

MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

Der Einfluß von Adsorbaten auf
den elektronischen Response und SHG
von Jellium-Metalloberflächen

Michael Kuchler

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird der Einfluß eines Adatoms auf die linearen und insbesondere nichtlinearen elektronischen Response-Eigenschaften einer Metalloberfläche in adiabatischer Näherung untersucht. Die Beschreibung von Substrat und Adatom erfolgt im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie und basiert auf dem *Atom/Jellium*-Chemisorptionsmodell von Lang und Williams. Ein externes, statisches, senkrecht zur Metalloberfläche wirkendes, elektrisches Feld kann in diesen Formalismus selbstkonsistent eingebettet werden. Die numerischen Berechnungen bilden eine solide quantenmechanische Basis für das Verständnis des nichtlinearen optischen Response, d.h. der Erzeugung der zweiten Harmonischen (SHG=*Second Harmonic Generation*).

Bei einfachen Metallen tragen drei unterschiedliche nichtlineare Quellen zum SH-Response bei: ein Volumenstrom mit magnetischem Dipol-Charakter und einer Eindringtiefe, die der Skin-Tiefe entspricht, sowie zwei Oberflächenströme mit elektrischem Dipol- und Quadrupol-Charakter, davon einer senkrecht und einer parallel zur Oberfläche, wobei beide innerhalb weniger Å an der Oberfläche lokalisiert sind. Während der Volumenstrom und der parallele Oberflächenstrom im wesentlichen durch die linearen dielektrischen Eigenschaften des Volumens bestimmt werden, hängt der SH-Strom in Normalen-Richtung sehr empfindlich von den mikroskopischen Abschirmeigenschaften der Oberfläche ab. Seine Berechnung ist das Ziel gegenwärtiger mikroskopischer Theorien.

Der SH-Response von *Freie-Elektronen*-Metallen wird heutzutage durch Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie auf Jellium-Modelle weitestgehend verstanden. Jedoch wurden nur kleine Fortschritte hinsichtlich der Einflüsse von Adsorbaten auf SHG erzielt. Das Wissen beschränkt sich meist auf Faustregeln, die auf experimentellen Erfahrungen beruhen, wie z.B. über die Rolle der Adsorbat-Polarisierbarkeit, den durch Chemisorption bewirkten Ladungsaustausch zwischen Substrat und Adsorbat oder den Zusammenhang zwischen der Änderung der Austrittsarbeit und der Intensität des SH-Signals.

Auf der Grundlage unserer selbstkonsistenten, numerischen Rechnungen zeigen wir in dieser Arbeit, daß die Adsorption von Akzeptoren zu einer Abnahme des SH-Signals der Oberfläche führt. Ursache ist der durch Chemisorption bewirkte Ladungstransfer in Verbindung mit dem elektronischen Response dritter Ordnung des Substrats. Im Gegensatz dazu erwies sich die Erhöhung des SH-Response einer Metalloberfläche bei Adsorption von Donatoren und bei kovalent gebundenen Adatomen als eine Folge der Adsorbat-Polarisierbarkeit. Der Ladungstransfer-Effekt kann hierbei vernachlässigt werden.

Die Wechselwirkung zwischen Metall und Adatom resultiert in einer Ver-

breiterung des Adatom-Valenzorbitals in eine Resonanz. Wir zeigen mit Hilfe eines störungstheoretischen Ansatzes, daß die Besetzung von bindenden Zuständen (d.h. Zuständen unterhalb des Valenzresonanz-Maximums) i.a. den elektronischen Response der Oberfläche erhöht, während die Besetzung von antibindenden Zuständen (d.h. Zuständen oberhalb des Valenzresonanz-Maximums) verringert.

Die Rechnungen offenbaren ferner einen lateral zur Oberfläche wirksamen, bei allen untersuchten Adatomen bemerkenswert großen, langreichweitigen Beitrag zur nichtlinearen Polarisierbarkeit, der auf die Abschirmung des Adatom-Dipolfeldes an der Oberfläche zurückzuführen ist.

Bei Alkali-Adsorbaten hat dieser langreichweitige Effekt bereits bei sehr kleinen Bedeckungen eine Adatom-Adatom-Wechselwirkung zur Folge. Im Rahmen eines einfachen Modells haben wir daraus die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit und des SH-Signals unterhalb der Metallisierungsphase abgeleitet. Dabei konnte gezeigt werden, daß ein Maximum im SH-Signal zwar ungefähr bei der gleichen Bedeckung auftritt wie das wohlbekanntes Minimum in der Austrittsarbeit, daß beide aber unterschiedliche physikalische Hintergründe haben. Während die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit auf der gegenseitigen Wirkung der Adatome über ihr chemisorptionsinduziertes Dipolfeld fußt, ist die Bedeckungsabhängigkeit des SH-Response eine Folge der durch das externe Feld linear und nichtlinear induzierten Adatom-Dipolfelder.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der SHG-Theorie	7
2.1	Einleitung	7
2.2	Phänomenologische Theorie	9
2.3	Freies Elektronengas im hydrodynamischen Modell	13
2.4	Parametrisierung der nichtlinearen Ströme nach Rudnick und Stern	16
2.5	SH-Response in adiabatischer Näherung	19
3	Dichte-Funktional-Theorie und Jellium-Modell	22
3.1	Elemente der Dichte-Funktional-Theorie	22
3.1.1	Einleitung	22
3.1.2	Energie als Funktional der Dichte: Hohenberg-Kohn-Theorem	24
3.1.3	Lokal-Dichte-Näherung	25
3.1.4	Thomas-Fermi-Theorie	26
3.1.5	Kohn-Sham-Gleichungen	27
3.2	Jellium-Modell im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie	29
3.2.1	Jellium-Modell, Elektronendichte und Dipol-Barriere	29
3.2.2	Effektives Potential und Austrittsarbeit	30
3.2.3	Wellenfunktionen	31
3.2.4	Friedel-Oszillationen	32
3.2.5	Homogenes, statisches Feld senkrecht zur Oberfläche	33
4	Adsorptionsmodell	34
5	Dichte-Response und SHG von Jellium	43
5.1	Potentialverhältnisse	43
5.2	Elektronendichten	44
5.3	Vergleich verschiedener theoretischer Modelle für den a -Parameter	46

6	Dichte-Response und SHG des Atom/Jellium-Systems	49
6.1	Dichten und Potentiale im Grundzustand	50
6.2	Langreichweitige Störungen	55
6.2.1	Friedel-Oszillationen	55
6.2.2	Adatom-Dipolfeld im Vakuum	59
6.3	Linearer und nichtlinearer elektronischer Dichte-Response	63
6.3.1	Elektronendichten	64
6.3.2	Zustandsdichten und Dipol-Dichten	68
6.3.3	Adatom-Dipolfeld im Vakuum	75
6.3.4	Ladungstransfer und Adsorbat-Polarisierbarkeit	78
6.3.5	SH-Response als Funktion des Bindungsabstands	80
6.4	Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung bei <i>Na/Al</i>	81
6.4.1	Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit	82
6.4.2	Bedeckungsabhängigkeit der SHG	85
6.5	Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnisse	87
7	Schlußbemerkungen	90
	Literaturverzeichnis	92

Abbildungsverzeichnis

- 2.1 SHG an der Grenzfläche zweier isotroper Medien. Es wird angenommen, daß Medium I nur linearen Response aufweist. . . . 10

- 4.1 Zylinder- und Kugelkoordinaten-System mit gemeinsamem Ursprung im Kern des Adatoms. Die Jellium-Kante befindet sich bei $z = -d$. Das Metall füllt den Halbraum $z \leq -d$ 37

- 5.1 Potentialverhältnisse an der Oberfläche. Die Jellium-Kante liegt bei $z = 0$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet. . . . 44

- 5.2 Grundzustandsdichte, linearer und nichtlinearer Response. d_0^s kennzeichnet die Lage des Schwerpunkts des linearen Response. Die Jellium-Kante liegt bei $z = 0$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet. n_0 wurde auf die mittlere Elektronendichte normiert. n_1 und n_2 sind mit der angegebenen Skalierung in atomaren Einheiten gegeben. 45

- 6.1 Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n(E)$ für drei repräsentative Atome auf einem Al-Substrat ($r_s = 2.07$). Die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde aus Darstellungsgründen mit einem Faktor 1/2 multipliziert. Der Energie-Nullpunkt wurde auf Vakuum-Niveau gelegt. Der Boden des Metallbandes liegt bei $-0.57a.u.$ 50

6.2	Höhenlinienschnitte konstanter Elektronendichte für drei repräsentative Atome auf einem Al -Substrat ($r_s = 2.07a_B$). Obere Reihe: Gesamte Elektronendichte $n^{MA}(\mathbf{r})$. Die Schnitte wurden im Hinblick auf gute visuelle Information ausgewählt. Unten: Adatom-induzierte Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$. Die Werte in eckigen Klammern geben den Abstand zweier Höhenlinien an. Die durchgezogenen, punktierten und strichpunktierten Linien entsprechen positiven, Null bzw. negativen Werten. Der Ursprung liegt im Adatom-Kern. Die senkrechte Linie markiert die rechte Kante des Jellium-Hintergrunds. Alle Angaben sind in atomaren Einheiten.	52
6.3	Effektives Potential für O/Al . Der Ursprung liegt im Adatom-Kern. Alle Angaben sind in atomaren Einheiten.	54
6.4	Schnitte des Potentials in Abb. 6.3 durch den Adatom-Kern unter den angegebenen Winkeln zur Oberflächen-Normalen. Die senkrechte Linie kennzeichnet die Jellium-Kante.	54
6.5	Adatom-induzierte Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ für H/Al im Gleichgewichtsabstand $1.1a_B$ von der Jellium-Kante. Die Bezeichnungen sind wie in Abb. 6.2.	57
6.6	Schnitt durch die Elektronendichte von Abb. 6.5 senkrecht zur Oberfläche durch den Adatom-Kern (Rauten). Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung von Gl. 6.3 mit den Parametern in Gl. 6.4.	57
6.7	Schnitte der Elektronendichte in Abb. 6.5 durch den Adatom-Kern unter den angegebenen Winkeln zur Oberflächen-Normalen.	58
6.8	Adatom-induzierte Ladung δQ^R für O/Al als Funktion des Kugelradius R . Die gestrichelte Kurve entspricht der Durchgezogenen nach Mittelung über die Friedel-Oszillationen. (siehe Gl. 6.13, 6.14)	62
6.9	Adatom-induzierte Elektronendichten $\delta n_0(\mathbf{r})$, $\delta n_1(\mathbf{r})$ und $\delta n_2(\mathbf{r})$ für Na , Al und O auf einem Jellium-Substrat mit Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2.07a_B$ ($\sim Al$). Die Bezeichnungen entsprechen denen von Abb. 6.2.	64
6.10	Adatom-induzierte, effektive Potentiale δv_i , $i = 0, 1, 2$. Die zugehörigen Dichten sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die Bezeichnungen entsprechen denen der Abb. 6.2.	66

6.11	Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n_i(E)$ und Dipol-Dichten $\delta \mu_i(E)$ für Na/Al in einer Kugel mit $R = 7a_B$ um das Adatom. Der Nullpunkt der Energieskala wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Die Fermi-Energie liegt bei $-0.14 a.u$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet.	69
6.12	Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n_i(E)$ und Dipol-Dichten $\delta \mu_i(E)$ für Cl/Al in einer Kugel von $7a_B$ um das Adatom. Der Nullpunkt der Energieskala wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Die Fermi-Energie liegt bei $-0.14a.u$	70
6.13	Adatom-induzierte Änderung ^a der Matrix-Elemente für den DOS- (oben) und DDOS- (unten) Response (siehe Gl. 6.25, 6.26, 6.30 und 6.31) für Na/Al . Der Energie-Nullpunkt liegt auf Vakuum-Niveau. Das Fermi-Niveau liegt bei $-0.14a.u$. und ist durch die senkrechte Linie gekennzeichnet.	73
6.14	Abhängigkeit der nichtlinearen Polarisierbarkeit des Adatoms $\delta \mu_2$ bei H/Al als Funktion des Bindungsabstands zur Jellium-Kante.	80
6.15	Adatom-induzierte Zustandsdichte $\delta n_0(E)$ des H/Al -Systems bei verschiedenen Abständen zur Jellium-Kante. $d = 1.1$ entspricht dem Gleichgewichtsabstand. Der Energie-Nullpunkt wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Der Boden des Metallbandes liegt bei $-0.57a.u$	81
6.16	Abhängigkeit der Austrittsarbeit Φ von der Bedeckung in Monolagen bei Na/Al . Eine 2×2 Monolagen-Struktur wird auf $Al(111)$ bei $\Theta = 0.02a.u$. gebildet.	84
6.17	Änderung der Austrittsarbeit Φ mit der Bedeckung. Die experimentellen Daten wurden aus [79] entnommen. Die gestrichelte Kurve wurde aus einer Arbeit von Ishida[78] et al. reproduziert.	85
6.18	Abhängigkeit des Rudnick-Stern-Parameters a von der Bedeckung in Monolagen bei Na/Al . Eine 2×2 Monolagen-Struktur wird auf $Al(111)$ bei $\Theta = 0.02a.u$. gebildet.	86
6.19	Relative Änderung des SH-Signals mit Sauerstoff-Bedeckung auf $Al(111)$. Eine Monolage $O/Al(111)$ entspricht einer Bedeckung $\Theta = 0.04a.u$.. Die experimentellen Daten wurden aus [81] entnommen. Die Durchgezogene Linie entspricht der Anpassung der exp. Daten an das Modell nach Gl. 6.17 und 6.48.	88

Tabellenverzeichnis

5.1	Selbstkonsistent ermittelte Werte der Koeffizienten aus der Entwicklung des Schwerpunkts (Gl. 5.3) für $r_s = 2.07$ (mit $z = 0$ an der Jellium-Kante).	46
5.2	Adiabatischer Limes (statischer Grenzfall) des Rudnick-Stern-Parameters $a(\omega = 0)$ von Jellium, berechnet in unterschiedlichen Modellen für drei Elektronendichten.	47
6.1	Gleichgewichtsabstände d zur Jellium-Kante und dynamische Ladungen δQ^{dyn} für eine Reihe von Adatomen auf Al ($r_s = 2.07$). Ein negatives Vorzeichen bei δQ^{dyn} bedeutet einen Elektronentransfer vom Adatom zum Metall und umgekehrt. Ferner: Dipolmomente $\delta\mu_0$ und Polarisierbarkeiten $\delta\mu_1, \delta\mu_2$. Die Werte in Klammern bezeichnen die relativen Beiträge (in Prozent) der langreichweitigen Dipolfelder $\delta\mu_i^s/\delta\mu_i$ für $R > 6a_B$. Ein negatives Vorzeichen der $\delta\mu_i$ bedeutet einen Adatom-Beitrag mit gleichem Vorzeichen wie der des reinen Metalls und umgekehrt. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.	76

Kapitel 1

Einleitung

Die Untersuchung des nichtlinearen optischen Response eines Materials ist sowohl von fundamentalem wissenschaftlichen Interesse als auch von technologischer Bedeutung. Seit der Entwicklung des Lasers vor rund 30 Jahren hat seine Anwendungsbreite kontinuierlich zugenommen. Sie reicht von der einfachen Frequenzverdopplung eines nichtlinearen Kristalls über optische Prozessoren bis zur Oberflächendiagnostik. Andererseits bietet die nichtlineare Optik die Möglichkeit, physikalische Theorien über elektronische Response-Eigenschaften eines Materials zu testen. In diesem Sinne stellt die Untersuchung der zweiten Harmonischen (SHG=*Second Harmonic Generation*) bei einfachen Metallen eine besondere Herausforderung dar, da diese in der Beschreibung als freies Elektronengas die konzeptionell einfachsten Materialien überhaupt bilden.

Oberflächen-SHG ist ein heutzutage rasch wachsender Zweig der nichtlinearen Optik[1]. Die SH-Polarisation $\mathbf{P}(2\omega)$ kann in Dipolnäherung durch einen SH-Suszeptibilitätstensor $\chi_2(\omega)$ parametrisiert werden und ist bei einfallendem Feld $\mathbf{E}(\omega)$ mit der Frequenz ω gegeben durch

$$\mathbf{P}(2\omega) = \chi_2(\omega) : \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega). \quad (1.1)$$

Die Oberflächen-Sensitivität beruht auf dem Verschwinden von χ_2 bei zentral-symmetrischen Materialien wie den meisten elementaren Metallen und Halbleitern. An der Grenzfläche zweier Medien ist die Symmetrie jedoch gebrochen, und Dipol-Beiträge zum SH-Response sind erlaubt. Der große Gradient in der Normalkomponente des elektrischen Feldes an einer Grenzfläche mit stark unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten wird zudem insbesondere bei einem Metall-Vakuum-Übergang nennenswerte Quadrupol-Beiträge zur SH-Polarisation liefern, allerdings auch wieder lokalisiert in einem Bereich von wenigen Å an der Oberfläche. Des weiteren gibt es einen magnetischen Dipol-Beitrag zum SH-Response auf der ganzen Eindringtiefe des Feldes (also der

Skin-Tiefe), der bei Metallen allerdings relativ klein ist und nur von linearen dielektrischen Eigenschaften des Volumens abhängt. Da die SH-Polarisation mit dem Quadrat der abgeschirmten *Treiberfelder* variiert, wird ein realistisches Modell auch den linearen Response einschließen müssen. SHG stellt somit einen rigorosen Test für unser Verständnis der elektronischen Struktur von Metalloberflächen und ihren linearen und nichtlinearen optischen Response-Eigenschaften dar.

Die Sensitivität hinsichtlich der detaillierten elektronischen Struktur der Oberfläche macht SHG zu einem neuartigen Instrument der Oberflächen-Diagnostik[2, 3], welches erfolgreich zur Untersuchung von Adsorption[4] und Kristallstruktur[5] eingesetzt wurde. Als rein optische Methode ist sie zerstörungsfrei und bietet gute räumliche und zeitliche Auflösung. Oberflächen können in jeder optisch transparenten Umgebung untersucht werden, einschließlich Flüssigkeiten und Gasen hoher Dichte, welche die Verwendung konventioneller Methoden verbieten. Die Verfolgung dynamischer Prozesse an Oberflächen in einem Bereich von wenigen Femto-Sekunden bis zu einigen Stunden sind möglich. Kürzlich durchgeführte Experimente demonstrieren sogar die extreme Sensitivität der SHG bezüglich der Morphologie der Oberfläche, z.B. dem Auftauchen von Stufen[6] und Defekten.

Wie jede Diagnostik-Methode hat auch SHG seine Nachteile und Grenzen und muß komplementär zu anderen Methoden gesehen werden. Aufgrund der komplexen Natur des SH-Response enthält das gemessene Signal wenig spezifische Information und ist schwierig zu interpretieren. So kann aus dem SH-Response z.B. trotz einer prinzipiellen Sub-Monolagen-Sensitivität keine zuverlässige Information über die spezielle Natur eines Adsorbats gewonnen werden. Die chemische Identifizierung muß über eine andere Methode erfolgen, wie z.B. die Auger-Spektroskopie. Es lassen sich auch keine detaillierten strukturellen Untersuchungen machen, obwohl sich die Gesamtsymmetrie der Oberfläche in der Anisotropie des SH-Response widerspiegelt. Die tatsächliche Lage der Atome muß z.B. mittels LEED bestimmt werden. Das Hauptanwendungsgebiet der SHG wird deshalb zukünftig wohl in der Untersuchung dynamischer Prozesse liegen.

Optische SHG an einer Metalloberfläche wurde zum ersten Mal 1965 von Brown, Parks und Sleeper gefunden[7], vier Jahre nach der ersten Beobachtung von Franken[8] an Quartz. Die damals verwendete Silberoberfläche war aber zweifellos aufgrund von fehlenden exakten Präparationsmöglichkeiten, wie sie heute zur Verfügung stehen, mit Adsorbaten verunreinigt. Kurze Zeit später analysierte Jha[9] den SH-Response von Leitungselektronen eines Metalls mit Hilfe einer Boltzmann-Gleichung und fand Beiträge von magnetischen Dipol-

und elektrischen Quadrupol-Termen zur SH-Polarisation

$$\mathbf{P}(2\omega) = \alpha (\mathbf{E} \times \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t}) + \beta \mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}), \quad (1.2)$$

welche als die Wirkung des magnetischen Feldes \mathbf{H} bzw. elektrischen Feldes \mathbf{E} des einfallenden Strahls auf die linear induzierten Ströme bzw. Ladungen interpretiert werden können.

In der zweiten Hälfte der sechziger Jahre richtete sich das Augenmerk im wesentlichen auf die Frage des Verhältnisses von *Interband*-Beiträgen gegenüber dem *Freie-Elektronen*-Response sowie von Oberflächen- zu Volumenbeiträgen. Die Arbeit von Bloembergen et al.[10] demonstrierte ganz klar, daß für *Ag*, *Cu*, *Au* und deren Legierungen *Interband*-Beiträge eine wichtige Rolle spielen. Der *Interband*-Response konnte im Prinzip auch theoretisch behandelt werden. Die resultierenden Ausdrücke waren aber in der Praxis nicht handhabbar. Die Gegenwart einer Oberfläche, deren elektronische Struktur kaum verstanden war, vergrößerte das Problem nur noch zusätzlich. Der geringe Fortschritt dieser Periode bezüglich eines detaillierten mikroskopischen Verständnisses lag auf experimenteller Seite in der mangelhaften Präparation von atomar sauberen Metalloberflächen - heute ist bekannt, daß bereits kleinste Verunreinigungen einen drastischen Einfluß auf den nichtlinearen, elektronischen Response haben können. Andererseits vernachlässigte die Theorie die Brechung der Inversionssymmetrie an einer Oberfläche. Weiterhin beinhalteten alle Ansätze eine Langwellen-Näherung, bei der die Variation des elektrischen Feldes auf einer Strecke, die ein Elektron während eines optischen Zyklus zurücklegt, nicht berücksichtigt wird. Beide Approximationen sind an der Oberfläche nicht gerechtfertigt.

Die Rolle der Symmetriebrechung und der Nichtlokalität des elektronischen Response an einer Metalloberfläche wurde zum ersten Mal von Rudnick und Stern 1971 diskutiert[11]. Sie führten zwei phänomenologische, dimensionslose Parameter a und b ein, welche die SH-Polarisation senkrecht (z -Richtung) und parallel zur Oberfläche charakterisieren und sowohl Nichtlokalität als auch Symmetriebrechung berücksichtigen (siehe Abschnitt 2.4)

$$P_z^s(2\omega) \propto a E_z(\omega) E_z(\omega) \quad (1.3)$$

$$P_{\parallel}^s(2\omega) \propto b E_z(\omega) E_{\parallel}(\omega). \quad (1.4)$$

E_z und E_{\parallel} bezeichnen dabei die linearen Fresnel-Felder gerade unterhalb der Oberfläche. Die Berechnung dieser Parameter ist auch heute noch das Ziel realistischer, mikroskopischer Modelle.

Zum großen Aufschwung der Oberflächen-SHG-Untersuchungen an zentral-symmetrischen Materialien kam es Anfang der achtziger Jahre im Zuge dreier

Entdeckungen. Erstens wurden Laser mit extrem kurzer Pulsdauer entwickelt, welche die Untersuchungen von dynamischen Prozessen an Oberflächen auf ihrer natürlichen Zeitskala ermöglichten. Die zweite Entdeckung war die Anisotropie des SH-Response von zentralsymmetrischen Halbleitern[12, 13] und Metallen[14] hinsichtlich der Orientierung der Polarisation des einfallenden Feldes zu den Kristallachsen. Im Ggs. zum isotropen, linearen Response bietet sich somit eine optische Methode zur Strukturbestimmung der Oberfläche. Schließlich demonstrierten Shen et al.[4, 15] die Sensitivität des SH-Response gegenüber chemischen Prozessen an der Oberfläche, wie Adsorption und elektrochemische Reaktionen. Diese Experimente gaben den Anstoß zu einem Ausbau der SHG als Instrument zur Oberflächen-Diagnostik bei zentralsymmetrischen Materialien.

Im Ggs. zu den großen Fortschritten auf experimenteller Seite muß das theoretische Verständnis des nichtlinearen optischen Response einer Oberfläche eher als gering bezeichnet werden. Nur der Response der Leitungselektronen bei einfachen Metallen, der wie bereits erwähnt durch die dimensionslosen Rudnick-Stern-Parameter a und b charakterisiert wird, ist unter Vernachlässigung der Bänderstruktur gut verstanden. Rudnick und Stern erhielten in einer ersten Abschätzung für ein freies Elektronengas mit unendlich hoher Potential-Barriere Werte in der Größenordnung von 1 für a und b . Tatsächlich liegt der Wert für den a -Parameter, der den Response auf die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche beschreibt, eine Größenordnung höher und ist außerdem komplex, wie sich bei späteren theoretischen Arbeiten von Liebsch et al. herausstellte[16, 17, 18]. Dies weist darauf hin, daß das *Infinite-Barrier*-Modell unter einer zu starken Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse leidet. In der Tat konnten Liebsch et al. für ein Jellium-Modell im Rahmen der *Dichte-Funktional-Theorie* (DFT) in *Lokal-Dichte-Approximation* (LDA) zeigen, daß der SH-Response hauptsächlich im exponentiell ins Vakuum abfallenden Teil der Elektronendichte lokalisiert ist. Diese numerischen Ergebnisse werden auch in SH-Experimenten an Al-Oberflächen (Al kommt dem Modell eines freien Elektronengases am nächsten) bestätigt[19, 20].

Es bleiben jedoch noch viele Fragen offen. Die dringlichsten davon sind wohl auf der einen Seite der Einfluß der Bandstruktur und der damit verbundenen Oberflächen-Zustände und andererseits die Wirkung von Adsorbaten. Der Einfluß von Adsorbaten auf den SH-Response von Metalloberflächen im Jellium-Modell ist auch das Thema der vorliegenden Arbeit. Ein erster Versuch in dieser Richtung bestand in der Beschreibung sowohl des Substrats als auch des Adsorbats im Jellium-Modell[21]. Dieser Ansatz hat früher bereits für Alkali/Metall-Adsorbat-Systeme bei hohen Bedeckungen vernünftige Aussagen bezüglich der Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit geliefert[22]. Bei Bedeckungen unterhalb der Metallisierung der Adsorbatschicht (typ. 1/3

Monolage) verliert dieses Modell jedoch seine Aussagekraft, da hier eine Dominanz des atomaren Charakters des Adsorbats zu erwarten ist. Ishida und Liebsch[23] führten zweidimensionale Bandstruktur-Rechnungen durch, bei denen das Substrat im Jellium-Modell und die Alkali-Adsorbatschicht als zweidimensionales Gitter aus Pseudo-Potentialen behandelt wurden. Diese Rechnungen sind jedoch ebenso auf Alkali-Adsorbate beschränkt und können aus numerischen Gründen nur für Bedeckungen oberhalb ca. $1/5$ Monolage durchgeführt werden. Oberhalb ungefähr $1/3$ Monolage stimmen die Ergebnisse dieser Rechnung mit dem eindimensionalen Jellium/Jellium-Modell bei solchen Größen sehr gut überein, die nur von der Mittelung der Elektronendichte parallel zur Oberfläche abhängen.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode ist auf beliebige Adatom/Jellium-Kombinationen anwendbar und behandelt den Grenzfall kleiner Bedeckung, d.h. ohne Adatom-Adatom-Wechselwirkung. Sie beruht auf dem Atom/Jellium-Modell der Chemisorption, das von Lang und Williams[24] entwickelt wurde. Neben dem Jellium-Modell für das Substrat und der Dichtefunktional-Theorie in Lokal-Dichte-Approximation werden keine signifikanten Annahmen gemacht. Ein externes, statisches, senkrecht zur Oberfläche wirkendes, elektrisches Feld wird selbstkonsistent im Formalismus berücksichtigt. Der SH-Response wird also in adiabatischer Näherung ($\omega = 0$, statisches Feld) untersucht, deren Konsequenzen an verschiedenen Stellen dieser Arbeit diskutiert werden. Die Intention der vorliegenden Untersuchungen war die Aufklärung der Mechanismen, die für eine Änderung des SH-Response einer Metalloberfläche bei Adsorbat-Bedeckung verantwortlich sind, denn bisher wurde meist auf der Grundlage von Faustregeln argumentiert, die aus Experimenten abgeleitet wurden. Unsere numerischen Rechnungen bilden für das Verständnis dieser Mechanismen eine solide, quantenmechanische Basis.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Die Darstellung der theoretischen Grundlagen wird in vier Abschnitte unterteilt. Wir beginnen mit der Theorie der SHG an Metalloberflächen in Kapitel 2, woraus die Anforderungen an mikroskopische Rechnungen auf natürliche Weise erwachsen. Im Rahmen einer adiabatischen Näherung werden sich diese im wesentlichen als die Kenntnis der detaillierten Verteilung der Elektronendichte in der Oberflächenregion des Metalls unter der Wirkung eines externen, homogenen, statischen, elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche erweisen.

Die Berechnung statischer Elektronendichten erfolgt mit der Dichtefunktional-Theorie[25], deren Grundlagen in Kapitel 3 beschrieben werden. Die DFT wird in der vorliegenden Arbeit in der Formulierung nach Kohn und Sham[26] mit Lokal-Dichte-Näherung für Austausch- und Korrelations-Energie verwendet. Eine Spezifikation der DFT erfolgt in Abschnitt 3.2 hinsichtlich des Jellium-Modells, in dessen Rahmen wir das Metall-Substrat behandeln werden.

In Kapitel 4 wird schließlich die Theorie der Adsorption eines Atoms an einer Jellium-Oberfläche beschrieben. Das Adatom wird dabei als lokalisierte Störung des reinen Jellium-Substrats betrachtet, was eine streutheoretische Formulierung der Kohn-Sham-Gleichungen gestattet. Im Grenzfall verschwindender äußerer, elektrischer Felder entspricht dies dem Verfahren von Lang und Williams[24].

In Kapitel 5 und 6 werden die numerischen Resultate von Dichtefunktional-Rechnungen präsentiert. Wir beginnen in Kapitel 5 mit einer knappen Diskussion der reinen Jellium-Oberfläche. Anschließend werden in Kapitel 6 die Auswirkungen von Adsorbaten auf die elektronischen Response-Eigenschaften der Oberfläche besprochen. Die Interpretation der numerischen Rechnungen wird uns dabei das Verständnis der physikalischen Hintergründe, die für eine Änderung des SH-Signals einer Oberfläche verantwortlich sind, erlauben.

In Kapitel 7 wird schließlich eine kurze Zusammenfassung unserer Ergebnisse gegeben und auf offene Fragen eingegangen.

Kapitel 2

Grundlagen der SHG-Theorie

2.1 Einleitung

Das experimentelle Studium des SH-Response von Metalloberflächen ist stark an die Entwicklung des Lasers gekoppelt und wird seit 30 Jahren betrieben. Erst seit kurzem jedoch sind mikroskopische Theorien verfügbar[17, 18], die im Experiment verifiziert wurden[19, 20]. Dies liegt zum einen daran, daß die Experimentierkunst, insbesondere die Präparation der Oberflächen, so weit fortgeschritten ist, daß man wirklich von definierten experimentellen Bedingungen sprechen kann - eine unabdingbare Voraussetzung, da der SH-Response sehr sensitiv auf geringste Veränderungen des Potentials an der Oberfläche reagiert. Zum anderen steht die Theorie selbst vor großen Problemen. Es stellte sich heraus, daß die verantwortlichen Prozesse für die SHG in einem wenige Å dicken Bereich an der Oberfläche ablaufen. Ein Verständnis des nichtlinearen optischen Response setzt daher ein genaues Verständnis des Grundzustands und der linearen dielektrischen Eigenschaften der Oberfläche voraus. In der klassischen Elektrodynamik geht man von einem Sprung der Normalkomponente des elektrischen Feldes an der Grenzfläche zweier Medien mit unterschiedlicher Dielektrizitätskonstante aus. Tatsächlich findet dieser Übergang auf einer Skala der Fermi-Abschirm-Wellenlänge $\lambda_F \approx 2\pi/k_F$ statt, wobei k_F den Wellenvektor der Elektronen an der Fermikante bezeichnet. Typische Werte von λ_F liegen in der Größenordnung von wenigen Å. Der genaue Verlauf der Polarisation hängt damit von einem stark nichtlokalen dielektrischen Response des Mediums ab, der genau dann zum Tragen kommt, wenn $v_F/\lambda_F \geq \omega$, wobei v_F die Geschwindigkeit der Elektronen an der Fermikante und ω die Frequenz des einfallenden Laserlichts bezeichnet, d.h. wenn die Variation des elektrischen Feldes längs des Wegs, den ein Elektron während eines optischen Zyklus zurücklegt, nicht vernachlässigt werden kann. Die i -te Komponente der linear induzierten Polarisation $P_{L,i}$ am Ort \mathbf{r} hängt dann über die lineare Suszepti-

bilität χ_L vom Wert der elektrischen Feldstärke an allen anderen Punkten des Mediums ab über

$$P_{L,i}(\omega, \mathbf{r}) = \int d^3r' \chi_{L,ij}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') E_j(\omega, \mathbf{r}'). \quad (2.1)$$

Die elektrische Feldstärke \mathbf{E} setzt sich zusammen aus dem von außen einfallenden Pumpfeld und der Polarisation des Mediums selbst. Die detaillierte Kenntnis des abgeschirmten Feldes erfordert damit bereits für den linearen Fall eine selbstkonsistente Berechnung. Üblicherweise werden die linear abgeschirmten Felder als Treiberfelder für die nichtlinearen Ströme (induzierte Polarisation bzw. Ströme werden bei Metallen synonym verwendet) betrachtet. Die Abschirmung der nichtlinear induzierten Felder erfordert ihrerseits wieder eine selbstkonsistente Behandlung. Die nichtlineare Polarisation \mathbf{P}_{NL} berechnet sich dann mittels der Suszeptibilität zweiter Ordnung χ_{NL} aus

$$P_{NL,i}(2\omega, \mathbf{r}) = \int d^3r' d^3r'' \chi_{NL,ijk}(\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}', \mathbf{r}'') E_j(\omega, \mathbf{r}') E_k(\omega, \mathbf{r}'') + \int d^3r' \chi_{L,ij}(2\omega, \mathbf{r}, \mathbf{r}') E_{NL,j}(2\omega, \mathbf{r}'), \quad (2.2)$$

wobei die nichtlineare Polarisation \mathbf{P}_{NL} Quelle der nichtlinearen Felder \mathbf{E}_{NL} ist. Die selbstkonsistenten Rechnungen erfordern bereits für die Betrachtung der linearen Abschirmeigenschaften von Metalloberflächen den Einsatz leistungsfähiger Computer. Entsprechende Rechnungen wurden erstmals für ein Metall im Jellium-Modell von Lang und Kohn[27] im Rahmen der Dichtefunktional-Theorie durchgeführt.

Das Ziel mikroskopischer Theorien ist es, die materialspezifischen Response-Funktionen χ_L und χ_{NL} zu bestimmen, und damit bei eingestrahlttem Laserlicht (gegebene Intensität, Einstrahlwinkel und Polarisationsvektor) die nichtlineare Polarisation \mathbf{P}_{NL} des Mediums. Dies ist auch i.w. das Thema der vorliegenden Arbeit. Zunächst wird aber in Abschnitt 2.2 SHG von einem makroskopischen Standpunkt aus beschrieben, wobei der nichtlineare Response und damit die abgestrahlte Intensität der zweiten Harmonischen ausgedrückt wird durch die Tensorkomponenten der SH-Suszeptibilität χ_{NL} und den linearen dielektrischen Eigenschaften des Materials. Somit stellt die phänomenologische Theorie das Verbindungsglied zwischen mikroskopischer Theorie und Experiment dar. Zusätzlich wird aus makroskopischer Perspektive über Multipol-Felder bereits eine geometrische Aufteilung des nichtlinearen Response in Volumen- und Oberflächen-Region motiviert. Während die phänomenologische Theorie für beliebige Materialien gilt, konzentrieren wir uns bei den mikroskopischen Betrachtungen auf *Freie-Elektronen*-Modelle. In Abschnitt 2.3 erfolgt die Diskussion des nichtlinearen Response eines Gases

nicht-wechselwirkender Elektronen mit einem hydrodynamischen Modell, d.h. rein klassisch. Dies dürfte das einfachste Modell überhaupt sein, das man von einem Metall machen kann. Trotzdem liefert es bereits wichtige Einsichten in die zugrunde liegenden Mechanismen. Wir werden sehen, daß sich die induzierten nichtlinearen Ströme vorteilhaft aufteilen lassen in einen Volumenstrom mit magnetischem Dipolcharakter und zwei Oberflächenströme (einer parallel und einer senkrecht zur Oberfläche), wobei beide im Bereich von einigen Å an der Oberfläche lokalisiert sind. Ferner wird offensichtlich, daß nur der senkrechte Oberflächenstrom eine detaillierte mikroskopische Berechnung erfordert. D.h. dieser Strom wird auch hauptsächlich für die Sensitivität der SHG bezüglich jedweder Änderung der elektronischen Struktur der Oberfläche (z.B. Adsorption) verantwortlich sein. In Abschnitt 2.4 werden die sogenannten Rudnick-Stern-Parameter zur Parametrisierung der eben erwähnten drei Ströme eingeführt. In der Literatur wird meist auf sie und weniger auf die SH-Suszeptibilität (und damit auf die Polarisierung) Bezug genommen. Da die Darstellung über Polarisierung oder Ströme äquivalent ist, werden die entsprechenden Termini in dieser Arbeit auch wechselweise gebraucht. Des Weiteren wird die Berechtigung der Aufteilung in Oberflächen- und Volumen-Beiträge und eine Abschätzung der dadurch zu erwartenden Fehler diskutiert. In Abschnitt 2.5 wird schließlich eine Theorie zur Berechnung der nichtlinearen, senkrechten Oberflächen-Polarisation in adiabatischer Näherung vorgestellt. Hier genügt es, den elektronischen Response auf ein statisches, homogenes, elektrisches Feld, das senkrecht zur Oberfläche wirkt, zu betrachten. In dieser Näherung wurden auch in der vorliegenden Arbeit Jellium-Oberflächen mit und ohne Adsorbate untersucht.

