

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die Grundlagen zum Verständnis der Untersuchungen zur Elektronendynamik an wasserbedeckten Metalloberflächen eingeführt. Dazu werden zunächst die relevanten Eigenschaften von Wasser und Eis im Volumen und als Adsorbat vorgestellt, bevor auf die elektronische Struktur der verwendeten Metallsubstrate Cu(111) und Ru(001) eingegangen wird. Von Bedeutung ist dabei u.a. das Bildladungspotential, das zu einer Serie gebundener Zustände mit hoher Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Metalloberfläche führt. Es folgt eine kurze Einführung in typische Besetzungs- und Zerfallskanäle angeregter elektronischer Zustände an Oberflächen und Energietransferprozesse von elektronischen Anregungen in Kernbewegungen. Am Schluss steht eine Einführung in die zur Untersuchung der elektronischen Struktur und Dynamik an Oberflächen verwendete Methode der Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie.

2.1 Wasser und Eis bei Normaldrücken

Wasser prägt entscheidend unsere Umwelt und unser Leben. Es kommt bei den auf der Erde herrschenden Temperaturen in seinen drei Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig als Eis, Wasser und Dampf vor und bestimmt letztlich den gesamten Energiehaushalt der Erde. Einerseits wird durch die hohe Reflektivität von Eis und Wolken die Bilanz zwischen Sonneneinstrahlung und Reflexion bzw. Abstrahlung von der Erde beeinflusst, andererseits erfolgt aufgrund der hohen Wärmekapazität und der mit den Phasenübergängen verbundenen latenten Wärme ein Großteil des atmosphärischen Energietransports durch Wasser in Form von Luftfeuchte oder Wolken. Die Ozeane und Eiskappen der Pole, die zusammen mehr als 70 % der Erdoberfläche bedecken, stellen riesige Reservoirs dar, um Energie zu speichern oder klimawirksame Gase wie Kohlendioxid zu binden.

Neben seiner klimaregulierenden Wirkung ist Wasser wegen seiner Eigenschaften als Lösungsmittel von zentraler Bedeutung. So bauen die meisten auf der Erde bekannten Lebensformen auf Wasser als Lösungsmittel auf. Entscheidend sind in vielen Fällen die Wechselwirkung mit lokalisierten Ladungen sowie Prozesse an Grenzflächen. Genannt seien hier insbesondere Ladungstransferprozesse, wie sie beispielsweise in biologischen Systemen an Membranen oder bei der Korrosion ablaufen und in kontrollierter Form in der Elektrochemie und heterogenen Katalyse genutzt werden.

Mikroskopisch betrachtet ist das einzelne Wassermolekül¹ sehr einfach gebaut, im Ensemble dagegen weist Wasser sehr komplexe Eigenschaften auf. Die Ursache hierfür ist die Wasserstoffbrückenbindung, die die Moleküle miteinander vernetzt [Mar04].

¹Die meisten Eigenschaften sind sehr ähnlich für H₂O und D₂O. Deshalb werden im Folgenden die Begriffe „Wasser“ und „Eis“ sowie „H₂O“ stellvertretend für beide Isotope verwendet, wenn es nicht speziell um Isotopeneffekte geht.

Entsprechend seiner Relevanz war und ist Wasser Gegenstand intensiver Forschung, sowohl experimentell als auch theoretisch. Trotzdem konnte für viele mikroskopische Prozesse bislang nur ein sehr lückenhaftes Verständnis erlangt werden. Ein Beispiel ist gerade die Solvatisierung von Elektronen, die in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt (vgl. 2.1.6).

In den folgenden Abschnitten wird vom Aufbau des einzelnen Wassermoleküls und der Wasserstoffbrückenbindung ausgehend ein Überblick über die wichtigsten Volumeneigenschaften von Eis I_h gegeben, das die unter Umgebungsbedingungen stabile kristalline Phase darstellt und am besten verstanden ist. Dabei wird insbesondere auf die typischen Defektstrukturen in Eis eingegangen.

An Oberflächen sind vor allem zwei metastabile Phasen von Bedeutung: kubisches Eis I_c , das sich in seinen Eigenschaften kaum von Eis I_h unterscheidet, und amorphes Eis, das in seinen Eigenschaften flüssigem Wasser verwandt ist. Besonderes Augenmerk gilt der elektronischen Struktur von Wasser und Eis. Dabei wird schwerpunktmäßig auf das Phänomen der Elektronensolvatisierung eingegangen. Zum Abschluss werden typische Adsorptionseigenschaften vorgestellt.

2.1.1 Das Wassermolekül

Das Wassermolekül H_2O ist, wie in Abbildung 2.1(a) dargestellt, gewinkelt aufgebaut. Es besitzt 10 Elektronen mit der nominellen Elektronenkonfiguration von O: $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$ und 2 H: $(1s)^1$. In erster Näherung kann man die Bindungsverhältnisse des Wassermoleküls mit Hilfe der Linearkombination von Atomorbitalen (engl. „*linear combination of atomic orbitals*“, LCAO) verstehen. Durch eine sp_3 -Hybridisierung der $(2s)$ - und $(2p)$ -Orbitale bilden sich Wellenfunktionen mit tetraedrischer Symmetrie. Zwei der Orbitale gehen in die Bindung der Protonen ein, die beiden übrigen sind jeweils mit 2 Elektronen besetzt und werden als „lone pairs“ bezeichnet. Die hohe Elektronenaffinität von Sauerstoff führt dazu, dass letztlich hauptsächlich die Orbitale des Sauerstoffs gefüllt sind und die Pro-

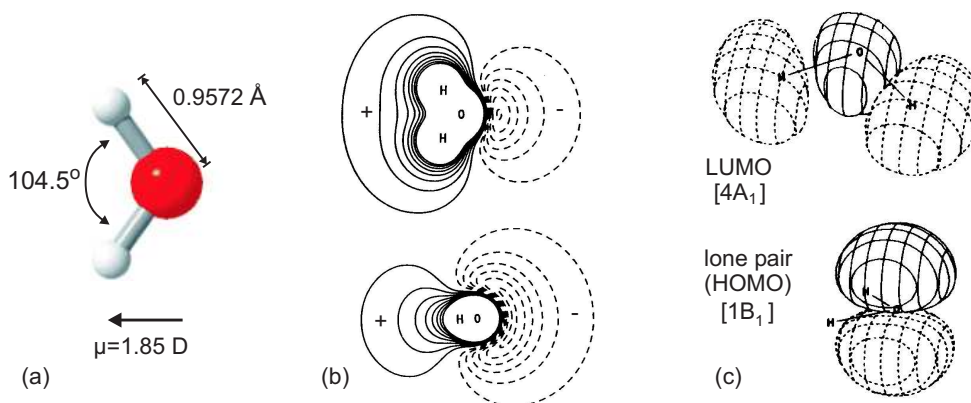


Abbildung 2.1: Aufbau des Wassermoleküls:(a) Geometrie (nach [Lud01]);(b) elektrostatisches Potential, das im Fernfeld in das Dipolfeld übergeht (aus [Thi87]);(c) Molekülorbitale des LUMO und HOMO (nach [Jor73]): Der erste angeregte Zustand des neutralen Moleküls hat eine lineare Gleichgewichtskonfiguration [Pet99]

tonen nur eine leichte Verzerrung der Ladungsdichteverteilung bewirken [Pet99, Fra82]. Abbildung 2.1(b) zeigt eine Rechnung für das aus der Ladungsverschiebung resultierende elektrostatische Potential, das auf eine zusätzliche Ladung wirken würde (aus [Thi87]). Durchgezogene Linien kennzeichnen Bereiche mit positivem Potential, gestrichelte solche mit negativem Potential. Ein Elektron würde demnach zu den Protonen hingezogen. Im Bereich der „lone pairs“ dagegen ergeben sich abstoßende Bereiche. Im Fernfeld geht das Potential in das eines Dipols über. Das Dipolmoment des freien Wassermoleküls hat eine Stärke von 1.85 D^2 . Der rechte Teil der Abbildung zeigt die Molekülorbitale der energetisch höchsten besetzten Orbitale (engl. „highest occupied molecular orbital“, HOMO), die die „lone pairs“ am Sauerstoff darstellen und das erste unbesetzte Orbital (engl. „lowest unoccupied molecular orbital“, LUMO) nach einer Rechnung von [Jor73]. Das LUMO hat eine hohe Aufenthaltswahrscheinlichkeit an den Protonen und hat antibindenden Charakter. Die Gleichgewichtskonfiguration des ersten angeregten Zustands des neutralen Moleküls ist nicht mehr gewinkelt, sondern linear.

