wird eine Vorschrift angegeben, wie man das verallgemeinerte Bildladungspotential für das in Abb. 4.11 skizzierte Schicht-System konstruieren kann. Im Realfall wird man natürlich die Konstruktion nur bis zu einer bestimmten Bildladungsordnung vornehmen. Die verwendeten Bezeichnungen sind Abb. 4.11 zu entnehmen. Die Konstruktionsvorschrift wird für $V(\vec{r}')$ mit $\vec{r}' = (0, 0, z')$, $t_0 < z' < t_1$ (reale Ladung in Schicht 0) gegeben.

1. Menge aller existierenden Bildladungen erstellen: Eine Bildladung wird zweckmäßigerweise durch die Grenzflächen definiert, an der sie bzw. ihre "Mütter" induziert werden. D.h. die Bildladung (erster Ordnung), die von der realen Ladung q an der Grenzfläche j induziert wird, wird mit (j) bezeichnet. Die Bildladung (zweiter Ordnung), die von (j) an der Grenzfläche k induziert wird, wird mit (j,k) bezeichnet (siehe Abb. 4.11). Da Bildladungen nur in die Richtung wirken, aus der sie induziert werden, existieren nur Bildladungen

(k_1, k_2, \dots, k_m) mit :

$$\forall i = 2, \dots, m: k_i < k_{i-1} > k_{i-2} \vee k_i > k_{i-1} < k_{i-2}$$

4.12

mit $k_0 := \frac{1}{2}$

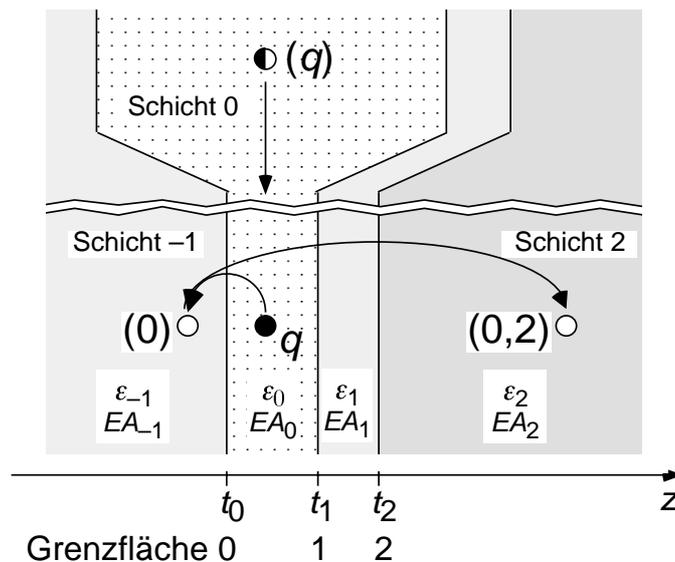


Abb. 4.11: Eine Punktladung q in einem System aus mehreren dielektrischen Schichten. Unterer Teil: Skizze zur Herleitung des verallgemeinerten Bildladungspotentials (Gl. 4.10–4.16). Die Bezeichnung der Bildladungen ist am Beispiel einer Bildladung erster Ordnung (0) und einer Bildladung zweiter Ordnung $(0,2)$ demonstriert. Oberer Teil: Gedankenexperiment zum Beweis von Gl. 4.11 (siehe Text).

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

Die k_i müssen also in gewissem Sinn alternieren. Die Definition von k_0 rührt daher, dass die reale Punktladung nach Definition zwischen den Grenzschichten 0 und 1 liegt.

2. Menge aller relevanten Bildladungen erstellen: Relevant sind nur (existierende) Bildladungen, die auch in der Schicht wirken, in der sich die reale Punktladung befindet, also solche der Form

$$\begin{aligned} & (k_1, k_2, \dots, k_m) \text{ mit :} \\ & \forall i = 2, \dots, m+1: \quad k_i < k_{i-1} > k_{i-2} \vee k_i > k_{i-1} < k_{i-2} \\ & \text{mit } k_{m+1} := k_0 := \frac{1}{2} \end{aligned} \quad 4.13$$

3. (Scheinbaren) Abstand von der realen Ladung für alle relevanten Bildladungen berechnen: Eine relevante Bildladung (k_1, k_2, \dots, k_m) hat die scheinbare Position $\tilde{\vec{r}} = (0, 0, \tilde{z})$ mit

$$\tilde{z} = 2 \sum_{i=1}^m (-1)^{m-i} t_{k_i} + (-1)^m \cdot z' \quad 4.14$$

Der scheinbare Abstand zur realen Punktladung ist daher

$$|\vec{r}' - \tilde{\vec{r}}| = |\tilde{z} - z'| = \begin{cases} 2 \left| \sum_{i=1}^m (-1)^{m-i} t_{k_i} - z' \right| & \text{für ungerades } m \\ 2 \left| \sum_{i=1}^m (-1)^{m-i} t_{k_i} \right| & \text{für gerades } m \end{cases} \quad 4.15$$

Für die Bildladungen gerader Ordnung ist der Abstand von der realen Ladung unabhängig von \vec{r}' . Ihr Beitrag zum verallgemeinerten Bildladungspotential ist daher innerhalb jeder Schicht konstant, ihr Beitrag zur verallgemeinerten Bildladungskraft verschwindet.