2.2 Phänomenologische Theorie

Im folgenden wird eine allgemeine phänomenologische Theorie der SHG an den Grenzflächen zweier optisch unterschiedlicher, isotroper Medien beschrieben. Die Ausführungen stützen sich im wesentlichen auf Arbeiten von Sipe et al.[28], Shen[29], Heinz[30] und Bloembergen et al.[10]. Abb. 2.1 stellt die physikalische Situation dar. Die optischen Eigenschaften an der Oberfläche eines Materials unterscheiden sich i.a. von jenen im Volumen. Dies illustriert Abb. 2.1 durch eine *Schicht*-Geometrie. Die Oberflächenschicht der Dicke d und Dielektrizitätskonstante ϵ_{II} liegt zwischen den isotropen Medien mit linearen dielektrischen Konstanten ϵ_I und ϵ_{II} . Eine aus Medium I einfallende, monochromatische ebene Welle der Frequenz ω induziert eine nichtlineare Polarisierung an der Oberfläche und im Volumen von Medium II. Als Folge davon werden ebene Wellen der Frequenz 2ω in Reflexions- und Transmissionsrich-

tung abgestrahlt. Der Response von Medium I wird in diesem Modell als strikt linear angenommen.

Das Hauptproblem der SHG-Theorie ist die Bestimmung der nichtlinearen Polarisation, d.h. der Quelle für die Abstrahlung der zweiten Harmonischen. Der Rest beschränkt sich auf die Lösung der Maxwellschen Wellengleichungen mit entsprechenden Randbedingungen. In einer phänomenologischen Theorie wird der nichtlineare Response ausgedrückt durch fundamentale Materialkonstanten, d.h. den Tensorkomponenten der SH-Suszeptibilität und den linearen optischen Eigenschaften des Systems. Unter Berücksichtigung der führenden Multipolterme hat die induzierte Polarisation dann die Form

$$P_i(2\omega) = \chi_{2,ijk}(\omega)E_j(\omega)E_k(\omega) + \Gamma_{ijkl}(\omega)E_j(\omega)\nabla_k E_l(\omega). \quad (2.3)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ist ein elektrischer Dipolterm und liefert

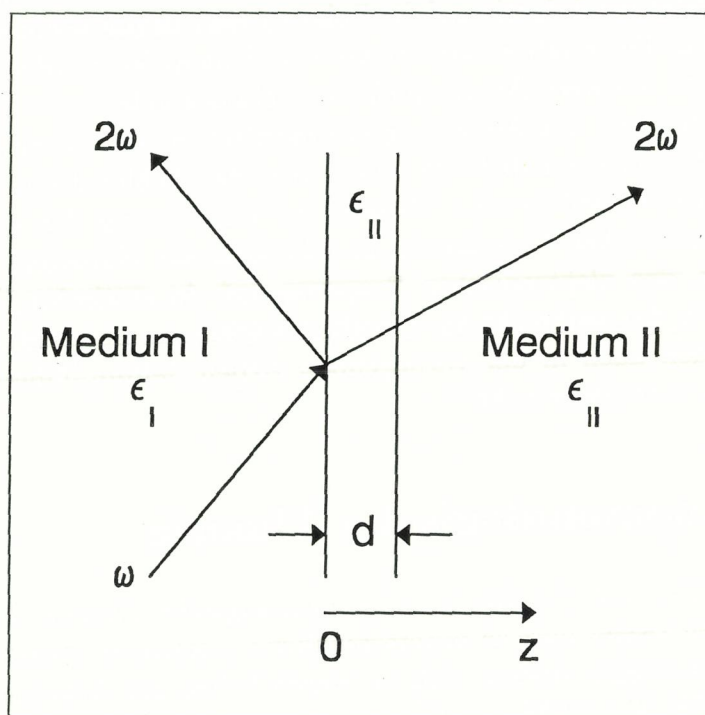


Abbildung 2.1: SHG an der Grenzfläche zweier isotroper Medien. Es wird angenommen, daß Medium I nur linearen Response aufweist.

im Volumen von Medium II bei zentralsymmetrischen Materialien keinen Beitrag (d.h. $\chi_2 \equiv 0$ im Volumen). An der Grenzfläche wird die Symmetrie jedoch gebrochen; die Erzeugung der zweiten Harmonischen ist auch in Dipol-Näherung erlaubt. Der zweite Term in Gl. 2.3 beschreibt höhere Multipol-Terme

und kann Beiträge zur nichtlinearen Polarisation sowohl im Volumen als auch an der Grenzfläche liefern. Er läßt sich für Materialien mit kubischer Symmetrie und einfallender ebener Welle vereinfachen zu (in der Notation von Bloembergen et al.[10])

$$\begin{aligned} \Gamma_{ijkl} E_j \nabla_k E_l &\rightarrow (\delta(\omega) - \beta(\omega)) [\mathbf{E} \nabla] E_i + \beta(\omega) E_i [\nabla \mathbf{E}] + \xi(\omega) E_i \nabla_i E_i \\ &+ \left(\frac{2i\omega}{c} \right) \gamma(\omega) [\mathbf{E} \times \mathbf{B}]_i, \end{aligned} \quad (2.4)$$

wobei $i = \sqrt{-1}$ im Vorfaktor des vierten Terms. δ , β , ξ und γ sind frequenzabhängige Materialparameter und für diesen speziellen Fall die einzigen von Null verschiedenen Tensorkomponenten. Die ersten drei Terme besitzen elektrischen Quadrupol-Charakter und liefern in homogenen Medien keinen Beitrag. Der vierte Term hat magnetischen Dipol-Charakter und beschreibt eine Polarisation in Ausbreitungsrichtung. Er kann deshalb nur an einer Grenzfläche Abstrahlung geben. Der dritte Term variiert mit der relativen Orientierung der Polarisation des einfallenden Strahls zu den Kristallachsen, wobei die Kanten der kubischen Einheitszelle die Achsen des Koordinatensystems definieren. Er liefert also einen anisotropen nichtlinearen Response, wogegen die übrigen Terme isotropen Response bewirken. Der Parameter ξ wird von der Gittergeometrie abhängen und verschwindet bei isotropen Materialien.

Die strukturelle Diskontinuität an der Grenzfläche zweier Medien bewirkt einen Symmetriebruch und damit einen elektrischen Dipolbeitrag zur nichtlinearen Suszeptibilität. Zusätzlich erzeugen bei stark unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ϵ_I und ϵ_{II} die hohen Feldgradienten der Normalkomponente des elektrischen Feldes an der Grenzfläche elektrische Quadrupol-Beiträge. Dabei hat sich herausgestellt, daß es in den meisten Fällen genügt, die nichtlineare Grenzflächen-Polarisation $\mathbf{P}^s(2\omega)$ ($s=$ surface) als infinitesimal dünne Dipol-Schicht zu beschreiben. Diese wird meist, wie in Abb. 2.1 gezeigt, gerade unterhalb der Oberfläche plaziert und durch einen effektiven Oberflächen-Suszeptibilitätstensor χ_2^s parametrisiert:

$$P_i^s(2\omega) = \chi_{2,ijk}^s E_j(\omega) E_k(\omega) \delta(z - 0^+), \quad (2.5)$$

wobei E_j , E_k die linearen Fresnel-Felder gerade unterhalb der Oberfläche von Material II bedeuten. χ_2^s enthält alle möglichen Beiträge zur nichtlinearen Polarisation, die von der Oberfläche herrühren. Eine detaillierte Diskussion von χ_2^s wird z.B. von Guyot-Sionnest et al.[31] durchgeführt. Man beachte ferner, daß der nichtlineare optische Response von unterschiedlichen Kristallflächen desselben Materials i.a. unterschiedlich ausfallen wird.

Die gesamte nichtlineare Polarisation $\mathbf{P}(2\omega)$ kann nach obigen Ausführungen geschrieben werden als Summe einer Volumenpolarisation $\mathbf{P}^b(2\omega)$ ($b=bulk$), die bei isotropen Materialien nur aus dem magnetischen Dipolterm in Gl. 2.4 besteht und den Oberflächenbeiträgen aus Gl. 2.5, also

$$\mathbf{P}(2\omega) = \mathbf{P}^b(2\omega) + \chi_2^s : \mathbf{E}\mathbf{E} \delta(z - 0^+). \quad (2.6)$$

Die abgestrahlten SH-Felder lassen sich unter Berücksichtigung der entsprechenden Randbedingungen aus der Maxwell'schen Wellengleichung

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}(2\omega) - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon(2\omega) \mathbf{E}(2\omega) = \frac{16\pi\omega^2}{c^2} \mathbf{P}(2\omega) \quad (2.7)$$

mit der nichtlinearen Polarisation als Quellterm ableiten. Die Intensität der reflektierten zweiten Harmonischen erhält man dann bei einfallender ebener Welle der Frequenz ω und Polarisation $\mathbf{e}(\omega)$ aus[30]

$$I(2\omega) = \frac{32\pi^3\omega^2 \sec^2 \vartheta_{2\omega}}{c^3 \epsilon_I(\omega) \sqrt{\epsilon_I(2\omega)}} \left| \mathbf{e}(2\omega) \cdot \chi_2^{eff} : \mathbf{e}(\omega)\mathbf{e}(\omega) \right|^2 I^2(\omega). \quad (2.8)$$

$\vartheta_{2\omega}$ bezeichnet den Winkel der abgestrahlten zweiten Harmonischen zur Oberflächennormalen und $\mathbf{e}(2\omega)$ ihre Polarisation. $I(\omega)$ ist die Pumpintensität. $\mathbf{e}(\omega)$ und $\mathbf{e}(2\omega)$ stehen über Fresnel-Koeffizienten in Beziehung zu den Einheitsvektoren der Polarisation $\hat{\mathbf{e}}(\omega)$ und $\hat{\mathbf{e}}(2\omega)$ im Medium II. Die effektive nichtlineare Suszeptibilität χ_2^{eff} enthält sowohl Volumen- als auch Oberflächenbeiträge.

Man beachte, daß i.a. nicht zwischen Beiträgen aus dem Volumen und der Grenzflächenregion unterschieden werden kann. Bei Verwendung der SHG als Oberflächen-Untersuchungsmethode muß deshalb im jeweiligen Einzelfall genau analysiert werden, ob und welche Koeffizienten des Suszeptibilitätstensors mit Volumenbeiträgen behaftet sind. Bei zentralsymmetrischen Materialien sind jedoch die Volumenbeiträge durch das Fehlen der Dipolterme oft stark unterdrückt. Diese Problematik wird genau diskutiert von Sipe et al[32].

Die Aufteilung der induzierten Polarisation in Multipol-Terme (und damit auch die Unterscheidung von Volumen und Grenzflächenbereich) erscheint zunächst etwas willkürlich. Tatsächlich wurden aber bereits Experimente durchgeführt[33], die eine klare Trennung von Dipol- und Quadrupol-Beiträgen zum SH-Response einer Grenzfläche erlaubten. Die Grenzfläche von zwei strukturell unterschiedlichen Materialien aber mit gleichen Dielektrizitätskonstanten wird aufgrund der Diskontinuität zwar einen Dipolbeitrag liefern, jedoch keinen Quadrupol-Beitrag, da die Gradienten in der Normalkomponente der linearen Fresnel-Felder fehlen. Weiterhin ist die Größe der Dipolbeiträge im Gegensatz zu den Quadrupol-Beiträgen sehr stark abhängig von der Frequenz

des Pumplasers, d.h. die relative Größe der beiden Komponenten variiert mit der Frequenz. Ist die Fundamentale oder die zweite Harmonische mit einem elektronischen Übergang des Systems in Resonanz, wird in der Regel jedoch immer der Dipolbeitrag dominieren. Dies hat auch wichtige Konsequenzen für eine mikroskopische Theorie. Das große SH-Signal von *Si*-Oberflächen wird z.B. von den sog. *Dangling Bonds* bewirkt, die als sehr starke nichtlineare *Dipol-Antennen* wirken[34]. Eine Dipolnäherung ist für dieses System gerechtfertigt[35]. Die Untersuchung von Metall-Oberflächen erscheint unter diesen Gesichtspunkten eher als schwierig, da hier die nichtlokalen Quadrupol-Beiträge aufgrund der guten Abschirmeigenschaften und der daraus resultierenden großen Feldgradienten sicher unter keinen Umständen vernachlässigt werden können. Bei einfachen Metallen (*s-p*-Valenzband-Charakter) kann allerdings die Gitterstruktur in erster Näherung unberücksichtigt bleiben, sofern die Frequenz der Fundamentalen oder zweiten Harmonischen weit unterhalb von *Interband*-Resonanzen liegt. Diese Näherung führt auf die sog. Jellium- oder *Freie-Elektronen*-Modelle und stellt bisher den einzigen Zugang dar, den nichtlinearen Response von Metalloberflächen theoretisch zu berechnen.

Die bisherige phänomenologische Theorie gilt für beliebige Materialien. In den folgenden Abschnitten werden speziell Metallmodelle betrachtet, bei denen die Gitterstruktur vernachlässigt wird. Desweiteren werden Bezüge zwischen mikroskopischen Modellen und Phänomenologie hergestellt.

2.3 Freies Elektronengas im hydrodynamischen Modell

Die Betrachtung der Leitungselektronen eines Metalls als freies, nicht wechselwirkendes Elektronengas stellt konzeptionell die einfachste Möglichkeit dar, ein Metall theoretisch zu untersuchen. Der Response dieses Elektronengases auf ein angelegtes Feld der Form

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{-i\omega t} + c.c. \quad (2.9)$$

läßt sich klassisch im Rahmen der Eulergleichung der Hydrodynamik beschreiben:

$$m n \left[\frac{\partial \mathbf{v}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + (\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \nabla) \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \right] = -e n \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) - \frac{e n}{c} \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \times \mathbf{B}(\mathbf{r}, t). \quad (2.10)$$

n , e und m stehen für Elektronendichte, Ladung und Masse eines einzelnen Elektrons. Der zweite Term auf der linken Seite entsteht durch den Übergang von Massenpunkten zur Dichte und beschreibt eine Konvektionsbeschleunigung. Die treibenden Kräfte sind die Wirkungen des elektrischen Feldes auf

die Ladungen und die des Magnetfeldes \mathbf{B} auf bewegte Ladungen, also die Lorentzkraft. Zusammen mit der Kontinuitätsgleichung für die Ladung und den Maxwell'schen Gleichungen lassen sich die induzierten Ströme (bzw. gleichwertig die induzierte Polarisation) durch Entwicklung nach Potenzen des äußeren Feldes bestimmen. Es ergibt sich für die mit 2ω oszillierende Polarisation (siehe z.B. Shen[29])

$$\mathbf{P}(2\omega) = 2\gamma(\omega)(\mathbf{E}\nabla)\mathbf{E} + \beta(\omega)\mathbf{E}(\nabla \cdot \mathbf{E}) + \frac{2i\omega}{c}\gamma(\omega)\mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (2.11)$$

wobei die Materialkonstanten $\gamma(\omega)$ und $\beta(\omega)$ definiert sind als (mit der mittleren Elektronendichte \bar{n})

$$\begin{aligned} \gamma(\omega) &\equiv \frac{e^3\bar{n}}{8m^2\omega^4} \\ \beta(\omega) &\equiv \frac{e}{8\pi m\omega^2}. \end{aligned} \quad (2.12)$$

Ein Vergleich mit dem phänomenologischen Ergebnis in Gl. 2.4 zeigt, daß für das klassische freie Elektronengas damit die Tensorkomponenten des SH-Response bestimmt sind. Anschaulich läßt sich der magnetische Dipolterm in Gl. 2.11 erklären als vom elektrischen Feld linear induzierter Strom, auf den dann das Magnetfeld über die Lorentzkraft wirkt. In diesen Teil des SH-Responses gehen nur lineare dielektrische Eigenschaften des Metalls ein. Es ist dies der einzige Beitrag zur nichtlinearen Polarisation im Volumen. Er ist wirksam auf der Eindringtiefe der Welle, d.h. der Skintiefe, welche ungefähr einer halben Wellenlänge entspricht. Die Übergangsregion an Metalloberflächen ist allerdings nur einige Å dick. Der magnetische Dipolbeitrag zur SH-Polarisation wird also sicher nicht oberflächensensitiv sein.

Der erste und zweite Term in Gl. 2.11 haben elektrischen Quadrupol-Charakter. Sie entstehen durch die Wirkung des angelegten elektrischen Feldes auf die linear induzierte Ladungsdichte. Im Gegensatz zum magnetischen Dipolterm geben sie nur an der Oberfläche einen Beitrag, da hier die z -Komponente des elektrischen Feldes sehr stark variiert. Aus Gl. 2.11 folgt für diese Quadrupol-Terme die Komponente der Polarisation parallel zur Oberfläche (aufgrund der Symmetrie unterscheidet man praktischerweise zwischen Komponenten parallel und senkrecht (z -Richtung) zur Oberfläche):

$$\mathbf{P}_{\parallel}^s(z, 2\omega) = \beta(\omega)\mathbf{E}_{\parallel} \frac{\partial E_z}{\partial z}. \quad (2.13)$$

Aufgrund der Stetigkeit der Parallelkomponente des elektrischen Feldes an der Oberfläche kann Gl. 2.13 sofort über die Oberflächenregion integriert werden, da die Annahme eines konstanten \mathbf{E}_{\parallel} (also über den Bereich, wo $\partial E_z/\partial z$ nicht

verschwindet) hier sehr gut erfüllt ist. Die integrierte Polarisation parallel zur Oberfläche

$$\mathbf{P}_{\parallel}^s(2\omega) = \beta(\omega) (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}_{\parallel} E_z^i \quad (2.14)$$

ist dann unabhängig vom mikroskopischen Verlauf der Felder, also auch von der genauen Struktur der Oberfläche. Die z -Komponente des Feldes im Metall E_z^i hängt mit der z -Komponente im Vakuum E_z^o über die Dielektrizitätskonstante des Volumens $E_z^i = E_z^o / \epsilon(\omega)$ zusammen. Die integrierte Polarisation kann als Dipol-Schicht an der Oberfläche betrachtet werden

$$\mathbf{P}_{\parallel}(z, 2\omega) = \mathbf{P}_{\parallel}^s(2\omega) \delta(z - 0^+), \quad (2.15)$$

welche nur von Materialparametern des Volumens abhängt. Eine detaillierte Berechnung des Oberflächen-Response ist nicht nötig. Dies bestätigen auch numerische Berechnungen im *Freie-Elektronen*-Modell für eine endlich hohe Potentialbarriere[36].

Die Quadrupol-Terme in Gl. 2.11 liefern auch einen Ausdruck für die Komponente der Polarisation senkrecht zur Oberfläche

$$P_z(z, 2\omega) = (2\gamma(\omega) + \beta(\omega)) E_z \frac{\partial E_z}{\partial z}, \quad (2.16)$$

die ebenfalls auf wenige Å Dicke beschränkt ist. Eine weitere Auswertung dieses Ausdrucks ist allerdings nicht ohne weiteres möglich, da er eine genaue Kenntnis des Verlaufs von E_z (und auch des Parameters γ , der von der Elektronendichte abhängt), d.h. der mikroskopischen Abschirmeigenschaften, voraussetzen würde.

Das klassische freie Elektronengas ist sehr nützlich für erste grundlegende Einsichten in die Mechanismen, die bei Metallen für die Erzeugung der zweiten Harmonischen verantwortlich sind. Sie lassen sich wie folgt zusammenfassen: Ein einfallendes elektromagnetisches Feld erzeugt einen nichtlinearen Volumenstrom bis ungefähr Skintiefe mit magnetischem Dipol-Charakter. Des weiteren werden je ein Strom senkrecht und parallel zur Oberfläche induziert, die beide innerhalb weniger Å an der Oberfläche lokalisiert sind. Der Volumenstrom und der Oberflächen-Parallelstrom hängen nur von dielektrischen Eigenschaften des Volumens ab. Die Polarisation senkrecht zur Oberfläche wird dagegen von den detaillierten mikroskopischen Abschirmeigenschaften der Oberfläche bestimmt. Ihr genaues Verständnis ist das Ziel gegenwärtiger theoretischer Untersuchungen. In der vorliegenden Arbeit wird insbesondere der Einfluß von Adsorbaten auf diese Komponente des SH-Response diskutiert.

2.4 Parametrisierung der nichtlinearen Ströme nach Rudnick und Stern

Rudnick und Stern[11] stellten als Erste den nichtlinearen, elektronischen Response von Metalloberflächen auf eine saubere theoretische Basis. Sie führten zwei dimensionslose Parameter a und b ein, die den senkrechten bzw. parallelen Oberflächenstrom parametrisieren. Die Berechnung dieser Parameter ist daher Aufgabe einer mikroskopischen Theorie der SHG an Metalloberflächen. Rudnick und Stern erkannten, daß alle theoretischen Ansätze, die davon ausgehen, daß die Variation der elektromagnetischen Felder innerhalb einer Fermi-Abschirmwellenlänge klein ist, bei Anwendung an der Oberfläche mit Vorsicht zu betrachten sind (z.B. auch der hydrodynamische Ansatz aus Abschnitt 2.3). Tatsächlich stellt sich heraus, daß nur der senkrechte Oberflächenstrom eine exakte quantenmechanische Beschreibung erfordert. Für die Volumenpolarisation und die parallelen Oberflächenströme liefern der quantenmechanische Ansatz und das klassische Modell aus Abschnitt 2.3 das gleiche Resultat.

Wie in Abschnitt 2.3 diskutiert, ist der Einfluß einer Oberfläche auf den magnetischen Dipolbeitrag, aufgrund der geringen Ausdehnung der Oberflächenregion, verglichen mit der Eindringtiefe der elektromagnetischen Welle, vernachlässigbar. Der Ausdruck für die parallele, nichtlineare Polarisation Gl. 2.14 gilt allerdings nur für perfekt glatte Oberflächen. Die Streuung von Elektronen an Oberflächenrauigkeiten wurde von Rudnick und Stern durch Einführung eines phänomenologischen Parameters b berücksichtigt

$$\mathbf{P}_{\parallel}^s(2\omega) = b \cdot \beta(\omega) (\epsilon(\omega) - 1) \mathbf{E}_{\parallel} E_z^i, \quad (2.17)$$

wobei $|b| < 1$. Dieser Parameter erscheint also mehr als Maß der Oberflächenrauigkeit und nicht als fundamentale Materialkonstante.

Des weiteren erkannten Rudnick und Stern, daß zum senkrechten Oberflächenstrom nicht nur elektrische Quadrupol-Komponenten über die hohen Feldgradienten der Normalkomponente im elektrischen Feld beitragen. Die Symmetriebrechung an der Oberfläche bewirkt einen elektrischen Dipolbeitrag zur nichtlinearen Polarisation von der gleichen Größenordnung wie der elektrische Quadrupol-Beitrag. Sie kommt daher, daß ein Strom in das Metall größer sein wird als bei Umkehrung des elektrischen Feldes der Strom in die Oberfläche. Zur Charakterisierung dieses dipolaren Beitrags führten Rudnick und Stern über eine Entwicklung des senkrechten Oberflächenstroms $j_z(z)$ nach Potenzen des elektrischen Feldes E_z den dimensionslosen Parameter a ein

$$j_z(z) = \rho E_0 \left[E_z/E_0 - \frac{1}{2} a (E_z/E_0)^2 + \dots \right], \quad (2.18)$$

wobei die Leitfähigkeit ρ in der Oberflächenregion durch die Volumenleitfähigkeit $\rho \approx i\bar{n}e^2/m\omega$ approximiert wird. E_0 definiert eine Referenz-Feldstärke, bei der die durchschnittliche Amplitude der Elektronenverschiebungen ungefähr der Ausdehnung l der Oberflächenregion entspricht, also $eE_0 = m\omega^2 l$. Wenn sich die Feldstärke des einfallenden Feldes in der Größenordnung von E_0 bewegt, wird die Nichtlinearität des Metall-Response signifikant werden. Eine Abschätzung des integrierten, nichtlinearen Response erhält man durch Multiplikation von Gl. 2.18 mit der Ausdehnung l :

$$j_z(2\omega) = a \frac{ie\omega_p^2}{8\pi m\omega^3} (E_z^i)^2, \quad (2.19)$$

wobei $\omega_p^2 = 4\pi\bar{n}e^2/m$ die Plasmafrequenz des Metalls und E_z^i das lineare Fresnel-Feld im Volumen bezeichnet. Rudnick und Stern erhielten als Abschätzung $a \approx 1$ für ein *Infinite-Barrier*-Modell, bei dem die Elektronendichte an der Oberfläche stufenförmig abgeschnitten wird. Außerdem war a ursprünglich nur als frequenzunabhängiger Parameter für den dipolaren Beitrag gedacht. In allen folgenden Arbeiten über SHG an Metalloberflächen im Jellium- oder *Freie-Elektronen*-Modell diente Gl. 2.19 jedoch zur Parametrisierung der nichtlinearen Polarisation senkrecht zur Oberfläche einschließlich den dipolaren und quadrupolaren Beiträgen. Tatsächlich stellte sich bei späteren experimentellen[19, 20] und theoretischen[17, 18] Arbeiten heraus, daß der a -Parameter in der Rechnung von Rudnick und Stern um eine Größenordnung unterschätzt wurde und zudem frequenzabhängig ist. Dies weist daraufhin, daß die Beschreibung der Metalloberfläche im *Infinite-Barrier*-Modell eine zu starke Vereinfachung der wirklichen Potentialverhältnisse an der Oberfläche darstellt.

Die hinsichtlich der induzierten Ströme eingeführten Parameter a und b stehen in Beziehung zum Oberflächen-Suszeptibilitätstensor χ_2^s aus Gl. 2.5, der im Zusammenhang mit der induzierten, nichtlinearen Polarisation definiert wurde. Mit

$$\mathbf{j}(2\omega) = \frac{\partial \mathbf{P}(2\omega)}{\partial t} = 2i\omega \mathbf{P} \quad (2.20)$$

und den Gl. 2.5, 2.17 und 2.19 folgt

$$\chi_{2,\perp\perp\perp}^s = \frac{\bar{n}e^3}{4m^2\omega^4} a \quad (2.21)$$

$$\chi_{2,\parallel\perp\parallel}^s = \frac{\bar{n}e^3}{2m^2\omega^4} b. \quad (2.22)$$

Mit \parallel und \perp werden wieder Komponenten parallel bzw. senkrecht zur Metalloberfläche bezeichnet. Alle anderen Komponenten verschwinden für Modelle,

die eine kontinuierliche Translationssymmetrie parallel zur Oberfläche annehmen, d.h. den Einfluß eines diskreten, periodischen Gitters vernachlässigen (wie z.B. auch das Jellium-Modell).

Um den magnetischen Dipolbeitrag des Volumens zur SHG $\mathbf{P}^b(2\omega)$ zu parametrisieren, wird ein dritter Parameter d eingeführt:

$$\gamma(\omega) \rightarrow d \cdot \gamma(\omega). \quad (2.23)$$

Im Jellium-Modell ist d durch den Wert für ein freies Elektronengas $d = 1$ gegeben. Abweichungen von diesem Wert kommen von Bandstruktur-Effekten, sind aber in dieser Arbeit nicht weiter von Interesse.

Bei Einstrahlung von linear polarisiertem Pumplicht der Frequenz ω , Intensität I_ω und Messung des p -polarisierten SH-Signals $I_{2\omega}$ kann man die SHG-Effizienz in Abhängigkeit von den Parametern a , b , und d ausdrücken durch[18]

$$\frac{I_{2\omega}}{I_\omega^2} = \frac{8\pi e^2}{m^2 \omega^2 c^3} \left| \frac{\epsilon(\omega) [\epsilon(\omega) - 1]}{\epsilon(2\omega) + s(2\omega)} (P \cos^2 \phi + S \sin^2 \phi) \tan \vartheta \right|^2, \quad (2.24)$$

mit den Abkürzungen

$$P = \frac{\frac{\epsilon(2\omega)}{\epsilon(\omega)} \sin^2(\vartheta) \cdot a(\omega) - \frac{2s(\omega)s(2\omega)}{\epsilon(\omega)} \cos^2(\vartheta) \cdot b(\omega) + \frac{1}{2}d(\omega)}{(\epsilon(\omega) + s(\omega))^2} \quad (2.25)$$

$$S = \frac{d(\omega)}{2\epsilon(\omega) [1 + s(\omega)]^2} \quad (2.26)$$

$$s(\omega) = \frac{\sqrt{\epsilon(\omega) - \sin^2 \vartheta}}{\cos \vartheta}. \quad (2.27)$$

Hierbei ist $\epsilon(\omega)$ die dielektrische Funktion des Metalls, ϑ der Einstrahlwinkel, bezogen auf die Oberflächennormale und ϕ der Polarisationsvektor des Pumplichts, bezogen auf die Einfallsebene ($\phi = 0^\circ$: p-Polarisation, $\phi = 90^\circ$: s-Polarisation). Ein ähnlicher Ausdruck gilt für s-polarisiertes SH-Licht, wobei die SHG-Effizienz allerdings viel kleiner ist, solange $a \gg 1$.

An dieser Stelle sind einige Bemerkungen über die phänomenologische Theorie angebracht. Das Aufteilungsschema der nichtlinearen Polarisation in Multipol-Terme (bzw. Volumen- und Oberflächenbeiträge), die möglicherweise sogar mit unterschiedlichen mikroskopischen Modellen behandelt werden, findet man durchweg in der Literatur über Oberflächen-SHG. Bislang wurden allerdings kaum Experimente ausgeführt, die diesen Ansatz rechtfertigen würden. Die Vereinfachungen, die diesem Schema zugrunde liegen, bestehen zum einen in der Vernachlässigung höherer Multipolterme, was im Volumen

zu einer Korrektur der Ordnung $(kd)^2$ führen würde. k bezieht sich dabei auf den Wellenvektor des eingestrahnten Lichts und d auf eine typisch atomare Dimension. Dieser Term erscheint mit der zweiten Potenz, da alternierende Terme der Multipol-Entwicklung bei Zentralsymmetrie verschwinden. Weiterhin geht nur der integrierte nichtlineare Response an der Oberfläche in Form der Rudnick-Stern-Parameter in die Theorie ein, d.h. die detaillierte Verteilung der nichtlinearen Ströme bleibt unberücksichtigt. Bei einer Ausdehnung l der Oberflächenzone werden Wellenpropagations-Effekte Fehler der Größenordnung kl verursachen. Bei typischen Änderungen der Grenzflächen-Struktur auf wenigen Å erwartet man dann für die abgestrahlten Felder aus dem phänomenologischen Modell eine Genauigkeit von besser als 1%. In der Arbeit von Corvi und Schaich[36] wird eine explizite Lösung der Maxwell'schen Gleichungen im hydrodynamischen Modell, unter Berücksichtigung der detaillierten Stromverteilung, durchgeführt. Die Autoren stellten fest, daß die Winkel- und Polarisationsabhängigkeit sehr gut durch obige Parametrisierungen (Gl. 2.24) im phänomenologischen Modell wiedergegeben wird. Es soll allerdings darauf hingewiesen werden, daß bei größeren Ausdehnungen der Oberflächenzone die Betrachtung der nichtlinearen Polarisation als Dipol-Schicht zunehmend mit Fehlern behaftet ist.

2.5 SH-Response in adiabatischer Näherung

In den Abschnitten 2.3 und 2.4 wurde gezeigt, daß ausschließlich für den nichtlinearen Strom senkrecht zur Oberfläche eine detaillierte Rechnung notwendig ist. Zu diesem Strom tragen nur elektrische Dipol- und Quadrupol-Terme bei. Für den Fall sehr kleiner Frequenz des Pumplichts sollte außerdem eine adiabatische Näherung genügen, d.h. die Elektronen reagieren instantan auf die Störung[16]. Kleine Frequenz bedeutet in diesem Zusammenhang klein gegenüber allen Resonanzfrequenzen des Materials, d.h. bei einem freien Elektronengas der Plasmafrequenz $\omega \leq 1/10\omega_p$. Es genügt dann, den elektronischen Response auf ein externes, homogenes und statisches Feld, senkrecht zur Oberfläche, zu berechnen, anstatt Dichte- und Strom-Response auf allgemeine elektromagnetische Felder[37].

Bei angelegtem äußerem Feld $Ee^{-i\omega t}$ kann die Elektronendichte in adiabatischer Näherung nach Potenzen der induzierten Oberflächen-Ladungsdichte $\sigma = E/2\pi$ entwickelt werden (die Gleichungen dieses Abschnitts werden in atomaren Einheiten angegeben: $|e| = \hbar = m = 1$):

$$n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r}) + \left[\frac{d}{d\sigma} n(\mathbf{r}) \right]_{\sigma=0} \sigma + \left[\frac{1}{2} \frac{d^2}{d\sigma^2} n(\mathbf{r}) \right]_{\sigma=0} \sigma^2$$

$$=: n_0(\mathbf{r}) + n_1(\mathbf{r})\sigma + n_2(\mathbf{r})\sigma^2 + \dots \quad (2.28)$$

In der Praxis werden die Dichten $n(\mathbf{r})$ für verschiedene externe Felder mit zugeordnetem σ der Größenordnung $\sigma \approx 10^{-4}$ berechnet. Die Differentiation dieser Dichten nach σ liefert dann die statischen Dichte-Response-Funktionen $n_i(\mathbf{r})$, $i = 0, 1, 2$.

Der Zusammenhang zwischen dem Dichte-Response zweiter Ordnung und der nichtlinearen Polarisation ist gegeben durch

$$\nabla \cdot \mathbf{P}_2^s = n_2(\mathbf{r})\sigma^2. \quad (2.29)$$

Für ein freies Elektronengas existiert nur eine z -Komponente der Polarisation (z -Richtung bezeichnet wieder die Richtung senkrecht zur Oberfläche). Aber auch im Falle adsorbierter Atome auf Jellium-Oberflächen, die wir später noch betrachten werden, bleibt nach Mittlung der Dichten $n_i(\mathbf{r})$ über ein makroskopisches Volumen[38] aus Symmetriegründen nur eine senkrechte Komponente übrig. Nach den Ausführungen in den Abschnitten 2.3 und 2.4 muß zur Berechnung der SH-Intensität nur der integrierte Response berücksichtigt zu werden

$$P_2^s(z) = P_2^s \delta(z - 0^+) \quad (2.30)$$

und

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_2^s(z) dz = P_2^s, \quad (2.31)$$

wobei der Index z für die z -Komponente der Einfachheit halber weggelassen wurde. Aufgrund der linearen Beziehung zwischen der externen Feldstärke und der induzierten Ladung, die für beliebige Feldstärken gilt, folgt

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz n_i(z) = \begin{cases} 1 & \text{für } i = 1 \\ 0 & \text{für } i \geq 2. \end{cases} \quad (2.32)$$

Mit Gl. 2.29 - 2.32 kann die integrierte Polarisation berechnet werden:

$$P_2^s = -\sigma^2 \int_{-\infty}^{\infty} dz z n_2(z). \quad (2.33)$$

Das Metall bewirkt im statischen Limes eine vollständige Abschirmung des angelegten Feldes E , was ein Feld von $E_o = 4\pi\sigma$ außerhalb des Metalls zur Folge hat. Die Relation zum Fresnel-Feld im Metall $E_i = E_o/\epsilon(\omega)$ liefert zusammen mit den Gleichungen 2.5, 2.21 und 2.33 sowie der Beziehung für die Dielektrizitätskonstante des freien Elektronengases $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2$ ($\approx -\omega_p^2/\omega^2$ für $\omega \rightarrow 0$) den Rudnick-Stern-Parameter

$$a = -4\bar{n} \int_{-\infty}^{\infty} dz z n_2(z). \quad (2.34)$$

Liebsch und Schaich[18] konnten zeigen, daß bei kleinen Frequenzen $\omega \leq \omega_p$ der adiabatische Limes $a(\omega = 0)$ in der Tat eine sehr gute Approximation für $a(\omega)$ darstellt. Der Imaginärteil des im allgemeinen komplexen, frequenz-abhängigen Parameters $a(\omega)$ ist dann noch relativ klein und der Realteil nur wenig größer als der adiabatische Limes $a(\omega = 0)$ (Siehe dazu auch die Diskussion in Abschnitt 5.3). Größere Vorsicht ist in der Gegenwart eines Adsorbats geboten. Die Fundamentale oder die zweite Harmonische können bereits bei viel kleineren Frequenzen in Resonanz mit einem Übergang des Adsorbats sein. Diese Möglichkeit muß bei einem Vergleich von Theorie und Experiment sorgfältig in Betracht gezogen werden (Siehe dazu auch die Diskussion in Abschnitt 6.5).