2.1.2 Die Wasserstoffbrückenbindung

Der Zusammenhalt der Wassermoleküle untereinander in der Flüssigkeit und in Eis beruht auf der Wasserstoffbrückenbindung, die immer dann auftritt, wenn ein Wasserstoffatom zwischen zwei elektronegativen Atomen wie Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff liegt. Das Wasserstoffatom bleibt im Wasser kovalent an einen Sauerstoff gebunden und die Wassermoleküle bleiben intakt. Man schreibt die Wasserstoffbrückenbindung daher häufig als $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$. Der Abstand $\text{H}\cdots\text{O}$ ist dabei deutlich größer als die kovalente Bindung $\text{O}-\text{H}$. In Abbildung 2.2 ist qualitativ die potentielle Energie in Abhängigkeit von der Position des H-Atoms auf der Verbindungsachse der Sauerstoffatome für eine Wasserstoffbrückenbindung im Vergleich zu einer freien OH-Gruppe gezeigt. Durch die Bindung wird der Potentialtopf

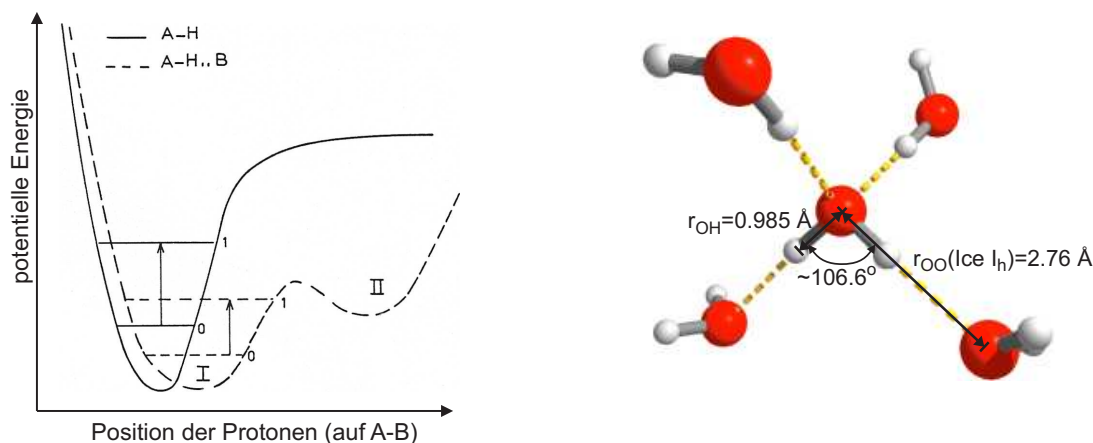


Abbildung 2.2: (links) Potentiellenergiekurve für ein Proton in einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen Atom A und B im Vergleich zu der einer freien O-H-Gruppe (nach [Nov74]). Die Aufweitung des Potentialtopfs führt zu einer Verschiebung der Schwingungsniveaus. (rechts) Tetraedische Anordnung der Wasserstoffbrückenbindungen zu den 4 nächsten Nachbarn (nach [Lud01]).

²Debye, $1\text{D} = 1 \cdot 10^{18} \text{esu cm} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{C m}$

geweitet und der Gleichgewichtsabstand zum kovalent gebundenen Sauerstoff nimmt zu. Es bildet sich ein Doppelmuldenpotential aus, das allerdings nicht symmetrisch ist, weil das zweite Sauerstoffatom bereits zwei kovalente Bindungen zu anderen H-Atomen besitzt. Durch die Aufweitung des Potentialtopfs verschieben sich die Schwingungsniveaus (hier mit 1 und 2 eingezeichnet) und die Frequenz der O–H-Streckschwingung verringert sich. Die Verschiebung der Frequenz ist deshalb ein Maß für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindung. Sie liegt in der Größenordnung von 200 meV ($\sim 20\text{kJ/mol}$) und damit zwischen der der kovalenten und der Van-der-Waals-Bindung.

Das Molekül, das sein kovalent gebundenes H-Atom für die Wasserstoffbrückenbindung zur Verfügung stellt, wird als „Proton-Donor“ bezeichnet, das andere als „Proton-Akzeptor“. Jedes Wassermolekül kann Protonen für 2 Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stellen. Zusätzlich fungieren die „lone pairs“ als „Proton-Akzeptoren“, so dass jedes Molekül zu vier Nachbarmolekülen Wasserstoffbrückenbindungen eingehen kann, wie in Abbildung 2.2(a) dargestellt.

2.1.3 Kristallines Eis

Die Struktur der bei Umgebungsdrücken stabilen Eisphase I_h ist aus vielen Experimenten bekannt. Sie baut sich nach dem in Abbildung 2.2 gezeigten Prinzip auf. Jedes Wassermolekül ist über Wasserstoffbrückenbindungen tetraedrisch mit 4 weiteren Wassermolekülen verknüpft. Für die Positionen der O-Atome ergibt sich, wie in Abbildung 2.3 dargestellt, ein hexagonales Gitter mit 4 O-Atomen pro Einheitszelle. Die Gitterkonstanten sind bei 100 K $a=4.4966\text{ \AA}$ (4.4977 \AA) und $c=7.3204\text{ \AA}$ (7.3228 \AA) für H_2O (D_2O) [Röt94].

Eine essentielle Eigenschaft von Eis I_h ist, dass es für die Orientierung der Wassermoleküle *keine* langreichweitige Ordnung gibt. Die Anordnung der Wasserstoffatome in dem Wasserstoffbrückennetzwerk erfüllt lediglich die sog. Eisregeln, auch als Bernal-Fowler-Pauling-Regeln bekannt [Pau35, Ber33]:

- An jedes Sauerstoffatom sind zwei Wasserstoffatome kovalent gebunden.
- Zwischen benachbarten Sauerstoffatomen befindet sich jeweils ein Wasserstoffatom.

Die Unordnung im protonischen System ist in der dreidimensionalen Darstellung von Abbildung 2.3 nur schwer zu erkennen. Sie wird aber deutlich in der zweidimensionalen Darstellung im Vergleich zur protonengeordneten Phase (Abb. 2.4).

Eine Anordnung der O-Atome mit einem O–O–O-Winkel nahe dem Tetraederwinkel von 109.47° entspricht allerdings nicht der realen Struktur von Eis I_h , sondern lediglich den gemittelten Positionen, wie sie sich aus kristallographischen Verfahren ergeben, die auf Bragg-Beugung basieren. Die Abweichung von ihrer mittleren Position beträgt sowohl für die O-Atome als auch für die H-Atome im Mittel etwa $0.15\text{--}0.25\text{ \AA}$ im Temperaturbereich von etwa $100\text{--}250\text{ K}$ (vereinfacht nach [Pet99]). Die Ursache dafür sind sowohl thermische Fluktuationen als auch die Protonen-Unordnung bzw. die Konfiguration der einzelnen Wassermoleküle. Aus Kernspinresonanzmessungen und Neutronenstreuung ergibt sich, dass der mittlere Bindungswinkel in den einzelnen Wassermolekülen $\Theta_{\text{HOH}}=106.6\pm 1.5^\circ$ und die Bindungslänge $r_{\text{OH}}=0.985(7)\text{ \AA}$ deutlich vom Mittelwert der tetraedrischen Struktur abweichen.

Tabelle 2.1: Mittelwerte für die Konfiguration des H_2O -Moleküls in Eis I_h (bei ~ 250 K) bzw. in freiem H_2O .

| Experiment | r_{OH} [\AA] | Θ_{HOH} | Referenzen |
|----------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| Spektroskopie an freiem H_2O | 0.957 | 104.52° | [Ben56, Eis69, Fra82] |
| Bragg-Beugung | 1.002(2) | 109.47° | [Kuh86, Pet99] |
| Kernspinresonanz, Neutronenstreuung | 0.985(7) | $106.6 \pm 1.5^\circ$ | [Wha76, Flo87, Pet99] |

Tabelle 2.1 stellt die Werte für den Bindungswinkel und die Bindungslänge für das freie Molekül und verschiedene Messverfahren an Eis I_h bei $T \sim 250$ K gegenüber. Je nachdem, wie die benachbarten Moleküle im Eiskristall orientiert sind, ergeben sich unterschiedliche Verzerrungen der lokalen Kristallstruktur. Diese lokalen Abweichungen von der mittleren Kristallstruktur stellen eine der besonderen Schwierigkeiten in der Modellierung von Eis dar [Pet99].