4. (Scheinbaren) Betrag jeder relevanten Bildladung berechnen: Dabei muss man beachten, dass nicht nur die reale Ladung, sondern auch alle Bildladungen sich beim Durchgang durch eine Grenzfläche zwischen zwei Schichten j und k scheinbar um einen Faktor $2\varepsilon_k/(\varepsilon_j + \varepsilon_k)$ verändern. Bei der Berechnung des scheinbaren Ladungsbetrags einer Bildladung wird jede Grenzfläche, die in eine Richtung durchlaufen wird, auch in die andere Richtung durchlaufen. Für die scheinbare Ladung \tilde{q} einer Bildladung (k_1, k_2, \dots, k_m) ergibt sich der etwas längliche Ausdruck

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

$$\tilde{q} = \begin{cases} q \cdot \prod_{i=1}^m [(-1)^{i+1} \beta_{k_i}] \cdot \prod_{i=1}^{k_1-1} T_i \cdot \prod_{i=3,5,\dots}^m \left[\prod_{j=k_{i-1}+1}^{k_i-1} T_j \right] & \text{für ungerades } m, k_1 \geq 1 \\ q \cdot \prod_{i=1}^m [(-1)^i \beta_{k_i}] \cdot \prod_{i=k_1+1}^0 T_i \cdot \prod_{i=3,5,\dots}^m \left[\prod_{j=k_i+1}^{k_{i-1}-1} T_j \right] & \text{für ungerades } m, k_1 < 1 \\ q \cdot \prod_{i=1}^m [(-1)^{i+1} \beta_{k_i}] \cdot \prod_{i=2,4,\dots}^m \left[\prod_{j=k_i+1}^{k_{i-1}-1} T_j \right] & \text{für gerades } m, k_1 \geq 1 \\ q \cdot \prod_{i=1}^m [(-1)^i \beta_{k_i}] \cdot \prod_{i=2,4,\dots}^m \left[\prod_{j=k_{i-1}+1}^{k_i-1} T_j \right] & \text{für gerades } m, k_1 < 1 \end{cases}$$

mit $\beta_j := \frac{\varepsilon_{j-1} - \varepsilon_j}{\varepsilon_{j-1} + \varepsilon_j}$, $T_j := \frac{4 \varepsilon_{j-1} \cdot \varepsilon_j}{(\varepsilon_{j-1} + \varepsilon_j)^2}$ 4.16

Durch Einsetzen von Gl. 4.15 und Gl. 4.16 in Gl. 4.11 und Summieren über alle relevanten Bildladungen (Gl. 4.13) bis zu der gewünschten Ordnung lässt sich das verallgemeinerte Bildladungspotential mit beliebiger Genauigkeit konstruieren. Dies soll abschließend am Beispiel einer dielektrischen Schicht (Dicke t , Dielektrizitätskonstante ε , Elektronenaffinität EA) auf einer Metalloberfläche (bei $z = 0$) demonstriert werden (siehe auch Abb. 4.5). Die Punktladung soll mit dem Elektron ($q = -e$) identifiziert werden. Befindet sich das Elektron in der dielektrischen Schicht ($0 < z' < t$), so gilt mit der bisherigen Bezeichnungsweise

$$\beta_0 = 1, \beta_1 = \beta := \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 1} \quad 4.17$$

Die T_j treten nicht auf, da bei der Berechnung der scheinbaren Bildladungen keine Durchgänge durch Grenzflächen vorkommen. Die relevanten Bildladungen sind von der Form $(0,1,0,1,\dots)$ bzw. $(1,0,1,0,\dots)$; nach Gln 4.14 und 4.15 ergeben sich folgende Werte für $|\vec{r}' - \vec{r}|$ und \tilde{q} :

Bildladung	$ \vec{r}' - \vec{r} $	\tilde{q}
$(1, 0, 1, 0, \dots, 1, 0, 1)$ _{1 2 k}	$2[(k+1)t - z']$	$e \cdot (-\beta)^{k+1}$
$(0, 1, 0, 1, \dots, 0, 1, 0)$ _{1 2 k}	$2(kt + z')$	$e \cdot (-\beta)^k$
$(1, 0, 1, 0, \dots, 1, 0)$ _{1 2 k}	$2kt$	$-e \cdot (-\beta)^k$
$(0, 1, 0, 1, \dots, 0, 1)$ _{1 2 k}	$2kt$	$-e \cdot (-\beta)^k$

4.18

4.3. DCM-Potential für beliebiges System dielektrischer Schichten

was nach Einsetzen in Gl. 4.11 zu

$$V(z') = -EA - \frac{e^2}{4\epsilon} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt - z'} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt + z'} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt} \right) \quad 4.19$$

führt, äquivalent zum ersten Teil von Gl. 4.1.