Die Rechnungen von Liebsch und Schaich basieren auf der sog. zeitabhängigen Dichte-Funktional-Theorie (TDFT)[39]. Dabei wird der elektronische Response von Jellium auf ein externes, homogenes, statisches elektrisches Feld mit Zeitabhängigkeit $e^{i\omega t}$ über Störungstheorie selbstkonsistent berechnet. Die dafür erforderliche Green'sche Funktion des Jelliums kann über direkte Integration der eindimensionalen Kohn-Sham-Gleichungen erhalten werden. Die Anwendung der TDFT auf das Atom/Jellium-System ist zwar im Prinzip möglich, setzt jedoch ebenso die Kenntnis der Green'schen Funktion, aber nun des Gesamtsystems Atom+Jellium mit zweidimensionaler Symmetrie, voraus. Die Berechnung dieser Green'schen Funktion über direkte Integration der Kohn-Sham-Gleichungen kann nicht durchgeführt werden[40]. Eine andere Möglichkeit bietet sich über die spektrale Darstellung der Green'schen Funktion. Diese Methode bedingt jedoch die Kenntnis aller Zustände des Systems - nicht nur der besetzten - und stößt damit auch auf große numerische Schwierigkeiten. Abgesehen davon würde eine solche Rechnung großen Speicherbedarf und Rechenzeit-Aufwand erfordern - ist aber nicht prinzipiell unmöglich.

Es soll auch darauf hingewiesen werden, daß die Dichte-Funktional-Theorie ihrer Konzeption nach eine Grundzustands-Theorie ist. Für die Erweiterung auf angeregte Zustände im Rahmen der zeitabhängigen DFT müssen die Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen als reale Einteilchen-Zustände interpretiert werden, wofür es mathematisch keine saubere Rechtfertigung gibt.

Kapitel 3

Dichte-Funktional-Theorie und Jellium-Modell

3.1 Elemente der Dichte-Funktional-Theorie

3.1.1 Einleitung

Zunächst sollen einige Konzepte aus der Elektronentheorie der Metalle besprochen und die Terminologie eingeführt werden, soweit sie für die späteren Ausführungen benötigt wird. Es werden durchweg atomare Einheiten verwendet ($|e| = \hbar = m = 1$).

Ausgangspunkt ist die Born-Oppenheimer-Näherung für das Vielteilchen-Problem Atomkerne+Elektronen im folgenden Sinne: Die locker gebundenen Valenzelektronen bewegen sich im Potential der positiv geladenen Atomrümpfe, bestehend aus dem Kern und stark lokalisierten Elektronen auf inneren Schalen. Für die Untersuchung des elektronischen Response auf elektrische Felder werden wir ferner die diskrete, periodische Struktur des Ionengitters vernachlässigen und es durch eine positive, verschmierte, konstante Hintergrundladung ersetzen, dem sog. *Jellium*. Aufgrund der sehr guten Abschirmung der Ionenrümpfe durch die Valenzelektronen stellt das Jellium-Modell für einfache Metalle (mit *s-p*-Valenzorbital-Charakter) für unsere Zwecke eine gute Näherung dar.

Zur Untersuchung des Jellium-Modells mit Dichte-Funktional-Theorie werden einige Resultate für ein freies, nicht wechselwirkendes Elektronengas benötigt, die im folgenden zusammengefaßt werden[41]: Die Vielteilchen-Wellenfunktion für ein System von N nicht-wechselwirkenden Elektronen separiert in eine Produkt-Wellenfunktion aus N Einteilchenzuständen. Als Lösungen für die Einteilchenzustände ergeben sich ebene Wellen $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ mit den Einteilchen-Energien $\epsilon_i = k^2/2$. Die N Elektronen besetzen im Grundzustand

die N Zustände mit niedrigster Energie, wodurch die höchste besetzte sog. Fermi-Energie E_F bzw. der Fermi-Wellenvektor k_F definiert wird. Bei einem Phasenraum-Volumen von $(2\pi)^3/V$ pro Zustand (V sei das makroskopische Volumen des Metalls) und kugelförmiger Gestalt der Fermi-Fläche berechnet sich die Elektronendichte n aus

$$n = N/V = \frac{k_F^3}{3\pi^2}, \quad (3.1)$$

wobei ein Faktor 2 für die Spin-Entartung berücksichtigt wurde. Jedem Elektron kann ein Kugelvolumen zugeordnet werden, so daß N solcher Kugeln gerade das Volumen V ergeben. Somit kann man anstelle der Dichte den Wigner-Seitz-Radius r_s einführen:

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.2)$$

Die mittlere Energie t pro Teilchen (sie ist beim freien Elektronengas rein kinetischer Natur) erhält man durch Integration über alle besetzten Zustände. Als Funktion der Fermi-Energie gilt dann:

$$t = \frac{3}{5} E_F = \frac{3}{10} k_F^2. \quad (3.3)$$

Die Berücksichtigung des Pauli-Prinzips erfordert eine korrekt antisymmetrisierte Produkt-Wellenfunktion (d.h. eine Slater-Determinante) als Ansatz für die Schrödinger-Gleichung. Die aus diesem Ansatz resultierenden Hartree-Fock-Gleichungen für ein freies Elektronengas ergeben als Lösung eine Absenkung der mittleren kinetischen Energie t pro Elektron in Gl. 3.3 um die sog. Austausch-Energie ϵ_x [41]

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4} \frac{k_F}{\pi}. \quad (3.4)$$

Die verbleibende Differenz der Grundzustands-Energie pro Teilchen in der Hartree-Fock-Theorie zur exakten Grundzustands-Energie wird als Korrelationsenergie ϵ_c bezeichnet. Die erste näherungsweise Berechnung dieser Korrelationsenergie ϵ_c geht zurück auf Wigner[42] und ist gegeben durch

$$\epsilon_c = -\frac{0.44}{7.8 + r_s}. \quad (3.5)$$

Zum Verständnis des elektronischen Response einer Metalloberfläche genügt es jedoch nicht, ein freies Elektronengas zu betrachten. Es muß die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander berücksichtigt

werden. Die für unseren Fall adäquate Theorie ist die Dichte-Funktional-Theorie bei der die Bestimmung des Grundzustands eines N -Teilchen-Problems mit $3N$ Koordinaten zurückgeführt wird auf die Minimalisierung eines Energie-Funktional der Dichte, d.h. auf die Variation von nur drei Koordinaten. Zunächst werden die Extremal-Gleichungen der DFT über das Hohenberg-Kohn-Theorem hergeleitet. Lokal-Dichte-Näherung von Austausch- und Korrelations-Energie und zwei praxisnahe Formulierungen der Dichte-Funktional-Theorie (nach Thomas-Fermi und nach Kohn-Sham) sind Gegenstand der folgenden Abschnitte. Die Ausführungen stützen sich im wesentlichen auf [43, 44, 45].

3.1.2 Energie als Funktional der Dichte: Hohenberg-Kohn-Theorem

Der Hamilton-Operator H eines Vielteilchen-Systems setzt sich zusammen aus einem kinetischen Term und der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander als auch mit einem äußeren, zeitunabhängigen Potential V

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + V. \quad (3.6)$$

Mit der Vielteilchen-Wellenfunktion Ψ des Grundzustands ergibt sich dann die Grundzustands-Energie E aus dem Erwartungswert des Hamilton-Operators

$$E = \langle \Psi | -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi \rangle + \langle \Psi | \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \Psi \rangle + \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}), \quad (3.7)$$

wobei $\langle \Psi | V | \Psi \rangle = \int d^3r n(\mathbf{r})v(\mathbf{r})$ die elektrostatische Energie des Elektronensystems der Dichte $n(\mathbf{r})$ im externen Potential $v(\mathbf{r})$ beschreibt. Das Potential $v(\mathbf{r})$ bestimmt über die Schrödinger-Gleichung offenbar eindeutig den Grundzustand Ψ bzw. die Grundzustands-Dichte $n(\mathbf{r})$. Das Theorem von Hohenberg und Kohn[25] besagt nun, daß umgekehrt auch einer bestimmten Elektronendichte ein Potential eindeutig zugeordnet ist (bis auf eine Konstante). Damit sind aber auch Wellenfunktion und Energie ein eindeutiges Funktional der Dichte, d.h. $E = E(v) = E[n]$. Der Beweis dieses Theorems erfolgt über das Variationsprinzip der Quantenmechanik nach welchem die Grundzustands-Energie minimal und eindeutig ist.

Die Energie des Vielteilchensystems läßt sich somit als Funktional der Dichte schreiben (Dichte und externes Potential werden nun als voneinander unabhängig betrachtet)

$$E[n] = G[n] + V[n]. \quad (3.8)$$

Zweckmäßigerweise wurde die klassische Coulomb-Wechselwirkung abgespalten, da diese sich explizit angeben läßt:

$$V[n] = \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) d^3r. \quad (3.9)$$

Das Funktional $G[n]$ enthält alle übrigen Energiebeiträge, also kinetische Energie $T[n]$ und quantenmechanische Austausch- und Korrelations-Energien $E_{xc}[n]$. Als Folge des Hohenberg-Kohn-Theorems können Grundzustands-Dichte und -Energie bestimmt werden durch Variation dieses Funktionals nach der Dichte unter der Nebenbedingung der Teilchenzahlerhaltung $N = \int d^3r n(\mathbf{r}) = \textit{konstant}$. Die Einführung eines Lagrange-Multiplikators μ (der dem chemischen Potential entspricht) liefert die Extremalbedingung für die Grundzustands-Dichte $\delta(E - \mu N) = 0$, also

$$\phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta G[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu \quad (3.10)$$

mit der Definition für das Hartree-Potential $\phi(\mathbf{r})$

$$\phi(\mathbf{r}) := \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})} = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v(\mathbf{r}). \quad (3.11)$$

Das Hartree-Potential muß der Poisson-Gleichung

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi (n(\mathbf{r}) - n_+(\mathbf{r})) \quad (3.12)$$

mit den entsprechenden Randbedingungen des Problems genügen, wobei die Quelle des Potentials $v(\mathbf{r})$ mit $n_+(\mathbf{r})$ bezeichnet wurde.

Das Problem der Variation der N -Teilchen-Wellenfunktion Ψ mit $3N$ Ortskoordinaten wird also in der Dichtefunktional-Theorie zurückgeführt auf die Variation der Dichte mit drei Ortskoordinaten. Bis zu diesem Punkt ist die Theorie exakt. Die Bewährung in der Praxis hängt allerdings davon ab, ob geeignete Approximationen für das a priori unbekanntes Funktional $G[n]$ gefunden werden können.

3.1.3 Lokal-Dichte-Näherung

Das zentrale Problem der Dichte-Funktional-Theorie liegt in der Bestimmung des Funktionals $G[n]$ für kinetische Energie, Austausch und Korrelation für ein wechselwirkendes, inhomogenes Elektronengas. Bei Kenntnis dieses Funktionals reduziert es sich auf die rein mathematische Lösung der Extremalgleichungen 3.10 und 3.12.

Wenn die Dichte $n(\mathbf{r})$ auf Entfernungen der Größenordnung einer Fermi-Wellenlänge λ_F langsam variiert, kann das Funktional $G[n]$ in eine Reihe nach den Dichtegradienten entwickelt werden

$$G[n] = \int d^3r [g_0(n(\mathbf{r})) + g_2(n(\mathbf{r})) |\nabla n(\mathbf{r})|^2 + \dots], \quad (3.13)$$

wobei der lineare Term aus Symmetriegründen verschwindet.

Unter Vernachlässigung aller Dichtegradienten dieser Entwicklung, spricht man von *Lokal-Dichte-Näherung* (LDA=*Local Density Approximation*). Die Energiedichte eines inhomogenen Elektronengases am Ort \mathbf{r} , die im Prinzip auch von der Dichteverteilung an allen übrigen Orten abhängt, wird somit angenähert durch die Energiedichte eines homogenen Elektronengases $g_0(n(\mathbf{r}))$ (ohne elektrostatische Anteile), die bereits in der Einleitung besprochen wurde:

$$g_0(n) = (t(n) + \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n)) n. \quad (3.14)$$

Mit der Wigner-Parametrisierung für die Korrelations-Energie (Gl. 3.5), die in dieser Arbeit durchweg benutzt wurde, und den Gl. 3.3 und 3.4 ergibt dies für die Energiedichte eines homogenen Elektronengases der Dichte n

$$t(n) + \epsilon_x(n) + \epsilon_c(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}} - \frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{0.44}{r_s(n) + 7.8}. \quad (3.15)$$

$r_s(n)$ bezeichnet den lokalen Wigner-Seitz-Radius für die Dichte $n(\mathbf{r})$. Eine andere Parametrisierung der Korrelations-Energie wird z.B. von Gunnarson und Lundqvist[46, 47] angegeben.

Höhere Gradientenkorrekturen werden in der Literatur[48, 49, 50] benutzt, haben aber bis jetzt keine wesentlich besseren Ergebnisse erbracht. Die Verlässlichkeit der LDA im Zusammenhang mit der Berechnung von elektronischen Response-Eigenschaften von Metalloberflächen wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

3.1.4 Thomas-Fermi-Theorie

Berücksichtigt man in LDA-Näherung nur den Term für die kinetische Energie $t(n)$ in Gl. 3.15, so führt dies mit Gl. 3.10 auf die Extremalgleichung

$$\phi(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} (3\pi^2 n(\mathbf{r}))^{\frac{2}{3}} = \mu. \quad (3.16)$$

Zusammen mit der Poisson-Gleichung für das Potential ϕ erhält man daraus die Thomas-Fermi-Differentialgleichung

$$\Delta\phi(\mathbf{r}) = -4\pi \left[\frac{2^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2} (\mu - \phi(\mathbf{r}))^{\frac{3}{2}} - n_+(\mathbf{r}) \right]. \quad (3.17)$$

Berücksichtigt man noch die Terme von Austausch bzw. Austausch und Korrelation so spricht man von der Thomas-Fermi-Dirac- bzw. Thomas-Fermi-Dirac-Gombas-Theorie.

Ein Vorteil des Thomas-Fermi-Ansatzes im Rahmen der DFT liegt darin, daß man schnell erste Abschätzungen zu einem bestimmten Problem erhalten kann. Mit diesem Ansatz können sich allerdings aufgrund der unbefriedigenden Behandlung der kinetischen Energie große Fehler ergeben, wenn die zugehörigen Einteilchen-Wellenfunktionen sehr stark von ebenen Wellen (d.h. den Lösungen für freie Elektronen) abweichen. Im Rahmen der Thomas-Fermi-Theorie kann auch weder das Auftreten von Friedel-Oszillationen bei Jellium-Oberflächen erklärt werden noch werden bestimmte Summenregeln erfüllt (siehe dazu Abschnitt 3.2). Außerdem ergibt sich z.B. ein falsches Vorzeichen für die Oberflächenenergie. Wir werden diese Richtung nicht weiter verfolgen und wenden uns statt dessen der Formulierung nach Kohn-Sham zu, die eine wellenmechanische Behandlung der DFT bietet, aber auch einen größeren numerischen Aufwand erfordert.

3.1.5 Kohn-Sham-Gleichungen

Die Formulierung der Dichte-Funktional-Theorie nach Kohn und Sham[26] erlaubt eine exakte Berücksichtigung der kinetischen Energie. Die Minimierung des Energie-Funktional wird dazu in einen Satz von Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen übergeführt.

Wir betrachten zunächst ein System von N nicht-wechselwirkenden Elektronen. Das Funktional $G[n]$ enthält dann nur den Term für die kinetische Energie $T_0[n]$, so daß die Extremalbedingung lautet

$$v(\mathbf{r}) + \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu_0. \quad (3.18)$$

Für ein freies Elektronengas kann die Dichte aber auch aus der Einteilchen-Schrödinger-Gleichung

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

durch Summierung über die Betragsquadrate der besetzten Einteilchen-Zustände bestimmt werden

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{occ,i} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.20)$$

In Analogie zum System freier Elektronen (Gl. 3.18) spaltet man bei wechselwirkenden Elektronen den Term der kinetischen Energie $T_0[n]$ nicht-wechselwirkender Elektronen im Funktional $G[n]$ ab und erhält die Extremal-Bedingung

$$v_{eff}[n; \mathbf{r}] + \frac{\delta T_0[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = \mu. \quad (3.21)$$

Dieser Notation liegt die Vorstellung zu Grunde, daß sich die wechselwirkenden Elektronen *wechselwirkungsfrei* in einem effektiven Einteilchen-Potential

$$v_{eff}[n; \mathbf{r}] = \phi(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.22)$$

bewegen, wobei das Hartree-Potential auch das externe Potential $v(\mathbf{r})$ enthält (Gl. 3.12). Dieser Ansatz führt zu einer selbstkonsistenten Dichte $n(\mathbf{r})$ durch iterative Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[n; \mathbf{r}] \right\} \psi_i(\mathbf{r}) = E_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.23)$$

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{occ,i} |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.24)$$

In LDA ist der Austausch-Korrelations-Anteil des Potentials gegeben durch (Gl. 3.13, 3.14)

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n} E_{xc}[n; \mathbf{r}] \quad (3.25)$$

$$\approx \frac{\delta}{\delta n} \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r})) \quad (3.26)$$

$$= \frac{d}{dn} (n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n(\mathbf{r}))). \quad (3.27)$$

Neben der Elektronendichte benötigen wir zu späteren Diskussionszwecken die lokale Zustandsdichte (LDOS=*Local Density of States*)

$$n(\mathbf{r}, E) = \sum_{i, occ} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_i) \quad (3.28)$$

und die gesamte Zustandsdichte (DOS=*Density of States*)

$$n(E) = \int_V n(\mathbf{r}, E) d^3r = \sum_{i, occ} \delta(E - E_i) \quad (3.29)$$

sowie die gesamte Dipol-Dichte (DDOS=*Dipole Density of States*)

$$\mu(E) = \int_V n(\mathbf{r}, E) \mathbf{r} d^3r \quad (3.30)$$

in einem Volumen V . Die Gesamtenergie E_{tot} eines Systems setzt sich zusammen aus kinetischer, elektrostatischer (Gl. 3.9) und Austausch-Korrelations-Energie und ist mit obiger Notation gegeben durch

$$E_{tot} = \int E n(E) dE - \int v_{eff}[n; \mathbf{r}] n(\mathbf{r}) d^3r + V + E_{xc}. \quad (3.31)$$

Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Theorie haben die Wellenfunktionen ψ_i und die Energie-Eigenwerte E_i der Kohn-Sham-Gleichungen jedoch keine direkte physikalische Bedeutung[43]. Eine Interpretation als reale Einteilchen-Zustände wird zwar manchmal vorgenommen, ist aber mit Vorsicht zu betrachten. Auf diese Problematik wird im Zusammenhang mit elektronischen Response-Eigenschaften kurz in Abschnitt 5.3 eingegangen.

3.2 Jellium-Modell im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie

Die ersten detaillierten Untersuchungen einer Metalloberfläche im Jellium-Modell wurden im Rahmen der DFT von Lang und Kohn durchgeführt[22, 27, 51]. Eine sehr ausführliche Darstellung, insbesondere der elektronischen Response-Eigenschaften, wird in der Arbeit von Schreier[52] gegeben. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Beschreibung des Jellium-Modells, soweit es für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig ist.

3.2.1 Jellium-Modell, Elektronendichte und Dipol-Barriere

Bei einfachen Metallen mit s - p -Charakter der Valenz-Orbitale werden die Elektronen nur sehr schwach an den abgeschirmten Pseudo-Potentialen der Kerne gestreut. Das Jellium-Modell trägt dieser Tatsache Rechnung, indem das Potential des diskreten, periodischen Ionengitters durch eine positive konstante Hintergrundladung mit einer Dichte, die der gemittelten Dichte \bar{n} der Ionenladungen entspricht, ersetzt wird. Zur Diskussion von Metalloberflächen betrachtet man eine halb-unendliche, an der Oberfläche $z = 0$ abgeschnittene, mittlere Ionendichte

$$n_+(\mathbf{r}) = \begin{cases} \bar{n} & z \leq 0 \\ 0 & z > 0. \end{cases} \quad (3.32)$$

Wegen der Translations-Symmetrie des Potentials in (x, y) -Richtung hängt auch die Elektronendichte nur von z ab. Die asymptotische Elektronendichte im Metall muß wegen der Ladungsneutralität der mittleren Ionendichte entsprechen. Im Vakuum fällt sie exponentiell gegen Null ab.

$$n(z) \rightarrow \begin{cases} \bar{n}, & z \rightarrow -\infty \\ 0, & z \rightarrow \infty. \end{cases} \quad (3.33)$$

Aufgrund der Ladungsneutralität bei Abwesenheit äußerer Felder gilt:

$$\int_{-\infty}^{\infty} (n(z) - n_+(z)) dz = 0. \quad (3.34)$$

Der exponentielle Abfall der Elektronendichte ins Vakuum bewirkt eine elektrische Doppelschicht, d.h. das elektrostatische Potential im Vakuum $\phi(\infty)$ wird größer sein als der asymptotische Wert im Metall $\phi(-\infty)$. Ein Elektron, welches das Metall verläßt, muß deshalb eine elektrostatische Dipol-Barriere der Höhe $\Delta\phi$

$$\Delta\phi = \phi(\infty) - \phi(-\infty) = 4\pi \int_{-\infty}^{\infty} z (n(z) - n_+(z)) dz. \quad (3.35)$$

durchlaufen.

3.2.2 Effektives Potential und Austrittsarbeit

Das effektive Potential setzt sich aus elektrostatischem und Austausch-Korrelations-Potential zusammen. Im Vakuum verschwinden Austausch- und Korrelations-Beiträge, also

$$v_{eff}[n = 0; \infty] = \phi(\infty). \quad (3.36)$$

Der asymptotische Wert im Metall ist gegeben durch

$$v_{eff}[\bar{n}; -\infty] = \phi(-\infty) + v_{xc}(\bar{n}). \quad (3.37)$$

Andererseits gilt wegen $\delta T/\delta\bar{n} = \frac{1}{2}k_F^2$ (siehe Gl. 3.15) und Gl. 3.21

$$v_{eff}[\bar{n}; -\infty] = \mu - \frac{1}{2}k_F^2 \quad (3.38)$$

und mit Gl. 3.37

$$\phi(-\infty) = \mu - \frac{1}{2}k_F^2 - v_{xc}(\bar{n}). \quad (3.39)$$

Die Austrittsarbeit Φ ist definiert als die minimale Energie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Metall ins Vakuum mit verschwindender kinetischer Energie zu bewegen. Bezeichnet man mit $E(N)$ die Grundzustands-Energie des neutralen N -Elektronen-Kristalls und mit $E(N - 1)$ die Energie des einfach ionisierten Kristalls, so gilt für die Energiebilanz

$$\Phi + E(N) = \phi(\infty) + E(N - 1). \quad (3.40)$$

Da die Energiedifferenz $E(N - 1) - E(N)$ gerade dem chemischen Potential μ entspricht, folgt mit Gl. 3.35 und 3.39

$$\Phi = -\frac{1}{2}k_F^2 - v_{xc}(\bar{n}) - \Delta\phi. \quad (3.41)$$

Die Austrittsarbeit stellt ein Maß für die gesamte Höhe der Oberflächenbarriere dar, die sich aus Austausch-Korrelations-Anteilen und der elektrostatischen Dipol-Barriere zusammensetzt. Die Bildung eines Austausch-Korrelations-Lochs um ein Elektron im Metall reduziert die Energie im Vergleich zu einem Elektron im Vakuum. Man beachte aber, daß nur die elektrostatische Komponente der Oberflächenbarriere von der detaillierten Dichteverteilung in der Oberflächenzone abhängt.

3.2.3 Wellenfunktionen

Aufgrund der Translationssymmetrie des effektiven Potentials parallel zur Metalloberfläche separieren die Wellenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichungen gemäß

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{k_z}(z)e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel})}, \quad (3.42)$$

wobei \mathbf{r}_{\parallel} und \mathbf{k}_{\parallel} die Projektionen des Ortsvektors bzw. des Impulses in die Ebene bezeichnen.

Die Wellenfunktionen $\psi_{k_z}(z)$ fallen ins Vakuum exponentiell ab

$$\psi_{k_z}(z) \propto e^{\pm\kappa z} \text{ für } z \rightarrow \infty, \quad (3.43)$$

mit

$$\frac{1}{2}\kappa^2 = v_{eff}[0, \infty] - \left(v_{eff}[\bar{n}, -\infty] + \frac{1}{2}k_z^2 \right). \quad (3.44)$$

Allerdings hat nur die exponentiell abfallende Lösung $e^{-\kappa z}$ physikalische Bedeutung.

Tief im Metall zeigen sie aufgrund der Konstanz des effektiven Potentials oszillierendes Verhalten

$$\psi_{k_z}(z) = \sin[k_z z - \gamma(k_z)] \text{ für } z \rightarrow -\infty. \quad (3.45)$$

Die Phase γ ist eindeutig durch die Forderung bestimmt, daß γ stetig sein soll und daß $\gamma(0) = 0$.

Als Folge der Ladungsneutralität der ungestörten Metalloberfläche kann eine Phasen-Summen-Regel abgeleitet werden, die das Integral über alle Phasen mit der Energie des höchsten besetzten Zustands verknüpft[53]

$$\int_0^{k_F} k\gamma(k)dk = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{1}{2}k_F^2. \quad (3.46)$$

Diese sog. Langrethsche Phasen-Summen-Regel ist für den Test der numerisch berechneten Dichten sehr nützlich.

3.2.4 Friedel-Oszillationen

Die Metalloberfläche bedeutet eine Störung des Elektronengases, die im wesentlichen auf einer Fermi-Wellenlänge abgeschirmt wird. Allerdings bestimmt die detaillierte Form des Potentials an der Oberfläche die Phasen der asymptotischen Form der Wellenfunktionen tief im Metall. Dies führt zu einer langreichweitigen, oszillierenden Störung der Elektronendichte, den sogenannten Friedel-Oszillationen.

Die Summation (bzw. hier Integration über alle besetzten \mathbf{k} -Zustände) der Betragsquadrate der Wellenfunktionen (Gl. 3.45) kann wegen der unbekanntenen Phasen nur näherungsweise ausgeführt werden. Entwicklung des Integrals nach Potenzen von $1/z$ liefert für die asymptotische Form der Elektronendichte

$$n(z) = \bar{n} \left(1 + 3 \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} \right) + O\left(\frac{1}{z^3}\right), \quad (3.47)$$

mit der Phase der Wellenfunktionen an der Fermi-Kante $\gamma_F = \gamma(k_F)$.

Mit dieser Elektronendichte erhält man über die Poisson-Gleichung die asymptotische Form des Coulomb-Potentials. Austausch- und Korrelations-Potential folgen aus der jeweiligen Taylor-Entwicklung des Potentials um die mittlere Elektronendichte im Metall. Bei Vernachlässigung höherer Terme als $O(1/z^2)$ heben sich die Friedel-Oszillationen des elektrostatischen Coulomb-Potentials und des Austausch-Potentials gegenseitig auf, und das effektive Potential tief im Metall wird allein durch die Korrelation bestimmt:

$$v_{eff}[n; z] = v_{eff}(\bar{n}) + 3\bar{n} \left[\frac{dv_c}{dn} \right]_{\bar{n}} \frac{\cos 2(k_F z - \gamma_F)}{(2k_F z)^2} + O\left(\frac{1}{z^3}\right). \quad (3.48)$$

Man beachte, daß die Friedel-Oszillationen des Potentials ihrerseits eine Korrektur der Friedel-Oszillationen der reinen Sinus-Wellen-Funktionen bedingen. Bei der numerischen Rechnung muß dies über eine Selbstkonsistenz-Analyse der Friedel-Oszillationen in Betracht gezogen werden[52].

3.2.5 Homogenes, statisches Feld senkrecht zur Oberfläche

Ein homogenes, statisches, senkrecht zur Oberfläche wirkendes, elektrisches Feld E wird von den Metallelektroden vollkommen abgeschirmt und erzeugt nach dem Gaußschen Satz eine Oberflächen-Ladungsdichte $\sigma = E/2\pi$. Diese Ladungsschicht erzeugt ihrerseits ein elektrisches Feld der Stärke $|2\pi\sigma|$ mit gleichem Vorzeichen wie E im Vakuum und mit entgegengesetztem Vorzeichen im Metall. Dies hat zur Folge, daß das Metallinnere feldfrei bleibt, und im Außenraum ein Feld der Stärke $E_o = 4\pi\sigma = 2E$ herrscht. Bezeichnet man die Elektronendichte des Systems *Jellium+Feld* bei einem angelegten Feld von $E = 2\pi\sigma$ mit $n_\sigma(z)$, so soll die induzierte Dichte n_σ^{ind} definiert sein durch

$$n_\sigma^{ind}(z) = n_\sigma(z) - n_0(z). \quad (3.49)$$

Die induzierte Ladungsdichte muß die Beziehung

$$\int n_\sigma^{ind}(z) dz = \sigma \quad (3.50)$$

erfüllen. In der klassischen Elektrostatik erscheint die induzierte Ladungsdichte als singuläre Ladungsschicht an der Oberfläche

$$n_\sigma^{ind}(z) = \sigma\delta(z). \quad (3.51)$$

Eine mikroskopische Rechnung zeigt jedoch, daß die induzierte Ladungsdichte auf einer ungefähren Ausdehnung von der Größenordnung der Fermi-Wellenlänge verschmiert ist. Außerdem fällt der Schwerpunkt der induzierten Ladungsdichte nicht mehr mit der Jellium-Kante zusammen, sondern ist ins Vakuum verschoben. Ebenso wie die ungestörte Dichte weist auch die gestörte Dichte Friedel-Oszillationen mit allerdings geänderten Phasen auf. Dies impliziert auch für die induzierte Dichte eine quadratische Dämpfung der Friedel-Oszillationen.

Die Langrethsche Phasen-Summenregel Gl. 3.46 kann für die Präsenz von äußeren Feldern verallgemeinert werden und lautet dann bezogen auf die Oberflächenladung σ [54]:

$$\int_0^{k_F} k\gamma(k) dk = \frac{\pi}{4} \frac{1}{2} k_F^2 + \pi^2 \sigma. \quad (3.52)$$

Kapitel 4

Adsorptionsmodell

In Abschnitt 3.2 wurde das Jellium-Modell für das Metallsubstrat im Rahmen der Dichte-Funktional-Theorie vorgestellt. Im folgenden wird eine Methode beschrieben, die es erlaubt, ebenfalls mit der DFT, die Adsorption eines beliebigen Atoms in vorgegebenem Abstand zur Jellium-Kante zu berechnen. Elektronendichten und -potentiale können in Gegenwart eines externen, homogenen, statischen, elektrischen Feldes vollkommen selbstkonsistent bestimmt werden. Valenzband- und *Core*-Zustände (Zustände auf inneren Schalen des Adatoms mit Energien unterhalb der Metallband-Unterkante) werden einschließlich Polarisierungseffekten parameterfrei berechnet. Die Kernladung Z des Atoms, die mittlere Elektronendichte des Substrats, charakterisiert durch den zugehörigen Wigner-Seitz-Radius r_s und die Stärke eines externen Feldes gehen als einzig physikalisch signifikante Parameter in die Theorie ein. Der Bindungsabstand zur Jellium-Kante kann über das Minimum der Gesamtenergie bei verschiedenen Abständen ermittelt werden. Die Interpretation der numerischen Ergebnisse erlaubt das Verständnis der Mechanismen, die für eine Änderung des elektronischen Response der Metalloberfläche durch ein Adatom verantwortlich sind.

Die im folgenden beschriebene Methode wurde von Lang und Williams[24] für den feldfreien Fall entwickelt. Sie basiert auf den sehr guten Abschirmereigenschaften der Metallelektronen, die es erlauben, das Adatom als lokalisierte Störung zu betrachten. Dies ermöglicht die Anwendung streutheoretischer Methoden. Trotz der starken Abschirmung gibt es langreichweitige Effekte, die am Ende dieses Kapitels kurz beschrieben werden. Eine genaue Diskussion dieser Effekte erfolgt in Abschnitt 6.2.

Ausgangspunkt unserer Betrachtungen sind die effektiven Einteilchen-Schrödinger-Gleichungen (Kohn-Sham-Gleichungen) für Jellium (das im folgenden mit einem hochgestellten M bezeichnet wird) und für das

Adatom/Jellium-System (durch ein hochgestelltes MA bezeichnet):

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + E - v_{eff}[n^M; \mathbf{r}]\right) \psi_E^M(\mathbf{r}) = 0 \quad (4.1)$$

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + E - v_{eff}[n^{MA}; \mathbf{r}]\right) \psi_E^{MA}(\mathbf{r}) = 0. \quad (4.2)$$

Wir nehmen an, daß die Lösungen für das Jellium, d.h. Wellenfunktionen, Dichten und Potentiale, bekannt sind.

Die Lösungen ψ^{MA} des Adatom/Metall-Systems sind diskret, wenn ihre Energie unterhalb der Energie des Metallband-Bodens liegt (*Core*-Zustände). Diese Wellenfunktionen sind am Adatom lokalisiert und ähneln stark den entsprechenden Zuständen des freien Atoms. Die einfachen Randbedingungen der Lösung erlauben eine numerische Behandlung als Anfangswert-Problem, also eine Auswärtsintegration vom Adatom-Kern. Darauf wird später kurz eingegangen.

Die Berechnung der Kontinuum-Zustände mit Energien im Metallband-Bereich ist wesentlich schwieriger. Ihr werden wir uns zuerst zuwenden. Die Differenz der effektiven Potentiale des Adatom/Jellium-Systems und des reinen Jelliums wird definiert als

$$\delta v_{eff}(\mathbf{r}) = v_{eff}[n^{MA}; \mathbf{r}] - v_{eff}[n^M; \mathbf{r}]. \quad (4.3)$$

Aus Gl. 4.2, 4.3 folgt damit

$$\delta v_{eff}(\mathbf{r}) \psi_E^{MA}(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2}\nabla^2 + E - v_{eff}[n^M; \mathbf{r}]\right) \psi_E^{MA}(\mathbf{r}), \quad (4.4)$$

wobei der Operator auf der rechten Seite das reine Jellium beschreibt. Damit kann die Lösung von Gl. 4.4 mit Hilfe der Green'schen Funktion des Jelliums $G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ formal als Lippmann-Schwinger-Integralgleichung angegeben werden:

$$\psi_E^{MA}(\mathbf{r}) = \psi_E^M(\mathbf{r}) + \int d^3r' G_E^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \delta v_{eff}(\mathbf{r}') \psi_E^{MA}(\mathbf{r}'), \quad (4.5)$$

wobei die Green'sche Funktion des Jelliums folgender Differentialgleichung genügen muß:

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + E - v_{eff}[n^M; \mathbf{r}]\right) G_E^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (4.6)$$

Die Umformung der Schrödinger-Differentialgleichung für das Adatom/Metall-System (Gl. 4.2) in die äquivalente Lippmann-Schwinger-Integralgleichung

(Gl. 4.5) basiert auf der Betrachtung des Adatoms als lokalisierter Störung der Dichte und des Potentials des reinen Jelliums, was aufgrund der Abschirm-eigenschaften der Metallelektronen eine ausgezeichnete Näherung darstellt. Der streutheoretischen Formulierung als Integralgleichung liegt die Vorstellung zugrunde, daß Metallelektronen in stationären Zuständen ψ^M elastisch am Störpotential δv_{eff} gestreut werden. Die Lösungen der Lippmann-Schwinger-Gleichung ψ^{MA} sind so konstruiert, daß sie die implizit in der Green'schen Funktion des Jelliums vorgegebenen Randbedingungen erfüllen, d.h. den exponentiellen Abfall im Vakuum und oszillierendes Verhalten tief im Metall.