Protonenordnung in Eis XI Bei tiefen Temperaturen unter 72 K (76 K) für H_2O (D_2O) überwiegt der Energiegewinn durch eine Ordnung des Protonensystems den Beitrag der Entropie zur freien Energie, so dass Eis I_h nicht mehr die stabilste Eismodifikation darstellt. In reinem Eis findet jedoch der Übergang in die geordnete Phase Eis XI nicht statt. Der Grund dafür ist, dass man eine Eiskonfiguration, die die Eisregeln erfüllt, nur durch die Erzeugung von Defekten in eine andere überführen kann. Die geringe Anzahl von

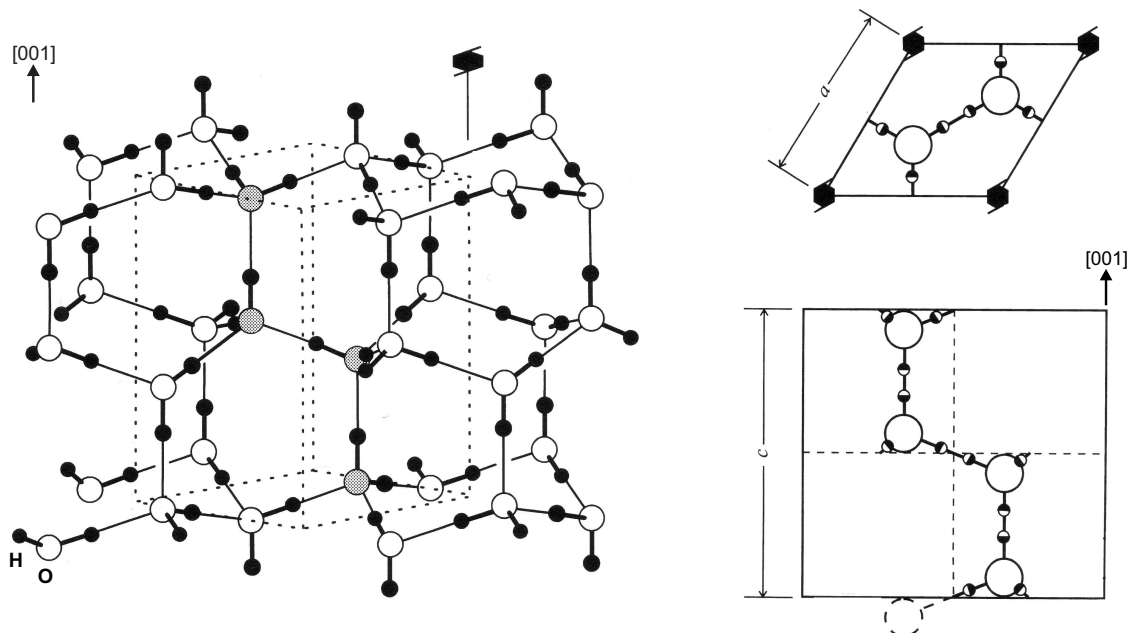


Abbildung 2.3: (links) Kristallstruktur von Eis I_h : Die primitive Einheitszelle der O-Struktur ist gestrichelt eingezeichnet, wobei die O-Atome der 4-atomaren Basis grau hinterlegt sind. (rechts) Seitenansicht und Aufsicht der primitiven O-Einheitszelle: Die nach den Eisregeln zulässigen Protonen-Positionen sind durch halbgefüllte Kreise markiert (nach [Pet99]).

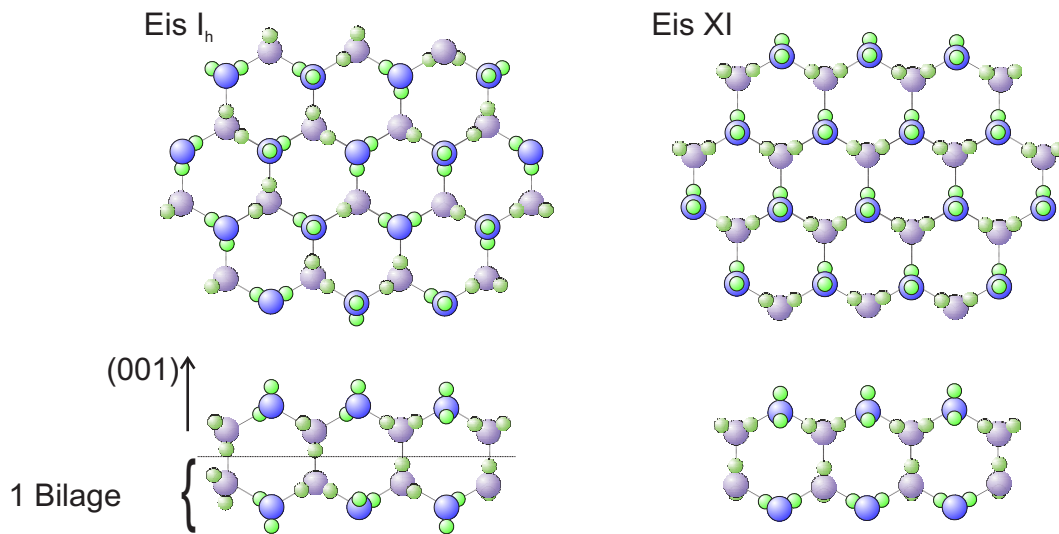


Abbildung 2.4: Struktur von Eis I_h (links) und Eis XI (rechts): (unten) Seitenansicht: Für Eis XI ergibt sich ein Dipolmoment parallel zur c -Achse. (oben) Aufsicht auf eine Bilage; tiefer liegende Moleküle sind blässer dargestellt. In Eis XI ist die nächste Bilage so orientiert, dass sich das Dipolmoment in der Schicht aufhebt. In Eis I_h existiert keine ferroelektrische Ordnung.

Defekten in Eis I_h bei niedrigen Temperaturen reicht nicht aus, um in endlicher Zeit eine Protonenordnung zu etablieren [Joh98]. Eis XI konnte bisher nur durch Anreicherung mit OH⁻-Ionen erzeugt werden. Abbildung 2.4 zeigt im Vergleich zweidimensionale Schnitte durch die Schichtstruktur der ungeordneten und der geordneten Phase (nach [Jac97]). Es ist jedoch umstritten, ob es sich dabei tatsächlich um die vollständig protonengeordnete Phase handelt [Pet99].

Punktdefekte in kristallinem Eis Punktdefekte spielen in Eis bei allen Prozessen eine zentrale Rolle, bei denen die Probe in eine andere Eiskonfiguration übergeht. Dazu gehören neben dem Übergang von Eis I_h in die protonengeordnete Phase Eis XI auch die dielektrische Relaxation und die protonische Leitfähigkeit als Respon auf ein elektrisches Feld oder die Selbstdiffusion.

Bei den protonischen Punktdefekten sind lokal die Eisregeln verletzt, das Gitter der Sauerstoffatome bleibt aber im Mittel erhalten. In Abbildung 2.5 ist schematisch ihre paarweise Entstehung und ihre Bewegung gezeigt: Die ionischen Defekte H₃O⁺ und OH⁻ entstehen dadurch, dass die erste Eisregel verletzt wird und ein Proton zu einem benachbarten Wassermolekül überwechselt. Diese Situation ist zunächst energetisch sehr ungünstig, wie man aus dem Potentialverlauf der Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 2.2) ersehen kann. Sie kann jedoch stabilisiert werden, indem das Nachbarmolekül seinerseits ein Proton an einen anderen Nachbarn weiter gibt, so dass die Ladungen weiter voneinander separiert werden. Anders als in flüssigem Wasser bewegen sich also nicht die Ionen als ganzes durch den Kristall, sondern die Ladungen werden dadurch jeweils an ein Nachbarmolekül weitergegeben, dass in bestehenden Wasserstoffbrückenbindungen ein Proton in den anderen

Potentialtopf des Doppelmuldenpotentials überwechselt. Die Aktivierungsenergie für die Bildung ionischer Defekte ist zunächst relativ hoch (~ 1.4 eV), dafür erfolgt die Bewegung der Defekte im Eis praktisch ohne Barriere [Pet99].

Ähnlich wie ionische Defekte entstehen sogenannte Bjerrum-Defekte [Bje52] paarweise, wenn lokal die zweite Eisregel verletzt wird und sich ein Molekül so umorientiert, dass sich entlang einer O–O-Achse kein Proton befindet, entlang einer anderen aber zwei Protonen. Man bezeichnet sie als L-Defekte (von „leer“) bzw. D-Defekte (von „doppeltbesetzt“). Sie werden im Eiskristall weitergereicht, indem sich Nachbarmoleküle umorientieren.

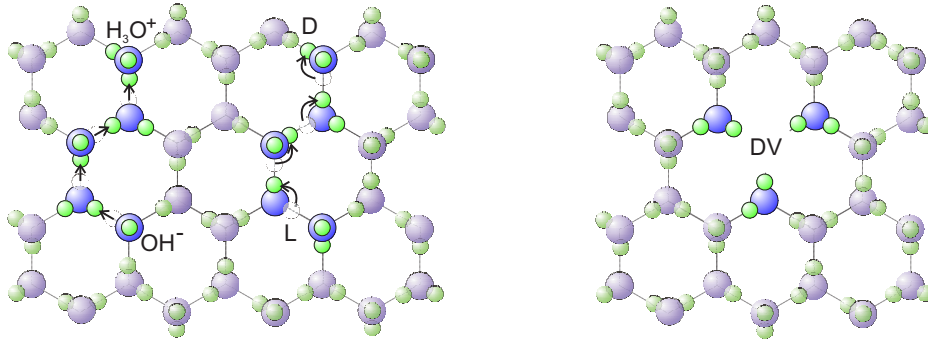


Abbildung 2.5: (links) Protonische Punktdefekte: ionische Defekte bzw. Bjerrum-Defekte entstehen durch Verletzung der ersten bzw. zweiten Eisregel und können leicht im Kristall weitergereicht werden. Entlang ihres Weges (farblich hervorgehoben) werden die Wassermoleküle umorientiert. (rechts) Kombination eines D-Defekts mit einer Fehlstelle (DV-Defekt).

