

# 1 Einleitung

Der Elektronentransfer über eine Grenzfläche hinweg spielt eine entscheidende Rolle bei einer Reihe technologisch relevanter Prozesse, etwa in der Photovoltaik, der Elektrochemie und Katalyse oder dem sich neu entwickelnden Feld der molekularen Elektronik. In der Photochemie an Metalloberflächen kommt es in vielen Fällen durch den Ladungstransfer angeregter Elektronen in einen normalerweise unbesetzten Adsorbatzustand zu einem Energietransfer in Kernbewegungen des Adsorbats, der zu einer Reaktion führen kann [Zho91, Zhu94, Bon99, Den03a]. Wie groß dabei der Energietransfer ist, hängt u. a. von der Lebensdauer des angeregten Zustands und dessen Lokalisierungsgrad ab.

Die Dynamik derartiger Elementarprozesse spielt sich typischerweise auf der Zeitskala von Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) ab. Sie ist deshalb erst mit der Entwicklung der Femtosekundenlaser einer experimentellen Untersuchung zugänglich geworden. In der Gasphase ist es so möglich geworden, die zeitliche Entwicklung der an einer photoinduzierten Reaktion beteiligten elektronischen Zustände zu untersuchen [Zew94, Ass98]. An Metalloberflächen führt die Ankopplung an die Vielzahl möglicher Anregungen im Substrat jedoch dazu, dass die Lebensdauer angeregter Zustände in chemisorbierten Molekülen in den meisten Fällen sehr kurz ist (1–10 fs). Es ist deshalb erst in wenigen Systemen ansatzweise gelungen, den Energietransferprozess während einer Reaktion an Metalloberflächen zeitlich aufzulösen. Hier ist vor allem die Schwingungsanregung („frustrierte“ Desorption) von Cs-Atomen auf der Cu(111)-Oberfläche anzuführen, für die mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) die energetische Verschiebung eines antibindenden Cs–Cu-Zustands nachgewiesen werden konnte [Bau99, Pet00].

Viele Untersuchungen zur Elektronendynamik an Metalloberflächen haben sich deshalb auf die Anregung einer Nichtgleichgewichtselektronenverteilung mit anschließender Thermalisierung durch Elektron–Elektron- [Wol97, Pet98, Ech00a] bzw. Elektron–Phonon-Streuung [DF00, Moo02, Lis04] konzentriert. In Konkurrenz zu diesen elementaren Streuprozessen steht hierbei der Energietransport ins Volumen [Kno97b, Bon00]. Außerdem wurde intensiv der Ladungstransfer in Zustände untersucht, die sich von den Bildladungszuständen der sauberen Metalloberfläche ableiten [Fau95, Wei02, Ech04]. Es handelt sich dabei um gebundene Zustände, die sich rein durch den elektronischen Resonanz von Metall und Adsorbat vor der Oberfläche ausbilden und parallel zur Oberfläche delokalisiert sind. Ein Energietransfer in Kernkoordinaten kann aus Bildladungszuständen in geringem Ausmaß durch Elektron–Phonon-Streuung stattfinden [Hot00].

Ein System, an dem sowohl Elektronen- und Energietransferprozesse als auch Lokalisierungsphänomene untersucht werden können, ist die Bildung solvatisierter Elektronen in dünnen Adsorbatschichten. Unter Solvatisierung versteht man allgemein die Stabilisierung einer Ladung durch lokale Rekonfiguration der molekularen Umgebung, wie sie bei Lösungsprozessen eine entscheidende Rolle spielt. Die Bildung solvatisierter Elektronen erfolgt durch Einfang von mehr oder weniger delokalisierten Überschusselektronen. Diese

entstehen, wenn man Elektronen in ein Lösungsmittel injiziert oder aber im Lösungsmittel selbst anregt. Der Elektronensolvatisierung kommt in drei Bereichen Bedeutung zu. Sie ist Modellsystem einerseits für die Wechselwirkung einer Ladung mit einer Lösungsumgebung, andererseits aber auch für den Energietransfer aus einer elektronischen Anregung in Kernbewegungen, wie er bei chemischen Reaktionen häufig auftritt. Außerdem ist der Prozess als solcher relevant bei elektronenvermittelten Reaktionen in Lösungsmitteln und an ihren Grenzflächen. Durch die mit der Solvatisierung verbundene Lokalisierung wird die Wahrscheinlichkeit verringert, dass das Elektron wieder in den Grundzustand relaxieren kann, so dass die Anregungsenergie länger für chemische Reaktionen zur Verfügung steht.