Wie im Fall der *Core*-Zustände, so ist auch im Fall der Metallband-Zustände eine exakte numerische Integration der Schrödinger-Gleichung (Gl. 4.2) als Anfangswert-Problem vom Kern des Adatoms aus möglich. Diese *Fundamental*-Lösungen $\Psi_l(\mathbf{r})$ sind durch ihren Drehimpuls l in der Nähe des annähernd zentralsymmetrischen Potentials des Adatom-Kerns gekennzeichnet. Sie erfüllen jedoch nicht die Randbedingungen, wie sie in der Lippmann-Schwinger-Gleichung durch die Green'sche Funktion des Jelliums vorgegeben sind. Die gewünschte Lösung kann jedoch aus einer Linearkombination der Fundamentallösungen erhalten werden

$$\psi^{MA}(\mathbf{r}) = \sum_l c_l \Psi_l(\mathbf{r}), \quad (4.7)$$

wobei die entsprechenden Entwicklungskoeffizienten durch Einsetzen dieser Linearkombination in die Lippmann-Schwinger-Gleichung Gl. 4.5 ermittelt werden können.

Für den Rest dieses Kapitels wollen wir uns nun mit näheren Details der Lösungsstrategie der Lippmann-Schwinger-Integralgleichung befassen. Zunächst wird hierzu das Volumenintegral der Lippmann-Schwinger-Gleichung in ein Oberflächenintegral zur Reduzierung der Anzahl der \mathbf{r}' -Werte, an denen die Greensche Funktion ausgewertet werden muß, umgeformt. Aus Gl. 4.4 und 4.5 folgt mit Hilfe des Green'schen Theorems

$$\oint_S d\mathbf{S}' [\psi^{MA}(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \psi^{MA}(\mathbf{r}')] = \psi^M(\mathbf{r}), \quad (4.8)$$

wobei \mathbf{r} innerhalb der geschlossenen Fläche S definiert ist, und S eine beliebige Fläche darstellt, außerhalb derer das Störpotential δv_{eff} vernachlässigt werden kann. Obiges Oberflächen-Integral kann als Projektions-Operator verstanden werden, der aus einer gestreuten Welle die ungestreute herausfiltert. Aus numerischen Gründen rechnet man statt mit der vollen Wellenfunktion ψ^{MA} besser mit der Differenz $\delta\psi = \psi^{MA} - \psi^M$, für die eine Beziehung wie folgt abgeleitet werden kann: Gl. 4.8 gilt sicher auch für den Fall $\delta v_{eff} = 0$,

also kann man auf der linken Seite von Gl. 4.8 ψ^{MA} durch ψ^M ersetzen und erhält somit eine weitere Gleichung, die von Gl. 4.8 abgezogen werden kann. Dies liefert den gewünschten Ausdruck für $\delta\psi$:

$$\oint_S d\mathbf{S}' [\delta\psi(\mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - G^M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla_{\mathbf{r}'} \delta\psi(\mathbf{r}')] = 0. \quad (4.9)$$

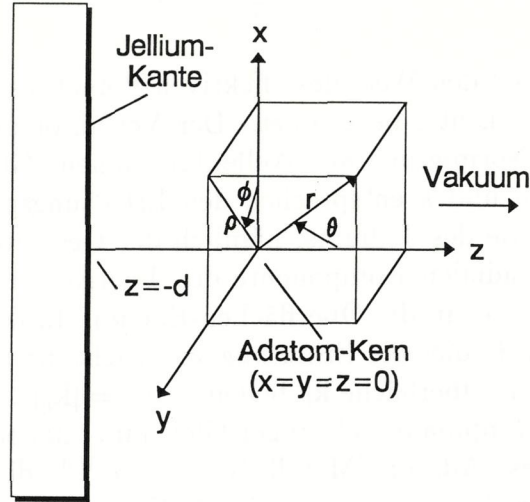


Abbildung 4.1: Zylinder- und Kugelkoordinaten-System mit gemeinsamem Ursprung im Kern des Adatoms. Die Jellium-Kante befindet sich bei $z = -d$. Das Metall füllt den Halbraum $z \leq -d$.

Die Gegenwart eines Adatoms reduziert die 2-dimensionale Translationssymmetrie des reinen Jelliums auf eine zylindrische Symmetrie des Adatom/Metall-Systems. Die Eigenfunktionen des reinen Jelliums (Gl. 4.1) in Zylinder-Koordinaten (siehe Abb. 4.1) separieren dann in (z. B. [55])

$$\psi_{Em\kappa}^M(\mathbf{r}) = e^{im\phi} J_m(\kappa\rho) u_{E\kappa}^M(z) \quad (4.10)$$

mit der Normierung

$$\int d^3r [\psi_{Em\kappa}^M(\mathbf{r})]^* \psi_{E'm'\kappa'}^M(\mathbf{r}) = \delta(E - E') \delta(\kappa - \kappa') \delta_{mm'}. \quad (4.11)$$

$J_m(\kappa\rho)$ bezeichnet zylindrische Bessel-Funktionen und die $u_{E\kappa}(z)$ erfüllen die Differentialgleichung

$$\left(\frac{1}{2} \frac{d^2}{dz^2} + E - \kappa^2 - v_{eff}[n^M; z] \right) u_{E\kappa}^M(z) = 0. \quad (4.12)$$

Wie in Abschnitt 3.2.3 diskutiert, fallen die $u_{E\kappa}^M(z)$ im Vakuum ($z \rightarrow \infty$) exponentiell ab und zeigen tief im Metall ($z \rightarrow -\infty$) oszillierendes Verhalten:

$$u_{E\kappa}(z) \rightarrow \frac{1}{\pi} \sqrt{\kappa} \frac{1}{\sqrt{2k}} \sin[kz - \gamma(k)], \quad (4.13)$$

mit der Definition von k

$$E = E_0 + \frac{1}{2}(\kappa^2 + k^2), \quad (4.14)$$

wobei $E_0 = v_{eff}(-\infty)$ den Wert des effektiven Potentials tief im Metall, d.h. die Metallband-Unterkante, bezeichnet. Der Vorfaktor der Sinusfunktion in Gl. 4.13 stellt die Normierung der Wellenfunktionen (Gl. 4.11) sicher. Die Quantenzahlen E, m und κ entsprechen den Erhaltungsgrößen aufgrund der Translationssymmetrie des Jelliums, nämlich der Gesamtenergie E und der angularen und radialen Komponente des Transversal-Impulses (d.h. der Projektion des Impulses in die Oberflächen-Ebene). In der Terminologie des Abschnitts 3.2.3 würde dies die Erhaltung von Richtung und Größe des Wellenvektors parallel zur Oberfläche \mathbf{k}_{\parallel} bedeuten ($\kappa = |\mathbf{k}_{\parallel}|$).

Als Folge der Lippmann-Schwinger-Gleichung haben die Kontinuum-Eigenfunktionen des Adatom/Metall-Systems ψ^{MA} die gleichen Indizes (E, m, κ) und die gleiche Normierung wie die Eigenfunktionen des reinen Jelliums ψ^M [55], obwohl in diesem Fall die radiale Komponente des Transversal-Impulses (indiziert durch κ) nicht mehr erhalten ist.

Im Volumen, das von der Fläche S berandet wird, können die mit (E, m, κ) indizierten Eigenfunktionen nach den mit (E, m, l) bezeichneten entwickelt werden. Dies gilt gleichermaßen für das reine Jellium wie auch für das Atom/Jellium-System:

$$\psi_{Em\kappa}^{M(A)}(\mathbf{r}) = \sum_{l=|m|}^{\infty} \alpha_{Em\kappa l}^{M(A)}(\mathbf{r}) \psi_{Eml}^{M(A)}(\mathbf{r}), \quad (4.15)$$

wobei $M(A)$ das reine Jellium bzw. Atom/Jellium bezeichnet. Die mit l -indizierten Wellenfunktionen entsprechen genau denen in Gl. 4.7. Sie spiegeln das Verhalten am Ursprung (d.h. am Adatom-Kern) wider und werden in einem sphärischen Koordinaten-System (r, θ, ϕ) , siehe Abb. 4.1) dargestellt:

$$\lim_{r \rightarrow 0} r^{-l'} \int d\Omega Y_{l'm}^*(\Omega) \psi_{Eml}^{M(A)}(\mathbf{r}) = \delta_{ll'}, \quad (4.16)$$

wobei Y_{lm} die Kugelflächen-Funktionen bezeichnet, und die Integration über den ganzen Raumwinkel erfolgt.

Die l -indizierten Wellenfunktionen $\psi_{Em}^{M(A)}$ können mit einer von Williams und Morgan[56] entwickelten Methode durch direkte Integration der Differentialgleichungen 4.1 und 4.2 als Anfangswert-Problem gewonnen werden. Dazu entwickelt man die $\psi_{Em}^{M(A)}$ ihrerseits in eine Linearkombination von sphärischen Bessel- und Hankel-Funktionen (d.h. den Lösungen für ein freies Teilchen in Kugelkoordinaten) mit ortsabhängigen Entwicklungskoeffizienten:

$$\psi_{Em}^{M(A)} = \sum_{l'=|m|}^{\infty} \left[C_{Emll'}^{M(A)}(r) j_{l'}(\sqrt{E}r) + S_{Emll'}^{M(A)}(r) h_{l'}^+(\sqrt{E}r) \right] Y_{l'm}(\Omega), \quad (4.17)$$

wobei $j_{l'}$ bzw. $h_{l'}^+$ die sphärischen Bessel- bzw. Hankel-Funktionen bezeichnet[57]. Mit dem Vakuumniveau als Nullpunkt der Energieskala haben alle besetzten Zustände negative Energien E in Gl. 4.17. Damit wächst $j_{l'}$ für große r exponentiell an und $h_{l'}^+$ fällt exponentiell ab. Dieser Ansatz führt dann zu einem gewöhnlichen linearen Differentialgleichungs-System erster Ordnung für die Entwicklungskoeffizienten, wobei die Anfangsbedingungen am Ursprung durch Gl. 4.16 festgelegt sind:

$$C_{Emll'}^{M(A)}(0) = (2l+1)!! \sqrt{E}^{-l} \delta_{ll'}, \quad S_{Emll'}^{M(A)}(0) = 0. \quad (4.18)$$

Die numerischen Details werden aber hier nicht näher erörtert.

Mit $\delta\alpha = \alpha^{MA} - \alpha^M$ und $\delta\psi = \psi^{MA} - \psi^M$ folgt dann aus Gl. 4.15 (unter Weglassung der Indizes E und m)

$$\delta\psi_{\kappa} = \sum_{l=|m|}^{\infty} \left[\alpha_{\kappa l}^M \delta\psi_l(\mathbf{r}) + \delta\alpha_{\kappa l} \psi_l^{MA}(\mathbf{r}) \right]. \quad (4.19)$$

Auf der rechten Seite von Gl. 4.19 sind alle Größen bis auf die $\delta\alpha_{\kappa l}$ bekannt. Die $\psi_l^{M(A)}$ und damit natürlich auch die $\delta\psi_l$ stammen aus der oben erwähnten numerischen Auswärts-Integration vom Ursprung. Die ψ_{κ}^M stellen das Ergebnis einer Rechnung für das reine Jellium (siehe Gl. 4.10) dar, woraus mit Gl. 4.15 auch die $\alpha_{\kappa l}^M$ bestimmt werden können. Die noch unbekanntenen $\delta\alpha_{\kappa l}$ sind durch Randbedingungen festgelegt, die durch die Green'sche Funktion des Jelliums vorgegeben werden. Das Einsetzen von Gl. 4.19 in Gl. 4.9 liefert eine Bestimmungsgleichung für die $\delta\alpha$ der Form

$$\sum_{l=|m|}^{l_{max}} A_{Em\kappa l}(\mathbf{r}) \delta\alpha_{Em\kappa l} = B_{Em\kappa}(\mathbf{r}), \quad (4.20)$$

wobei A und B nur bekannte Größen enthalten. Aus numerischen Gründen kann die Entwicklung natürlich nicht bis $l = \infty$ erfolgen, sondern wird

bei einem $l = lmax$ abgebrochen. In der Praxis erwiesen sich Werte von $lmax = 6...10$ (abhängig von der Größe des Volumens mit Berandung S) als genügend. Im Prinzip könnte man nun einfach an $lmax + 1 - |m|$ verschiedenen Koordinaten \mathbf{r} die Terme $A(\mathbf{r})$ und $B(\mathbf{r})$ auswerten, was für die Bestimmung der $\delta\alpha$ in Gl. 4.20 ausreichend wäre. Eine numerisch wesentlich genauere Prozedur besteht allerdings in der Zerlegung von Gl. 4.20 in sphärische Harmonische: Man multipliziere Gl. 4.20 auf beiden Seiten mit $r^{-l'} Y_{l'm}^*$, integriere über den ganzen Raumwinkel Ω und bilde den Limes $r \rightarrow 0$. Für $l' = |m|...lmax$ erhält man $lmax + 1 - |m|$ verschiedene Gleichungen zur Bestimmung der $\delta\alpha$. Die mathematischen Details dieser Prozedur, die im wesentlichen die Symmetrie-Eigenschaften der Green'schen Funktion des Jelliums ausnutzt, werden hier nicht wiedergegeben.

Nach Bestimmung der $\delta\alpha$ sind mit Gl. 4.19 die Streulösung $\delta\psi$ und mit $\psi^{MA} = \psi^M + \delta\psi$ die Kontinuum-Eigenfunktionen gegeben. Zur Erinnerung: Obige Betrachtungen gelten für Ortskoordinaten \mathbf{r} innerhalb eines Volumens mit einer Berandung S , das groß genug ist, um die Störung durch das Adatom δv_{eff} außerhalb S vernachlässigen zu können. Diese Berandung ist aus praktischen Gründen eine Kugeloberfläche mit Radius R um den Adatom-Kern. In dieser Kugel ist die Änderung der lokalen Zustandsdichte durch das Adatom (siehe Gl. 3.28) gegeben durch

$$\delta n(\mathbf{r}, E) = 2 \sum_{m=-lmax}^{lmax} \left(\int_0^{\sqrt{2(E-E_0)}} d\kappa [|\psi_{Em\kappa}^{MA}(\mathbf{r})|^2 - |\psi_{Em\kappa}^M(\mathbf{r})|^2] + \sum_c |\psi_{E_c m}^{MA}(\mathbf{r})|^2 \delta(E - E_c) \right). \quad (4.21)$$

Der Faktor zwei ist eine Folge der Spin-Entartung. Im ersten Term ist das Integral auf Energien E oberhalb des Metallband-Bodens beschränkt.

Der zweite Term gibt die Beiträge von diskreten Zuständen (*Core*-Zuständen) des Adatoms unterhalb der Bandkante. Die *Core*-Wellenfunktionen $\psi_{E_c m}$ können mit der Methode von Williams und Morgan wie folgt berechnet werden: Für große Abstände $r > R$ vom Atomkern muß die Beimischung der exponentiell anwachsenden Bessel-Funktionen $j_{l'}$ verschwinden, d.h. $\psi_{E_c m}$ fällt in alle Richtungen exponentiell ab. Dies kann durch die Randbedingung (siehe Gl. 4.17)

$$\det [C_{E_c m l'}(R)] = 0$$

sichergestellt werden, wobei die Determinante bzgl. der l, l' zu bilden ist und R groß genug sein muß ($R \gg \sqrt{|E_c|}$).

Aufgrund der Zylinder-Symmetrie des Adatom/Metall-Systems ist $\delta n(\mathbf{r}, E)$ unabhängig vom Azimuthal-Winkel ϕ . Die Differenz der Elektronendichten des Adatom/Metall-Systems und des reinen Jelliums ist gegeben durch Integration über alle besetzten Zustände bis zur Fermi-Energie

$$\delta n(\mathbf{r}) = n^{MA}(\mathbf{r}) - n^M(\mathbf{r}) = \int_{-\infty}^{E_F} dE \delta n(\mathbf{r}, E), \quad (4.22)$$

wobei $E_F = E_0 + \frac{1}{2}k_F^2$. Die Elektronendichte des Adatom/Metall-Systems $n^{MA}(\mathbf{r}) = n^M(z) + \delta n(\mathbf{r})$ liefert ein neues Potential $v_{eff}[n^{MA}; \mathbf{r}]$ bzw. Störpotential $\delta v_{eff}(\mathbf{r})$. Iteration der oben beschriebenen Prozedur ergibt schließlich selbstkonsistente Dichten bzw. Potentiale.

Aus der Dichte $\delta n(\mathbf{r})$ erhält man das Dipolmoment des Adatoms durch

$$\delta \mu = - \int d^3r z \delta n(\mathbf{r}), \quad (4.23)$$

und mit Gl. 3.29 bzw. Gl. 3.30 die adatom-induzierte gesamte Zustandsdichte

$$\delta n(E) = \int d^3r \delta n(\mathbf{r}, E) \quad (4.24)$$

bzw. Dipol-Dichte

$$\delta \mu(E) = \int d^3r z \delta n(\mathbf{r}, E). \quad (4.25)$$

Ein externes, homogenes, statisches elektrisches Feld kann wie folgt in obigem Formalismus berücksichtigt werden: Als ungestörtes System wird nun das reine Jellium einschließlich eines externen Feldes betrachtet. Die Green'sche Funktion des selbstkonsistent berechneten Systems *Jellium+Feld* enthält damit auch die geänderten Randbedingungen sowohl im Volumen des Metalls (die Phase der Wellenfunktionen) als auch im Vakuum (die Steigung des Potentials, das die Stärke des elektrischen Feldes angibt). Ein Adatom wird analog zur oben beschriebenen Methode wieder als Störpotential behandelt, wobei in den Größen des reinen Jelliums (durch ein hochgestelltes M gekennzeichnet) das externe Feld nun implizit enthalten ist. Das Feld wird somit vollkommen selbstkonsistent in den Formalismus eingebettet und alle Randbedingungen werden korrekt berücksichtigt.

Langreichweitige Störungen der Dichte

Aus numerischen Gründen können Elektronendichte und Potentiale nur innerhalb einer Kugel mit endlichem Radius R (typischerweise $6 - 9a_B$) um den

Adatom-Kern berechnet werden. Wie im Fall des reinen Jelliums die Friedel-Oszillationen, gibt es aber auch beim Adatom/Metall-System langreichweitige Störungen der Elektronendichte durch das Adatom, die einen *direkten* und einen *indirekten* Effekt auf die Ergebnisse im folgenden Sinne haben: Im Zusammenhang mit der Theorie der SHG interessiert im wesentlichen das Dipolmoment des Adatoms bei verschiedenen externen Feldern. Bei der Berechnung des Dipolmoments werden jedoch Störungen der Elektronendichte mit der Entfernung zum Ursprung (Adatom-Kern) gewichtet. Langreichweitige Störungen der Dichte werden also einen *direkten* Beitrag zum Dipolmoment liefern. Zusätzlich werden sich diese langreichweitigen Störungen über die Poisson-Gleichung auf das elektrostatische Potential des numerisch behandelten Bereichs auswirken. Diese *indirekte* Wirkung in einem Iterations-Zyklus hat Einfluß auf die selbstkonsistenten Dichten innerhalb der Kugel und damit letztendlich wieder auf das Dipolmoment. Die richtige Behandlung dieser langreichweitigen Effekte kann am einfachsten über die Analyse der Stabilität der Ergebnisse für verschiedene Radien R getestet werden.

Die beiden Hauptbeiträge zu den langreichweitigen Störungen der Elektronendichte sind zum einen die durch das Adatom bewirkten Friedel-Oszillationen im Volumen. Desweiteren wird eine Abschirmladung an der Metalloberfläche induziert, die von dem Dipolfeld der Ladungsverteilung innerhalb der Kugel mit Radius R verursacht wird. Insbesondere letztere langreichweitige Wirkung des Dipolfeldes im Vakuum ist für die Response-Eigenschaften der Oberfläche besonders wichtig. Eine genaue Diskussion dieser langreichweitigen Effekte erfolgt in Abschnitt 6.2.

Kapitel 5

Dichte-Response und SHG von Jellium

In diesem Abschnitt werden die elektronischen Response-Eigenschaften eines Jellium-Metalls im Hinblick auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Metalloberflächen diskutiert. Wir beschränken uns dabei auf die Darstellung von numerischen Ergebnissen für eine mittlere Elektronendichte $\bar{n} \approx 0.0269$ mit äquivalentem Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2.07$. Diese Parametrisierung entspricht der freien Elektronendichte von Aluminium, dem Metall, das dem Modell eines freien Elektronengases am nächsten kommt[41].

Die Darstellung der numerischen Ergebnisse erfolgt, wenn nicht anders angegeben, in atomaren Einheiten (a.u.=*atomic units*).

5.1 Potentialverhältnisse

In Abb. 5.1 sind die Potentiale an der Oberfläche dargestellt. Die Zerlegung des effektiven Potentials in seine Anteile verdeutlicht die Wichtigkeit von Austausch und Korrelation. Als Nullpunkt des Potentials wird das Vakuum-Niveau gewählt, so daß der Abstand vom Fermi-Niveau zum Vakuum-Niveau der Austrittsarbeit entspricht, also $\Phi = -E_F$. Ein Elektron, das aus dem Metall ins Vakuum entweicht, läßt sein Austausch-Korrelations-Loch zurück, was die Entstehung einer Bildladung auf der Metalloberfläche widerspiegelt. Dieser klar nichtlokale Effekt kann durch die Lokal-Dichte-Näherung für Austausch und Korrelation nicht erfaßt werden. Als Konsequenz erhält man einen exponentiellen Verlauf von $v_{xc}(z)$ im Vakuum, anstatt des korrekten Bildladungspotentials. Ob sich dieses qualitativ falsche Ergebnis auf den nichtlinearen Response auswirkt, wird in Abschnitt 5.3 diskutiert.

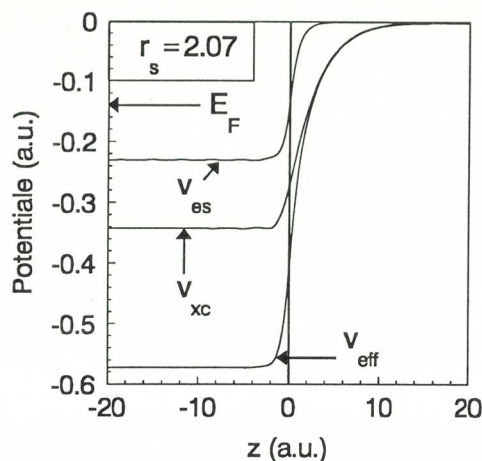


Abbildung 5.1: Potentialverhältnisse an der Oberfläche. Die Jellium-Kante liegt bei $z = 0$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet.

5.2 Elektronendichten

In Abb. 5.2 sind die selbstkonsistente Elektronendichte entsprechend dem Potential in Abb. 5.1 sowie die lineare und nichtlineare Dichte-Response-Funktion dargestellt. Entsprechend den Abschnitten 2.5 und 3.2.5 können die verschiedenen Anteile des elektronischen Response durch Potenzreihen-Entwicklung der induzierten Dichte nach der Stärke des äußeren Feldes (bzw. der induzierten Abschirm-Ladungsdichte σ) erhalten werden. Deutlich zu erkennen sind die Friedel-Oszillationen der Grundzustandsdichte wie auch der induzierten Dichten. Der elektronische Dichte-Response läßt sich unter der Annahme einer einfachen Verschiebung[58] des Dichteprofiles durch das externe Feld $n_\sigma^{ind}(z) \sim n_0(z + \Delta z) - n_0(z)$ verstehen. Tief im Metall sind die gestörte und ungestörte Dichte durch Friedel-Oszillationen gekennzeichnet, die sich nur in ihrer Phase $\gamma_F(\sigma)$ (Gl. 3.47) unterscheiden. In diesem Bereich ist die Annahme einer einfachen Verschiebung exakt. Im Grenzfall infinitesimaler Verschiebung erhält man somit die lineare Response-Funktion durch Differentiation der ungestörten Dichte. Die Normierungsbedingung Gl. 2.32 liefert den Proportionalitätsfaktor, womit gilt:

$$n_1(z) \approx -\frac{1}{\bar{n}} \frac{d}{dz} n_0(z). \quad (5.1)$$

In ähnlicher Weise läßt sich der nichtlineare Dichte-Response durch Differentiation des linearen beschreiben, wobei aus Dimensionsgründen wieder ein Faktor $1/\bar{n}$ hinzukommt. Die Anwendung des Verschiebungsmodells auf das asymptot-

tische Verhalten der Dichte tief im Metall liefert den exakten Vorfaktor:

$$n_2(z) \approx -\frac{1}{2\bar{n}} \frac{d}{dz} n_1(z) = \frac{1}{2\bar{n}^2} \frac{d^2}{dz^2} n_0(z). \quad (5.2)$$

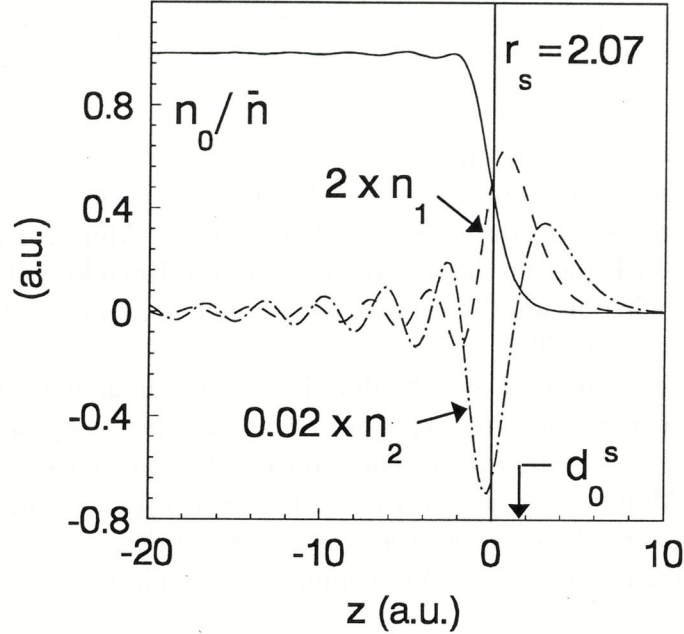


Abbildung 5.2: Grundzustandsdichte, linearer und nichtlinearer Response. d_0^s kennzeichnet die Lage des Schwerpunkts des linearen Response. Die Jellium-Kante liegt bei $z = 0$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet. n_0 wurde auf die mittlere Elektronendichte normiert. n_1 und n_2 sind mit der angegebenen Skalierung in atomaren Einheiten gegeben.

Der Schwerpunkt d^s der induzierten Dichte n_σ^{ind} kann mit Gl. 2.28, 3.49 und 3.50 nach Potenzen der Oberflächen-Ladungsdichte σ entwickelt werden :

$$\begin{aligned} d^s &= \frac{\int dz z n_\sigma^{ind}(z)}{\int dz n_\sigma^{ind}(z)} \\ &= \int n_1(z) z dz + \sigma \int n_2(z) z dz + \sigma^2 \int n_3(z) z dz + \dots \\ &=: d_0^s + \sigma d_1^s + \sigma^2 d_2^s + \dots \end{aligned} \quad (5.3)$$

Die selbstkonsistent ermittelten Werte der Koeffizienten aus der Entwicklung des Schwerpunkts sind für $r_s = 2.07$ (mit $z = 0$ an der Jellium-Kante) in Tabelle 5.1 gegeben. Der Schwerpunkt der linear induzierten Dichte d_0^s (siehe Abb. 5.2) ist in der linearen nichtlokalen Optik von zentraler Bedeutung zur Charakterisierung des elektronischen Response auf schwache elektrische Felder (man beachte, daß dieser i.a. von der Frequenz des eingestrahltten Lichts

Tabelle 5.1: Selbstkonsistent ermittelte Werte der Koeffizienten aus der Entwicklung des Schwerpunkts (Gl. 5.3) für $r_s = 2.07$ (mit $z = 0$ an der Jellium-Kante).

$d_0^s = 1.51$	$d_1^s = 0.24 \cdot 10^3$	$d_2^s = 0.68 \cdot 10^5$
----------------	---------------------------	---------------------------

abhängt: $d_0^s = d_0^s(\omega)$). So bestimmt er z.B. die van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen einem Atom und der Metalloberfläche[59, 45], die Energieübertragung eines angeregten Atoms oder Moleküls auf das Metall durch Anregung von Elektron-Loch-Paaren [59, 60, 61, 62] und die Korrektur der Fresnel-Koeffizienten für Reflexion und Transmission von elektromagnetischen Wellen an einer Metalloberfläche[63].

Bemerkenswerterweise sind sowohl der lineare als auch der nichtlineare Dichte-Response vornehmlich im exponentiell abfallenden Teil der Elektronendichte lokalisiert, d.h. im wesentlichen auf der Vakuumseite der Jellium-Kante. Das erste Moment des nichtlinearen Response $n_2(z)$ bestimmt jedoch gerade den in Abschnitt 2.4 eingeführten Rudnick-Stern-Parameter a , der deshalb mit dem Koeffizienten d_1^s der Schwerpunkts-Entwicklung zusammenhängt über (siehe Gl. 2.34)

$$a = -4\bar{n}d_1^s \approx -25.5 \text{ für } r_s = 2.07. \quad (5.4)$$

Das SH-Signal sollte sehr empfindlich auf Änderungen der elektronischen Struktur der Oberfläche reagieren, insbesondere auch auf sehr kleine Bedeckungen von Adsorbaten, da die Gleichgewichtsabstände von Adatomen gerade in der Region des größten elektronischen Response liegen.

5.3 Vergleich verschiedener theoretischer Modelle für den a -Parameter

Der a -Parameter wird hier aus rein statischen Dichte-Berechnungen gewonnen. Die einzige Näherung besteht infolgedessen in der Behandlung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, d.h. im Rahmen der DFT in der Lokal-Dichte-Approximation der Austausch-Korrelations-Energie. Diese Näherung ist gerade im Bereich geringer Dichten und hoher Dichte-Gradienten an der Oberfläche schlecht, also dort, wo die wesentlichen Nichtlinearitäten entstehen. In Tabelle 5.2 wurden die Werte von a -Parametern verschiedener Modelle gegenübergestellt, um die wichtigsten Einflüsse auf den nichtlinearen

Response hervorzuheben. Die Werte der ersten Reihe wurden mittels einer

Tabelle 5.2: Adiabatischer Limes (statischer Grenzfall) des Rudnick-Stern-Parameters $a(\omega = 0)$ von Jellium, berechnet in unterschiedlichen Modellen für drei Elektronendichten.

Theorie	$r_s = 2.0$	$r_s = 3.0$	$r_s = 4.0$
LDA [18]	-28.4	-12.9	-8.6
LDA-RPA [18]	-22.1	-10.0	-6.6
Thomas-Fermi [64]	-34.7	-14.9	-6.2
IBM-RPA [18]	-0.8	-1.0	-1.2
IBM-Hydrodynamisches Modell [36]	-0.2	-0.2	-0.2

DFT-LDA-Rechnung im Kohn-Sham-Formalismus gewonnen, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurde. Bei der mit LDA-RPA bezeichneten Theorie wurde zunächst der Grundzustand ohne externe Störung mit Lokal-Dichte-Näherung berechnet. Für die störungstheoretische Behandlung des elektronischen Response auf ein externes Feld (ebenfalls selbstkonsistent) werden jedoch Austausch-Korrelations-Terme vernachlässigt, was als *Random-Phase-Approximation* (RPA) bezeichnet wird. Die dritte Reihe enthält die Ergebnisse einer Rechnung im Thomas-Fermi-Modell (siehe Abschnitt 3.1.4), wobei zusätzlich die erste Gradienten-Korrektur der kinetischen Energie berücksichtigt wurde. Den Resultaten der Reihen vier und fünf liegt im Gegensatz zu den ersten drei Reihen ein Modell mit unendlich hoher Potentialbarriere (IBM \equiv *Infinite-Barrier-Model*) zugrunde. Offensichtlich reagiert der a -Parameter sehr empfindlich auf den genauen Verlauf des Grundzustand-Dichteprofiles. Die nichtlineare Polarisierbarkeit der Elektronen eines scharf abgeschnittenen Dichteprofiles wird offenbar eine Größenordnung zu niedrig eingeschätzt. Andererseits weiß man, daß die LDA-Näherung bei kleinen Dichten, wie sie auch an der Oberfläche auftreten, zunehmend schlechter wird. Eine Folge davon ist vermutlich eine leichte Überschätzung der nichtlinearen Polarisierbarkeit im Bereich der exponentiell abfallenden Elektronendichte. Einen Hinweis darauf liefert die Reduktion von $|a|$ um ca. 25% bei Verwendung der RPA-Näherung für die induzierten Potentiale. Der exakte Wert des a -Parameters von Jellium dürfte dazwischen liegen. Die Resultate der Thomas-Fermi-Methode liegen ebenfalls erstaunlich nahe an den Kohn-Sham-Rechnungen. Wesentlich wichtiger als eine gute Parametrisierung von Austausch und Korrelation ist offenbar die Berücksichtigung der Abschirmung (möglicherweise auch nur näherungsweise wie bei Thomas-Fermi) des externen Feldes im exponentiell abfallenden Teil der Elektronendichte.

Im Rahmen der sogenannten zeitabhängigen Dichte-Funktional-Theorie[39] wurden auch Rechnungen zur Frequenzabhängigkeit des nun komplexen α -Parameters durchgeführt[18]. Dabei stellte sich heraus, daß im Bereich kleiner Frequenzen des eingestrahlten Lichts, verglichen mit der Plasmafrequenz der Elektronen ($\omega \leq 1/10\omega_p$), der adiabatische Grenzwert $\alpha(\omega = 0)$ eine gute Näherung darstellt. So ist z.B. bei $r_s = 2$ und einer eingestrahlten Laserfrequenz von 1.17eV der Realteil um 25% größer als der statische Limes, während der Imaginärteil noch relativ klein ist ($\approx 20\%$ des Realteils).

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch kurz auf experimentelle Ergebnisse eingegangen werden. Kürzlich durchgeführte Messungen[19] des SH-Signals an einer $\text{Al}(111)$ -Oberfläche mit einer Frequenz von 1.17eV des einfallenden Strahls stimmen sehr gut mit den Resultaten von LDA-Rechnungen überein[17]. Aus älteren Experimenten an Al - und Ag -Oberflächen[10, 65, 66] wurde ein α -Parameter in der Größenordnung von 1 bestimmt, also eine Zehnerpotenz niedriger. Diese Diskrepanz liegt vermutlich am Fehlen einer wohldefinierten, sauberen Oberfläche bei den älteren Experimenten. In Abschnitt 6 wird gezeigt, daß selbst kleine Verunreinigungen einer Metalloberfläche mit Adsorbaten einen drastischen Einfluß auf das SH-Signal ausüben können.

Kapitel 6

Dichte-Response und SHG des Atom/Jellium-Systems

Inhalt dieses Abschnitts ist die Aufklärung der elektronischen Response-Eigenschaften eines Atom/Jellium-Systems insbesondere im Hinblick auf eine Änderung des SH-Signals von der Oberfläche bei Adsorbat-Bedeckung. Da dies ein Verständnis des Grundzustands voraussetzt, beginnen wir in Abschnitt 6.1 mit einem Überblick über die wichtigsten Prozesse, die bei der Chemisorption eines Atoms an einer einfachen Metalloberfläche ablaufen. Trotz der sehr guten Abschirmeigenschaften der Metallelektronen verursacht ein Adatom langreichweitige Störungen der Elektronendichte des Substrats in Form der Friedel-Oszillationen (übertragen durch die Metallelektronen) und in Form eines elektrischen Dipolfeldes im Vakuum. Diesen langreichweitigen Effekten ist der darauffolgende Abschnitt 6.2 gewidmet. Nach diesen vorbereitenden Betrachtungen erfolgt schließlich in Abschnitt 6.3 eine ausführliche Diskussion der Änderung der elektronischen Response-Eigenschaften einer Jellium-Oberfläche durch ein Adsorbat. Das Dipolfeld eines Adatoms gibt schon bei kleinen Bedeckungen Anlaß zu einer Adatom-Adatom-Wechselwirkung bei Alkali/Metall-Adsorbat-Systemen. Mit einem einfachen Modell werden wir daraus in Abschnitt 6.4 Bezüge zwischen der Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit und des SH-Signals bei *Na/Al*-Adsorption herstellen. In Abschnitt 6.5 vergleichen wir abschließend experimentelle Ergebnisse mit unseren theoretischen Rechnungen.