Die Bedeutung der protonischen Punktdefekte für die Änderung der Eiskonfiguration resultiert daraus, dass entlang des Pfades, auf dem sich ein solcher Defekt bewegt, alle Wassermoleküle umorientiert werden. Die Umorientierung bewirkt, dass entlang eines Pfades nicht zweimal hintereinander derselbe Defekt weitergereicht werden kann. Um eine protonische Leitfähigkeit zu etablieren, müssen deshalb im Mittel ein ionischer und ein Bjerrum-Defekt entlang eines Pfades wandern. Effektiv wird eine Elementarladung auf die zwei Defekte aufgeteilt, so dass

$$e_{\pm} + e_{DL} = e \quad . \quad (2.1)$$

Die ionischen Defekte tragen eine Ladung $e_{\pm} = \pm 0.62 e$, die Bjerrum-Defekte $e_{DL} = \pm 0.38 e$.

Die Konzentration der ionischen Defekte ist in reinem Eis sehr klein. Sie liegt bei -20°C mit weniger als 10^{-13} bereits etwa 4 Größenordnungen unter der in flüssigem Wasser ($\text{pH}=7$) und kann bei Temperaturen unter 200 K vernachlässigt werden. Da die Leitfähigkeit von Wasser und Eis gerade auf der Mobilität protonischer Punktdefekte beruht, bedeutet das, dass Eis praktisch keine intrinsische Gleichstromleitfähigkeit besitzt. Man geht davon aus, dass die gemessene Leitfähigkeit von kristallinem Eis durch Verunreinigungen vermittelt wird [Pet83].

Bringt man Eis in ein elektrisches Feld, laufen im wesentlichen zwei Prozesse ab. Zum Einen wird die Elektronenverteilung polarisiert, wie in jedem Material, zum Anderen baut sich eine Polarisation P durch eine Umorientierung der Wassermoleküle auf. Dieser Prozess

lässt sich sehr gut als eine Debye-Relaxation beschreiben, die der Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau_D} (P_s - P) \quad (2.2)$$

genügt. τ_D ist die Zeitkonstante, mit der sich die Gleichgewichtspolarisation P_s aufbaut. Während der elektronische Resonanz quasi instantan in ≤ 1 fs erfolgt, läuft die dielektrische Relaxation auf einer viel längeren Zeitskala ab, weil die Reorientierung der Wassermoleküle wiederum über protonische Punktdefekte vermittelt wird³. In der Literatur finden sich für τ_D bei 150 K Werte zwischen ~ 1 ms [Ber00a] und ~ 2 s [Kaw78]. Die Temperaturabhängigkeit entspricht einem aktivierten Prozess mit einer Aktivierungsenergie von 0.55 eV [Pet99]. Extrapoliert zu Temperaturen $\lesssim 100$ K ist die dielektrische Relaxation auf der Zeitskala der Experimente praktisch eingefroren. In reinem Eis I_h wird der Relaxationsprozess durch L-Defekte dominiert, weil D-Defekte eine sehr kleine Mobilität besitzen. Der Grund dafür ist wahrscheinlich, dass D-Defekte an Fehlstellen gefangen werden. Dadurch entstehen von positiven Partialladungen umgebene Fehlstellen, die große Ähnlichkeit mit der ersten Solvathülle eines solvatisierten Elektrons in wässrigen Gläsern haben und insofern von Bedeutung für den Einfang von angeregten Elektronen in kristallinem Eis sind. Ein solcher DV-Defekt („V“ von engl. „*vacancy*“) ist in Abbildung 2.5(rechts) dargestellt. Im Prinzip können an einer Fehlstelle ein oder zwei D-Defekte gefangen werden.

Es gibt sehr wenige Experimente, mit denen direkt Eigenschaften von Fehlstellen, sog. Schottky-Defekten, in Eis gemessen werden. Für die Diffusion von Wassermolekülen in Eis, auch als Selbstdiffusion bezeichnet, von der man annimmt, dass sie bei $T < 200$ K durch Fehlstellen vermittelt wird, findet man eine Aktivierungsenergie von 0.74 eV [Liv02]. Die Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion setzt sich zusammen aus denjenigen für die Bildung der beitragenden Defekte und für deren Wandern [Hen72]. Nach nicht sehr eindeutigen Positronen-Vernichtungsexperimenten werden 0.34 eV für das Wandern der Fehlstellen benötigt [Eld76, Mog78], womit sich für deren Bildung eine Aktivierungsenergie von etwa 0.40 eV ergibt. Letztere sollte in jedem Fall kleiner sein als die Energie zum Entfernen eines Moleküls aus dem Eisvolumen (0.611 eV) [Pet99]. Das Gegenstück zu einer Fehlstelle ist ein Molekül auf einem Zwischengitterplatz, auch Frenkel-Defekt genannt. Frenkel-Defekte dominieren die Selbstdiffusion bei $T > 223$ K. Ihre Konzentration und Aktivierungsenergien sind aus mehreren Experimenten wohl bekannt (siehe Tab. 2.2).

Wegen der geringen Konzentration der Defekte sind die meisten Experimente zu defektvermittelten Prozessen im allgemeinen nur bei Temperaturen > 150 K durchgeführt worden. Das Tieftemperaturverhalten kann mit Hilfe der Aktivierungsenergien extrapoliert werden.

2.1.4 Die relevanten Phasen des Wassers

Da das unter Umgebungsbedingungen stabile Eis I_h am besten verstanden ist, wurden im letzten Abschnitt grundlegende Eigenschaften von Eis an dieser Phase erläutert. Das Phasendiagramm von Wasser ist jedoch äußerst komplex. Neben zahlreichen metastabilen Phasen sind derzeit allein 13 stabile kristalline Phasen bekannt [Pet99]. Viele davon

³Der Einfluss des Trägheitsmoments der einzelnen Moleküle kann dagegen vernachlässigt werden.

| Defekt | Gleichgewichtskonzentration n_i/N | Aktivierungsenergie | | Beweglichkeit μ_i [$\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$] |
|------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| | | der Bildung E_{\pm}, E_{DL} [eV] | der Bewegung E_{im} [eV] | |
| H_3O^+ | $\leq 10^{-13}$ | ≥ 1.4 | ≈ 0 | 10^{-7} |
| OH^- | | | ≈ 0 | 3×10^{-8} |
| D | 10^{-7} | 0.66–0.79 | ? | $\ll \mu_{\text{L}}$ |
| L | | | 0.2 – 0.3 | 2×10^{-8} |
| Frenkel | 7×10^{-7} | 0.40 | 0.16 | |
| Schottky | $(< 6 \times 10^{-7})$ | < 0.611 (0.40) | (0.34) | |

Tabelle 2.2: Eigenschaften von Punktdefekten in kristallinem Eis bei -20°C [Pet99]. Insbesondere die Werte für die Beweglichkeit sind nur als Richtwerte zu verstehen, da es widersprüchliche Experimente gibt. Die Aktivierungsenergie zur Bildung von Fehlstellen wurde entsprechend neueren Experimenten zur Selbstdiffusion korrigiert (siehe Text).

existieren nur unter extrem hohen Drücken. Im Bereich von Atmosphärendruck bis zum Ultrahochvakuum (UHV) reduziert sich das Phasendiagramm im Wesentlichen auf 4 stabile und 3 metastabile Phasen, die in Abbildung 2.6 in einem vereinfachten Diagramm zusammengefasst sind. Bei den hier vorgestellten Untersuchungen an Eisschichten mit ei-

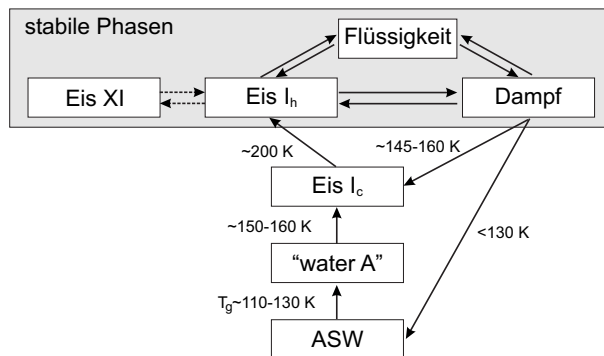


Abbildung 2.6: Vereinfachtes Phasendiagramm für den Niederdruckbereich (modifiziert nach [Pet99])

ner Dicke von einigen Bilagen, die durch Adsorption auf eine kalte Metalloberfläche unter UHV-Bedingungen präpariert wurden, spielen letztlich nur 3 metastabile Eisphasen eine Rolle. Bei Präparationstemperaturen zwischen 40 und 130 K ergibt sich sog. amorphes festes Wasser (engl. „*amorphous solid water*“, ASW). Wärmt man die Probe auf, erfolgt bei ca. 130 K der Übergang von einem Glas zu einer unterkühlten Flüssigkeit („*water A*“), bevor die Schicht bei 150–165 K kristallisiert. Der Übergang erfolgt allerdings nicht direkt zu Eis I_h , sondern zu Eis I_c . Bevor die stabile Phase bei ca. 200 K erreicht werden kann, ist die Eisschicht im UHV im allgemeinen desorbiert. Präpariert man die Eisschicht bei mehr als 150 K, erhält man direkt kristallines Eis, wobei der Übergang zwischen kubischem und hexagonalem Eis schleichend ist.