Für alle drei Bereiche ist es nahe liegend, die Untersuchungen zur Elektronensolvatisierung gerade an Wasser bzw. Eis durchzuführen. Wasser ist die wohl bedeutendste chemische Verbindung auf der Erde. Insbesondere ist es das wichtigste Lösungsmittel in der belebten Natur, ebenso wie in technischen Anwendungen und in der Elektrochemie. Andererseits stellt die photokatalytische Spaltung von Wasser zur Produktion von Wasserstoff mit Hilfe von Sonnenlicht im Zusammenhang mit der Erschließung alternativer Energiequellen und -speicher ein aktuelles Ziel der Forschung dar. Große Umweltrelevanz haben die solvatisierten Elektronen in Eis aber auch als reaktive Spezies in der Atmosphärenchemie. So ist gezeigt worden, dass die Bildung solvatisierter Elektronen in Eis den Wirkungsquerschnitt für die photoinduzierte Spaltung von Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen um ein Vielfaches steigern kann [Lu99, Lu01]. Dieser Prozess kann in polaren Stratosphärenwolken durch den UV-Anteil des Sonnenlichts ausgelöst werden und zur Ausbildung des Ozonlochs über den Polargebieten beitragen.

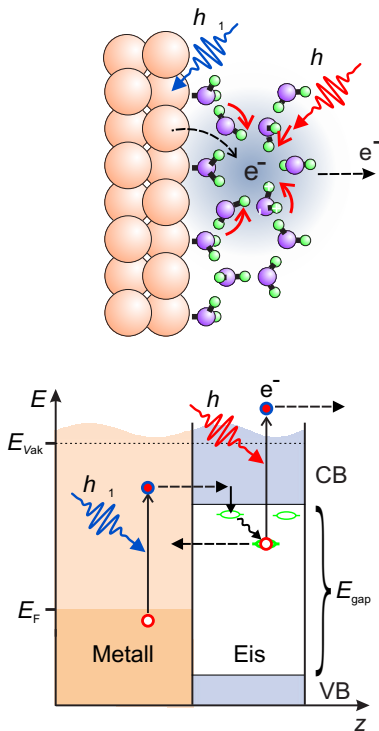
Die Dynamik solvatisierter Elektronen ist sowohl bei der Bildung als auch bei der Anregung aus dem bereits äquilibrierten Zustand schwerpunktmäßig in flüssigem Wasser untersucht worden. Dabei wurden vorwiegend optische, zeitaufgelöste Spektroskopiemethoden angewendet [Mig87, Lon90, Bal99, Kam02, Her02, Lae00]. Die Stabilisierung des Elektrons erfolgt innerhalb weniger Pikosekunden und äußert sich in einer Verschiebung des charakteristischen Absorptionsspektrums zu kürzeren Wellenlängen. Trotz umfangreicher Modellrechnungen ist es allerdings bis heute nicht gelungen, den Ursprung des Absorptionsspektrums zweifelsfrei zu erklären. Ebenso ist die mikroskopische Struktur nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen [Kev81, Pre96, Mug96, Sob02a]. Sehr wenig bekannt ist, wie die Dynamik der Solvatisierung in anderen Phasen von Wasser, speziell in amorphem und kristallinem Eis aussieht [Gil01].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun die Solvatisierung von Elektronen nicht im Volumen von Wasser oder Eis, sondern in Eisschichten mit einer Dicke von wenigen Moleküllagen an der Grenzfläche zu einem Metall untersucht. Auf diese Weise werden elementare Lösungsprozesse mit elektronischen Prozessen an Metalloberflächen kombiniert, so dass man z.B. das Wechselspiel aus Lokalisierung, Stabilisierung und Ladungstransfer studieren kann.

Der Ansatz eröffnet ferner die Möglichkeit, Präparations- und Charakterisierungsmethoden der Oberflächenphysik und -chemie auf die Solvatisierung in Lösungsmitteln anzuwenden. So lassen sich unter Ultrahochvakuum(UHV)-Bedingungen hochreine Adsorbatschichten präparieren, deren Struktur gezielt verändert werden kann, um z.B den Einfluss der Struktur auf die Elektronendynamik zu studieren.

