

Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen

Im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Cornelius Gahl

Mai 2004

Eine elektronische Version dieser Arbeit (PDF) ist ab November 2004 auf dem
Dissertationsserver der Freien Universität Berlin (<http://www.diss.fu-berlin.de>) verfügbar.

email: cornelius@mulch-gahl.de

Diese Arbeit entstand in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Wolf in der Zeit von Mai 2000 bis August 2001 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Physikalische Chemie, unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Ertl und bis Mai 2004 am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin.

Berlin, im Mai 2004

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf

Zweitgutachter: Prof. Dr. Karl-Heinz Rieder

Datum der Disputation: 25. Juni 2004

Kurzfassung

Mittels zeit- und winkelaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) ist die Dynamik von Überschusselektronen in molekular dünnen Eisschichten auf Metalloberflächen untersucht worden. Ziel dieser Arbeit ist es, zum Verständnis fundamentaler Wechselwirkungsmechanismen zwischen einem Elektron und einer molekularen Umgebung beizutragen. Insbesondere wird der Einfluss der Struktur auf die Elektronendynamik aufgezeigt. Es wurden unterschiedliche Lokalisierungsphänomene in amorphen und in kristallinen Eisschichten gefunden. In amorphen Schichten findet eine Solvatisierung lokalisierter Zustände am Leitungsbandboden der Eisschicht statt. Der Solvatisierungsprozess äußert sich einerseits in einer kontinuierlichen energetischen Verschiebung des elektronischen Zustands, die auf der Cu(111)-Oberfläche über 1.5 ps verfolgt werden konnte. Darüber hinaus ist die Stabilisierung mit einer zunehmenden räumlichen Einschnürung der Wellenfunktion verknüpft, die sich in einer Verbreiterung der Impulsverteilung parallel zur Oberfläche und in einer Verringerung der Rücktransferrate solvatisierter Elektronen ins Metallsubstrat äußert. Die Solvatisierungsdynamik zeigt eine ausgeprägte Bedeckungsabhängigkeit, die darauf zurückgeführt wird, dass bei Bedeckungen < 2 BL vermehrt Wassermoleküle an der Solvathülle beteiligt sind, die nicht mit 4 Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert sind und dementsprechend schneller auf die Ladung reagieren können. Ferner wird die Solvatisierungsdynamik durch die Relaxationsdynamik angeregter Elektronen im Substrat beeinflusst. So findet man auf der Ru(001)-Oberfläche nicht nur einen deutlich schnelleren Zerfall der Population, sondern auch eine schnellere Stabilisierung lokalisierter Elektronen. Das Solvatisierungsverhalten unterscheidet sich in amorphen und kristallinen Eisschichten ähnlich wie das Lösungsverhalten von Ionen in flüssigem Wasser und kristallinem Eis. In letzterem wird auf der Femtosekundenzeitskala keine Solvatisierung beobachtet. Stattdessen werden an speziellen Defekten in der Grenzschicht zum Vakuum eingefangene Elektronen nachgewiesen, die Lebensdauern bis in den Minutenbereich aufweisen. Lebensdauern in dieser Größenordnung sind für elektronische Zustände wenige Ångström vor einer Metalloberfläche bei einer Energie von 2 eV über dem Fermi-Niveau nicht mehr in einem Einteilchenbild zu verstehen. Als Erklärung wird vorgeschlagen, dass das Elektron an Solvatmoden ankoppelt und sich so ein Komplex mit hoher effektiver Masse bildet. Auf derselben Zeitskala wie der Populationszerfall erfolgt eine Stabilisierung um mehrere 100 meV, die entsprechend einem dielektrischen Relaxationsprozess stark temperaturabhängig ist. Es werden erste Experimente vorgestellt, die auch die Umkehrung des Stabilisierungsprozesses nach Photoemission des Elektrons zugänglich machen. Außerdem wird gezeigt, dass eingefangene Elektronen als Auslöser chemischer Reaktionen eingesetzt werden können.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	i
Abbildungsverzeichnis	vii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	7
2.1 Wasser und Eis bei Normaldrücken	7
2.1.1 Das Wassermolekül	8
2.1.2 Die Wasserstoffbrückenbindung	9
2.1.3 Kristallines Eis	10
2.1.4 Die relevanten Phasen des Wassers	14
2.1.5 Elektronische Struktur von kristallinem und amorphem Eis	18
2.1.6 Solvatisierung und Einfang von Elektronen	20
2.1.7 Adsorption auf Metalloberflächen, Struktur der Eisgrenzflächen	25
2.2 Elektronische Struktur der Metallsubstrate	30
2.2.1 Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche	30
2.2.2 Elektronische Struktur der Ru(001)-Oberfläche	31
2.2.3 Bildladungszustände an sauberen Metalloberflächen	32
2.3 Modifizierte Bildladungszustände an adsorbatbedeckten Metalloberflächen	35
2.4 Lichtinduzierte Ladungs- und Energietransferprozesse	37
2.5 Zwei-Photonen-Photoemission	42
2.5.1 Beschreibung der 2PPE	44
2.5.2 Polarisationsabhängigkeit, Symmetrie der Wellenfunktion	45
2.5.3 Winkelabhängigkeit, Dispersion parallel zur Oberfläche	46
3 Experiment	49
3.1 Probenpräparation und -charakterisierung	50
3.1.1 UHV-System	50
3.1.2 Präparation der Metalloberflächen	54
3.1.3 Präparation der Adsorbatschichten, Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	57
3.2 Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie	60
3.2.1 Lasersystem	60
fs-Verstärkersystem	61
Frequenzkonversion und Pulspräparation	63