In dieser Arbeit nicht untersucht wurden Schichten, die bei Temperaturen von weniger als 30 K präpariert wurden. Unter diesen Bedingungen würde sich zunächst eine amorphe

Modifikation hoher Dichte (engl. „*high-density amorphous ice*“, HDA) bilden, die beim Erwärmen über ~ 38 K in LDA (engl. „*low-density amorphous ice*“) übergeht [Jen94, Sce82]. LDA ist in seinen Eigenschaften sehr ähnlich wie ASW, so dass in vielen Fällen nicht explizit zwischen den beiden unterschieden wird. Der Begriff „amorphes Eis“ wird im folgenden als Sammelbegriff für alle amorphen Phasen verwendet.

Kubisches Eis I_c

Eis I_c ist in seiner Struktur und seinen Eigenschaften sehr ähnlich wie Eis I_h . Stellt man sich den Kristall als aus Bilagen zusammengesetzt vor, so besteht der Unterschied darin, wie die Lagen gegeneinander versetzt sind. In hexagonal dichtgepacktem Eis I_h lautet die Stapelreihenfolge ABABAB, in kubischem Eis I_c ABCABC, vergleichbar mit dem Unterschied zwischen einem hcp- und einem fcc-Gitter. In der Seitenansicht der Bilagenstruktur von Abbildung 2.4 liegen in Eis I_c die Moleküle der obersten Reihe nicht in der vorderen Ebene, sondern noch eine Ebene weiter hinten als die Reihe darunter. Die energetischen Unterschiede zwischen Eis I_c und I_h sind sehr klein [Pet99]. Für Schichtdicken von wenigen Bilagen sind die beiden Eismodifikationen praktisch ununterscheidbar, so dass die dargestellten Eigenschaften von Eis I_h auf Eis I_c übertragen werden können.

Amorphes Eis, ASW

Amorphes Eis ist wahrscheinlich die meist vertretene Form von Wasser im Universum. Es wird im interstellaren Dunst beobachtet und stellt den Hauptbestandteil von Kometen dar [Jen94]. In amorphem Eis weist nicht nur die Anordnung der Wasserstoffbrückenbindung, sondern auch das Gitter der Sauerstoffatome keine langreichweitige Ordnung auf. Die lokale Struktur ähnelt stark der von Eis I_h . Aus Röntgen- und Neutronenstreuung ist bekannt, dass jedes Wassermolekül im Mittel von 3.9 ± 0.1 wasserstoffverbrückten nächste Nachbarmolekülen umgeben ist [Sce82, Fin02]. Die Ursache für den Verlust der Fernordnung liegt vor allem in den Abweichungen von der tetraedrischen Geometrie. Die Breite von 8° der Verteilung in den O–O–O-Bindungswinkeln reicht aus, dass die Orientierung von Molekülen in einem Abstand von mehr als 7 \AA bereits keine Korrelation mehr aufweist. In Abbildung 2.7 ist der Unterschied zwischen kristallinem und einem amorphem Eis vereinfacht dargestellt. Die Morphologie von ASW hängt von den Präparationsbedingungen ab. So variiert die Porosität von ASW stark mit der Einfallsrichtung der Wassermoleküle,

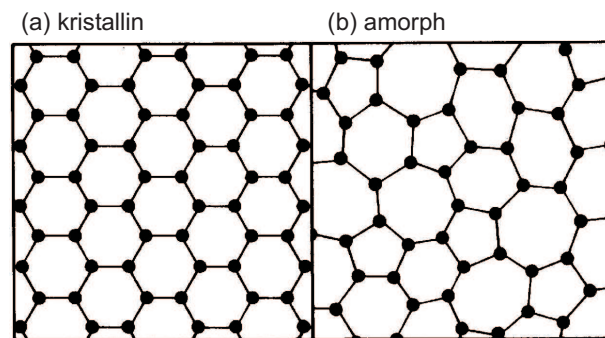


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Struktur von kristallinem und amorphem Eis

wenn man die Schichten bei weniger als 90 K präpariert [Ste99, Azr99]. Bei Temperaturen ≥ 90 K bilden sich relativ homogene Schichten. Dies gilt auch bei alle Temperaturen für die Adsorption mit einem gerichteten Molekularstrahl in senkrechter Einfallrichtung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich amorphe Eisschichten untersucht, bei deren Präparation beide Bedingungen für nicht poröse, homogene Schichten erfüllt waren (vgl. Abschnitt 3.1.3).

Glasübergang, Wasser A

Bei Temperaturen unter 120 K ist in amorphem Eis jegliche Diffusion eingefroren [Jen94, Fis95, Joh02]. Der Übergang von diesem Glaszustand in eine ultraviskose Flüssigkeit erfolgt bei einer Temperatur T_g , für die aus unterschiedlichen Experimenten Werte zwischen 124 und 136 K angegeben werden ([Fis95] und Referenzen darin). In der Nähe des Glasübergangs ist zunächst die Protonendiffusion durch die Mobilität der protonischen Punktdefekte dominant [Fis95]. Die Diffusion steigt bis zum Kristallisierungsübergang jedoch stark an und ist bei 150 K etwa 6 Größenordnungen größer als in der kristallinen Phase [Smi97, Smi99, Smi00, Liv02]. Die stark unterkühlte Flüssigkeit in diesem Temperaturbereich bezeichnet man als Wasser A (engl. „*Water A*“).

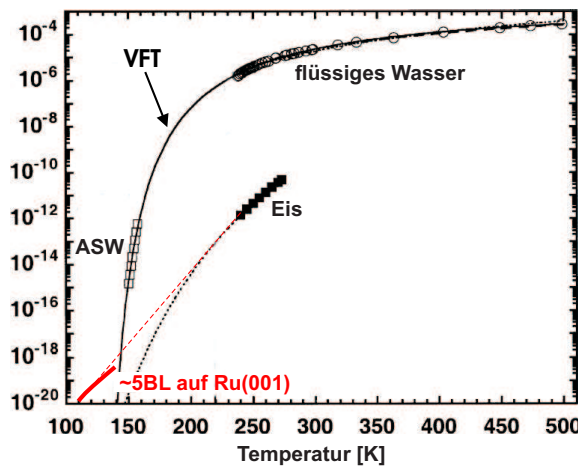


Abbildung 2.8: Diffusivität von ASW ermittelt aus Isotopendurchmischung im TDS [Smi99, Smi00] im Vergleich zu flüssigem Wasser und kristallinem Eis. Außerdem gezeigt ist das Ergebnis einer SFG-Studie an dünnen ASW-Filmen auf Ru(001) (nach [Den03d]).

Wie Abbildung 2.8 außerdem zeigt, kann man das Diffusionsverhalten von ASW und flüssigem Wasser mit der empirischen Vogel-Fulcher-Tamann (VFT)-Gleichung

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-E/(T-T_0)} \quad (2.3)$$

beschreiben [Smi00]. T_0 ist die ideale Glasübergangstemperatur. Ob es sich bei ASW allerdings wirklich um die Fortsetzung der stabilen flüssigen Phase handelt oder ob es im experimentell wegen der Kristallisierung nicht zugänglichen Temperaturbereich zwischen ca. 170 und 230 K einen weiteren kritischen Punkt gibt, ist nach wie vor nicht geklärt [Mis98, Deb03]. Ungeachtet dessen wird ASW häufig als Modellsystem für Prozesse in flüssigem Wasser verwendet. Dabei wird die Annahme gemacht, dass die Struktur von ASW einer eingefrorenen Konfiguration von flüssigem Wasser entspricht⁴ und die zeitliche

⁴,auch wenn es durch Abscheidung aus der Gasphase präpariert wurde.

Mittelung über Fluktuationen in flüssigem Wasser der räumlichen Mittelung in amorphem Eis gleichgesetzt werden kann [Wal80,Pet99].

In der Vergangenheit wurden viele Experimente zur Dynamik freier Ladungsträger an amorphem Eis durchgeführt, um die schnellen Fluktuationen in Wasser einzufrieren. Dabei wurde kein reines Eis verwendet, sondern es wurden Salze zugegeben in einer Konzentration, die eine Kristallisierung während des Einfrierens verhindert. Zur Unterscheidung werden derartige Proben im Folgenden als „wässrige Gläser“ bezeichnet.

Die Struktur dünner Eisschichten mit einer Dicke von wenigen Bilagen kann deutlich durch das Substrat beeinflusst sein. In Abbildung 2.8 ist links unten die Diffusivität bestimmt aus dem SHG-Signal der freien O–H- bzw. O–D-Streckschwingung an einem $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Schichtsystem auf Ru(001) gezeigt. Sie steht eher in der Fortsetzung der Diffusion in kristallinem Eis und weist keinen erkennbaren Glasübergang auf [Den03d].