Die Elektronendynamik wurde mittels zeit- und winkelaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissionspektroskopie (2PPE) untersucht, einer *Pump-Probe*-Technik, die es ermöglicht, angeregte elektronische Zustände zu spektroskopieren. So lassen sich gerade die Zustände untersuchen, die in Reaktionen oder Solvatisierungsprozesse unmittelbar involviert sind. Dabei besitzt die 2PPE gegenüber rein optischen Spektroskopiemethoden den Vorteil, dass nicht nur energetische Abstände zwischen Zuständen, sondern sowohl ihre Bindungsenergie als auch die energetische Lage bzgl. der Fermi-Energie des Metallsubstrats ermittelt werden können. Aus winkelabhängigen Messungen ergibt sich zudem der Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche. Derartige Dispersionsmessungen erlauben Rückschlüsse auf die Ausdehnung der Wellenfunktion in der Ebene der Oberfläche.

Der prinzipielle Verlauf des Prozesses ist in Abbildung 1.1 schematisch im Realraum und als Energiediagramm skizziert.



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der 2PPE-Experimente zur Elektronendynamik in adsorbierten Eisschichten: (oben) Durch optische Anregung im Metall werden Elektronen in die Eisschicht injiziert, wo sie durch lokale Umordnung der Wassermoleküle lokalisiert und stabilisiert werden. Durch Photoemission kann die Entwicklung des elektronischen Zustands untersucht werden. (unten) Diagramm der beteiligten Ladungs- und Energietransferprozesse. Die Elementarschritte sind durch Pfeile illustriert: optische Anregung im Metall durch den ersten Laserpuls, Elektronentransfer ins Leitungsband (CB) der Eisschicht, Lokalisierung und Solvatisierung, abschließend Rücktransfer ins Metall oder Photoemission durch einen zweiten Laserpuls.

Ein UV-Laserpuls mit Photonenenergie  $h\nu_1$  regt im Metallsubstrat Elektronen aus besetzten Zuständen unterhalb des Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) in gebundene Zwischenzustände an, wo es aufgrund des Wellenfunktionsüberlapps zu einem Elektronentransfer in das Leitungsband der Eisschicht kommen kann. Hier werden Elektronen mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit an lokalen Potentialminima lokalisiert und anschließend durch eine lokale Umordnung der umgebenden Wassermoleküle stabilisiert. Die große Zahl unbesetzter Zustände in der Nähe der Fermi-Energie führt dazu, dass die Elektronen schließlich durch inelastische Elektron-Elektron-Streuung im Metall wieder relaxieren.

Die Bindungsenergie und Besetzung der angeregten Zustände kann bestimmt werden, indem mit einem zweiten, zeitlich verzögerten Laserpuls ( $h\nu_2$ ) Elektronen photoemittiert und energieaufgelöst nachgewiesen werden. Durch Variation der *Pump-Probe*-Verzögerung

lässt sich die Elektronendynamik direkt in der Zeitdomäne verfolgen.

Der Elektronentransfer zwischen Metall und Eisschicht spielt in dem Gesamtprozess eine wichtige Rolle. Zum Einen werden die angeregten Elektronen in der Eisschicht durch Injektion aus dem Metall erzeugt. Auf diese Weise ist keine optische Anregung innerhalb der Eisschicht erforderlich, die i. Allg. zur Dissoziation von Wassermolekülen führen würde [Cro96]. Zum Anderen ist die Rücktransferrate der Elektronen ein Maß für den Wellenfunktionsüberlapp der angeregten Zustände im Eis mit dem Metall und spiegelt insofern den Lokalisierungsgrad der Elektronen senkrecht zur Oberfläche wider.

Vergleichbare Untersuchungen zu Lokalisierungsphänomenen in Adsorbatschichten sind bislang nur in der Arbeitsgruppe von C. B. Harris in Berkeley (USA) durchgeführt worden. In Alkanschichten auf Ag(111) konnte beispielsweise der Bildungsprozess kleiner Polaronen aufgeklärt werden. Dabei kommt es zwar zu einer Lokalisierung des Elektrons, der Energiegewinn ist jedoch sehr klein [Ge98]. Zeitlich parallel zu den hier vorgestellten Experimenten ist die Solvatisierung von Elektronen aus Bildladungszuständen vor geordneten Alkohol- und Nitrilschichten studiert worden [Mil02,Liu02,Bez04]. Der Übergang von delokalisierten zu lokalisierten Zuständen läuft in diesen Systemen auf der Zeitskala von 100 fs ab.