3.2.2	Elektronenflugzeitspektrometer	68
	Signalverarbeitung, Flugzeitmessung	68
	Energiemessung	71
	Parallelimpulsmessung	73
3.2.3	Grundlegende Analyse der 2PPE-Spektren und Messprinzipien	77
4	Elektronensolvatisierung in amorphen Eisschichten	83
4.1	Elektronendynamik in amorphem Eis auf Cu(111) im Überblick	84
4.2	Elektronische Struktur der statischen amorphen Eisschicht	85
4.3	Bildung solvatisierter Elektronen	89
4.3.1	Lokalisierung	89
4.3.2	Stabilisierung	90
4.3.3	Konkurrenzprozess Rücktransfer ins Substrat	91
4.3.4	Entwicklung der Linienform	92
4.3.5	Räumliche Ausdehnung der lokalisierten Zustände	93
4.3.6	Respons der Solvathülle	99
4.3.7	Diskussion der Bildung solvatisierter Elektronen	101
4.4	Bedeckungsabhängigkeit der Solvatisierung	104
4.5	Elektronensolvatisierung in amorphem Eis auf Ru(001)	108
5	Delokalisierte Zustände in kristallinen Eisschichten	113
5.1	Elektronendynamik in kristallinen Eismultilagen auf Ru(001)	115
5.2	Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit	117
5.3	Bildladungszustände auf der Bilage D ₂ O/Ru(001)	119
5.3.1	Energetik und Dynamik	119
5.3.2	Dispersion	122
6	Elektroneneinfang in kristallinen Eisschichten	125
6.1	Populations- und Depopulationsmechanismus	128
6.2	Populationsdynamik	129
6.2.1	Pump-Probe-Spektroskopie auf der Sekundenzeitskala	133
6.2.2	Diskussion des Lokalisierungs- und Stabilisierungsprozesses	134
6.3	Bedeckungsabhängigkeit und photoinduzierte Strukturänderung	139
6.4	Einfluss der Temperatur	142
6.4.1	Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie	143
6.4.2	Temperaturabhängigkeit der 2PPE-Intensität	146
6.5	Relaxationsdynamik der Solvathülle	150
6.6	Einfluss von Edelgas-Deckschichten auf eingefangene Elektronen	153
6.7	Photochemie mit eingefangenen Elektronen	154
7	Zusammenfassung und Ausblick	157
A	Bildladungszustände vor der Ru(001)-Oberfläche	161
	Literaturverzeichnis	167