2.1.5 Elektronische Struktur von kristallinem und amorphem Eis

Die elektronische Struktur von kristallinem und amorphem Eis ist sehr ähnlich und entspricht der eines Halbleiters mit großer Bandlücke [Kob83,Cro96]. Im Bereich der besetzten

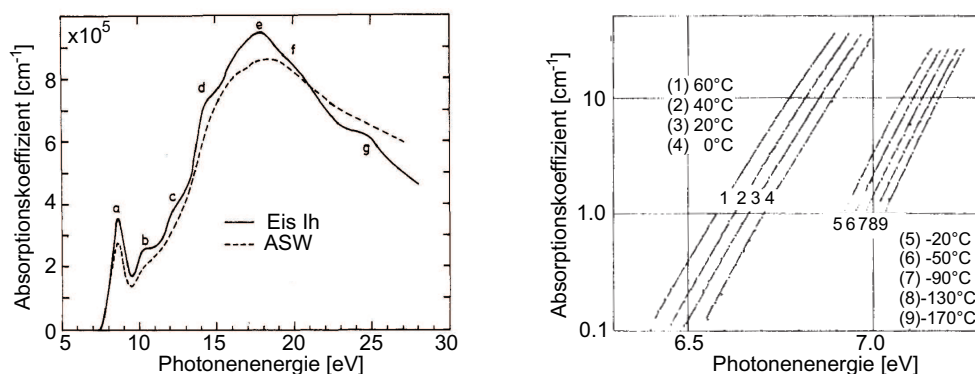


Abbildung 2.9: (links) UV-Absorptionsspektren von amorphem und kristallinem Eis bei 80 K (nach [Kob83]); (rechts) Temperaturabhängigkeit für die exponentiell in die Bandlücke reichende Flanke lokalisierter Zustände (nach [Shi77])

Zustände findet man 3 Valenzbänder, die sich von den Molekülzuständen $1b_2$, $3a_1$ und $1b_1$ ableiten [Shi77]. Die Absorption im ultravioletten Wellenlängenbereich zeigt einen ersten Peak bei 8.6 eV, der allerdings nicht einer Anregung ins Leitungsband, sondern der Bildung eines Excitons aus dem $(1b_1 \rightarrow 4a_1)$ -Übergang zugeschrieben wird. Delokalisierte Leitungsbandzustände werden erst mit Photonenenergien von ~ 11 eV erreicht. Ihre räumliche Ausdehnung ist aufgrund der Protonenunordnung und von Defekten deutlich kleiner als die von Leitungsbandelektronen in Metallen. In flüssigem Wasser liegt der Radius aber immer noch bei mehr als 30 \AA [Kee01]. Die Bandlücke von amorphem und kristallinem Eis bei 80 K ist ca. 0.4 eV größer als in flüssigem Wasser. Für die Untersuchungen zur Elektrodynamik an der Metall–Eis-Grenzfläche ist insbesondere die elektronische Struktur im Bereich des Leitungsbands von Bedeutung. Bandstrukturrechnungen, die über eine *Tight-Binding*-Näherung hinausgehen, existieren nur für protonengeordnetes kubisches Eis. Aus

diesen Rechnungen ergibt sich für das Leitungsband eine energetische Breite von mehreren eV, was den delokalisierten Charakter der Leitungsbandzustände bestätigt [Res77].

Welchen Einfluss haben nun die fehlende langreichweitige Ordnung und Defekte in flüssigem Wasser und amorphem Eis auf die elektronische Struktur? Die Abweichung von der translationssymmetrischen Struktur hat zur Folge, dass die Bandstruktur und die Brillouin-Zone nicht mehr scharf definiert sind. Der Unterschied ist in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt.

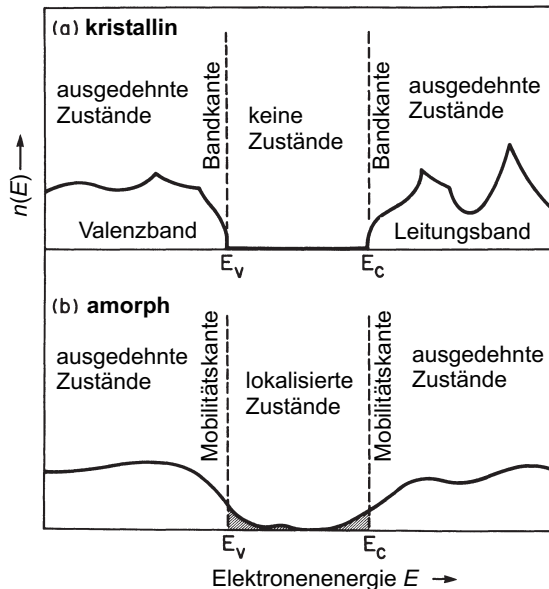


Abbildung 2.10: Bandstruktur eines kristallinen und eines amorphen Festkörpers im Vergleich: Merkmale der ungestörten kristallinen Bandstruktur werden durch die Variation der Gitterparameter in der amorphen Phase verwaschen. Dies gilt auch für die Bandkanten. Die exponentiell in die Bandlücke abfallenden Flanken in der Zustandsdichte rühren von lokalisierten Zuständen her (nach [Zal83]).

matisch dargestellt. Die Merkmale der kristallinen Bandstruktur insbesondere am Rand der Brillouin-Zone werden in der amorphen Phase verwaschen. Durch die lokalen Schwankungen im Potential können sich lokalisierte Zustände ausbilden, die energetisch in der Bandlücke liegen. Diese exponentiell in die Bandlücke hineinreichende Zustandsdichte, als Urbach-Flanke bezeichnet [Gou90, Ber97], ist selbst in flüssigem Wasser relativ klein (siehe rechter Teil von Abb. 2.9). Damit lokalisierte Zustände stabiler sind als delokalisierte, muss der Gewinn an potentieller Energie größer sein als die kinetische Energie, die entsprechend der Unschärferelation für die Lokalisierung des Elektrons aufgebracht werden muss.

Nach wie vor Gegenstand der wissenschaftlichen Diskussion ist der energetische Abstand V_0 des Leitungsbandbodens vom Vakuumniveau, der der Elektronenaffinität E_A in der kondensierten Phase entspricht. Eine Schwierigkeit bei der Bestimmung besteht in dem fließenden Übergang zwischen delokalisierten und lokalisierten Zuständen. Darüberhinaus wird durch eine optische Anregung die Ladungsverteilung verändert, was zu einer Relaxation der Umgebung führt, die in der Größenordnung von 1 eV liegen kann. Für die Elektronenaffinität findet man in der Literatur je nach Messverfahren und Berücksichtigung der Relaxationsenergie Werte zwischen 0.1 und 1.5 eV ([Coe97, Coe01] und Referenzen darin).

2.1.6 Solvatisierung und Einfang von Elektronen

Injiziert man in Wasser ein Elektron, so kann dieses durch eine lokale Umordnung der polaren Moleküle stabilisiert werden. Dieser Prozess wird als Solvatisierung (etwa als „Lösung“ zu übersetzen), in Wasser auch als Hydratisierung bezeichnet. Solvatisierte Elektronen wurden in Wasser erst in den 60er Jahren entdeckt aufgrund ihres charakteristischen Absorptionsspektrums [Har62,Boa63]. Sie sind eine wichtige Übergangsspezies in zahlreichen Ladungstransferprozessen in der Biologie, Elektrochemie und Strahlungschemie. Elektronen im Frühstadium der Solvatisierung können beispielsweise die lichtinduzierte Spaltung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) in stratosphärischen Wolken verstärken und spielen damit eine wichtige Rolle in der Ausbildung des Ozonlochs über den Polargebieten ([Lu99,Lu01] und Referenzen darin). Aus theoretischer Sicht stellt das in 3 Dimensionen lokalisierte solvatisierte Elektron ein Modellsystem für die Wechselwirkung eines einfachen quantenmechanischen Systems mit einem Ensemble von Molekülen dar. Trotz intensiver Forschung während der letzten Jahrzehnte sowohl auf experimentellem als auch theoretischem Gebiet sind allerdings selbst grundlegende Eigenschaften wie das Absorptionsspektrum und die mikroskopische Struktur bislang nicht vollständig verstanden.

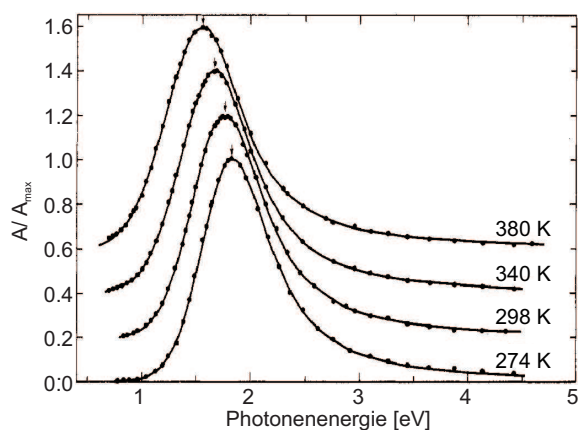


Abbildung 2.11: Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in D₂O bei verschiedenen Temperaturen: Das Spektrum verschiebt sich mit -2.5 meV/K bei annähernd konstanter spektraler Form (nach [Jou79]).