Ein zentraler Aspekt, in dem die hier vorgestellte Arbeit über die Untersuchungen der Harris-Gruppe hinausgeht, ist der Zusammenhang zwischen Elektronendynamik und Struktur der Adsorbatschicht. Da an dem Respons auf die Überschussladung ein ganzes Ensemble von Molekülen beteiligt ist, sind Lokalisierungs- und Solvatisierungsphänomene stark abhängig von der lokalen Eisstruktur. Diese lässt sich in adsorbierten Eisschichten gezielt beeinflussen, indem man beispielsweise die Präparationsbedingungen, das Substrat, oder aber Parameter wie die Probertemperatur variiert.

Als extrem hat sich der Unterschied zwischen der Elektronendynamik in amorphen und kristallinen Eisschichten herausgestellt. Während man in amorphen Schichten das Frühstadium der Bildung solvatisierter Elektronen bis zu wenigen Pikosekunden nach der Anregung untersuchen kann, beobachtet man in kristallinen Eisschichten angeregte elektronische Zustände mit Lebensdauern im Bereich von Sekunden bis Minuten, wobei selbst auf diesen Zeitskalen der Stabilisierungsprozess noch nicht abgeschlossen ist. Das bedeutet eine Änderung der charakteristischen Zeitskalen um 15 Größenordnungen, ausgelöst durch den strukturellen Übergang amorph-kristallin. Damit angeregte elektronische Zustände in unmittelbarer Nähe einer Metalloberfläche derart lange Lebensdauern aufweisen können, muss es zu einer extremen Entkopplung des Elektrons vom Metall kommen, die in herkömmlichen Bildern kaum zu erklären ist.

**Aufbau der Arbeit** Im folgenden Kapitel (2) werden zunächst die wichtigsten Eigenschaften von Wasser und Eis mit besonderem Gewicht auf der elektronischen Struktur und dem Stand der Forschung zur Solvatisierung von Elektronen vorgestellt. Anschließend wird eine Einführung in die Elektronendynamik an Metalloberflächen und die Grundlagen der Zwei-Photonen-Photoemission gegeben. Der experimentelle Aufbau zur Präparation und Charakterisierung der Proben und zur Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie wurde während dieser Arbeit an der Freien Universität komplett neu realisiert. Hierbei fanden u.a. umfangreiche Verbesserungen bzgl. der Zeitauflösung und Stabilität des La-

---

sersystems statt. Außerdem wurden neue Verfahren zur Aufnahme von 2PPE-Spektren in Echtzeit und bei variabler Proben­temperatur implementiert (Kap. 3). Die übrigen Kapitel der Arbeit beschäftigen sich mit den Ergebnissen zur Elektronendynamik in adsorbier­ten Eisschichten. Dabei steht zunächst, quasi als Modellsystem für den Prozess in der flüssigen Phase, die Solvatisierung von Elektronen in amorphen Eisschichten im Mittel­punkt. Hier kann die Frühphase des Bildungsprozesses von der Elektroneninjektion über die Lokalisierung und die energetische Stabilisierung bis zum Rücktransfer der Elektro­nen ins Metall mitverfolgt werden. Diese Untersuchungen sind schwerpunktmäßig auf der Cu(111)-Oberfläche durchgeführt worden (Kap. 4). Die Elektronendynamik in kristallinen Eisschichten wurde vornehmlich auf einem Ru(001)-Substrat untersucht. Auf der Femtose­kundenzeitskala ist sie von kurzlebigen, parallel zur Oberfläche delokalisierten Zuständen geprägt, die in Kapitel 5 diskutiert werden. Kapitel 6 schließlich ist dem besonderen Phä­nomen des Elektroneneinfangs in kristallinen Eisschichten gewidmet. Der Prozess wird zunächst umfassend charakterisiert. Zum Abschluss werden erste Experimente vorgestellt, wie eingefangene Elektronen als Auslöser für chemische Reaktionen eingesetzt werden kön­nen.