Apparative Komponenten	183
Abkürzungen	185
Publikationen	187
Danksagung	189
Akademischer Lebenslauf	191

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der 2PPE-Experimente	3
2.1	Aufbau des Wassermoleküls	8
2.2	Wasserstoffbrückenbindung	9
2.3	Kristallstruktur von Eis I _h	11
2.4	Struktur von Eis I _h und Eis XI	12
2.5	Protonische Punktdefekte und DV-Defekt	13
2.6	Vereinfachtes Phasendiagramm für den Niederdruckbereich	15
2.7	Skizze zur Struktur von amorphem Eis	16
2.8	Diffusivität von Wasser und Eis	17
2.9	UV-Absorptionsspektren von Eis	18
2.10	Bandstruktur eines amorphen Festkörpers	19
2.11	Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in D ₂ O	20
2.12	Cavity-Modell des solvatisierten Elektrons	22
2.13	Absorptions- und Photoelektronenspektrum von Clustern	23
2.14	Absorptionsspektren lokalisierter Elektronen in D ₂ O-Glass	24
2.15	Struktur der idealen adsorbierten Wasserbilage	25
2.16	Struktureller Isotopeneffekt der Wasserbilage auf Ru(001)	27
2.17	Molekulardynamikrechnungen zur Grenzflächenstruktur von Eis	28
2.18	Projizierte Cu-Bandstruktur	30
2.19	Bandstruktur von Ruthenium	32
2.20	Wellenfunktionen der Bildladungszustände $n=1$ und 2 auf Cu(111)	33
2.21	Wellenfunktionen der Bildladungszustände $n=3-7$	35
2.22	Modifiziertes Bildladungspotential nach dem DCM	36
2.23	Anregungs- und Zerfallsmechanismen	38
2.24	MGR-Modell	39
2.25	Polaronenbildung	40
2.26	Intrabandstreuung	41
2.27	Schema der zeitaufgelösten 2PPE	42
2.28	2PPE-Anregungsprozesse	43
3.1	Experimenteller Aufbau (schematisch)	49
3.2	Aufbau des UHV-Systems (FUB)	51
3.3	Probenhalterung	52
3.4	Gasdosiersystem	53
3.5	TDS zur Temperatureichung	54