Die Darstellungen von numerischen Ergebnissen beziehen sich wiederum durchweg auf ein Jellium-Substrat mit Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2.07a_B$ (\sim Aluminium), weshalb künftig meist von einem *Al*-Substrat gesprochen wird. Außerdem wurde eine repräsentative Auswahl von Adatomen getroffen.

Bei der Präsentation der numerischen Ergebnisse des Atom/Jellium-Systems wird zur Hervorhebung der Wirkung des Adatoms oft der Beitrag

des reinen Jelliums abgezogen. Dieser *Netto*-Effekt des Adatoms wird in Anlehnung an Abschnitt 4 mit einem δ gekennzeichnet und enthält den Beitrag des freien Atoms und der Wechselwirkung zwischen Atom und Substrat. Es gilt also $\delta A = A^{MA} - A^M$, wobei A für eine beliebige physikalische Größe steht.

Die Darstellung der numerischen Ergebnisse erfolgt, wenn nicht anders angegeben, in atomaren Einheiten (a.u.=atomic units).

6.1 Dichten und Potentiale im Grundzustand

In diesem Abschnitt erfolgt eine kurze Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse von Rechnungen zur Chemisorption einer Auswahl repräsentativer Atome an Jellium-Oberflächen[24]. Die Theorie ist in Kapitel 4 beschrieben. Zur Erinnerung: Die einzig relevanten Eingabeparameter sind der Wigner-Seitz-Radius r_s zur Charakterisierung des Substrats und die Kernladungszahl Z des Adatoms. Der Index '0' zur Kennzeichnung des Grundzustands (d.h. kein externes Feld) wird in diesem Abschnitt weggelassen.

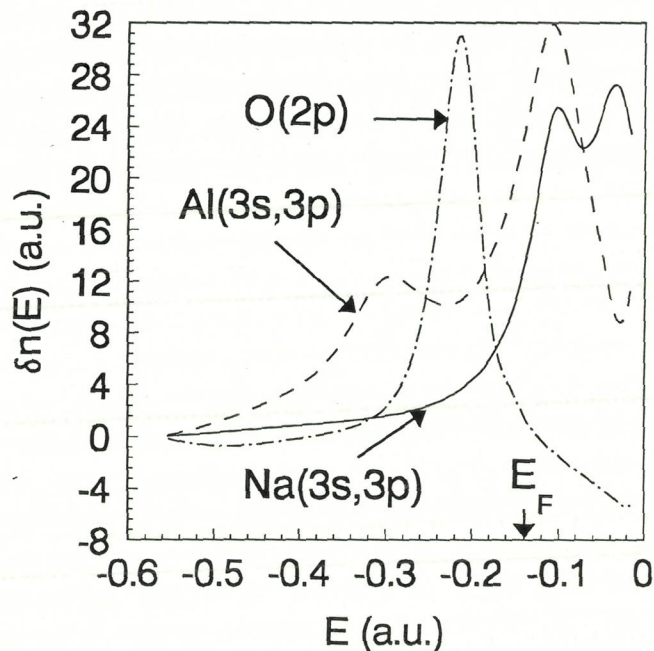


Abbildung 6.1: Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n(E)$ für drei repräsentative Atome auf einem Al-Substrat ($r_s = 2.07$). Die Zustandsdichte von Sauerstoff wurde aus Darstellungsgründen mit einem Faktor 1/2 multipliziert. Der Energie-Nullpunkt wurde auf Vakuum-Niveau gelegt. Der Boden des Metallbandes liegt bei $-0.57a.u.$.

Bei der Chemisorption eines Atoms laufen i.w. folgende Prozesse ab:

Durch Überlapp des gebundenen Atomzustands mit Zuständen des Metalls wird die scharfe Zustandsdichte des freien Atoms in eine Resonanz mit etwa lorentz-förmiger Linienform verbreitert. Außerdem erfolgt eine Verschiebung der Adatom-Resonanz bzgl. des Fermi-Niveaus in Abhängigkeit vom Abstand. Die Lage der Adatom-Valenzresonanz zum Fermi-Niveau beim Gleichgewichtsabstand, d.h. dem Abstand, bei dem die Gesamtenergie des Systems (Gl. 3.31) ein Minimum annimmt, bestimmt die Besetzung der Resonanz und damit die chemische Natur der Bindung. Liegt die Resonanz oberhalb (unterhalb) des Fermi-Niveaus, erfolgt ein Ladungstransfer vom Adatom (Metall) zum Metall (Adatom), und die Bindung ist mehr oder weniger ionisch. Liegen Fermi-Niveau und Resonanz-Maximum ungefähr auf gleicher Höhe, hat die Bindung vorwiegend kovalenten Charakter. Zusätzlich zur Verschiebung der Resonanz durch Überlapp der Wellenfunktionen gibt es zwei weitere wichtige Effekte, die eine Verschiebung bewirken. Zum einen ist dies die Wirkung eines Bildladungspotentials, bei einer Ladung δQ und Abstand d des Adatoms von der Bildladungsebene also eine Verschiebung des atomaren Niveaus um $\epsilon^A \rightarrow \epsilon^A + \delta Q^2/4d$. Zum anderen wirkt vom Standpunkt des Atoms aus das effektive Potential des Metalls v_{eff}^M als externes Feld. In erster Ordnung Störungstheorie bewirkt dies eine Verschiebung der Adatom-Zustände ψ^A um $\Delta\epsilon^A = \langle \psi^A | v_{eff}^M | \psi^A \rangle \approx v_{eff}(z^A)$, wobei z^A die Position des Adatoms angibt. Die energetische Verschiebung der Adatom-Zustände (dies gilt auch für Zustände unterhalb der Metallbandkante) folgt also grob dem Verlauf des effektiven Potentials an der Oberfläche.

Mit diesen qualitativen Betrachtungen lassen sich im wesentlichen die Resultate aus Dichte-Funktional-Rechnungen erklären, bei denen die genaue elektronische Struktur von Substrat und Adsorbat berücksichtigt wird. Die interessantesten Größen sind dabei die Adatom-induzierte Zustandsdichte $\delta n(E)$ und die räumliche Verteilung der Elektronendichte im Gleichgewichtsabstand. Abb. 6.1 zeigt die Zustandsdichten für drei verschiedene Adatome. Bei Adsorption von *Na* auf *Al* wird offensichtlich die 3*s*-Valenz-Resonanz von *Na* teilweise entleert, und das Adatom trägt eine positive Ladung. Die Rolle des Adatoms als Elektronen-Donator ist charakteristisch für die meisten Alkali/Metall-Adsorbat-Systeme. Im Gegensatz dazu ist bei *O/Al*-Adsorption der Sauerstoff der elektronegativere Partner, und die 2-*p*-Resonanz liegt im wesentlichen unterhalb des Fermi-Niveaus, d.h. der Sauerstoff tritt in der Bindung negativ geladen auf. Bei *Al* in Selbst-Adsorption verläuft das Fermi-Niveau in Höhe der Valenzresonanz, das typische Kennzeichen einer Bindung mit kovalentem Charakter. Die Bindungspartner teilen sich hier die Elektronen.

Der unterschiedliche Charakter der chemischen Bindung dieser drei Adsorbate wirkt sich auch in der räumlichen Verteilung der Elektronendichte aus. In Abb. 6.2 sind in der oberen Reihe Höhenlinien-Schnitte der gesam-

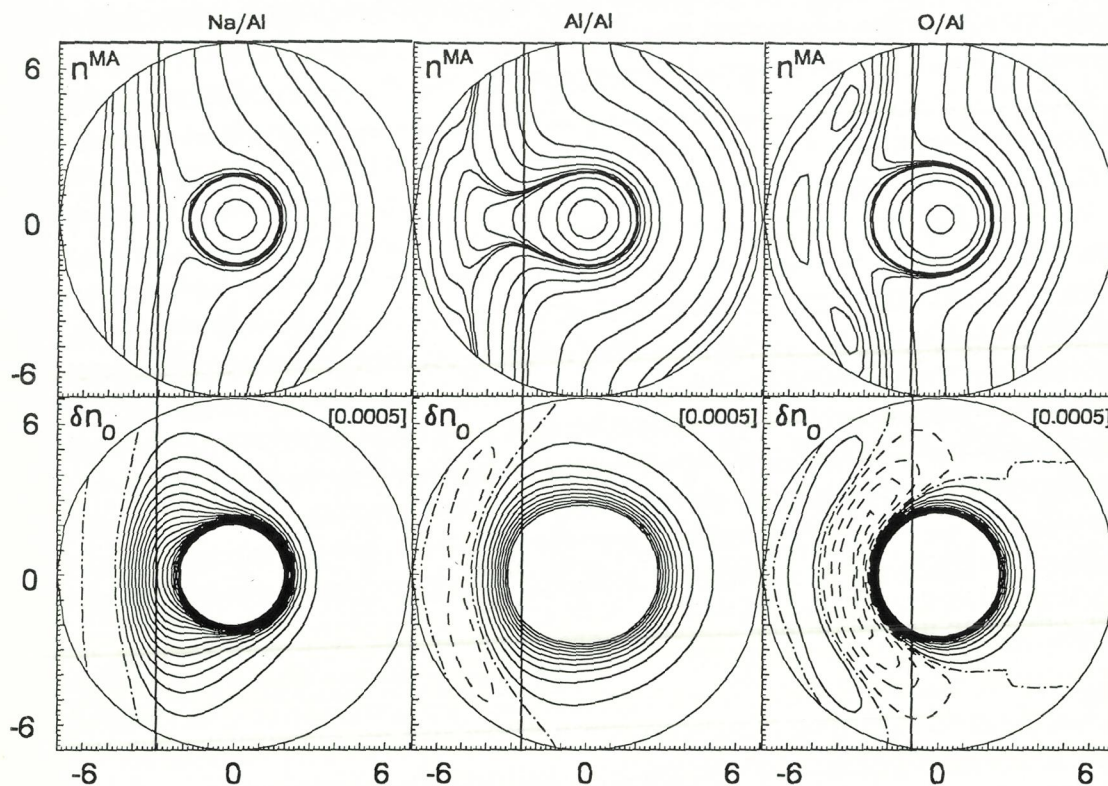


Abbildung 6.2: Höhenlinienschnitte konstanter Elektronendichte für drei repräsentative Atome auf einem Al-Substrat ($r_s = 2.07a_B$). Obere Reihe: Gesamte Elektronendichte $n^{MA}(\mathbf{r})$. Die Schnitte wurden im Hinblick auf gute visuelle Information ausgewählt. Unten: Adatom-induzierte Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$. Die Werte in eckigen Klammern geben den Abstand zweier Höhenlinien an. Die durchgezogenen, punktierten und strichpunktierten Linien entsprechen positiven, Null bzw. negativen Werten. Der Ursprung liegt im Adatom-Kern. Die senkrechte Linie markiert die rechte Kante des Jellium-Hintergrunds. Alle Angaben sind in atomaren Einheiten.

ten Elektronendichte $n^{MA}(\mathbf{r})$ und in der unteren Reihe die gesamte Elektronendichte abzüglich der Elektronendichte des reinen Metalls dargestellt, also $\delta n(\mathbf{r}) = n^{MA}(\mathbf{r}) - n^M(\mathbf{r})$ (siehe auch Gl. 4.22). Der sphärische Verlauf der Höhenlinien von $n^{MA}(\mathbf{r})$ bei Na/Al und bei O/Al ist typisch für eine ionische Bindung, während das Übergreifen der Höhenlinien bei Al/Al eine kovalente Bindung kennzeichnet. Die extrem guten Abschirmeigenschaften des Metalls äußern sich in dem nahezu parallelen Verlauf der Höhenlinien von $n^{MA}(\mathbf{r})$ schon in kleiner Entfernung vom Adatom, d.h. in dem rapiden Übergang in die fast ungestörte Elektronendichte des Metalls.

Die Darstellung der adatom-induzierten Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ betont die Polarisation der Elektronenhülle des Adatoms, die das Adatom-Dipolmoment $\delta\mu = -\int d^3r \mathbf{r} \delta n(\mathbf{r})$ bestimmt. Die Beiträge zum Dipolmoment lassen sich grob in Ladungstransfer-Effekte und Polarisierungseffekte unterteilen, die allerdings aus den numerischen Ergebnissen nicht mehr klar separierbar sind. Trotzdem läßt sich näherungsweise einem Adatom eine *dynamische* Ladung über die Abhängigkeit des Dipolmoments vom Bindungsabstand d zuordnen:

$$\delta Q^{dyn} = \partial[\delta\mu(d)]/\partial d = \delta\mu'(d).$$

In Tabelle 6.1 (auf S. 76) sind u.a. Gleichgewichtsabstände, Dipolmomente und dynamische Ladungen verschiedener Adatome wiedergegeben. Das durch ein Adatom induzierte Dipolmoment steht in direkter Verbindung zur Änderung der Austrittsarbeit. Nach Abschnitt 3.2.2 hängt die Austrittsarbeit von der asymptotischen Austausch-Korrelations-Energie tief im Volumen und von der elektrostatischen Dipol-Barriere an der Oberfläche ab. Da die Adsorption nur letzteres beeinflussen kann, gilt nach Gl. 3.35, 3.41 und 4.23

$$\delta\Phi = -4\pi\Theta\delta\mu, \quad (6.1)$$

wobei Θ die Bedeckung in (*Adatome/Flächeneinheit*) bezeichnet. Man beachte, daß bei größeren Bedeckungen die Adatome miteinander wechselwirken, und deshalb das Dipolmoment pro Adatom selbst bedeckungsabhängig wird. Die Polarisierung der Elektronenverteilung $\delta n(\mathbf{r})$ bei Na/Al in Richtung des Metalls wirkt der elektrostatischen Dipolbarriere der Oberfläche entgegen, und die Austrittsarbeit nimmt ab. Die starke Polarisierung in Richtung Vakuum bei O/Al hat dagegen eine Zunahme der Austrittsarbeit zur Folge. Das induzierte Dipolmoment bei Al in Selbstadsorption ist erwartungsgemäß sehr klein, sodaß sich auch die Austrittsarbeit kaum ändert.

In den Abb. 6.3 und 6.4 wurden schließlich noch die tatsächlichen Potentialverhältnisse für O/Al dargestellt. Man beachte die sehr gute Abschirmung des Adatoms und den raschen Übergang in das ungestörte Potential des Jelliums.

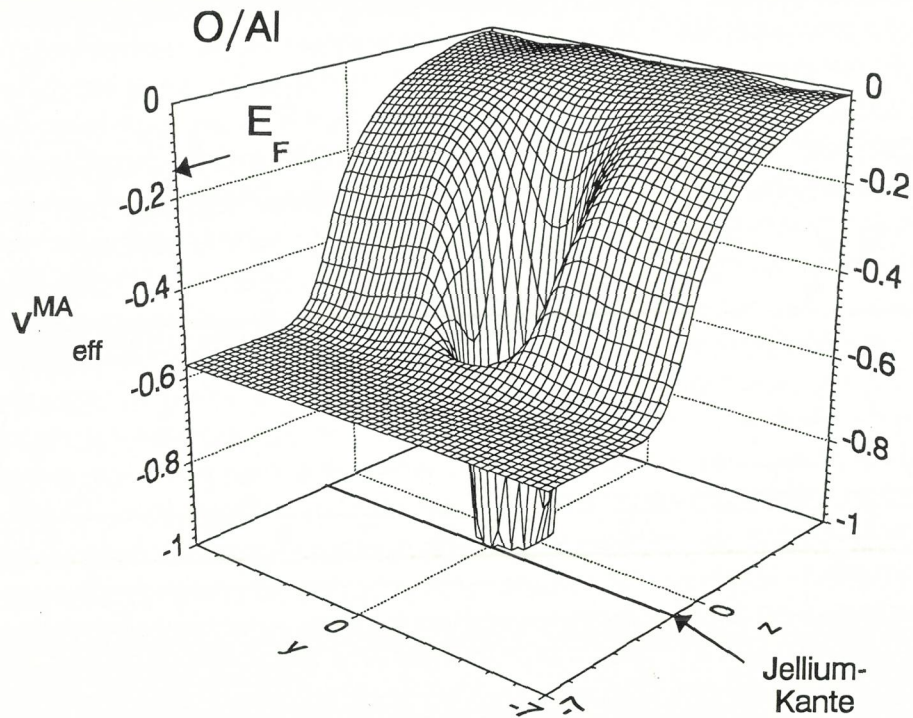


Abbildung 6.3: Effektives Potential für O/Al . Der Ursprung liegt im Adatom-Kern. Alle Angaben sind in atomaren Einheiten.

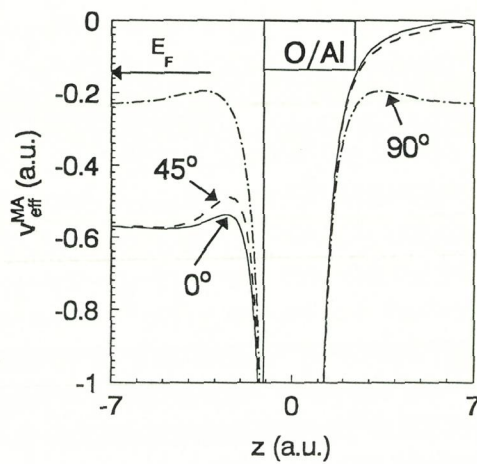


Abbildung 6.4: Schnitte des Potentials in Abb. 6.3 durch den Adatom-Kern unter den angegebenen Winkeln zur Oberflächen-Normalen. Die senkrechte Linie kennzeichnet die Jellium-Kante.

Trotz dieser effektiven Abschirmung gibt es langreichweitige Störungen der Elektronendichte und des Potentials des Jelliums, die bereits in Abschnitt 4 kurz besprochen wurden. Dies sind zum einen die Friedel-Oszillationen im Metall, die man in der Darstellung der Adatom-induzierten Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ in Abb. 6.2 gut erkennen kann. Zusätzlich gibt es einen langreichweitigen Effekt entlang der Oberfläche, der auf das Dipolfeld des Adatoms zurückzuführen ist. Diesen langreichweitigen Störungen ist der nächste Abschnitt gewidmet.

6.2 Langreichweitige Störungen

Die wichtigsten adsorbat-induzierten langreichweitigen Störungen der Elektronendichte des Substrats sind Friedel-Oszillationen im Metall und Adatom-Dipolfelder an der Oberfläche. Bei der Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen kann nur ein kleiner Bereich um das Adatom (typ. $6-10a_B$) numerisch behandelt werden. Für größere Abstände vom Adatom müssen analytische Modelle herangezogen werden, um die Beiträge zu physikalischen Größen wie dem Dipolmoment bestimmen zu können. So berechnet sich z.B. das Gesamtdipolmoment $\delta\mu$ eines Adatoms als Summe über das Dipolmoment $\delta\mu^R$ im kugelförmigen, numerischen Bereich mit Radius R , dem Dipolmoment der Ladungsstörungen in den Friedel-Oszillationen $\delta\mu^F$ und dem Dipolmoment, das durch die Abschirmung des Adatom-Dipolfeldes an der Oberfläche entsteht $\delta\mu^s$ (\sim *screening*), also

$$\delta\mu = \delta\mu^R + \delta\mu^F + \delta\mu^s.$$

In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß die numerischen Lösungen tatsächlich korrekt dieses asymptotische Verhalten zeigen. Dies kann ferner als Test der theoretischen Modelle verstanden werden.

6.2.1 Friedel-Oszillationen

Aus den Gleichungen 4.5, 4.21 und 4.22 ergibt sich für große Abstände r vom Adatom-Kern eine asymptotische Störung der Dichte der Form [24, 67]

$$\delta n_F(r, \theta) = A(\theta) \frac{\cos(2k_F r + \varphi(\theta))}{(2k_F r)^3}, \quad (6.2)$$

wobei die Amplitude A und Phase φ die Streuung der Elektronen auf Metallzuständen an einem Störpotential (Adatom) charakterisieren (zur Bezeichnung der Koordinaten siehe Abb. 4.1). Phase und Amplitude hängen vom Winkel

θ ab, da unser Problem nicht exakt die Symmetrie einer Halbkugel besitzt. Diese Friedel-Oszillationen genannte Störung der Elektronendichte gibt Anlaß zu einer mit dem Abstand oszillierenden Wechselwirkung zwischen zwei Störatomen im Volumen eines Metalls. Wie man aus Gl. 6.2 sieht, tritt sie ebenso zwischen einem Adatom an der Oberfläche und einem Störatom tief im Volumen des Metalls auf. Ganz allgemein wird eine Probeladung im Volumen eines Metalls Ladungsdichte-Fluktuationen der Art in Gl. 6.2 spüren, die von einem beliebigen Störpotential verursacht wurden, da die Störung von Elektronen in Volumenzuständen des Metalls übertragen wird.

Unsere selbstkonsistenten numerischen Rechnungen zeigen dieses Response-Verhalten des halbunendlichen Jelliums auf die Störung durch ein Adatom in einem Bereich, in dem die Elektronendichte näherungsweise der Volumendichte entspricht. Es gilt nicht für den Bereich des exponentiellen Abfalls der Elektronendichte ins Vakuum. Abb. 6.5 zeigt die adsorbat-induzierte Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ für H/Al im Gleichgewichtsabstand von $1.1a_B$. Abb. 6.6 zeigt einen Schnitt dieser Ladungsdichte senkrecht zur Oberfläche durch den Adatom-Kern. Die Friedel-Oszillationen sind klar erkennbar, und die Wellenlänge der Oszillationen $\lambda_F = 1/(2k_F r)$ wird bereits nach dem zweiten Knoten erreicht. Der Radius R des numerisch maximal zugänglichen Bereichs liegt bei etwa $10a_B$, was allerdings nicht groß genug ist, um höhere Terme der Entwicklung der Ladungstörungen nach Potenzen von $1/r$ vernachlässigen zu können. Gleichung 6.2 muß deshalb modifiziert werden, um das präasymptotische Verhalten innerhalb der Kugel $r < R$, das auch durch die nächsthöhere Potenz $1/r^4$ bestimmt ist, beschreiben zu können:

$$\delta n_F(r) = A \frac{\cos(2k_F r + \varphi)}{(2k_F(r - r_0))^3} + O\left(\frac{1}{r^5}\right), \quad (6.3)$$

wobei r_0 als effektive Position des Störpotentials (also des Adatoms in unserem Fall) interpretiert wird. Dieser korrigierte Ausdruck für die Friedel-Oszillationen kann nun an die exakten numerischen Ergebnisse in dem Bereich, bei dem die Oszillations-Periode bereits konstant ist, angepaßt werden. Für einen senkrechten Schnitt ($\theta = 0$) liefert dies folgende Werte für die Amplitude, Phase und die effektive Position bei einem Fermi-Wellenvektor von $k_F = 0.927$ (bei $r_s = 2.07$)

$$A = -2.61, \quad \varphi = 2.97, \quad r_0 = 1.97. \quad (6.4)$$

Die gute Übereinstimmung der numerischen und analytischen Daten auf einem Bereich von $4a_B \leq r \leq 9a_B = R$ (siehe Abb. 6.6) zeigt, daß die Beschreibung der Dichte-Oszillationen durch die präasymptotische Form 6.3 bereits bei kleinen Abständen gerechtfertigt ist. Die Chemisorption von Wasserstoff auf einem Jellium-Substrat wurde auch im Rahmen eines Anderson-Modells analytisch

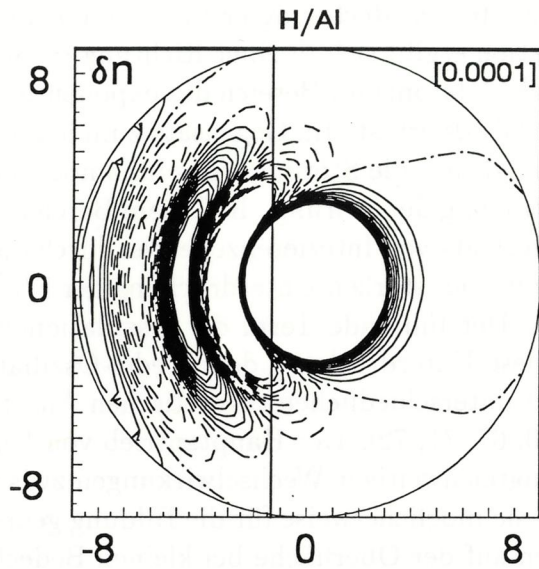


Abbildung 6.5: Adatom-induzierte Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ für H/Al im Gleichgewichtsabstand $1.1a_B$ von der Jellium-Kante. Die Bezeichnungen sind wie in Abb. 6.2.

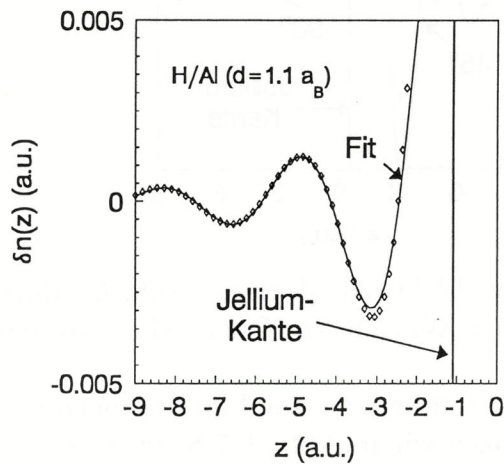


Abbildung 6.6: Schnitt durch die Elektronendichte von Abb. 6.5 senkrecht zur Oberfläche durch den Adatom-Kern (Rauten). Die durchgezogene Linie zeigt eine Anpassung von Gl. 6.3 mit den Parametern in Gl. 6.4.

beschrieben[68]. Die Verteilung der Elektronendichte um das Adatom bei der analytischen Rechnung stimmt bzgl. Phase und Amplitude der Oszillationen mit unserer selbstkonsistenten Rechnung erstaunlich gut überein.

Eine andere Situation ergibt sich in einer Richtung parallel zur Oberfläche, falls das Störpotential (Adatom) im Bereich des exponentiell abfallenden Teils der Elektronendichte lokalisiert ist. Im Gegensatz zum homogenen Elektronengas des Volumens erfolgt hier die Störung eines inhomogenen Elektronengases und ebenso die Übertragung der Störung. In diesem Bereich wird der elektronische Response des Substrats von Interferenzeffekten durch die Oberfläche stark beeinflusst und führt zu einer starken Unterdrückung der $1/r^3$ -Komponente der Oszillationen[69, 70]. Der führende Term der Oszillationen sollte daher nun mit $1/r^5$ abfallen. Diese Unterdrückung der Friedel-Oszillationen entlang der Oberfläche wurde mit unterschiedlichen theoretischen Ansätzen von mehreren Autoren diskutiert[70, 67, 71, 72]. Der Hauptantrieb von Untersuchungen solcher oszillierender langreichweitiger Wechselwirkungen zwischen Atomen liegt darin begründet, daß sie möglicherweise für die Bildung geordneter Strukturen in Adsorbat-Schichten auf der Oberfläche bei kleinen Bedeckungen und tiefen Temperaturen verantwortlich sind.

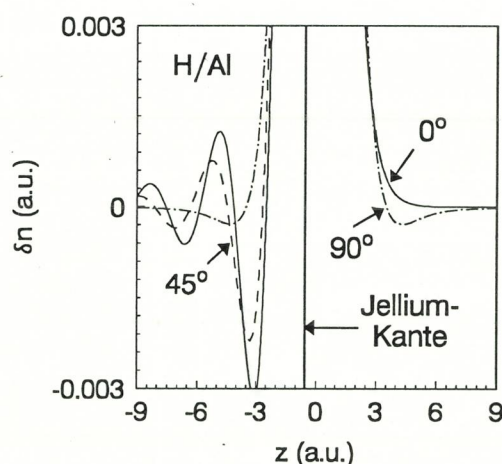


Abbildung 6.7: Schnitte der Elektronendichte in Abb. 6.5 durch den Adatom-Kern unter den angegebenen Winkeln zur Oberflächen-Normalen.

Für die Analyse der adatom-induzierten Fluktuationen der Ladungsdichte entlang der Oberfläche zeigen wir in Abb. 6.7 Schnitte von $\delta n(\mathbf{r})$ durch den Adatom-Kern senkrecht zur Oberfläche, parallel zur Oberfläche und unter 45° zur Oberflächen-Normalen. Die Amplituden der Oszillationen senkrecht zur Oberfläche und unter 45° fallen offensichtlich wesentlich langsamer ab als die parallel zur Oberfläche. Obwohl der numerisch zugängliche Bereich parallel zur Oberfläche eine zuverlässige Anpassung der numerischen Daten an einen

Ausdruck wie in Gl. 6.3 (hier mit einem Abfall $\propto 1/(r - r_0)^5$) nicht zuläßt, interpretieren wir unsere numerischen Ergebnisse als Bestätigung des analytischen Modells.

Ein weiterer, nennenswerter Gesichtspunkt ist die Wellenlänge der Oszillationen entlang der Oberfläche, die etwas größer ist als für die Richtungen ins Volumen. Dies kann man verstehen aufgrund der Tatsache, daß die halbe Wellenlänge der Oszillationen mit der Inversen eines effektiven Fermi-Wellenvektors k_F^{eff} zusammenhängt, welcher wiederum mit abnehmender Dichte kleiner wird. Mit anderen Worten: je kleiner die Elektronendichte, desto größer die Wellenlänge der Friedel-Oszillationen. Im Bereich der Oberfläche folgt der effektive Abstand der Fermi-Energie vom Boden des Metallbands dem effektiven Potential $v_{eff}(z)$, d.h. im Bereich der abnehmenden Elektronendichte ist das effektive k_F gegenüber dem Wert tief im Volumen reduziert.

Eine weitere Schwierigkeit bei der Interpretation der Oszillationen der numerisch berechneten Dichte $\delta n(\mathbf{r})$ entlang der Oberfläche bzgl. des geforderten $1/r^5$ -Abfalls ergibt sich aus der Überlagerung durch einen anderen langreichweitigen Effekt, dem das Dipolfeld des Adatoms im Vakuum zugrunde liegt, das eine mit $1/r^3$ abfallende, **nicht** oszillierende Störung der Jellium-Elektronendichte verursacht und i.a. über die Friedel-Oszillationen dominiert. Dieser Effekt ist auch dafür verantwortlich, daß in den Abb. 6.5 und 6.7 die Oszillationen parallel zur Oberfläche keine Null-Durchgänge aufweisen. Mit ihm werden wir uns im nächsten Abschnitt befassen.

Bei den numerischen Rechnungen werden nur die Friedel-Oszillationen im Volumen des Metalls berücksichtigt. Dazu wird eine Ebene eingeführt (dabei hat sich die Jelliumkante als günstig erwiesen), wobei auf der Vakuumseite dieser Ebene die Friedel-Oszillationen vernachlässigt werden, auf der Metallseite dieser Ebene dagegen wird der Ausdruck in Gl. 6.2 an die numerischen Ergebnisse innerhalb der Kugel angepaßt. An der Oberfläche wird als langreichweitige Wirkung nur der Response der Elektronen auf das Adatom-Dipolfeld berücksichtigt.

6.2.2 Adatom-Dipolfeld im Vakuum

In diesem Abschnitt wird als weitere langreichweitige Störung der Elektronendichte des reinen Jelliums entlang der Oberfläche die Wirkung des elektrostatischen Dipolfeldes im Vakuum, erzeugt von der adatom-induzierten Elektronendichte, diskutiert. Dieser Effekt kann näherungsweise mit einem elektrostatischen Modell behandelt werden: Innerhalb einer Kugel mit Radius R ist die Verteilung der Elektronendichte $\delta n(\mathbf{r})$ numerisch bekannt. Das elektrostatische Feld dieser Elektronenverteilung (zusammen mit dem Adatom-Kern) kann in

eine Reihe von Multipolen entwickelt werden. Dieses Feld induziert außerhalb der Kugel mit Radius R eine Abschirm-Ladungsdichte auf der Metalloberfläche. Wenn R gegen die Dicke dieser Oberflächen-Ladungsschicht groß ist, kann diese als auf einer Ebene verteilt angenommen werden. Diese Ebene liegt bei $z = z^s$, dem Schwerpunkt der induzierten Ladungsdichte des elektronischen Response des Jelliums, also auf der klassischen Bildladungsebene.

Der Ursprung soll nun im Adatom-Kern liegen. Nach Gl. 5.3 gilt also $z^s = d^c - d^s$, wobei d^c die Koordinate des Adatom-Kerns und d^s die Lage des Schwerpunkts, bezogen auf die Jellium-Kante, angeben. Des weiteren bezeichne δq^R die durch das Adatom induzierte, elektronische Ladung innerhalb der Kugel und z^{cg} ihren Schwerpunkt. Eine Multipol-Entwicklung des elektrischen Feldes um den Schwerpunkt der induzierten Elektronendichte hat kein Dipolmoment. Unter Vernachlässigung von Termen höherer Ordnung ist die z -Komponente des elektrischen Feldes dann, einschließlich des Feldes des Atomkerns mit der Ladung Z , gegeben durch:

$$\delta F_z = -\frac{Zz}{r^3} + \frac{\delta q^R(z - z^{cg})}{\sqrt{r^2 - z^2 + (z - z^{cg})^2}^3}. \quad (6.5)$$

Dieses Feld induziert nach dem Gauß'schen Satz eine Ladungsverteilung δn^s , die das Feld abschirmt. Mit $R \gg |z^{cg}|$ gilt dann für $r > R$

$$\begin{aligned} \delta n^s(r, \theta) &= -\frac{1}{2\pi} \left(\frac{Zz}{r^3} - \frac{\delta q^R(z - z^{cg})}{\sqrt{(r^2 - z^2 + (z - z^{cg})^2)}^3} \right) \delta(r \cos \theta - z^s) \\ &\approx \frac{1}{2\pi} \frac{1}{r^3} (\delta \mu^R + \delta Q^R z) \delta(z - z^s), \end{aligned} \quad (6.6)$$

wobei $z = r \cos \theta$ und die Dirac'sche δ -Funktion die Ladung auf der Bildladungsebene lokalisieren. Zusätzlich haben wir das Dipolmoment der Ladungsverteilung in der Kugel $\delta \mu^R = \delta q^R z^{cg}$ und die Nettoladung der Kugel $\delta Q^R = \delta q^R - Z$, die durch den Chemisorptionsprozeß entstehen, eingeführt.