Solvatisierte Elektronen in flüssigem Wasser Zunächst möchte ich einen Überblick über Struktur und Dynamik solvatisierter Elektronen in der flüssigen Phase geben, da hierzu in den letzten Jahren die meisten Untersuchungen durchgeführt wurden. Das Absorptionsspektrum äquilibrierter solvatisierter Elektronen hat bei Raumtemperatur ein Maximum bei 1.72 eV und eine Breite von 0.84 eV (Abb. 2.11). Es wird verursacht durch optische Übergänge vom Grundzustand des solvatisierten Elektrons in angeregte Zustände nahe der Leitungsbandkante. Charakteristisch ist, dass sich das Spektrum deutlich mit der Temperatur verschiebt (für Wasser um -2.5 meV/K), die Linienform jedoch über einen weiten Temperaturbereich nahezu unverändert bleibt [Tut91]. Diese lässt sich für Wasser sehr gut durch die empirisch gefundene Form einer Gauss-Kurve auf der niederenergetischen und einer Lorentz-Kurve auf der hochenergetischen Seite des Absorptionsmaximums beschreiben [Jou79].

Spektrale Form: Elektron-Phonon-Kopplung Wichtige Einblicke in den Ursprung der Linienform des Absorptionsspektrums ergeben sich aus zeitaufgelösten, optischen Messungen am bereits äquilibrierten solvatisierten Elektron. Mit Photonenenergien bis zu 2 eV werden die Elektronen in Zustände angeregt, die großteils in demselben Solvatisierungspotential lokalisiert sind. Mit 3.1 eV hingegen werden Leitungsbandzustände bevölkert, deren Wellenfunktion einen Radius von mehr als 30 Å hat [Ass99, Son01a, Son01b, Kam02].

Die Linienform des Absorptionsspektrums ist zum überwiegenden Teil auf eine homogene Verbreiterung zurückzuführen. Sowohl zeitaufgelöste optische Messungen als auch eine Analyse des stationären Absorptionsspektrums liefern eine Dephasierungszeit von nur 1.6 fs. Ursache hierfür ist wahrscheinlich, dass die optische Anregung durch die unterschiedliche Krümmung der Potentialflächen von Grundzustand und angeregten Zuständen entlang einer Solvatisierungscoordinate direkt an Schwingungsmoden koppelt [Bal99, Fri92]. So wird in Photonenecho- und *Transient-Grating*-Experimenten eine stark gedämpfte Wellenpaketdynamik beobachtet, die mit der Librationsbande im Bereich $\sim 300\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ ($\sim 35\text{--}115\text{ meV}$) korreliert werden kann. Auch gemischt quantenmechanisch-klassische Molekulardynamikrechnungen zeigen, dass in den ersten ~ 20 fs eine starke Kopplung an Librationsfreiheitsgrade erfolgt, während die Langzeitdynamik nach einer optischen Anregung durch gekoppelte Solvatmoden dominiert wird, die Translationsbewegungen beinhalten [Pre96, Yan01].

Bildungsprozess Solvatisierte Elektronen können sich bilden, wenn lokal Überschusselektronen in Wasser auftreten, sei es durch Elektroneninjektion von außen, durch Ladungstransfer von Fremdionen über sogenannte CTTS-Zustände („*charge-transfer-to-solvent states*“) oder Photoionisation von reinem Wasser. Ihre Lebensdauer ist in reinem Wasser durch Rekombination mit OH oder H_3O^+ bestimmt und liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden [Boa63, Gau89, Tho99].

In den letzten 20 Jahren ist der Bildungsprozess solvatisierter Elektronen nach Mehrphotonen-Ionisation von Wasser intensiv mit zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie untersucht worden [Mig87, Pep97, Mad00, Vil01, Her02]. Bereits wenige 100 fs nach dem Ionisationspuls hat sich die typische Linienform des Absorptionsspektrums ausgebildet. Das Absorptionsmaximum ist jedoch anfangs zu Energien $< 1.2\text{ eV}$ verschoben und entwickelt sich annähernd exponentiell mit einer Zeitkonstante von ca. 300 fs zu dem der äquilibrierten Spezies. Die Dynamik wird als Relaxation im Grundzustand interpretiert und kann als Abkühlen der Solvathülle betrachtet werden. Die Ausdehnung der Grundzustandswellenfunktion lässt sich nach den optischen Summenregeln aus den Momenten des Absorptionsspektrums abschätzen [Tut91]. Auf die zeitaufgelösten Messungen angewandt, ergibt sich eine zunehmende Einschnürung der Ladungsverteilung von 8 Å nach 200 fs auf einen asymptotischen Durchmesser von 4.8 Å [Her02].

Über die ersten 100–200 fs der Solvatisierungsdynamik lassen sich derzeit nach den zeitaufgelösten Absorptionsmessungen an flüssigem Wasser kaum Aussagen machen. Die Hauptursache liegt darin, dass das Spektrum zu diesen Zeiten soweit zu niedrigen Energien verschoben ist, dass das Absorptionsmaximum außerhalb des Messbereichs der meisten Experimente mit hinreichender Zeitauflösung liegt. Hinzu kommt, dass mit Photonenenergien $< 10\text{ eV}$ die Ionisation von Wasser indirekt über die Dissoziation eines

Wassermoleküls erfolgt, ein Prozess, der zeitlich mit der Frühphase der Solvatisierung überlappt [Pep97, Tho99, Lae00, Lae01].

Mikroskopische Struktur Wie hat man sich die mikroskopische Struktur eines solvatisierten Elektrons vorzustellen? Experiment und Theorie sind sich einig, dass die Ladungsverteilung einen Durchmesser von 4.5–6 Å hat. Elektronen-Spinoecho-Messungen an wässrigen Gläsern zufolge ist das Elektron von 6 Protonen im Abstand von 2.1 Å und 6 im Abstand von 3.6 Å vom Ladungsschwerpunkt umgeben, die alle zu 6 Wassermolekülen in der ersten Solvathülle gehören mit jeweils einer auf das Elektron ausgerichteten O–H-Bindung. Der mittlere Abstand der nächsten Sauerstoffatome vom Ladungsschwerpunkt ist mit gut 3 Å etwas größer als der mittlere O–O-Abstand in kristallinem Eis (2.76 Å). Das Elektron ist demnach in einem Hohlraum (engl. „Cavity“) der Größenordnung einer Fehlstelle im Wassernetzwerk lokalisiert. Diese Struktur der Solvathülle wird durch Quanten-Pfadintegral-Molekulardynamik-Rechnungen bestätigt [Bar89].

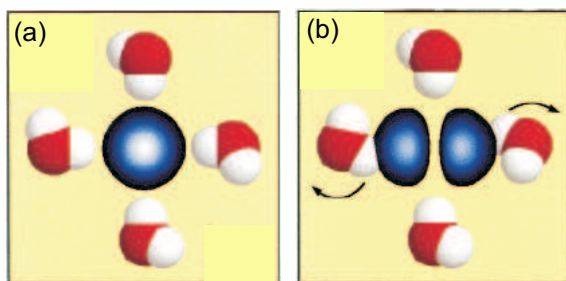


Abbildung 2.12: Vereinfachte Darstellung des Cavity-Modells für ein solvatisiertes Elektron: Elektronenwellenfunktion und 1. Solvathülle (a) des s-artigen Grundzustands, (b) eines p-artigen angeregten Zustands. Die Anregung führt zu einer Umordnung der Solvathülle (nach [Bal99]).

Im Rahmen des Cavity-Modells ergeben sich in dem Solvatisierungspotential neben dem s-artigen Grundzustand drei angeregte, p-artige Zustände, deren Entartung aufgehoben ist durch die Abweichungen der Solvathülle von der Kugelsymmetrie [Sch94]. Das Absorptionsspektrum wird danach durch den Übergang $s \rightarrow p$ dominiert. In Abbildung 2.12 sind die Wellenfunktionen zusammen mit der Konfiguration der ersten Solvathülle vereinfacht dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wassermoleküle vor und hinter dem Elektron weggelassen.

Es gibt jedoch Experimente, die nur schwer mit dem Cavity-Modell erklärt werden können. So deuten beispielsweise Messungen an gemischten Lösungsmitteln darauf hin, dass die Lage und Form des Absorptionsspektrums nicht durch 6, sondern eher durch ein oder zwei Wassermoleküle bestimmt werden [Mar99]. Dies passt zum sog. SAC-Modell (engl. „Solvent Anion Complex“), nach dem nicht das blanke Elektron solvatisiert wird, sondern ein negativ geladener kleiner Wassercluster [Tut91]. In einem weiteren Modell wird das Absorptionsspektrum solvatisiertem Hydronium (H_3O) zugeschrieben [Mug96]. *Ab initio*-Rechnungen von kleinen $\text{H}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clustern zeigen jedoch, dass sich ein Elektron vom Hydronium abspaltet und an der Oberfläche des Clusters stabilisiert wird [Sob02b, Sob02a]. Extrapoliert auf die ausgedehnte Flüssigkeit bedeutet dies aber, dass das Elektron ebenfalls einzeln solvatisiert und damit gegen das Hydronium-Ion abgeschirmt würde.