3.6	Cu(111): LEED und 2PPE-Spektrum	55
3.7	LEED-Bild und Auger-Elektronenspektrum der Ru(001)-Oberfläche	56
3.8	TDS von CO/Ru(001)	56
3.9	TDS von D ₂ O/Cu(111)	57
3.10	TDS-Serie von D ₂ O/Ru(001) präpariert bei $T=100$ K	58
3.11	TDS-Serie von D ₂ O/Ru(001) für verschiedene Präparationstemperaturen	59
3.12	TDS von D ₂ O/Ru(001) bei 164 K	59
3.13	Aufbau des Lasersystems an der FUB	61
3.14	Spektren von Mira und RegA	63
3.15	Laserspektren der OPAs	66
3.16	Laserspotprofile am Ort der Probe	67
3.17	Elektronen-Flugzeitspektrometer	68
3.18	Datenaufnahme und Experimentsteuerung	69
3.19	Geometrie der Dispersionsmessungen	74
3.20	Skizze zur Winkelauflösung des TOF	75
3.21	Winkel- und Impulsauflösung des TOF	75
3.22	Korrektur der Absaugspannung	76
3.23	Energieskalen eines 2PPE-Spektrums	77
3.24	exemplarische 2PPE-Spektren	79
3.25	Geometrie der Polarisationsmessungen	79
3.26	exemplarische zeitaufgelöste 2PPE-Messung	81
4.1	Schema zur Elektronendynamik in adsorbierten Eisschichten	83
4.2	Elektronendynamik in 4 BL D ₂ O/Cu(111)	84
4.3	Winkelabhängige 2PPE-Spektren von 3 BL D ₂ O/Cu(111)	86
4.4	Zerlegung winkelabhängiger 2PPE-Spektren in 2 Peaks	87
4.5	DCM für Eis/Cu(111)	89
4.6	Stabilisierungs- und Populationsdynamik solvatisierter Elektronen	90
4.7	Linienform solvatisierter Elektronen	92
4.8	Winkelaufgelöste Photoemission aus einem lokalisierten Zustand in k -Raum	94
4.9	Polarisationsabhängigkeit	95
4.10	Vergleich Dispersionsmodell mit Experiment	97
4.11	Intensitätsverteilung im $k_{ }$ -Raum	98
4.12	Isotopeneffekt in der Solvatisierung	99
4.13	Temperaturabhängigkeit der Solvatisierung	100
4.14	Schematische Darstellung der Solvatisierung	101
4.15	zeitabhängige 2PPE-Spektren für verschiedene Bedeckungen	105
4.16	STM-Untersuchungen an amorphem D ₂ O/Cu(111)	106
4.17	Bedeckungsabhängigkeit der Solvatisierung	107
4.18	Veranschaulichung der Solvatisierung im Volumen und an der Eisoberfläche	108
4.19	Elektronendynamik in amorphem Eis auf Ru(001)	109
4.20	Vergleich der Solvatisierungsdynamik auf Cu(111) und Ru(001)	110
5.1	2PPE+TDS von 5 BL D ₂ O/Ru(001)	114
5.2	Elektronendynamik in amorphem und kristallinem Eis auf Ru(001)	116

5.3	Θ -Abhängigkeit der elektronischen Struktur von kristallinem $D_2O/Ru(001)$	118
5.4	Dynamik der Bildladungszustände auf 1 BL $D_2O/Ru(001)$	120
5.5	XCs der Bildladungszustände auf 1 BL	121
5.6	Dispersionsmessung von 1 BL $D_2O/Ru(001)$	122
6.1	2PPE-Spektrum langlebiger Elektronen in kristallinem Eis	125
6.2	Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Länge der UV-Pulse	126
6.3	Dispersion von e_T	127
6.4	Photonenenergieabhängigkeit von e_T	128
6.5	Schema des Anregungs- und Depopulationsprozesses von e_T	129
6.6	Depopulation von e_T mit 0.83 eV (1500 nm)	129
6.7	Populations- und Depopulationsdynamik von e_T	130
6.8	Fluenzabhängigkeit langlebiger Elektronen	132
6.9	Pump-Probe-Messungen von e_T	133
6.10	Stabilisierung lokalisierter Elektronen	134
6.11	Skizze zur Abschätzung der Energiebarriere	135
6.12	XC-Vergleich zwischen amorpher und halbkristalliner Schicht	138
6.13	Einfluss von UV-Licht auf e_T und Φ	139
6.14	Temperaturabhängigkeit von e_T : konstante Position	142
6.15	Temperaturabhängigkeit von e_T : variable Position	143
6.16	Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie von e_T	144
6.17	Simulation der Peakverschiebung von e_T mit der Temperatur	145
6.18	Temperaturabhängigkeit der Intensität von e_T	146
6.19	Schema zur Relaxationsdynamik der Solvathülle	150
6.20	Relaxation der Umgebung von e_T nach der Depopulation	151
6.21	Vergleich zwischen Stabilisierung und Destabilisierung von e_T	152
6.22	Einfluss von Xe-Deckschichten auf eingefangene Elektronen	153
6.23	Einfluss von O_2 in der Gasphase	155
6.24	Skizze des Reaktionsmechanismus von O_2 mit eingefangenen Elektronen	156
A.1	Bildladungszustände auf $Ru(001)$	162
A.2	Bildladungszustände auf $Ru(001)$: Spektren und Kreuzkorrelationen	163
A.3	Quantenschwebungen zwischen Bildladungszuständen	164