Die Lage der Bildladungsebene z^s ist nach Gleichung 5.3 aber selbst von der Stärke des elektrischen Feldes bzw. der induzierten Abschirmladung abhängig, wenn die Feldstärke den linearen Response-Bereich des Jelliums übersteigt. Mit $z_1^s = d_1^s$ und $z_2^s = d_2^s$ gilt dann:

$$z^s = z_0^s + z_1^s(\delta\sigma + \sigma) + z_2^s(\delta\sigma + \sigma)^2 \quad (6.7)$$

mit

$$\delta\sigma \approx \frac{1}{2\pi r^3} (\delta \mu^R + \delta Q^R z_0^s), \quad (6.8)$$

wobei $\delta\sigma$ die vom Adatom selbst induzierte Ladungsdichte bezeichnet. Zusätzlich wurde ein mögliches, extern angelegtes, homogenes Feld in Betracht gezogen, das die Abschirm-Ladungsdichte σ induziert. Die gesamte Abschirmladung erhält man über Integration aus

$$\begin{aligned} \delta Q^s = & \int \delta n^s(r, \theta) d^3r = \frac{1}{R} \left(\delta\mu^R + \delta Q^R (z_0^s + z_1^s \sigma + z_2^s \sigma^2) \right) \\ & + \frac{\delta Q^R (\delta\mu^R + \delta Q^R z_0^s)}{4\pi R^4} \left(\frac{z_1^s}{2} + z_2^s \sigma^2 \right) + \frac{\delta Q^R (\delta\mu^R + \delta Q^R z_0^s)^2 z_2^s}{28\pi^2 R^7}. \end{aligned} \quad (6.9)$$

Vernachlässigung aller Terme von höherer Ordnung als $1/R$ liefert dann für die Abschirmladung den Ausdruck

$$\delta Q^s = \frac{1}{R} (\delta\mu^R + \delta Q^R z^s), \quad (6.10)$$

wobei $\delta\mu^R$, δQ^R , z^s und somit auch δQ^s zwar von der Stärke eines eventuell angelegten, externen Feldes aber nicht von $\delta\sigma$ abhängen. Das Dipolmoment $\delta\mu^s$ der Abschirmladung δQ^s bezogen auf den Adatom-Kern beträgt damit

$$\delta\mu^s = -\delta Q^s z^s = -\frac{z^s}{R} (\delta\mu^R + \delta Q^R z^s). \quad (6.11)$$

Man beachte, daß die Ladungsneutralität des Systems nur unter Einbeziehung der Ladung in den Friedel-Oszillationen δQ^F erfüllt ist, also $\delta Q^R + \delta Q^F + \delta Q^s = 0$. Führt man jedoch eine Mittelung über die Friedel-Oszillationen (diese werden bei obiger Ableitung durch die Ladungsverteilung in der Kugel auch im elektrostatischen Feld des Adatoms berücksichtigt) durch, so muß aufgrund der Ladungsneutralität des Gesamtsystems die Abschirmladung außerhalb der Kugel gerade die Nettoladung innerhalb der Kugel kompensieren, d.h. $\delta\bar{Q}^s = -\delta\bar{Q}^R$. Der Querstrich bezeichnet die Mittelung über die Friedel-Oszillationen. Für das gemittelte Dipolmoment der Abschirmladung gelten dann die Relationen

$$\delta\bar{\mu}^s = \delta\bar{Q}^R z^s = -\frac{z^s}{R} (\delta\bar{\mu}^R + \delta\bar{Q}^R z^s) = -\frac{z^s}{R} \delta\mu, \quad (6.12)$$

wobei

$$\delta\mu = \delta\mu^R + \delta\mu^F + \delta\mu^s = \delta\bar{\mu}^R + \delta\bar{\mu}^s \quad (6.13)$$

das gesamte durch das Adatom induzierte Dipolmoment angibt. Die Gleichungen 6.12 und 6.13 ergeben sofort einen Zusammenhang zwischen dem Gesamtdipolmoment und der Ladung innerhalb der Kugel (bzw. ihrem Moment):

$$\delta\bar{Q}^R = -\frac{1}{R} \delta\mu = -\delta\bar{Q}^s \quad (6.14)$$

$$\delta\bar{\mu}^R = \delta\mu \left(1 + \frac{z^s}{R} \right). \quad (6.15)$$

Diese Relationen können auch als Test für den obigen phänomenologischen Ansatz zur Behandlung der langreichweitigen Störung entlang der Oberfläche dienen. In der Praxis ist dies in allen untersuchten Fällen für Radien $R > 5 - 6a_B$ sehr gut erfüllt. Als Beispiel ist in Abb. 6.8 sowohl die numerisch berechnete Ladung δQ^R als auch die gemittelte Ladung $\delta \bar{Q}^R$ (nach Gl. 6.14) als Funktion des Radius R der Kugel für das System O/Al aufgetragen. Das asymptotische Verhalten wird offensichtlich bereits für $R > 4.5a_B$ erreicht, und die Friedel-Oszillationen werden korrekt gemittelt. Man beachte, daß bei der Berechnung von δQ^R die Integration der induzierten Dichte $\delta n(\mathbf{r})$ über eine Kugel erfolgt. Die Oszillationen der Ladung δQ^R als Funktion des Radius R sind deshalb im wesentlichen eine Folge der Friedel-Oszillationen im Volumen. Die Oszillationen der Ladungsdichte entlang der Oberfläche sind viel weniger ausgeprägt und fallen viel schneller ab. Eine Trennung der beiden ist aber nicht möglich. Der i.a. eindeutig größere, langreichweitige Effekt entlang der Oberfläche ist der Response der Elektronen auf das Adatom-Dipolfeld. Dieser hat **keinen** oszillatorischen Charakter und die Störung der Elektronendichte des reinen Jelliums klingt nach Gl. 6.6 mit der dritten Potenz des Abstandes vom Adatom-Kern ab.

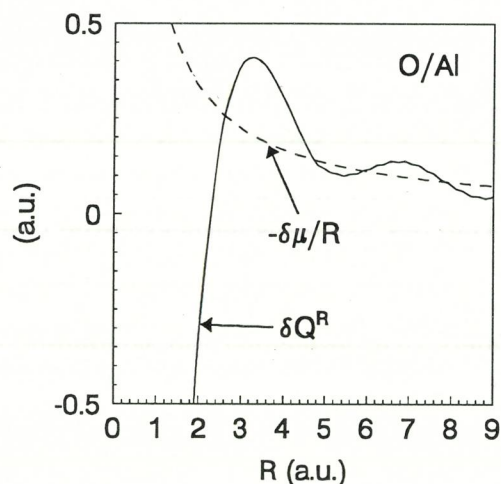


Abbildung 6.8: Adatom-induzierte Ladung δQ^R für O/Al als Funktion des Kugelradius R . Die gestrichelte Kurve entspricht der Durchgezogenen nach Mittelung über die Friedel-Oszillationen. (siehe Gl. 6.13, 6.14)

Die enorme Bedeutung der Adatom-Dipolfelder für den linearen und nicht-linearen, elektronischen Response wird in Abschnitt 6.3.3 diskutiert. Die Adsorbat-Dipolfelder im Vakuum können schon bei sehr kleinen Bedeckungen zu einer direkten Wechselwirkung von Adatomen untereinander führen. Dies erklärt z.B. die Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung bei Alkali/Metall-Adsorbat-Systemen. Darauf wird in Abschnitt 6.4 näher einge-

gangen.

6.3 Linearer und nichtlinearer elektronischer Dichte-Response

In Kapitel 5 wurden die elektronischen Response-Eigenschaften eines reinen Jellium-Metalls auf ein externes, statisches, homogenes elektrisches Feld besprochen. Es wurde gezeigt, daß der lineare und nichtlineare Response hauptsächlich in dem Bereich der exponentiell ins Vakuum abfallenden Elektronendichte hervorgerufen wird, d.h. in dem Bereich der Bindungsabstände der meisten Adatome. In diesem Abschnitt wird nun der Einfluß von Adsorbaten auf die elektronischen Response-Eigenschaften der Oberfläche diskutiert. Insbesondere der nichtlineare Response, der in direktem Zusammenhang zur Erzeugung der zweiten Harmonischen steht, wird Gegenstand der Betrachtungen sein.

Zunächst wird in Abschnitt 6.3.1 der elektronische Response des Atom/Jellium-Systems anhand der räumlichen Verteilung der Elektronendichten untersucht. Anschließend erfolgt in 6.3.2 eine Betrachtung der Zustandsdichten und Dipol-Dichten. In Abschnitt 6.3.3 wird die große Bedeutung des langreichweitigen Dipolfeldes im Vakuum für die Response-Eigenschaften erläutert. Die prinzipiellen physikalischen Mechanismen, die für eine Änderung des SH-Signals durch ein Adsorbat verantwortlich sind, werden in Abschnitt 6.3.4 aufgezeigt und die Konsequenzen daraus diskutiert. Abschließend wird auf die Abhängigkeit des SH-Response vom Bindungsabstand eingegangen (6.3.5).

In Anlehnung an Abschnitt 2.5 und Kapitel 4 definieren wir vorab folgende Größen: Die Adatom-induzierte, lokale Zustandsdichte wird analog zu Gl. 2.28 nach Potenzen des externen Feldes (bzw. die äquivalente induzierte Oberflächen-Ladungsdichte σ) entwickelt in

$$\delta n(\mathbf{r}, E) = \delta n_0(\mathbf{r}, E) + \delta n_1(\mathbf{r}, E)\sigma + \delta n_2(\mathbf{r}, E)\sigma^2 + \dots \quad (6.16)$$

Aus Gl. 6.16, zusammen mit den Gl. 4.22-4.25, folgen neben den Grundzustandsgrößen $\delta n_0(\mathbf{r})$, $\delta n_0(E)$, $\delta \mu_0(E)$ und $\delta \mu_0$ auch der adatom-induzierte, lineare ($i = 1$) bzw. nichtlineare ($i = 2$) Response der Elektronendichte $\delta n_i(\mathbf{r})$, der Zustandsdichte $\delta n_i(E)$, der Dipol-Dichte $\delta \mu_i(E)$ sowie die Polarisierbarkeiten $\delta \mu_i$. Der Rudnick-Stern-Parameter a^{MA} des Atom/Jellium-Systems, der die SHG-Effizienz der Oberfläche beschreibt, kann damit berechnet werden aus

$$a^{MA}(\Theta) = a^M + \delta a(\Theta) = -4\bar{n} \int_{-\infty}^{\infty} zn_2^M(z)dz + 4\bar{n}\Theta\delta\mu_2. \quad (6.17)$$

Gl. 6.17 gilt im Grenzfalle kleiner Bedeckung $\Theta \rightarrow 0$, d.h. nicht miteinander wechselwirkender Adatome.

6.3.1 Elektronendichten

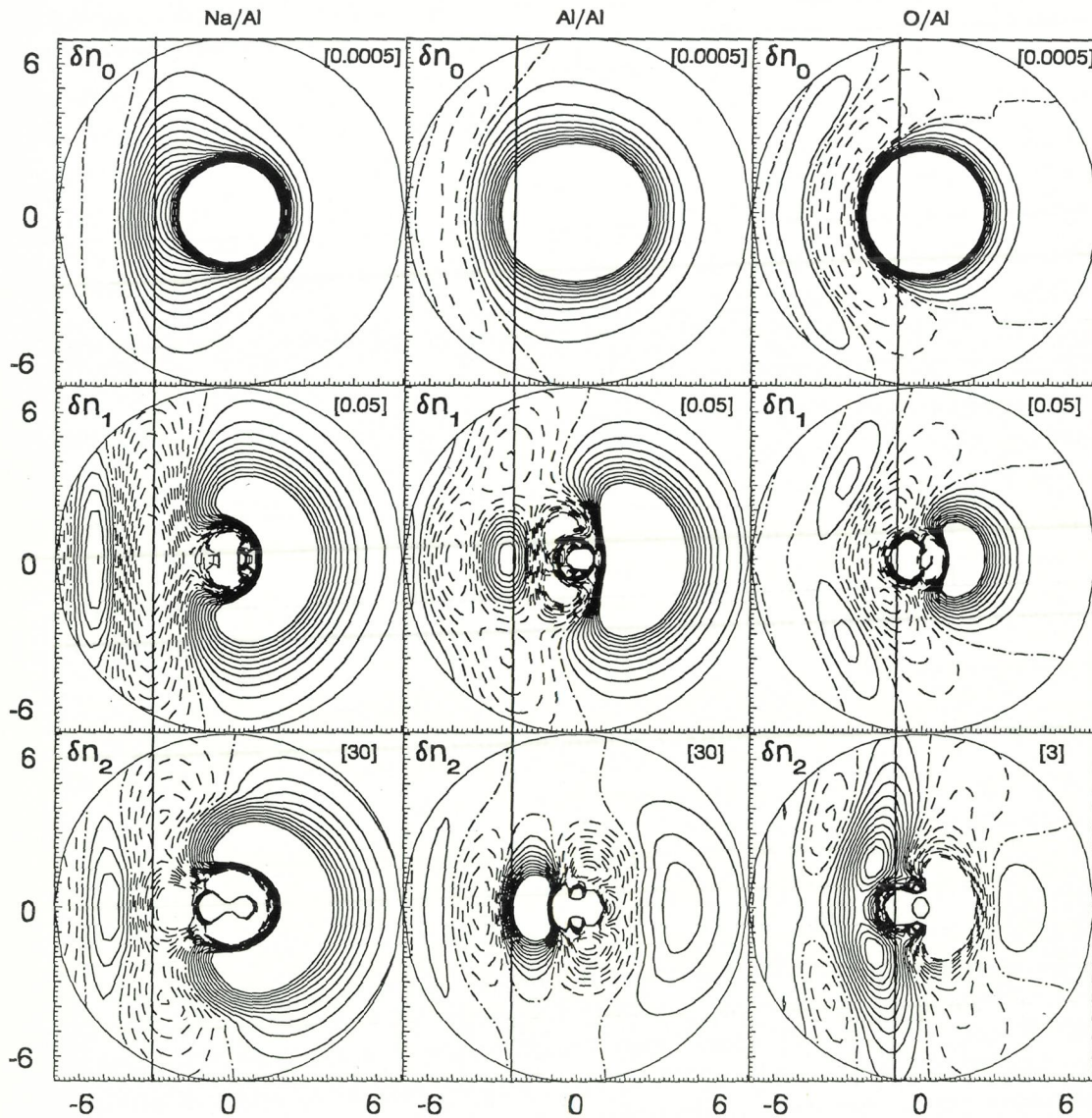


Abbildung 6.9: Adatom-induzierte Elektronendichten $\delta n_0(\mathbf{r})$, $\delta n_1(\mathbf{r})$ und $\delta n_2(\mathbf{r})$ für *Na*, *Al* und *O* auf einem Jellium-Substrat mit Wigner-Seitz-Radius $r_s = 2.07a_B$ ($\sim Al$). Die Bezeichnungen entsprechen denen von Abb. 6.2.

Abb. 6.9 zeigt die adatom-induzierten Dichten $\delta n_i(\mathbf{r})$, $i = 0, 1, 2$ auf einem Jellium-Substrat mit $r_s = 2.07$ ($\sim Al$) innerhalb einer Kugel mit Radius $7a_B$ um das Adatom für Na , Al und O . Der lineare bzw. nichtlineare Dichte-Response ist bei Anwendung des Verschiebungsmodells aus Abschnitt 5.2 näherungsweise gegeben durch

$$\delta n_1(\mathbf{r}) \propto -\frac{d}{dz}\delta n_0(\mathbf{r})$$

bzw.

$$\delta n_2(\mathbf{r}) \propto -\frac{d}{dz}\delta n_1(\mathbf{r}) \propto \frac{d^2}{dz^2}\delta n_0(\mathbf{r}).$$

Ohne Wechselwirkung zwischen Atom und Metall wäre die Grundzustands-Elektronendichte $\delta n_0(\mathbf{r})$ sphärisch (s -Orbital); der lineare Dichte-Response $\delta n_1(\mathbf{r})$ hätte eine nierenförmige Form (p -Orbital) und der nichtlineare Dichte-Response hätte quadrupol-artigen Charakter (d_{zz} -Orbital) mit dem Adatom-Kern als Symmetriezentrum. Aufgrund der Symmetrie des nichtlinearen Dichte-Response würde das Dipolmoment dieser Ladungsverteilung verschwinden. Darin spiegelt sich die Tatsache wider, daß für zentralsymmetrische Gebilde die Erzeugung der zweiten Harmonischen in Dipolnäherung verboten ist. Der atomare Charakter ist auch in Abb. 6.9 klar erkennbar, allerdings in charakteristischer Weise durch die Wechselwirkung des Atoms mit dem Metall modifiziert. Die Grundzustandsdichte $\delta n_0(\mathbf{r})$ wird asymmetrisch verzerrt und der Schwerpunkt der Ladungswolke, bezogen auf den Atomkern verschoben. Bei Na (welches starke Donatoren repräsentiert) erfolgt eine starke Polarisation der Ladung in Richtung des Metalls. Im Gegensatz dazu erfolgt die Polarisation bei O (stellvertretend für starke Akzeptoren) in Richtung Vakuum. Das Verschiebungsmodell erklärt insbesondere die Phasen der Oszillationen von $\delta n_1(\mathbf{r})$ und $\delta n_2(\mathbf{r})$ bezogen auf den Adatom-Kern. Im Gegensatz zum reinen Jellium, bei dem das Verschiebungsmodell auch eine grobe quantitative Abschätzung geben kann, liefert es bei Adsorbaten wegen der viel komplizierteren, internen Response-Struktur von Adatomen nur qualitative Aussagen. Zusätzlich zu der gerade diskutierten, atom-ähnlichen Struktur in der Nähe des Adatoms kann man in Abb. 6.9 auch Friedel-Oszillationen in allen Ordnungen der dargestellten Dichten erkennen.

Analog zur Elektronendichte kann auch das effektive Potential $v_{eff}^{M(A)}(\mathbf{r}) =: v(\mathbf{r})$ nach Potenzen der induzierten Oberflächenladung entwickelt werden (Aus Darstellungsgründen wird auf die Indizes verzichtet):

$$v(\mathbf{r}) = v_0(\mathbf{r}) + v_1(\mathbf{r})\sigma + v_2(\mathbf{r})\sigma^2 + \dots \quad (6.18)$$

Ebenso bezeichnet $\delta v(\mathbf{r})$ wieder die Differenz $v_{eff}^{MA}(\mathbf{r}) - v_{eff}^M(\mathbf{r})$. Der Vergleich der adsorbat-induzierten Elektronendichten $\delta n_i(\mathbf{r})$ in Abb. 6.9 mit den zu-

gehörigen effektiven Potentialen $\delta v_i(\mathbf{r})$ in Abb. 6.10 offenbart wesentlich weniger Struktur bei den Potentialen als bei den Dichten. Dies ist eine Konsequenz der glättenden Wirkung des langreichweitigen Coulomb-Potentials. Außerdem resultiert die gegenseitige Auslöschung der elektrostatischen und der Austausch-Anteile im asymptotischen Bereich in einer sehr kleinen Amplitude der Friedel-Oszillationen des effektiven Potentials.

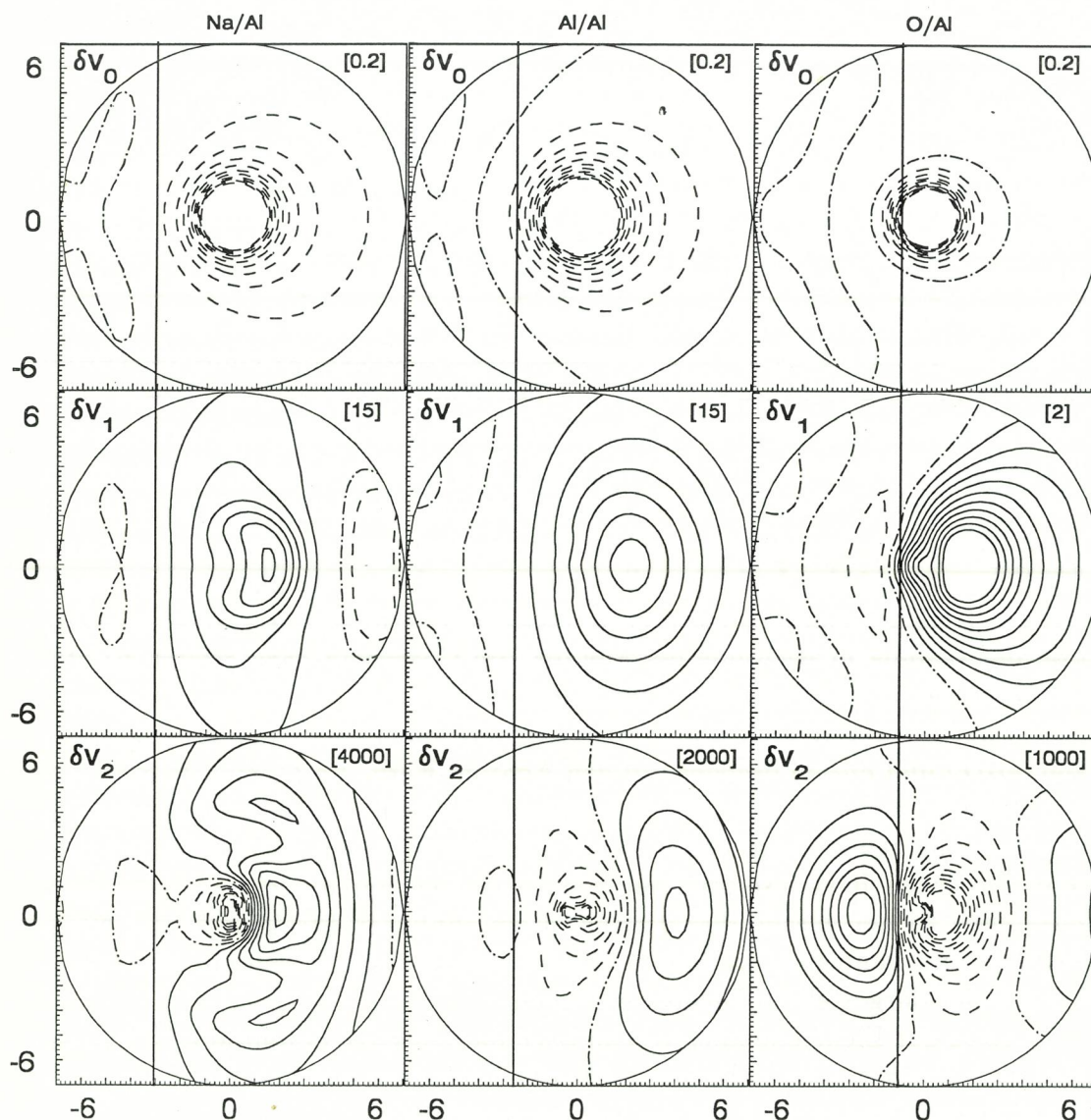


Abbildung 6.10: Adatom-induzierte, effektive Potentiale δv_i , $i = 0, 1, 2$. Die zugehörigen Dichten sind in Abb. 6.9 dargestellt. Die Bezeichnungen entsprechen denen der Abb. 6.2.

Das Hauptmerkmal des linearen Dichteresponse $\delta n_1(\mathbf{r})$ in Abb. 6.9 bei

Na/Al ist das große Maximum auf der Vakuumseite des Adatom-Kerns. Dies ist eine Folge der großen linearen Polarisierbarkeit des Na -Atoms und weist auf eine sehr effektive Abschirmung des angelegten Feldes hin, die wesentlich weiter ins Vakuum reicht, als beim reinen Jellium. Ebenso ist das linear induzierte Potential $\delta v_1(\mathbf{r})$ in Abb. 6.10 vorwiegend auf der Vakuumseite des Adatoms lokalisiert.

Der lineare Response bei Al/Al weist dieselbe Charakteristik wie bei Na/Al auf: ein großes Maximum auf der Vakuumseite des Adatom-Kerns bei $\delta n_1(\mathbf{r})$ und bei $\delta v_1(\mathbf{r})$. Trotz der kovalenten Bindung ist die lineare Polarisierbarkeit des gebundenen Al -Atoms praktisch genau so groß wie die des gebundenen Na -Atoms, was sich in einer erhöhten Polarisierbarkeit von Al -Atomen an exponierten Stellen auf der Oberfläche (wie z.B. an Stufen) äußern sollte.

Sauerstoff, an einer Al -Oberfläche adsorbiert, wirkt als Akzeptor. Die Elektronen sind stark gebunden und die Polarisierbarkeit ist, auch im Hinblick auf die geringe Polarisierbarkeit von freien O -Atomen, viel kleiner als bei Na/Al oder Al/Al . Dies ist in den Abb. 6.9 und 6.10 klar erkennbar. Außerdem zeigen die linear induzierten Potentiale $\delta v_1(\mathbf{r})$ zunehmend dreidimensionale Struktur von Na über Al zu O , eine Konsequenz der in dieser Reihenfolge zunehmenden Lokalisierung der Orbitale. Der Übergang von $\delta v_1(\mathbf{r})$ zu einer eindimensionalen Struktur bei Na/Al - schon in geringer Entfernung zum Adatom - rechtfertigt die Beschreibung der linearen Response-Eigenschaften bei Alkali/Jellium-Adsorbat-Systemen durch Jellium/Jellium-Modelle schon bei kleinen Bedeckungen. Neben dem Substrat wird dabei also auch die Adsorbat-Schicht durch eine Jellium-Schicht approximiert[21, 23].

Das Hauptmerkmal des nichtlinearen Dichte-Response $\delta n_2(\mathbf{r})$ bei Na/Al ist das große Maximum auf der Vakuumseite des Adatoms, gefolgt von einem Minimum von toroidaler Gestalt auf der Metallseite. Offensichtlich besitzt adsorbiertes Na auch eine sehr hohe nichtlineare Polarisierbarkeit, wobei das induzierte nichtlineare Dipolmoment $\delta\mu_2$ des Adatoms das gleiche Vorzeichen hat wie das des reinen Jelliums (siehe Tabelle 6.1 auf S. 76). Wie im linearen Fall, so erfolgt auch im nichtlinearen Fall bereits auf der Vakuumseite des Atoms eine sehr effektive Abschirmung der jetzt nichtlinearen Felder, erkennbar an der Gestalt von δv_2 in Abb. 6.10.

Der nichtlineare Dichte-Response bei O/Al hat gerade entgegengesetzten Charakter zu Na/Al . Auf der Vakuumseite des Adatoms ist nun ein großes Minimum erkennbar, gefolgt von einem großen, torusförmigen Maximum auf Metallseite. Das nichtlineare Dipolmoment $\delta\mu_2$ hat damit das entgegengesetzte Vorzeichen zu dem des reinen Jelliums (siehe Tabelle 6.1 auf S. 76), und die SHG-Intensität wird bei O/Al mit zunehmender O -Bedeckung abnehmen. Das nichtlinear induzierte Potential δv_2 reicht zudem weit ins Metall hinein und weist somit auf eine reduzierte Abschirmung der nichtlinearen Felder hin.

Erstaunlicherweise ist die nichtlineare Polarisierbarkeit von Al/Al viel kleiner als bei Na/Al , im Gegensatz zur gleichen Größenordnung des linearen Response (siehe auch Tabelle 6.1 auf S. 76). Trotzdem wird auch bei Al/Al die SHG-Effizienz im Vergleich zum reinen Jellium bemerkenswert erhöht. Der nichtlineare Response von Al/Al liegt nach den Abb. 6.9 und 6.10 offenbar genau zwischen Na/Al und O/Al . Die Gewichtung der Maxima und Minima wird beim Übergang von Na/Al über Al/Al zu O/Al vom Vakuum in Richtung Metall und die Phase der Oszillationen bezogen auf den Adatom-Kern in Richtung Vakuum verschoben. Al in Selbstadsorption kann als grobes Modell für eine raue Oberfläche betrachtet werden. Wir kommen somit zu dem bemerkenswerten Ergebnis, daß die SH-Intensität einer rauhen Oberfläche gegenüber einer sehr glatten Oberfläche bemerkenswert erhöht sein sollte.

6.3.2 Zustandsdichten und Dipol-Dichten

Neben der räumlichen Verteilung der Elektronendichte sind die Adatom-induzierte Zustandsdichte $\delta n(E)$ und die Dipol-Dichte $\delta\mu(E)$ wichtige Charakteristika eines Adsorbat/Metall-Systems. Der Analyse dieser Größen bzgl. der elektronischen Response-Eigenschaften wenden wir uns jetzt zu.

$\delta n_i(E)$ und $\delta\mu_i(E)$ (für $i = 0, 1, 2$) sind in den Abb. 6.11 für Na/Al und in Abb. 6.12 für Cl/Al dargestellt. Die beiden Adatome Na und Cl wurden wegen ihres unterschiedlichen Charakters ausgewählt. Die in diesen Abbildungen dargestellten Ergebnisse waren jedoch für alle untersuchten Adsorbate charakteristisch: $\delta n_1(E)$ bzw. $\delta n_2(E)$ scheinen näherungsweise proportional zur ersten bzw. zweiten Ableitung von $\delta n_0(E)$ zu sein. Das gleiche gilt für $\delta\mu_1(E)$ und $\delta\mu_2(E)$ in Bezug auf $\delta\mu_0(E)$. Dieses Verhalten läßt sich wieder mit einem Verschiebungsmodell erklären, wobei die Valenz-Resonanzen durch das äußere Feld nun in ihrer Energie verschoben werden. Im Rahmen eines störungstheoretischen Ansatzes werden wir diese Vermutung im folgenden genau analysieren.

Die lokale Zustandsdichte steht mit dem Imaginärteil der diagonalen Green'schen Funktion G [73] eines Systems in Beziehung über

$$n(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ G(\mathbf{r}, \mathbf{r}; E) \right\}. \quad (6.19)$$

Es sei nun G_0 die bekannte Green'sche Funktion eines ungestörten Systems auf das die Störung H_1 wirke. Die Green'sche Funktion G des gestörten Systems wird in erster Ordnung Störungstheorie entwickelt in

$$G = G_0 + G_1 = G_0 + G_0 H_1 G_0. \quad (6.20)$$

Wir betrachten das reine Jellium oder den Atom/Jellium-Komplex als ungestörtes System und das externe elektrische Feld als Störung. Wenn für

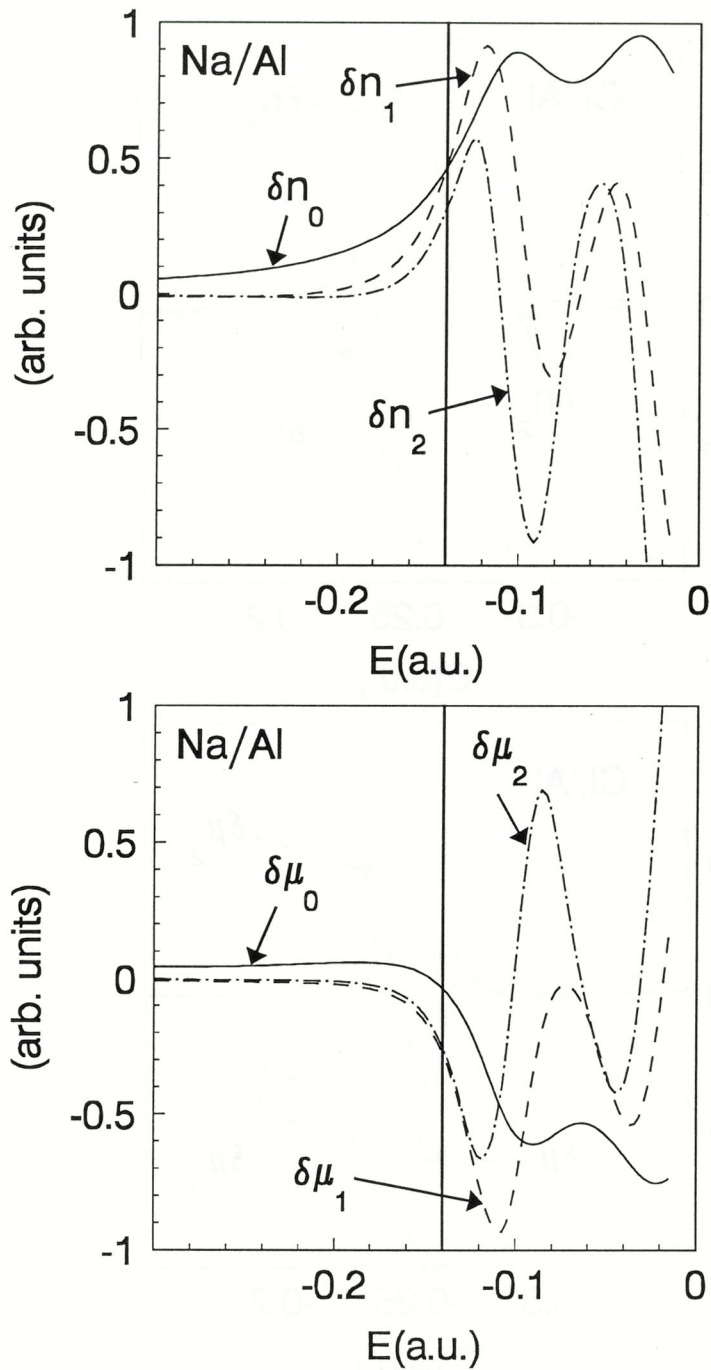


Abbildung 6.11: Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n_i(E)$ und Dipol-Dichten $\delta \mu_i(E)$ für Na/Al in einer Kugel mit $R = 7a_B$ um das Adatom. Der Nullpunkt der Energieskala wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Die Fermi-Energie liegt bei $-0.14 a.u$ und ist durch die vertikale Linie gekennzeichnet.

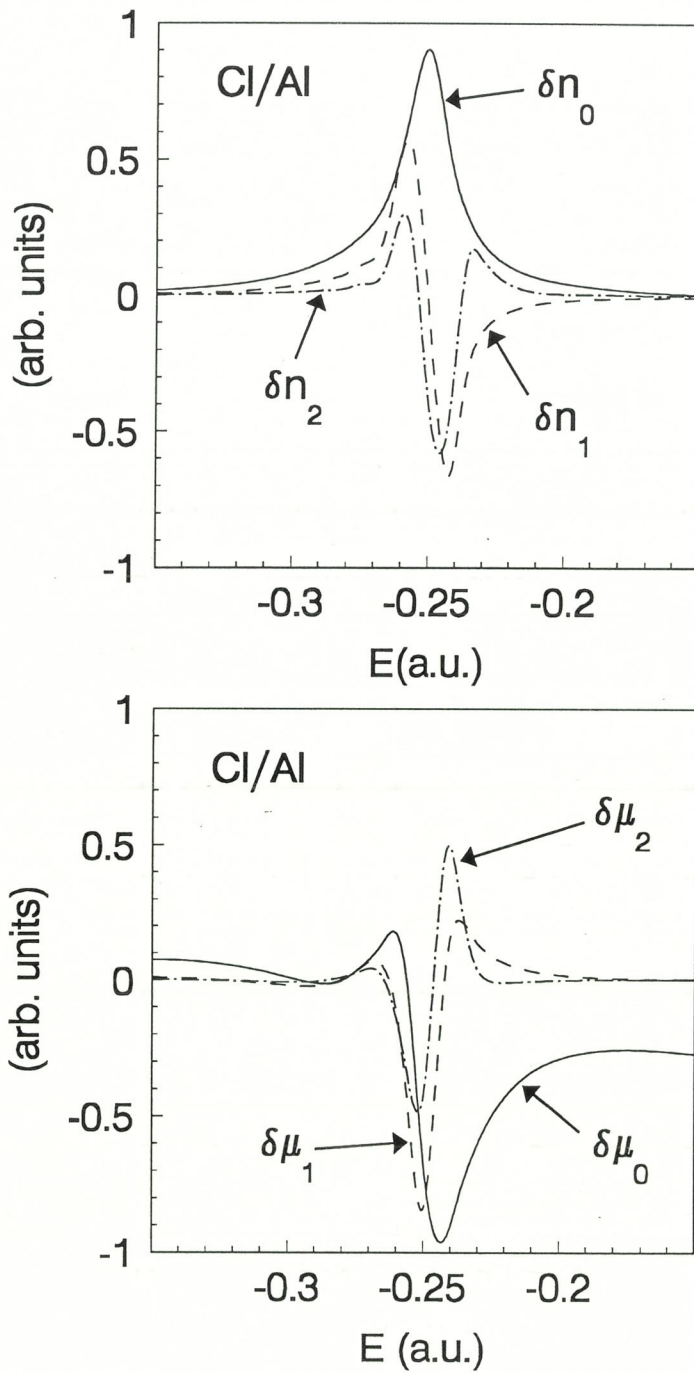


Abbildung 6.12: Adatom-induzierte Zustandsdichten $\delta n_i(E)$ und Dipoldichten $\delta \mu_i(E)$ für Cl/Al in einer Kugel von $7a_B$ um das Adatom. Der Nullpunkt der Energieskala wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Die Fermi-Energie liegt bei $-0.14a.u.$

das Störpotential H_1 jetzt, anstatt des nicht-abgeschirmten, elektrischen Feldes, das selbstkonsistent berechnete, linear induzierte, effektive Potential $H_1(\mathbf{r}) = v_1(\mathbf{r})\sigma$ (nach Gl. 6.18) verwendet wird, so liefert dies den exakten, linearen Response der LDOS einschließlich aller Abschirmeffekte. Mit den Gl. 6.19 und 6.20 folgt dann

$$\begin{aligned} n_1(\mathbf{r}, E) &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \int d^3 r' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) v_1(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E) \right\} \\ &= -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \int dE' dE'' \sum_{k', k''} \langle \mathbf{r} | \Psi_{E'k'} \rangle \langle \Psi_{E''k''} | \mathbf{r} \rangle \frac{\langle \Psi_{E'k'} | v_1 | \Psi_{E''k''} \rangle}{(E - E')(E - E'')} \right\}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

wobei die spektrale Darstellung der Green'schen Funktion eingeführt wurde und die Summation (bzw. Integration bei kontinuierlichen Quantenzahlen) der k' bzw. k'' über alle entarteten Zustände zur Energie E' bzw. E'' durchzuführen ist.