Befindet sich das Elektron im Vakuum vor der dielektrischen Schicht ($z' > t$), so gilt

$$\beta_{-1} = 1, \beta_0 = \beta := \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}, T_0 = \frac{4\epsilon}{(\epsilon + 1)^2} \quad 4.20$$

Die relevanten Bildladungen sind (0) und Bildladungen der Form $(-1, 0, -1, 0, \dots, -1)$. Die geraden Bildladungen leisten keinen Beitrag. Für $|\vec{r}' - \vec{\tilde{r}}|$ und \tilde{q} ergeben sich folgende Werte:

Bildladung	$ \vec{r}' - \vec{\tilde{r}} $	\tilde{q}
(0)	$2(z' - t)$	$e \cdot \beta$
$(-1, 0, -1, 0, \dots, -1)$ _{1 2 k}	$2(kt + z')$	$e \cdot (-\beta)^k \cdot T_0$

4.21

was nach Einsetzen in Gl. 4.11

$$V(z') = \frac{-e^2}{4} \left(\frac{\beta}{z' - t} + \frac{4\epsilon}{(\epsilon + 1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kt + z'} \right) \quad 4.22$$

den zweiten Teil von Gl. 4.1 ergibt.

Literatur

- [4.1] T. Hertel, E. Knoesel, E. Hasselbrink, M. Wolf und G. Ertl, Surf. Sci. 317 (1994) L1147.
- [4.2] D. Menzel und R. Gomer, J. Chem. Phys. 41 (1964) 3311.
- [4.3] P. R. Antoniewicz, Phys. Rev. B 21 (1980) 3811.
- [4.4] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 2004.
- [4.5] R. L. Lingle Jr., N.-H. Ge, R. E. Jordan, J. D. McNeill und C. B. Harris, Chem. Phys. 205 (1996) 191.
- [4.6] M. Wolf, E. Knoesel und T. Hertel, Phys. Rev. B 54 (1996) R5295.

4. Bildladungszustände auf physisorbierten Adsorbatschichten ...

- [4.7] J. D. McNeill, R. L. Lingle Jr., R. E. Jordan, D. F. Padowitz und C. B. Harris, *J. Chem. Phys.* 105 (1996) 3883.
- [4.8] C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill und C. M. Wong, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 711.
- [4.9] A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf und G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* 285 (1998) 271.
- [4.10] N.-H. Ge, C. M. Wong, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill, K. J. Gaffney und C. B. Harris, *Science* 279 (1998) 202.
- [4.11] A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf und G. Ertl, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 615.
- [4.12] N. Schwentner, F.-J. Himpsel, V. Saile, M. Skibowski, W. Steinmann und E. E. Koch, *Phys. Rev. Lett.* 34 (1975) 528.
- [4.13] T.-C. Chiang, G. Kaindl und T. Mandel, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 695.
- [4.14] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, *Solid state physics* (Harcourt Brace College Publishers, 1976).
- [4.15] J. A. Beattie, G. A. Cook, W. F. Edgell, A. C. H. Hallett, R. J. Havlik, A. C. Jenkins, J. M. Planeix, S. A. Stern und E. F. Westrum, *Argon Helium and the Rare Gases - The Elements of the Helium Group*, Bd. 1 (Interscience Publishers, New York, 1961).
- [4.16] *Rare Gas Solids*, Hrsg. M. L. Klein und J. A. Venables (Academic Press, London, 1976).
- [4.17] J. D. McNeill, R. L. Lingle Jr., N.-H. Ge, C. M. Wong, R. E. Jordan und C. B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997) 4645.
- [4.18] U. Rössler, in: *Rare Gas Solids*, Hrsg. M. L. Klein und J. A. Venables (Academic Press, London, 1976) Bd. 1, S. 529.
- [4.19] B. Raz und J. Jortner, *Chem. Phys. Lett.* 4 (1969) 155.
- [4.20] T. A. Scott, *Phys. Rep.* 27 (1976) 89.
- [4.21] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Hrsg. D. R. Lide und H. P. R. Frederikse (CRC Press, Boca Raton, 1995).
- [4.22] F. Carnovale, J. B. Peel und R. G. Rothwell, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 642.
- [4.23] G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 423.
- [4.24] P. Avouris und J. Demuth, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 35 (1984) 49.
- [4.25] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, New York, 1975).