Bei Vernachlässigung nichtdiagonaler Matrix-Elemente kann dieser Ausdruck weiter ausgewertet werden:

$$\langle \Psi_{E'k'} | v_1 | \Psi_{E''k''} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_{E'k'} \rangle \langle \Psi_{E''k''} | \mathbf{r} \rangle =: S_{E'k'} \delta(E' - E'') \delta_{k'k''}. \quad (6.22)$$

Die beiden letzten Gleichungen liefern dann

$$n_1(\mathbf{r}, E) \approx -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \int dE' \sum_{k'} \frac{S_{E'k'}}{(E - E')^2} \right\} = -\frac{d}{dE} \sum_k S_{Ek}, \quad (6.23)$$

wobei der letzte Schritt eine partielle Integration und die Auswertung eines Cauchy-Hauptwert-Integrals beinhaltet. Mit der Definition der S_{Ek} (Gl. 6.22) und der Vollständigkeit der Zustände Ψ_{Ek} ist dann schließlich der lineare Response der LDOS gegeben durch

$$n_1(\mathbf{r}, E) \approx -\frac{d}{dE} n_0(\mathbf{r}, E) v_1(\mathbf{r}). \quad (6.24)$$

Dieser Ausdruck liefert für den linearen Response der gesamten Zustandsdichte und der Dipol-Dichte näherungsweise die Beziehungen

$$n_1(E) = -\frac{d}{dE} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_1(\mathbf{r}) d^3 r =: -\frac{d}{dE} M_{v_1}(E) \quad (6.25)$$

$$\mu_1(E) = \frac{d}{dE} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_1(\mathbf{r}) z d^3 r =: \frac{d}{dE} M_{v_1}^z(E). \quad (6.26)$$

Eine physikalische Begründung der Vernachlässigung nichtdiagonaler Matrix-Elemente in obiger Ableitung ist folgende: Die Wirkung des externen elektrischen Feldes auf das Atom/Jellium-System kann in zwei unterschiedliche Prozesse aufgeteilt werden[74]. Auf der einen Seite werden elektronische Zustände in Bezug auf das Fermi-Niveau verschoben, was zu einer Änderung des Dipolmoments des Adatoms führt. Dieser Prozeß steht in Zusammenhang mit den Diagonal-Matrix-Elementen. Auf der anderen Seite gibt es virtuelle elektronische Anregungen von besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus, die ebenfalls einen Beitrag zur Polarisierbarkeit liefern. Dafür sind in obiger Ableitung die nichtdiagonalen Matrix-Elemente verantwortlich. Solange der Beitrag von den virtuellen Übergängen zur Änderung des Dipolmoments klein ist, wird die Vernachlässigung der nichtdiagonalen Matrix-Elemente eine gute Näherung sein und umgekehrt. Man beachte, daß die Ableitung für $n_1(E)$ sogar exakt gültig ist, da $n_1(E)$ aufgrund der Orthogonalitäts-Relation $\int d^3r \langle \Psi_{E_k} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \Psi_{E'_{k'}} \rangle = \delta(E - E') \delta_{kk'}$ direkt aus Gl. 6.21 erhalten werden kann.

Bei Na/Al ist die $3s$ -Resonanz durch die Chemisorption nahezu entleert, weshalb die Näherung hier sehr gut ist. Für diesen Fall sind die Adatom-induzierten Änderungen der Matrix-Elemente, die in Gl. 6.25 und 6.26 definiert wurden, in Abb. 6.13 dargestellt. Die Energieabhängigkeit von $\delta n_0(E)$ bzw. $\delta \mu_0(E)$ in der Abb. 6.11 spiegelt sich klar in der Energieabhängigkeit der Matrix-Elemente $\delta M_{v_1}(E)$ und $\delta M_{v_1}^z(E)$ wider. Die Modifikation durch das linear induzierte Potential ist offensichtlich sehr schwach, und unsere Annahme, daß $\delta n_1(E)$ bzw. $\delta \mu_1(E)$ annähernd proportional zur Ableitung von $\delta n_0(E)$ bzw. $\delta \mu_0(E)$ sind, hat sich bestätigt. In der Nähe der Resonanz wechseln sowohl $\delta n_1(E)$ als auch $\delta \mu_1(E)$ ihr Vorzeichen. Dieses Verhalten korrespondiert mit der Tatsache, daß Zustände unterhalb der Valenzresonanz als bindende Zustände betrachtet werden können, welche Elektronen delokalisieren und deshalb die Polarisierbarkeit (d.h. die Abschirmeigenschaften) der Oberfläche erhöhen. Im Ggs. dazu führt die Besetzung von antibindenden Zuständen oberhalb der Valenzresonanz zu einer Lokalisierung von Elektronen und zu einer Reduktion der Polarisierbarkeit.

In ähnlicher Weise wie der lineare Response kann der nichtlineare Response mittels Störungstheorie untersucht werden. Entsprechend der Gl. 6.20 ist die Änderung der Green'schen Funktion in zweiter Ordnung gegeben durch

$$G_2 = G_0 H_2 G_0 + G_0 H_1 G_0 H_1 G_0, \quad (6.27)$$

wobei wir für das Störpotential H_2 nun das selbstkonsistent berechnete, nichtlinear induzierte Potential aus Gl. 6.18 einsetzen, also $H_2(\mathbf{r}) = v_2(\mathbf{r})\sigma^2$. Der

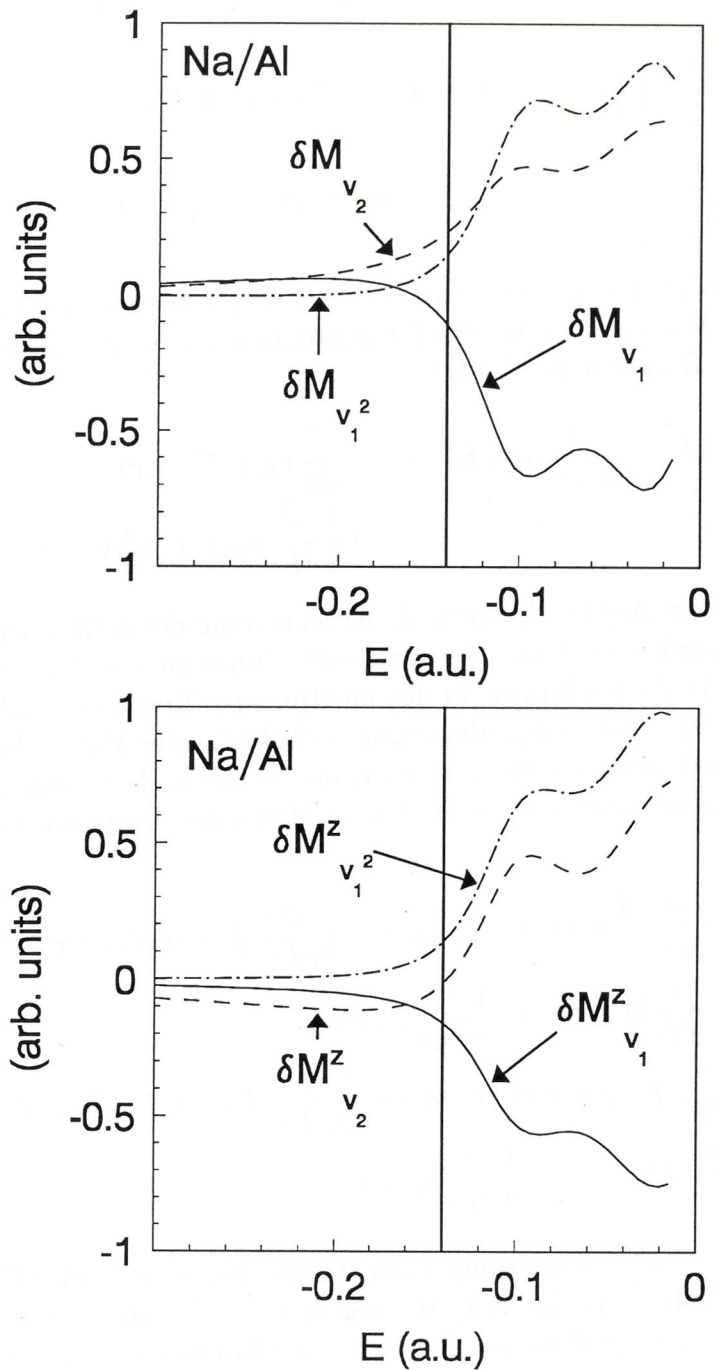


Abbildung 6.13: Adatom-induzierte Änderung der Matrix-Elemente für den DOS- (oben) und DDOS- (unten) Response (siehe Gl. 6.25, 6.26, 6.30 und 6.31) für *Na/Al*. Der Energie-Nullpunkt liegt auf Vakuum-Niveau. Das Fermi-Niveau liegt bei $-0.14a.u.$ und ist durch die senkrechte Linie gekennzeichnet.

nichtlineare Response der LDOS kann dann berechnet werden aus

$$n_2(\mathbf{r}, E) = -\frac{1}{\pi} \text{Im} \left\{ \int d^3 r' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) v_2(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}; E) \right. \\ \left. + \int d^3 r' d^3 r'' G_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; E) v_1(\mathbf{r}') G_0(\mathbf{r}', \mathbf{r}''; E) v_1(\mathbf{r}'') G_0(\mathbf{r}'', \mathbf{r}; E) \right\}. \quad (6.28)$$

Eine ähnliche Ableitung wie für den linearen Response, wieder unter Vernachlässigung nichtdiagonaler Matrix-Elemente, liefert nun eine Näherung für den nichtlinearen Response der LDOS:

$$n_2(\mathbf{r}, E) = \frac{1}{2} \frac{d}{d\sigma} n_1(\mathbf{r}, E) \approx -\frac{d}{dE} n_0(\mathbf{r}, E) v_2(\mathbf{r}) \\ + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} n_0(\mathbf{r}, E) v_1^2(\mathbf{r}). \quad (6.29)$$

Der erste Term dieses Ausdrucks kann als Abschirmung der nichtlinearen Felder interpretiert werden, während der zweite die Funktion der abgeschirmten linearen Felder als treibende Kräfte für den nichtlinearen Response verdeutlicht (vgl. auch mit Gl 2.2). Die Vernachlässigung nichtdiagonaler Matrix-Elemente bedeutet physikalisch dasselbe wie zuvor für den linearen Response. Aus Gl. 6.29 erhält man sofort näherungsweise den nichtlinearen Response der DOS und der DDOS:

$$n_2(E) = -\frac{d}{dE} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_2(\mathbf{r}) d^3 r + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_1^2(\mathbf{r}) d^3 r \\ =: -\frac{d}{dE} M_{v_2}(E) + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} M_{v_1^2}(E) \quad (6.30)$$

$$\mu_2(E) = \frac{d}{dE} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_2(\mathbf{r}) z d^3 r - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} \int n_0(\mathbf{r}, E) v_1^2(\mathbf{r}) z d^3 r \\ =: \frac{d}{dE} M_{v_2}^z(E) - \frac{1}{2} \frac{d^2}{dE^2} M_{v_1^2}^z(E) \quad (6.31)$$

Die adatom-induzierten Änderungen der Matrixelemente, nach Gl. 6.30 und 6.31, sind in Abb. 6.13 für Na/Al dargestellt. Die Interpretation der Energieabhängigkeit des nichtlinearen Response ist allerdings komplizierter als beim linearen Response, da nun zwei Terme mit unterschiedlichem energetischen Verhalten beitragen. Der *Abschirm*-Term in Gl. 6.30 und 6.31 ist jedoch viel kleiner als der *Treiber*-Term (ca. 1/10 bei Na/Al) und wird deshalb in der nachfolgenden Diskussion vernachlässigt. Die Energieabhängigkeit der Matrix-Elemente δM_{v_2} bzw. $\delta M_{v_1^2}^z$ ähnelt nun wieder sehr stark dem Verlauf

von $\delta n_0(E)$ bzw. $\delta\mu_0(E)$, d.h. $\delta n_2(E)$ bzw. $\delta\mu_2(E)$ sind im wesentlichen proportional zur zweiten Ableitung von $\delta n_0(E)$ und $\delta\mu_0(E)$. Die Energieabhängigkeit der nichtlinear induzierten Dipol-Dichte $\delta\mu_2(E)$ liefert zusammen mit der Lage der Adatom-Valenzresonanz hinsichtlich des Fermi-Niveaus eine Erklärung für die Änderung des nichtlinearen Response einer Oberfläche durch ein Adsorbat. Bei starken Donatoren liegt das Fermi-Niveau weit unterhalb des Valenzresonanz-Maximums, d.h. es werden nur Zustände gefüllt, welche dazu tendieren, die nichtlineare Polarisierbarkeit zu erhöhen. Das SH-Signal der Oberfläche wird deshalb bei Adsorbat-Bedeckung ansteigen. Bei zunehmend kovalentem Charakter der Bindung verschiebt sich das Fermi-Niveau in Richtung Valenzresonanz-Maximum und es werden auch Zustände gefüllt, welche die nichtlineare Polarisierbarkeit verringern. Die lineare Polarisierbarkeit wird allerdings erst bei der Besetzung von Zuständen oberhalb des Maximums der Resonanz verringert. Dies erklärt die nahezu gleich große lineare Polarisierbarkeit von kovalent gebundenen Adatomen im Vergleich zu Donatoren, aber auch ihre wesentlich geringere nichtlineare Polarisierbarkeit. Bei Akzeptoren werden auch antibindende Zustände oberhalb des Valenzresonanz-Maximums besetzt, und das Integral über $\delta\mu_2(E)$ vom Bandboden bis zur Fermi-Energie ergibt insgesamt eine Reduktion der nichtlinearen Polarisierbarkeit der Oberfläche. Das SH-Signal wird also bei Adsorption von Akzeptoren i.a. abnehmen (siehe dazu auch Tabelle 6.1 auf S. 76).

6.3.3 Adatom-Dipolfeld im Vakuum

Die elektronische Wechselwirkung zwischen Adatom und Substrat wird durch die sehr gute Abschirmwirkung der Metallelektronen auf einen kleinen Bereich von typischerweise $5 - 6a_B$ um das Adatom beschränkt. In Abschnitt 6.2 wurde jedoch gezeigt, daß es langreichweitige Störungen der Elektronendichte des Substrats an der Oberfläche gibt, die auf das Dipolfeld des Adatoms im Vakuum zurückzuführen sind. Wir werden nun die Beiträge dieses langreichweitigen Effekts zum Dipolmoment bzw. zur linearen und nichtlinearen Polarisierbarkeit des Adatoms quantitativ analysieren. Dazu wird wiederum der Beitrag $\delta\mu^s$ (siehe Gl. 6.11) dieses Effekts zum Dipolmoment des Adatoms in eine Potenzreihe nach der durch das externe Feld induzierten Ladung σ entwickelt

$$\delta\mu_s = \delta\mu_0^s + \delta\mu_1^s\sigma + \delta\mu_2^s\sigma^2 + \dots \quad (6.32)$$

Die Betrachtungen des Abschnitts 6.2 schließen ein mögliches externes Feld ein, und mit Gl. 6.12 erhält man für die verschiedenen Ordnungen von $\delta\mu^s$

$$\delta\mu_0^s = -\frac{z_0^s}{R}\delta\mu_0 \quad (6.33)$$

$$\delta\mu_1^s = -\frac{z_0^s}{R}\delta\mu_1 - \frac{z_1^s}{R}\delta\mu_0 \quad (6.34)$$

$$\delta\mu_2^s = -\frac{z_0^s}{R}\delta\mu_2 - \frac{z_1^s}{R}\delta\mu_1 - \frac{z_2^s}{R}\delta\mu_0. \quad (6.35)$$

Der Querstrich, der die Mittelung über die Friedel-Oszillationen bezeichnet, wurde hierbei weggelassen. Die Diskussion bezieht sich für den Rest dieses Kapitels aber immer auf diese gemittelten Größen. Ähnlich wie der langreichweitige Beitrag $\delta\mu^s$, können auch der lokale Beitrag (d.h. der Beitrag innerhalb der Kugel mit Radius R) zum Dipolmoment (Gl. 6.15) sowie die Ladung δQ^R innerhalb der Kugel (Gl. 6.14) nach Potenzen von σ separiert werden:

$$\delta Q_i^R = -\frac{1}{R}\delta\mu_i, \quad i = 0, 1, 2 \quad (6.36)$$

$$\delta\mu_0^R = \left(1 + \frac{z_0^s}{R}\right)\delta\mu_0 \quad (6.37)$$

$$\delta\mu_1^R = \left(1 + \frac{z_0^s}{R}\right)\delta\mu_1 + \frac{z_1^s}{R}\delta\mu_0 \quad (6.38)$$

$$\delta\mu_2^R = \left(1 + \frac{z_0^s}{R}\right)\delta\mu_2 + \frac{z_1^s}{R}\delta\mu_1 + \frac{z_2^s}{R}\delta\mu_0. \quad (6.39)$$

Tabelle 6.1: Gleichgewichtsabstände d zur Jellium-Kante und dynamische Ladungen δQ^{dyn} für eine Reihe von Adatomen auf Al ($r_s = 2.07$). Ein negatives Vorzeichen bei δQ^{dyn} bedeutet einen Elektronentransfer vom Adatom zum Metall und umgekehrt. Ferner: Dipolmomente $\delta\mu_0$ und Polarisierbarkeiten $\delta\mu_1$, $\delta\mu_2$. Die Werte in Klammern bezeichnen die relativen Beiträge (in Prozent) der langreichweitigen Dipolfelder $\delta\mu_i^s/\delta\mu_i$ für $R > 6a_B$. Ein negatives Vorzeichen der $\delta\mu_i$ bedeutet einen Adatom-Beitrag mit gleichem Vorzeichen wie der des reinen Metalls und umgekehrt. Alle Werte sind in atomaren Einheiten angegeben.

	d	δQ^{dyn}	$\delta\mu_0$	$\delta\mu_1$	$\delta\mu_2$
<i>Cl</i>	2.6	0.5	-0.75 (18)	-0.14·10 ³ (-3)	0.31·10 ⁵ (63)
<i>O</i>	1.1	0.4	-0.69 (-6)	0.11·10 ² (241)	0.21·10 ⁵ (29)
<i>H</i>	1.1	0.2	-0.23 (-6)	-0.17·10 ² (-58)	0.77·10 ⁴ (35)
<i>Si</i>	2.3	≈ 0	-0.40 (13)	-0.41·10 ³ (9)	-0.79·10 ⁴ (-251)
<i>Al</i>	2.6	≈ 0	-0.11 (18)	-0.62·10 ³ (17)	-0.45·10 ⁵ (-39)
<i>Na</i>	3.1	-0.4	1.20 (26)	-0.63·10 ³ (34)	-0.34·10 ⁶ (23)

Tabelle 6.1 zeigt hierzu die Dipolmomente und Polarisierbarkeiten verschiedener Atome sowie Beiträge zu den jeweiligen Größen aus einem Bereich außer-

halb einer Kugel mit $R = 6a_B$ um den Adatom-Kern. Die Kombination der Adatom-Dipolfelder verschiedener Ordnung mit den Response-Eigenschaften des reinen Metalls kann offenbar extrem große langreichweitige Beiträge zu den Polarisierbarkeiten geben. Der relative Beitrag zum Dipolmoment $\delta\mu_0$ ist dagegen nur durch die Entfernung des Adatoms zur Bildladungsebene im Verhältnis zum Radius R bestimmt und daher adsorbat-unabhängig.

Betrachten wir zunächst die Bedeutung der beiden Terme in Gl. 6.34, die für den langreichweitigen Beitrag zur linearen Polarisierbarkeit verantwortlich sind. Bei Na/Al dominiert der Term $\propto -z_0^s \delta\mu_1/R$ aufgrund der großen lokalen Polarisierbarkeit $\delta\mu_1^R$ und gibt einen Beitrag gleichen Vorzeichens. Dasselbe gilt für Al/Al . Bei O/Al ist die lokale Polarisierbarkeit viel kleiner. Das große, durch die Chemisorption bewirkte Dipolmoment ergibt jedoch einen bedeutenden Beitrag von dem Term $\propto -z_1^s \delta\mu_0/R$, der die Polarisierbarkeit der Oberfläche reduziert.

Zum langreichweitigen Teil der nichtlinearen Polarisierbarkeit tragen nach (Gl. 6.35) drei Terme bei. Bei Na/Al spielt wieder der erste Term $\propto -z_0^s \delta\mu_2/R$ die größte Rolle aufgrund der großen lokalen, nichtlinearen Polarisierbarkeit des Na -Atoms und gibt einen Beitrag gleichen Vorzeichens wie der lokale. Bei O/Al sind sowohl die lineare als auch nichtlineare Polarisierbarkeit vergleichsweise klein. Aufgrund des großen Dipolmoments leistet daher der dritte Term $\propto -z_2^s \delta\mu_0/R$ den Hauptbeitrag. Er reduziert zusätzlich zum lokalen Anteil die nichtlineare Polarisierbarkeit des Atom/Jellium-Systems. Man beachte, daß dafür der elektronische Response des Jelliums dritter Ordnung verantwortlich ist. Bei Al/Al ist wegen der hohen linearen Polarisierbarkeit der zweite Term $\propto -z_1^s \delta\mu_1/R$ am wichtigsten, d.h. die Kombination des nichtlinearen Substrat-Response mit dem linear am Adatom induzierten Dipolfeld.

Aus obiger Diskussion ist für die langreichweitigen Beiträge zur nichtlinearen Polarisierbarkeit folgender Trend erkennbar: Bei verschiedenen Adsorbaten spielen unterschiedliche Ordnungen des reinen Substrat-Response die dominante Rolle. Bei starken Donatoren der lineare Response, d.h. z_0^s , bei kovalent gebundenen Adatomen der Response zweiter Ordnung, also z_1^s , und bei starken Akzeptoren der Response dritter Ordnung, also z_2^s . Dieser Trend sollte aber eher als eine Faustregel betrachtet werden und nicht als bindendes Gesetz. Die Übergänge sind fließend, und wirklichen Aufschluß kann nur eine genaue Rechnung liefern. In Tabelle 6.1 sind weitere numerische Ergebnisse für Cl/Al und H/Al dargestellt, für die ähnliches gilt wie für O/Al , und außerdem für Si/Al , das sich wie Al/Al verhält.

6.3.4 Ladungstransfer und Adsorbat-Polarisierbarkeit

In diesem Abschnitt wird eine Interpretation der absoluten Größe der nichtlinearen Polarisierbarkeit $\delta\mu_2$ eines Adatoms in Tabelle 6.1 zugeben versucht. Diese Interpretation hilft uns, die Mechanismen zu verstehen, die für eine Erhöhung bzw. Erniedrigung der SH-Intensität durch ein Adsorbat verantwortlich sind.

Wir gehen von der Annahme aus, daß es zwei prinzipiell unterschiedliche Mechanismen gibt, die zur nichtlinearen Polarisierbarkeit beitragen. Zum einen ist dies die nichtlineare Polarisierbarkeit des Adatoms selbst, also eine spezifische Eigenschaft des Adatoms, wobei das Substrat im wesentlichen für die nötige Symmetriebrechung sorgt. Zum anderen gibt es einen Ladungstransfer zwischen Metall und Adatom. Da die Dichte der freien Elektronen an der Oberfläche direkt mit dem elektronischen Response des Substrats zusammenhängt, wird bei Donatoren dieser Mechanismus zu einer Verstärkung des nichtlinearen Response führen, und umgekehrt bei Akzeptoren. Hierbei handelt es sich also i.w. um eine Substrat-Eigenschaft.

Der Beitrag zur nichtlinearen Polarisierbarkeit pro Adatom durch einen Ladungstransfer δQ^{dyn} ist durch $\delta\mu_2^{dyn} = \delta Q^{dyn} z_2^s$ gegeben (analog wie der Beitrag zum Dipolmoment $\delta Q^{dyn} z_0^s$). In diesem Term steckt neben dem Response dritter Ordnung des Substrats z_2^s nur noch eine Grundzustands-Eigenschaft des Adsorbats, nämlich der Ladungsaustausch mit dem Metall, d.h. dieser Beitrag ist unabhängig von der spezifischen Polarisierbarkeit des Adatoms. Unglücklicherweise ist die Ladung, die das Adatom in der Bindung trägt, keine wohldefinierte Größe. Für unsere Zwecke genügt es jedoch vollkommen, mit der in Abschnitt 6.1 definierten, dynamischen Ladung δQ^{dyn} zu rechnen. Die dynamischen Ladungen bei Donatoren und Akzeptoren haben typischerweise eine Größe von $\delta Q^{dyn} \approx \pm 0.5$. Wenn die Änderung des nichtlinearen Response durch das Adatom hauptsächlich durch diesen Ladungstransfer bewirkt wird, sollte sich eine einigermaßen symmetrische Erhöhung (negatives Vorzeichen von $\delta\mu_2^{dyn}$) bei Donatoren bzw. Erniedrigung (positives Vorzeichen von $\delta\mu_2^{dyn}$) bei Akzeptoren ergeben. Eine Abschätzung für O/Al und Na/Al , die beide nach Tabelle 6.1 (S. 76) eine Ladung $\delta Q^{dyn} \approx \pm 0.4$ tragen, liefert mit Tabelle 5.1 (auf S. 46) $\delta Q^{dyn} z_2^s \approx \pm 0.27 \cdot 10^5$. Ein Vergleich dieser Abschätzung mit den tatsächlich numerisch ermittelten Werten für $\delta\mu_2$ in Tabelle 6.1 (S. 76) zeigt, daß bei Na/Al der Beitrag durch Ladungstransfer nur 10% beträgt. Der Hauptbeitrag kann nur von der großen *intrinsischen* nichtlinearen Polarisierbarkeit des Na -Adatoms herrühren. Im Gegensatz dazu stimmt die Abschätzung bei O/Al (und auch für die Akzeptoren Cl/Al und H/Al) mit dem exakten Wert recht gut überein. Die tatsächlich leichte Überschätzung von $\delta\mu_2$ kommt daher, daß selbst bei Kenntnis des exakten Ladungstransfers

δQ die Beziehung $\delta\mu_2 = \delta Q z_2^s$ nur asymptotisch gilt, wenn der Abstand des Adatoms von der Bildladungsebene viel größer als die Ausdehnung der Abschirmladung ist.

Auf der Basis obiger Abschätzung ziehen wir folgende wichtige Schlüsse: Bei Donatoren wie Na ist der Ladungstransfer-Effekt zur nichtlinearen Polarisierbarkeit $\delta\mu_2$ klein, d.h die charakteristische *intrinsische* Polarisierbarkeit des Adatoms dominiert. Dasselbe gilt für kovalent gebundene Adatome, bei denen der Ladungstransfer verschwindend gering ist. Aufgrund der Resonanzstruktur der Zustandsdichte, die in Abschnitt 6.3.2 diskutiert wurde, wird das SH-Signal sehr sensitiv auf die Frequenz des einfallenden Laserstrahls reagieren, d.h. ein SHG-Experiment wird adsorbat-spezifisch ausfallen. Außerdem ist die weitverbreitete Annahme einer Korrelation zwischen der Erhöhung der Austrittsarbeit und der Verringerung des SH-Response (und umgekehrt) einer Oberfläche bei Adsorbat-Bedeckung mit Vorsicht zu betrachten[75], da ein unterschiedlicher physikalischer Ursprung zugrunde liegt. Man beachte z.B., daß Si/Al tatsächlich sowohl eine Erhöhung der Austrittsarbeit, als auch eine Erhöhung des SH-Response der Oberfläche bewirkt.

Im Gegensatz zu Donatoren spielt bei Akzeptoren die Lokalisierung von Elektronen am Adatom in Verbindung mit dem elektronischen Response dritter Ordnung des Substrats die entscheidende Rolle für die Verringerung des SH-Response der Metalloberfläche. Die Ladungslokalisierung ist allerdings eine reine Grundzustands-Eigenschaft des Adatoms. Der SH-Response der Oberfläche wird deshalb im wesentlichen den des Substrats in der Gegenwart eines Gitters negativer Punktladungen (den Adatomen) ohne eigene Polarisierbarkeit widerspiegeln. Die Resonanzstruktur des Adatoms spielt bei starken Akzeptoren eine untergeordnete Rolle für die Frequenzabhängigkeit des SH-Signals. SHG-Experimente werden deshalb recht unempfindlich gegenüber der Frequenz des verwendeten Lasers ausfallen, und verschiedene Adsorbate sollten qualitativ ähnliche Ergebnisse liefern.

Nach den Gl. 5.3 und 6.17 führt der Ladungstransfer zu einer Bedeckungsabhängigkeit des a -Parameters

$$a^{MA}(\Theta) = -4\bar{n} \left(z_1^s + \left[\frac{1}{2} \frac{d}{d\sigma} z_1^s \right]_{\sigma=0} \delta\sigma(\Theta) \right) = -4\bar{n}z_1^s + 4\bar{n}z_2^s \Theta \delta Q^{dyn}. \quad (6.40)$$

Der Ladungstransfer zwischen Substrat und Adatom erscheint mit Gl. 6.40 als eine Oberflächenladung $\delta\sigma(\Theta) = -\Theta \delta Q^{dyn}$. Das SH-Signal einer Metalloberfläche in Gegenwart eines starken, externen, statischen Feldes, bzw. der induzierten Oberflächenladung σ (also, $a(\sigma) = -4\bar{n}(z_1^s + z_2^s \sigma)$), war bereits Gegenstand früherer theoretischer Untersuchungen[76, 77]. Experimentell realisieren läßt sich dies in Gestalt einer elektrochemischen Doppelzelle[77]. Wir

haben oben gezeigt, daß Adsorption von Akzeptoren im Prinzip nach dem gleichen Mechanismus, d.h. Induktion einer Oberflächenladung, das SH-Signal der Oberfläche verändert.

6.3.5 SH-Response als Funktion des Bindungsabstands

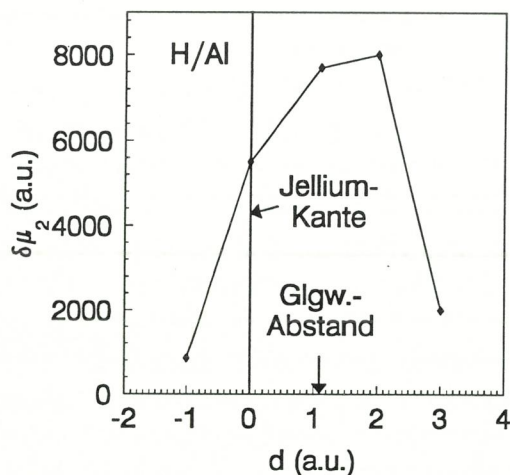


Abbildung 6.14: Abhängigkeit der nichtlinearen Polarisierbarkeit des Adatoms $\delta\mu_2$ bei H/Al als Funktion des Bindungsabstands zur Jellium-Kante.

Der nichtlineare Response reagiert sehr sensitiv auf Änderungen des Oberflächen-Potentials. Eine Änderung des Bindungsabstands eines Adatoms sollte deshalb einen drastischen Einfluß auf den nichtlinearen Response des Atom/Jellium-Systems haben. Diese Abhängigkeit ist insofern auch für Experimente an realen Metalloberflächen bedeutsam, als die Adatome oft stark in die Oberfläche des Metalls eingebaut werden.

Abb. 6.14 zeigt die nichtlineare Polarisierbarkeit $\delta\mu_2$ bei H/Al -Adsorption als Funktion des Bindungsabstands. Wie erwartet wird der Einfluß des Adatoms bei zunehmendem Abstand kleiner, da die Wechselwirkung zwischen Atom und Metall verringert wird. Die $1s$ -Resonanz verschiebt sich in Richtung Fermi-Niveau, und ihre Breite reduziert sich beträchtlich (Abb. 6.15). Ein ähnlicher Effekt passiert aber offenbar auch, wenn das Atom in die Oberfläche hineinwandert. Wie in Abschnitt 6.1 beschrieben, folgt die Lage der Resonanz grob dem Verlauf des effektiven Potentials, d.h. sie strebt mit abnehmendem Bindungsabstand dem Bandboden zu. Mit tieferliegender Energie der Zustände nimmt aber auch die Zustandsdichte des Metalls ab und damit auch die Wechselwirkung zwischen Metall- und Atomzuständen. Damit wird die Valenzresonanz wieder schmaler. Zusätzlich verringert sich im Volumen die

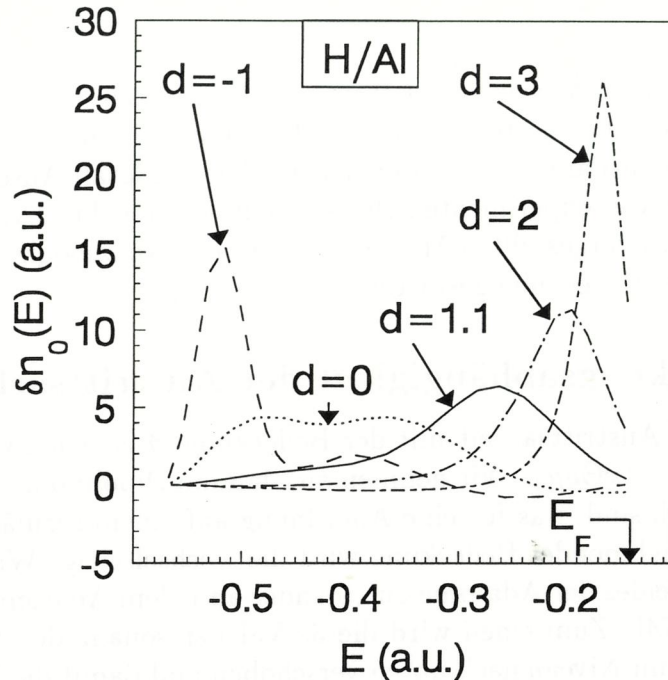


Abbildung 6.15: Adatom-induzierte Zustandsdichte $\delta n_0(E)$ des H/Al -Systems bei verschiedenen Abständen zur Jellium-Kante. $d = 1.1$ entspricht dem Gleichgewichtsabstand. Der Energie-Nullpunkt wurde auf das Vakuum-Niveau gelegt. Der Boden des Metallbandes liegt bei $-0.57a.u.$.

symmetriebrechende Eigenschaft des Jellium-Potentials gegenüber dem Atom. Beide Effekte zusammen bewirken eine Abnahme des Adatom-Einflusses auf die nichtlineare Polarisierbarkeit, wenn das Adatom in die Oberfläche eindringt.

6.4 Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung bei Na/Al

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Adsorptionsmodell wurde zur Beschreibung eines einzelnen Adatoms entwickelt. Benutzt man als Ausgangspunkt die Eigenschaften eines einzelnen adsorbierten Atoms, kann jedoch auf der Basis einfacher analytischer Modelle eine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, unter Einbeziehung der wichtigsten langreichweitigen Effekte, diskutiert werden. Da *First-Principles*-Methoden auf die Berechnung von hohen Adsorbat-Bedeckungen (Bandstruktur-Methoden) oder auf den Grenzfall eines einzelnen Atoms (diese Arbeit) beschränkt sind, stellt dieses Vorgehen die einzige Möglichkeit dar, Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen im Bereich kleiner bis mittlerer Bedeckungen näherungsweise zu untersuchen. Zur Demonstration der physikalischen Relevanz der langreichweitigen Adatom-

Dipolfelder, die in den Abschnitten 6.2 und 6.3.3 diskutiert wurden, werden wir nun am Beispiel des Na/Al -Systems die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit und des a -Parameters untersuchen. Alkali/Metall-Adsorbate sind theoretisch[74, 78] wie experimentell[79] sehr gut untersuchte Systeme, was eine Verifikation des vorgestellten Modells anhand der Abhängigkeit der Austrittsarbeit von der Bedeckung gestattet.

6.4.1 Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit

Die Änderung der Austrittsarbeit mit der Bedeckung Θ ist nach Gl. 6.1 gegeben durch $\delta\Phi = -4\pi\Theta\delta\mu_0$. Wir nehmen an, daß die Dipolmomente $\delta\mu_0$ für alle Adatome gleich sind, was für eine Anordnung auf einem regulären Gitter erfüllt ist. Mit zunehmender Bedeckung wird die wechselseitige Wirkung des elektrischen Dipolfeldes der Adatome aufeinander an jedem Adatom zwei Prozesse verursachen[74]. Zum einen wird die $3s$ -Valenzresonanz des Na -Atoms gegenüber dem Fermi-Niveau nach unten verschoben und damit die Besetzung der Resonanz erhöht, was eine Verringerung des Dipolmoments pro Adatom zur Folge hat. Zum anderen verringern aufgrund der endlichen statischen Polarisierbarkeit virtuelle Anregungen von besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus in unbesetzte Zustände oberhalb das Dipolmoment zusätzlich. Beide Prozesse sind in den Polarisierbarkeiten $\delta\mu_1$ und $\delta\mu_2$ berücksichtigt, da ein externes Feld bei den Rechnungen selbstkonsistent behandelt wird.

Wir betrachten nun ein Gitter von nicht-wechselwirkenden Adatomen bei einer Bedeckung Θ . Die räumliche Ausdehnung eines Adatoms soll wieder durch eine Kugel um den Adatom-Kern mit Radius R beschrieben werden. Das Gesamt-Dipolmoment wird wieder als Summe eines lokalen Anteils mit Ursprung in der Kugel und eines langreichweitigen Beitrags von der Abschirmung des Adatom-Dipolfeldes geschrieben. Mit Gl. 6.12-6.14 gilt dann

$$\delta\mu_0 = \delta\mu_0^R + \delta Q_0^R z_0^s, \quad (6.41)$$

wobei der Querstrich, der die Mittelung über die Friedel-Oszillationen beschreibt, weggelassen wurde. Wir identifizieren nun den Radius eines Adatoms mit dem Platz, der jedem Adatom bei einer bestimmten Bedeckung zusteht, d.h. der Größe der Einheitszelle des Gitters, also

$$R^2\pi = 1/\Theta. \quad (6.42)$$

Auf einem periodischen Gitter muß das Gesamt-Dipolmoment pro Adatom aber auch auf einer Einheitszelle berechenbar sein, wobei allerdings die Wirkung aller anderen Adatome auf eine bestimmte Einheitszelle in Betracht gezogen werden muß, wofür nur die Wirkung des elektrischen Dipolfeldes von allen

anderen Adatomen bei kleinen Bedeckungen in Frage kommt. Das Gesamtdipolmoment folgt bei dieser Betrachtung aus

$$\delta\mu_0 = \delta\mu_0^R + \left(-\frac{z_0^s}{\Theta}\right)\delta\sigma, \quad (6.43)$$

wobei $\delta\sigma$ der mittleren Abschirm-Ladungsdichte entspricht, die auf einer bestimmten Einheitszelle von allen anderen Adatomen über ihr Dipolfeld induziert wird. $-z_0^s/\Theta$ berücksichtigt die lineare Polarisierbarkeit des reinen Jelliums in der Einheitszelle (Gl. 5.3). Aufgrund der Ladungsneutralität jeder Einheitszelle muß $\delta\sigma/\Theta$ aber gerade die Ladung δQ^R des Adatoms in der Einheitszelle kompensieren, d.h. $\delta\sigma/\Theta = -\delta Q^R$, sodaß sich auch aus diesem Blickwinkel wieder Gl. 6.41 ergibt. Man beachte, daß auch in Gl. 6.43 keine Adatom-Adatom-Wechselwirkung enthalten ist. Eine solche kann in Betracht gezogen werden, wenn in Gl. 6.43 anstatt der linearen Polarisierbarkeit des reinen Jelliums auch die Polarisierbarkeit des Adatoms in der Einheitszelle berücksichtigt wird, also

$$\delta\mu_0(\Theta) = \delta\mu_0^R + \left(\delta\mu_1^R - \frac{z_0^s}{\Theta}\right)\delta\sigma = \delta\mu_0^R + (z_0^s - \Theta\delta\mu_1^R)\delta Q_0^R. \quad (6.44)$$

Gl. 6.44 läßt aber auch noch eine vollkommen andere Interpretation zu. Sie kann nämlich sofort aus Gl. 6.41 erhalten werden, wenn man eine Verschiebung der Lage der Bildladungsebene durch das Adatom berücksichtigt. Der Schwerpunkt der induzierten Dichte in einer Einheitszelle, und damit die Lage der Bildladungsebene, ergibt sich aus

$$z_0^s(\Theta) = \Theta \int_{\text{Einheits Zelle}} (n_1^M(z) + \delta n_1(\mathbf{r})) \mathbf{r} d^3r = z_0^s(\Theta = 0) - \Theta\delta\mu_1^R. \quad (6.45)$$

Die Adatom-Adatom-Wechselwirkung kann offenbar über eine Änderung der mittleren Response-Eigenschaften des Substrats durch das Adsorbat beschrieben werden. Der langreichweitige Anteil des Dipolmoments pro Adatom wird damit bedeckungsabhängig. Man beachte, daß auch der lokale Anteil $\delta\mu_0^R$ leicht von der Bedeckung abhängt und zwar über den Zusammenhang von R mit Θ (Gl. 6.42), also über die Größe der Einheitszelle. Dies ist allerdings eine spezifische Konsequenz unseres Modells und hat nichts mit Adatom-Adatom-Wechselwirkungen zu tun.

Die lokalen Größen δQ_i^R und $\delta\mu_i$ können über die Gl. 6.36-6.39 und die Tabelle 6.1 (auf S. 76) für Na/Al bestimmt werden. Die rasche Verschiebung der Bildladungsebene in Richtung Vakuum mit zunehmender Bedeckung ist eine Konsequenz der guten Abschirmeigenschaften von Na , die bereits in Abschnitt

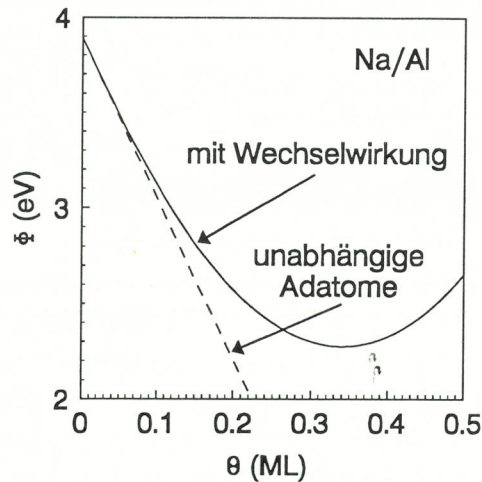


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der Austrittsarbeit Φ von der Bedeckung in Monolagen bei Na/Al . Eine 2×2 Monolagen-Struktur wird auf $Al(111)$ bei $\Theta = 0.02 a.u.$ gebildet.

6.3.1 erläutert wurden. Berechnungen an einem einfachen Jellium/Jellium-Modell[23] zeigen, daß diese Verschiebung bis ca. $1/3$ -Monolage nahezu linear erfolgt und bei höheren Bedeckungen schnell in eine Sättigung übergeht. Bei dieser Bedeckung beginnt die elektronische Wechselwirkung zwischen den Adatomen durch Überlapp der Wellenfunktionen einzusetzen, und das oben beschriebene Modell bricht zusammen.

Abb. 6.16 zeigt die lineare Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit von Na/Al bei nicht wechselwirkenden Atomen. Wird eine Wechselwirkung über das Dipolfeld im Vakuum durch eine Bedeckungsabhängigkeit der Bildladungsebene nach Gl. 6.45 in Betracht gezogen, so erhält man das wohlbekanntes Minimum in der Austrittsarbeit bei ca. $1/3$ Monolage. Das Ergebnis unseres sehr einfachen Modells stimmt bemerkenswert gut mit experimentellen[79] Ergebnissen und anderen theoretischen Berechnungen[78] überein, bei denen das Substrat ebenfalls im Jellium-Modell und das Adsorbat durch ein Gitter aus Pseudopotentialen beschrieben wurde (siehe Abb. 6.17). Diese Rechnungen für eine periodische Struktur sind allerdings auf Bedeckungen oberhalb ca. $1/5$ -Monolage beschränkt (Der Bereich für Bedeckungen $\Theta \leq 0.15 \cdot 10^{15}$ Atome/cm⁻² in Abb. 6.17 wurde von den Autoren numerisch extrapoliert).

Man beachte, daß obiges Modell frei von Variationsparametern ist. Alle verwendeten Parameter sind Ergebnisse von selbstkonsistenten Rechnungen für ein Jellium-Substrat ($\rightarrow z_i^s$) in Gegenwart eines einzelnen Adatoms ($\rightarrow \delta\mu_i$).

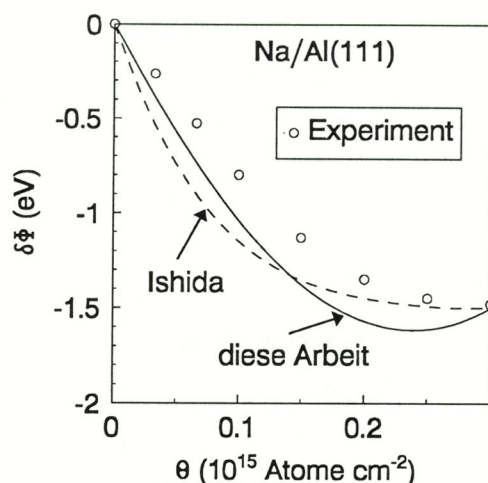


Abbildung 6.17: Änderung der Austrittsarbeit Φ mit der Bedeckung. Die experimentellen Daten wurden aus [79] entnommen. Die gestrichelte Kurve wurde aus einer Arbeit von Ishida[78] et al. reproduziert.

6.4.2 Bedeckungsabhängigkeit der SHG

Im letzten Abschnitt haben wir im Rahmen eines einfachen Modells den Einfluß der langreichweitigen Adatom-Dipolfelder auf die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit demonstriert und dadurch unsere Modellannahmen gerechtfertigt. Nach diesem wohlbekannten Beispiel werden wir jetzt in ähnlicher Weise die Bedeckungsabhängigkeit des SH-Signals bzw. des Rudnick-Stern-Parameters a bei dem System Na/Al diskutieren. Die nichtlineare Polarisierbarkeit des Adatoms wird wieder als Summe eines bedeckungsunabhängigen, lokalen Anteils und eines bedeckungsabhängigen, langreichweitigen Anteils geschrieben (nach Gl. 6.13, 6.35, 6.36):

$$\delta\mu_2(\Theta) = \delta\mu_2^R + \delta Q_2^R z_0^s(\Theta) + \delta Q_1^R z_1^s(\Theta) + \delta Q_0^R z_2^s, \quad (6.46)$$

wobei die lokalen Größen wieder aus den Gl. 6.36-6.39 und der Tabelle 6.1 (S. 76) berechnet werden können. Die Adatom-Adatom-Wechselwirkung erscheint über eine Bedeckungsabhängigkeit des mittleren Substrat-Response, ausgedrückt durch $z_0^s(\Theta)$ und $z_1^s(\Theta)$. Analog zu $z_0^s(\Theta)$ nach Gl. 6.45, so wird auch $z_1^s(\Theta)$ im Bereich kleiner Bedeckungen linear von der Bedeckung abhängen:

$$z_1^s(\Theta) = z_1^s(\Theta = 0) - \Theta \delta\mu_2^R. \quad (6.47)$$

Der letzte Term in Gl. 6.46 ist gegenüber den anderen klein und kann vernachlässigt werden.

Gl. 6.17 liefert zusammen mit Gl. 6.46 und 6.47 den bedeckungsabhängigen a -Parameter. Abb. 6.18 zeigt $a(\Theta)$ bei Na/Al -Adsorption für unabhängige

Adatome sowie für Adatome mit Wechselwirkung über die Adatom-Dipolfelder im Vakuum, beschrieben über eine lineare Bedeckungsabhängigkeit von z_0^s und z_1^s . Das Auftreten des Maximums in $|a^{MA}(\Theta)|$ entspricht der größtmöglichen

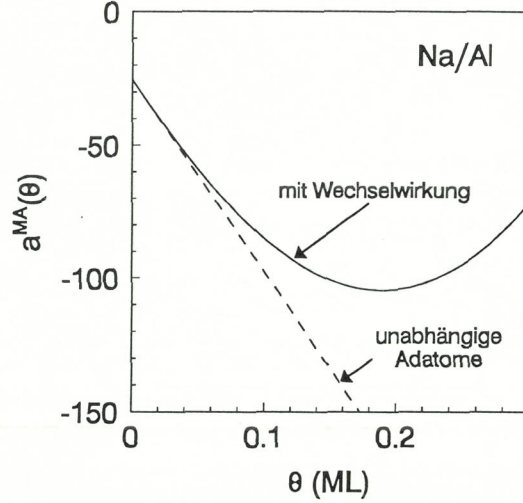


Abbildung 6.18: Abhängigkeit des Rudnick-Stern-Parameters a von der Bedeckung in Monolagen bei Na/Al . Eine 2×2 Monolagen-Struktur wird auf $Al(111)$ bei $\Theta = 0.02 a.u.$ gebildet.

nichtlinearen Polarisierbarkeit des Atom/Jellium-Systems, d.h. einem Maximum im SH-Signal der Oberfläche. Es kann folgendermaßen verstanden werden: $\delta Q_2^R z_0^s(\Theta)$ ist der wichtigste Term der langreichweitigen Beiträge in Gl. 6.46. Weiterhin folgt aus den Gl. 6.1, 6.44 und 6.17, 6.46, 6.47 eine gleiche funktionale Abhängigkeit der Änderung der Austrittsarbeit $\delta\Phi(\Theta)$ und des Rudnick-Stern-Parameters $\delta a(\Theta)$ von der Lage der Bildladungsebene $z_0^s(\Theta)$. Ferner gilt $\delta Q_0^R/\delta\mu_0^R = \delta Q_2^R/\delta\mu_2^R = -1/[R(1 + z_0^s/R)]$, unabhängig von den spezifischen Eigenschaften des Adatoms, d.h. das Minimum der Austrittsarbeit (ca. 1/3-Monolage) liegt bei ungefähr der gleichen Bedeckung wie das Maximum des SH-Signals. Dieses Maximum ist jedoch zu etwas kleineren Bedeckungen (ca. 1/5-Monolage) aufgrund der zusätzlichen Abhängigkeit der nichtlinearen Polarisierbarkeit $\delta\mu_2(\Theta)$ von $z_1^s(\Theta)$ verschoben. Abb. 6.18 zeigt, daß bereits bei sehr kleinen Bedeckungen starke nichtlineare Effekte bei der Bedeckungsabhängigkeit auftreten, die zwar ebenfalls wie bei der Austrittsarbeit auf eine Wechselwirkung der Adatome untereinander über die Dipolfelder im Vakuum erfolgen. Im Gegensatz zur Austrittsarbeit, wo jedoch die Wechselwirkung über Dipolfelder 0-ter Ordnung (d.h. über das statische durch Chemisorption erzeugte Dipolmoment des Adatoms) erfolgt, sind beim a -Parameter die vom externen Feld an den Adatomen erzeugten, linearen und nichtlinearen Dipolfelder entscheidend. Die Bedeckungsabhängigkeit von Austrittsarbeit und SH-Signal sind somit korreliert, haben aber nicht die gleichen Ursachen.

Das Maximum im SH-Signal wurde auch von anderen Autoren vorhergesagt. Dabei wurde einmal sowohl für das Substrat als auch für das Adsorbat ein Jellium-Modell angenommen[21] und in einer anderen Rechnung das Adsorbat durch ein Gitter aus Pseudo-Potentialen ersetzt[23]. Die quantitative Übereinstimmung des maximalen a -Parameters unserer Rechnung und dieser beiden Rechnungen, die allerdings schwer interpretierbar sind, ist besser als ein Faktor 2. Das hier vorgestellte, einfache Modell kann hingegen die physikalischen Hintergründe näher beleuchten, nämlich die enorme Bedeutung der verschiedenen Ordnungen von Adatom-Dipolfeldern im Vakuum, sowohl für die Abhängigkeit der Austrittsarbeit als auch des SH-Signals von der Bedeckung. Wie im Fall der Austrittsarbeit so ist auch das Modell für den a -Parameter frei von Variationsparametern.

6.5 Vergleich theoretischer und experimenteller Ergebnisse

Abschließend erfolgt ein Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit experimentellen Ergebnissen. In der vorliegenden Arbeit wurde nur der Response eines Atom/Jellium-Systems auf die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zur Oberfläche untersucht. In Kapitel 2 wird jedoch gezeigt, daß die Intensität des SH-Signals auch bei einfachen Metallen immer ein Volumensignal und einen Beitrag der Ströme parallel zur Oberfläche enthält. Die Größe des Volumensignals wird allerdings durch ein Adsorbat praktisch nicht beeinflusst. Ein schwererwiegendes Problem stellt die adiabatische Näherung dar (Abschnitt 2.5). Ein quantitativer Vergleich zwischen unseren theoretischen Rechnungen und experimentellen Ergebnissen kann nur dann sinnvoll sein, wenn sowohl die Fundamentale als auch die Frequenz der zweiten Harmonischen weit unterhalb jeglicher Resonanzen des Metall-Adsorbat-Systems liegen. Solche Resonanzen sind z.B. die Plasmafrequenz des freien Elektronengases, elektronische Übergänge im Adsorbat und Interband-Übergänge eines realen Metalls. Ein weiteres Problem können geordnete Strukturen an der Oberfläche ergeben (z.B. parallele Stufen), da es hier zu Interferenz-Effekten zwischen verschiedenen Beiträgen zum SH-Signal kommen kann[6]. Dieses Problem sollte aber im Experiment weitestgehend kontrollierbar sein.

Tom et al.[4, 80] haben SHG-Experimente bei Na-Adsorption (und anderer Alkali-Metalle, die ähnliche Resultate ergaben) an einer $Rh(111)$ -Oberfläche durchgeführt. Obwohl für Rh als Übergangsmetall eine Beschreibung im Jellium-Modell nicht sehr angebracht ist, kann das Ergebnis zumindest qualitativ interpretiert werden. Die Autoren erhielten bei kleinen Bedeckungen eine große Verstärkung des SH-Signals, die in Übereinstimmung mit den Er-

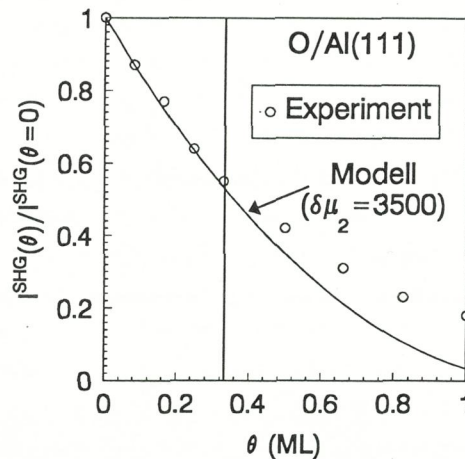


Abbildung 6.19: Relative Änderung des SH-Signals mit Sauerstoff-Bedeckung auf $Al(111)$. Eine Monolage $O/Al(111)$ entspricht einer Bedeckung $\Theta = 0.04 a.u.$. Die experimentellen Daten wurden aus [81] entnommen. Die durchgezogene Linie entspricht der Anpassung der exp. Daten an das Modell nach Gl. 6.17 und 6.48.

gebnissen dieser Arbeit nicht mehr durch einen Ladungstransfer-Prozess erklärt werden kann, sondern nur durch eine hohe nichtlineare Polarisierbarkeit des Adsorbats selbst. Außerdem fanden sie ein Maximum des SH-Signals bei ca. $1/3$ -Monolage. Bei zunehmender Bedeckung werden allerdings die $3s$ - und $3p$ -Valenz-Resonanzen des Na in Richtung Fermi-Niveau verschoben, und die SH-Frequenz durchläuft eine Adsorbat-Resonanz. Es ist deshalb nicht ganz klar, ob das Experiment im Sinne des Abschnitts 6.4.2 gedeutet werden kann.

In Abschnitt 6.3.4 wurde gezeigt, daß die Abnahme des SH-Signals bei Adsorption von Akzeptoren im wesentlichen durch eine Ladungslokalisierung am Adsorbat erfolgt. Dieser Mechanismus wird von experimenteller Seite sehr gut bestätigt. Die Abnahme des SH-Signals bei Adsorption von O und CO auf $Rh(111)$ ist in beiden Fällen nahezu identisch[4]. Außerdem waren die Ergebnisse sehr insensitive in Bezug auf unterschiedliche Laserfrequenzen. Jantz et al.[82] führten sehr detaillierte SHG-Experimente bei O -Adsorption auf Al durch. Sie erhielten ähnliche Ergebnisse (eine monotone Abnahme des SH-Signals mit zunehmender Bedeckung) für Adsorption an unterschiedlichen Kristallebenen und mit verschiedenen Laserfrequenzen. Sie benutzten sogar O -Adsorption an gestuften Al -Oberflächen, um das SH-Signal der Stufen zu unterdrücken, da der Beitrag des adsorbierten Sauerstoffs selbst zum SH-Signal vernachlässigt werden kann[6].

Bei Sauerstoff-Adsorption auf Aluminium scheint auch ein quantitativer Vergleich von Theorie und Experiment möglich zu sein. Jantz et al.[82] erhiel-

ten bei $O/Al(111)$ für eine p -polarisierte Fundamentale und eine p -polarisierte zweite Harmonische bei einer Wellenlänge $\lambda = 580nm$ und Einstrahlwinkel $\theta = 67.5^\circ$ eine monotone Abnahme des SH-Signals als Funktion der Bedeckung. Aus den experimentellen Daten (siehe Abb. 6.19) läßt sich im Bereich unterhalb 1/3 Monolage die nichtlineare Polarisierbarkeit pro Adatom $\delta\mu_2$ mit Gl. 2.24 und 6.17 rekonstruieren. Mit der Dielektrizitätskonstante des freien Elektronengases $\epsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2/\omega^2 \approx -\omega_p^2/\omega^2$ vereinfacht sich Gl. 2.24 zu

$$I_{2\omega}^{M(A)} \sim |1 - 2b + 0.5 a^{M(A)}(\omega) \sin^2 \vartheta|^2. \quad (6.48)$$

Die Verwendung der Dielektrizitätskonstante für reales Aluminium in Gl. 2.24 halten wir nicht für sinnvoll, da dies eine Vermischung verschiedener Modelle bedeuten würde. Mit den Parametern für unser Jellium-Modell $b = -1$ und $a^M = -25.5$ liefert das Experiment den Wert $\delta\mu_2^{exp} \approx 0.4 \cdot 10^4$ (siehe Abb. 6.19), wohingegen unsere Rechnungen $\delta\mu_2 \approx 2 \cdot 10^4$ ergeben. Diese recht große Überschätzung kommt wahrscheinlich daher, daß O möglicherweise in die Al -Oberfläche eindringt. Messungen der Austrittsarbeit des Systems O/Al ergeben nämlich nicht den erwarteten Anstieg[83]. Die Austrittsarbeit bleibt bis ca. 1/3 Monolage konstant und wird dann sogar kleiner. Bei Eindringen des Atoms in das Metall nimmt jedoch nach Abschnitt 6.3.5 der Einfluß des Adatoms auf die nichtlineare Polarisierbarkeit rasch ab. Die Autoren[83] schließen außerdem aus ihren experimentellen Daten auf die Ausbildung einer zweiten Schicht Sauerstoff und das Auftreten einer Oxidationsphase ab ca. 1/3-Monolage Bedeckung. Dies würde auch die Abweichung der experimentellen SHG-Daten oberhalb eben dieser Bedeckung von unserem Modell erklären (siehe Abb. 6.19). Das Atom+Jellium-System liefert offensichtlich für das Chemisorptions-System O/Al keine adäquate Beschreibung, was die Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment verursacht.

Kapitel 7

Schlußbemerkungen

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Adsorbaten auf die Erzeugung der zweiten Harmonischen an Jellium-Oberflächen in adiabatischer Näherung untersucht. Die Anwendung der Dichte-Funktional-Theorie, also einer *First-Principles*-Methode, offenbarte eine extreme Sensitivität des nichtlinearen, elektronischen Response der Metalloberfläche gegenüber Chemisorption von Atomen. Je nach Art des Adatoms können dabei zwei grundsätzlich verschiedene physikalische Mechanismen unterschieden werden, die auch von mehreren Experimenten bestätigt werden: Die Reduktion des SH-Response der Oberfläche beruht bei Akzeptoren i.w. auf einer Ladungslokalisierung am Adsorbat und damit auf einer Reduzierung der Dichte der freien Elektronen. Die Abnahme des SH-Signals ist für verschiedene Adsorbate von gleicher Größenordnung; SHG-Experimente fallen also für diesen Fall wenig adsorbat-spezifisch aus. Auch wird die Frequenz des verwendeten Lasers einen geringen Einfluß ausüben. Im Ggs. zu Akzeptoren ist für die Erhöhung des nichtlinearen Response durch Donatoren und kovalent gebundene Adatome die adsorbat-spezifische Polarisierbarkeit verantwortlich, wogegen der Effekt des Ladungstransfers vernachlässigt werden kann. Aufgrund der Adatom-Resonanzen wird die Größe des SH-Signals sehr empfindlich von der verwendeten Laserfrequenz abhängen. Diese SHG-Experimente fallen somit adsorbatspezifisch aus.

Es konnte ferner gezeigt werden, daß bei allen untersuchten Adsorbaten die Adatom-Dipolfelder im Vakuum einen wichtigen langreichweitigen Effekt bewirken, der die Response-Eigenschaften der Oberfläche stark beeinflusst. Bei Alkali-Adsorbaten führt dies bereits bei sehr kleinen Bedeckungen zu einer Adatom-Adatom-Wechselwirkung, die für die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit und des SH-Signals verantwortlich ist.

Offensichtlich erlauben Dichte-Funktional-Rechnungen ein weitgehendes Verständnis des SH-Response von einfachen Metalloberflächen, die sich näherungsweise im Jellium-Modell beschreiben lassen. Bei sauberen *Al*-Oberflächen

hält die Theorie sogar einem quantitativen Vergleich mit dem Experiment stand; die Diskrepanz ist kleiner als ein Faktor 2. Der Einfluß von Adsorbaten konnte in der vorliegenden Arbeit zumindest qualitativ verstanden werden.

Eine naheliegende Verbesserung der hier verwendeten adiabatischen Rechnung läge in der Anwendung der zeitabhängigen Dichte-Funktional-Theorie, was allerdings mit großen numerischen Schwierigkeiten verbunden sein wird. Dies ließe aber eine interessante Diskussion der spektroskopischen Möglichkeiten mit SHG zu. Eine der dringlichsten Aufgaben der Theorie in nächster Zukunft wird sicher die Untersuchung von Bandstruktur-Effekten sein, die u.a. für die Anisotropie des SH-Response und für Resonanzen mit Oberflächen-Zuständen verantwortlich sind. Als einfachste Möglichkeit bietet sich wohl wieder Al an, wobei das Gitter durch einfache Pseudo-Potentiale repräsentiert wird.

Abschließend muß gesagt werden, daß zwar die Sensitivität des nichtlinearen elektronischen Response gegenüber geringsten Veränderungen des Oberflächen-Potentials SHG zu einem interessanten Werkzeug der Oberflächen-Analyse und zu einem sehr interessanten Objekt der Grundlagenforschung überhaupt macht. Eine exakte, quantitative Interpretation der experimentellen Ergebnisse im Rahmen einer mikroskopischen Theorie erscheint jedoch aufgrund der Komplexität des Problems, abgesehen von sehr einfachen Systemen, als schwierig. Die vorliegende Theorie ist aber geeignet, qualitative Trends des Einflusses verschiedener Adsorbate auf SHG wiederzugeben und ihre physikalischen Ursachen zu erklären.

Literaturverzeichnis

- [1] Y.R. Shen, *Nature* **337**, 519 (1989).
- [2] G.L. Richmond, J.M. Robinson and V.L. Shannon, *Prog. Surf. Sci.* **28**, pp. 1-70 (1988).
- [3] R.B. Hall, J.N. Russel, J. Miragliotta and P.R. Rabinowitz, *Chemistry and Physics of Solid Surfaces VIII*, R. Vanselow and R. Howe, ed., pp. 87-131 (Springer, Berlin, 1990).
- [4] H.W.K. Tom, C.M. Mate, X.D. Zhu, J.E. Crowell, T.F. Heinz, G.A. Somorjai and Y.R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 348 (1984).
- [5] T.F. Heinz, M.M.T. Loy and W.A. Thomson, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 63 (1985).
- [6] S. Janz, D.J. Bottomley, H.M. van Driel and R.S. Timsit, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1201 (1991).
- [7] F. Brown, R.E. Parks and A.M. Sleeper, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 1029 (1965).
- [8] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters and G. Weinreich, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118 (1961).
- [9] S.S. Jha, *Phys. Rev.* **140**, A2020 (1965).
- [10] N. Bloembergen, R.K. Chang, S.S. Jha and C.H. Lee, *Phys. Rev.* **174**, 813 (1968).
- [11] J. Rudnick and E.A. Stern, *Phys. Rev.* **B4**, 4274 (1971).
- [12] D. Guidotti, T.A. Driscoll and H.J. Gerritsen, *Solid State Commun.* **46**, 337 (1983).
- [13] J.A. Litwin, J.E. Sipe and H.M. van Driel, *Phys. Rev. B* **31**, 5543 (1985).
- [14] H.W.K. Tom and G.D. Aumiller, *Phys. Rev. B* **33**, 8818 (1986).

- [15] C.K. Chen, T.F. Heinz, D. Ricard and Y.R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 1010 (1981).
- [16] M. Weber and A. Liebsch, Phys. Rev. **B35**, 7411 (1987).
- [17] A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. **61**, 1233 (1988).
- [18] A. Liebsch and W.L. Schaich, Phys. Rev. **B40**, 5401 (1989).
- [19] R. Murphy, M. Yeganeh, K.J. Song and E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. **63**, 318 (1989).
- [20] S. Janz, K. Pedersen and H.M. van Driel, Phys. Rev. **B44**, 3943 (1991).
- [21] M. Weber and A. Liebsch, Phys. Rev. **B36**, 6411 (1987).
- [22] N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. **B1**, 4555 (1970).
- [23] H. Ishida and A. Liebsch, Phys. Rev. **B42**, 5505 (1990).
- [24] N.D. Lang and A.R. Williams, Phys. Rev. **B18**, 616 (1978).
- [25] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, 864 (1964).
- [26] W. Kohn and L.J. Sham, Phys. Rev. **140A**, 1133 (1965).
- [27] N.D. Lang and W. Kohn, Phys. Rev. **B7**, 3541 (1973).
- [28] J.E. Sipe, D.J. Moss and H.M. van Driel, Phys. Rev. **B35**, 1129 (1987).
- [29] Y.R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, Wiley, New York (1984).
- [30] T.F. Heinz, Ph.D. Dissertation, University of California, Berkeley 1982.
- [31] P. Guyot-Sionnest, W. Chen and Y.R. Shen, Phys. Rev. **B33**, 8254 (1986).
- [32] J.E. Sipe, V. Mizrahi and G.I. Stegeman, Phys. Rev. **B35**, 9091 (1987).
- [33] P. Guyot-Sionnest and Y.R. Shen, Phys. Rev. **B35**, 4420 (1987).
- [34] P. Bratu, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München (1993).
- [35] S. Goller, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München (1993).
- [36] M. Corvi and W.L. Schaich, Phys. Rev. **B33**, 3688 (1986).
- [37] W.L. Schaich and A. Liebsch, Phys. Rev. **B37**, 6187 (1988).

- [38] J.D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1975).
- [39] A. Zangwil and P. Soven, *Phys. Rev. A* **21**, 1561 (1980).
- [40] V. M. Akulin (private communication).
- [41] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, 1976).
- [42] E.P. Wigner, *Phys. Rev.* **46**, 1002 (1934).
- [43] S. Lundqvist and N.H. March (eds.): *Theory of the Inhomogenous Electron Gas* (Plenum, 1983).
- [44] N.D. Lang, *Solid State Physics* **28**, 225 (1973).
- [45] F. Garcia-Moliner and F. Flores, *Introduction to the Theory of Solid Surfaces* (Cambridge, 1979).
- [46] L. Hedin and B.I. Lundqvist, *J. Phys.* **C7**, 37 (1974).
- [47] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev.* **B13**, 4274 (1976).
- [48] W. Kohn and P. Vashishta, in Ref. [43].
- [49] O. Gunnarson, M. Jonson and B.I. Lundqvist, *Phys. Rev.* **B20**, 3136 (1979).
- [50] A.R. Williams and U. von Barth, in Ref. [43].
- [51] N.D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B3**, 1215 (1971).
- [52] F. Schreier, Dissertation, Ludwig-Maximilian-Universität München (1989).
- [53] D.C. Langreth, *Phys. Rev.* **B5**, 2842 (1972).
- [54] A.K. Theophilou and A. Modinos, *Phys. Rev.* **B6**, 801 (1972).
- [55] J. Mathews and R.L. Walker, *Mathematical Methods of Physics* (Benjamin/Cummings, 1970).
- [56] A.R. Williams and J. van W. Morgan, *Journal of Phys.* **C7**, 37 (1974).
- [57] A. Messiah, *Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam, 1961), Vol. I, p. 489.

- [58] W.L. Schaich and K. Kempa, Phys. Scr. **35**, 204 (1987).
- [59] A. Liebsch, J. Phys. C**19**, 5025 (1986).
- [60] B.N.J. Persson and N.D. Lang, Phys. Rev. B**26**, 5409 (1982).
- [61] B.N.J. Persson and S. Andersson, Phys. Rev. B**29**, 4382 (1984).
- [62] B.N.J. Persson and E. Zaremba, Phys. Rev. B**31**, 1863 (1985).
- [63] P.J. Feibelman, Prog. Surf. Sci., **12**, 287 (1982).
- [64] A. Chizmeshya and E. Zaremba, Phys. Rev. B**37**, 2805 (1988).
- [65] H. Sonnenberg and H. Heffner, J. Opt. Soc. Am. **58**, 209 (1968).
- [66] J.C. Quail and H.J. Simon, Phys. Rev. B**31**, 4900 (1985).
- [67] T.B. Grimley, Proc. Phys. Soc. **90**, 751 (London, 1967) and **92**, 776 (London, 1967).
- [68] B. Gumhalter, V. Zlatic, Fizika **13**, 73 (1981).
- [69] J. Rudnick, Phys. Rev. B**5**, 2863 (1972).
- [70] K.H. Lau and W. Kohn, Surf. Sci. **75**, 69 (1978).
- [71] T.L. Einstein and J.R. Schrieffer, Phys. Rev. B**7**, 3629 (1973).
- [72] N.H. March, Phys. Rev. B**39**, 1385 (1989) and references therein.
- [73] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer (Berlin, Heidelberg, NewYork, 1990).
- [74] B.N.J. Persson, L.H. Dubois, Phys. Rev. B**39**, 8220 (1989).
- [75] Z. Rosenzweig and M. Asscher, Surf. Sci. **204**, L732-L738 (1988).
- [76] F. Marlow, Surf. Sci. **254**, L493-L496 (1991).
- [77] P.G. Dzhavakhidze, A.A. Konyshchev, A. Liebsch and M. Urbakh, Phys. Rev. B**45**, 9339 (1992).
- [78] B.N.J. Persson and H. Ishida, Phys. Rev. B**42**, 3171 (1990).
- [79] A. Hohlfeld and K. Horn, Surf. Sci **211/212**, 844-856 (1989).

- [80] H.W.K. Tom, C.M. Mate, X.D. Zhu, J.E. Crowell, Y.R. Shen and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **172**, 466 (1986).
- [81] S. Janz, Ph.D. Dissertation, University of Toronto (1991).
- [82] S. Janz, K. Pedersen, H.M. van Driel and R.S. Timsit, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**, 1506 (1991).
- [83] R. Michel, J. Gastaldi, C. Allasia and C. Jourdan, *Surf. Sci* **95**, 309 (1980).

Danksagung

Zum Schluß möchte ich allen danken, die zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. K.L. Kompa für die Möglichkeit, diese in der Abteilung Laserchemie des Max-Planck-Instituts für Quantenoptik anzufertigen.

Herrn Prof. Dr. M. Kleber für die Übernahme der Betreuung und manch wertvolle Ratschläge.

Herrn Dr. F. Rebentrost für die Anregung und Förderung dieser Arbeit, für sein fortwährendes Interesse und zahlreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. N.D. Lang¹ für das Überlassen seines Computerprogramms zur Chemisorption, das als Ausgangspunkt diente und ohne welches diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Herrn Prof. Dr. B. Gumhalter² für aufschlußreiche Gespräche über langreichweitige Wechselwirkungen im Zusammenhang mit Adsorption an Metallen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 338.

Zu guter letzt meinen Mitstreitern und mit und unter mir Leidenden, die alle Strapazen der vergangenen drei Jahre erträglich gemacht haben. Insbesondere erwähnen möchte ich meine Zimmergenossen Michael Hintenender und Michael Hartmann, die immer zu einem schrägen Witz aufgelegt waren. Dank auch Claus Hillermeier, Stefan Zimmermann und Marc Welling für die Visionen *danach* und *weit weg* von Garching und auch Thomas Altenmüller, Walter Nissl, Susanne Goller ... und allen anderen, die ich nicht namentlich erwähnen kann, die aber alle das Leben in der Garchinger Enklave angenehmer gemacht haben.

¹IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown Heights, New York

²Institut für Physik, Universität Zagreb