Solvatisierung in geladenen Wasserclustern Kleine Wassercluster sind insofern ein wichtiges Vergleichssystem zu dünnen adsorbierten Eisschichten, als in beiden Fällen die Sol-

vatisierung stark durch die Grenzflächen beeinflusst werden kann. Auch wenn die Wellenfunktion des Elektrons einen Durchmesser von wenigen Ångström hat, kann sich die Solvathülle über ein deutlich größeres Umfeld erstrecken. Untersuchungen an geladenen Wasserclustern $(\text{H}_2\text{O})_n$ mit $n < 70$ zeigen, dass das Absorptionsspektrum für kleine Cluster deutlich zu niedrigeren Energien verschoben ist und eine geringere Breite aufweist. Die Energie des Absorptionsmaximums sowie die Breite der niederenergetischen Flanke nehmen ab $n=11$ linear mit $n^{-1/3}$, also etwa mit dem Durchmesser der Cluster zu und lassen sich zum Volumenwert extrapolieren, während gleichzeitig die Elektronenwellenfunktion stärker lokalisiert wird [Ayo97, Coe01, Coe04].

Es gibt eine lange Kontroverse, in welchen Fällen die Ladung an der Oberfläche der Cluster stabilisiert wird und ab welcher Größe die Solvatisierung im Innern des Clusters erfolgt [Bar88, Ayo97, Bar01, Coe01, Lee97]. Während die Theorie einen Übergang bei einer Größe von ca. 64 Molekülen voraussagt, deuten die kontinuierlichen Trends zum Absorptionsspektrum im Volumen darauf hin, dass bereits ab $n=11$ eine Solvatisierung im Innern des Clusters möglich ist.

Im Gegensatz zur Flüssigkeit existieren von Clustern auch Photoelektronenspektren. Sie weisen dieselben kontinuierlichen Trends für die Peakform und -position auf wie Absorptionsspektren. Neuere Arbeiten zeigen für Cluster mit $n=6-16$ neben den volumenartigen Zuständen auch schwächer gebundene Zustände, die als an der Oberfläche solvatisierte Elektronen interpretiert werden [Coe04].

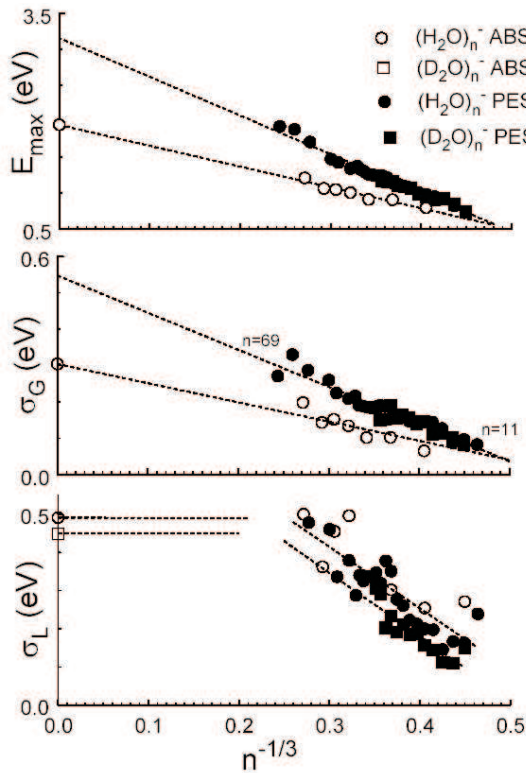


Abbildung 2.13: Absorptions- und Photoelektronenspektrum in Abhängigkeit von der Clustergröße: (a) energetische Lage des Maximums, (b) Breite der Gauss-artigen niederenergetischen Flanke, (c) Breite der Lorentz-artigen hochenergetischen Flanke. Offene Symbole entsprechen Absorptionsspektren (ABS), gefüllte Symbole Photoelektronenspektren (PES). Die Parameter der Volumenspektren wurden unter der Annahme einer linearen Verschiebung mit der Temperatur auf 210 K entsprechend der Temperatur der Cluster extrapoliert (nach [Coe04]).

Elektroneneinfang in amorphem und kristallinem Eis Wie Molekular-dynamik-Rechnungen zeigen, beinhaltet der Respon der Wasserumgebung auf eine Überschussladung in der Flüssigkeit sowohl Umorientierung als auch Translation von Molekülen und ist als solcher stark abhängig von Fluktuationen der Wasserkonfiguration. Diese sind bei tiefen Temperaturen deutlich kleiner, so dass in Eis viele Relaxationspfade der Solvathülle eingefroren sind und ein Gleichgewichtszustand erst auf einer sehr viel längeren Zeitskala erreicht wird [Gil01, Wal80]. Aus diesem Grunde spricht man insbesondere für kristallines Eis, in dem die Relaxation bei $T < 100$ K mehrere Jahre dauern würde, oft von Elektroneneinfang statt -solvatisierung. Man beachte, dass auch Ionen in kristallinem Eis nicht gelöst werden, sondern, wenn überhaupt, in geringen Konzentrationen in das Kristallgitter eingebaut werden [Pet99].

Absorptionsspektren von wässrigen Gläsern wie von kristallinem Eis, die mit hochenergetischen Elektronen (~ 3 MeV) oder γ -Strahlung angeregt wurden, zeigen außer einem Peak bei ca. 2 eV, der dem solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser ähnelt, eine breite Absorptionsbande im Infrarotbereich, deren Maximum bei < 0.5 eV liegt. Es handelt sich dabei nicht um verschieden stark gebundenen Zustände in demselben lokalen Potentialtopf. Die Struktur der schwach gebundenen Elektronen ist nicht geklärt. Es werden einerseits gebundene Zustände an vorhandenen oder durch die Bestrahlung erzeugten Defekten diskutiert. Zumindest in kristallinem Eis könnte es sich auch um kleine Polaronen handeln, wobei die Orientierung der Wassermoleküle allerdings eingefroren ist ([Wal80, Gil01] und Referenzen darin). Für die stärker gebundene Spezies nimmt man an, dass in amorphem Eis und stark verdünnten wässrigen Gläsern die lokale Struktur der Solvathülle vergleichbar ist mit der in flüssigem Wasser. So werden beispielsweise die oben angeführten Strukturuntersuchungen an wässrigen Gläsern mittels Elektronen-Spinecho-Messungen auch für flüssiges Wasser als repräsentativ angesehen [Kev81].

In kristallinem Eis hingegen geht man davon aus, dass zunächst quasi-freie Elektronen an Fehlstellen kombiniert mit ein oder zwei D-Defekten, den sog. DV-Defekten, eingefangen

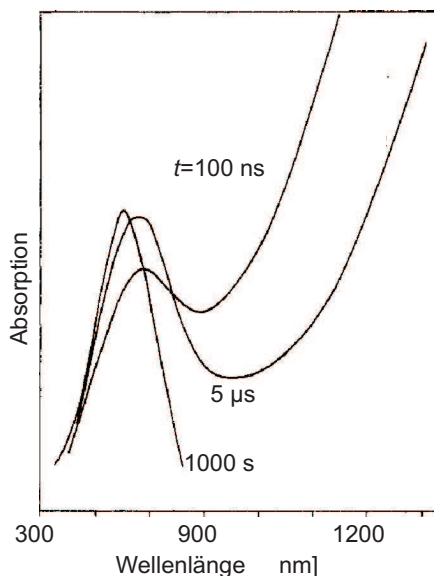


Abbildung 2.14: Absorptionsspektren lokalisierter Elektronen in D_2O -Glass mit 7.5 M BeF_2 bei 77 K zu verschiedenen Zeiten nach einem 40 ns Strahlungspuls. Die Intensität des Peaks im sichtbaren Bereich nimmt mit der Dotierung zu (nach [Ngu78]).

werden (Abb. 2.5). Da D-Defekte effektiv eine Ladung von $0.38 e$ tragen, sind die kombinierten Defekte positiv geladen und dadurch attraktiv für Elektronen. Sie stellen eine Art Cavity dar, die jedoch nur von 3 oder 4 Protonen umgeben ist [deH83, Kun83, Pet94, Gil01] im Gegensatz zu 6 Protonen in amorphem Eis.

Um spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können, wird häufig ausgenutzt, dass sich das Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen sowohl in flüssigem Wasser als auch in kristallinem Eis linear mit der Temperatur verschiebt. Während die Änderung in der Flüssigkeit -2.9 meV/K , fällt die Verschiebung in kristallinem Eis mit -1.2 meV/K deutlich kleiner aus [Shu66]. Die beiden linearen Verläufe schneiden sich in der Nähe des Gefrierpunktes, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass es sich bei solvatisierten Elektronen in Wasser und eingefangenen Elektronen in kristallinem Eis um verwandte Spezies handelt.

2.1.7 Adsorption auf Metalloberflächen, Struktur der Eisgrenzflächen

Als Modellsysteme für Adsorptionseigenschaften von Eis auf Metalloberflächen sind vor allem die hexagonalen Oberflächen von Metalleinkristallen untersucht worden, da diese in Symmetrie und Gitterkonstanten der Struktur von Eis ähnlich sind (Übersichtsartikel [Thi87, Hen02]). Das Standardmodell für molekulare Adsorption baut auf dem Konzept der Eisbilage auf. Dabei ist jedes zweite Wassermolekül über ein „lone pair“ des Sauerstoffs an das Substrat gebunden. Die übrigen Moleküle verbinden erstere mit Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Abb. 2.4). Die Bilage hat eine Moleküldichte von 1.1×10^{15} Molekülen pro cm^2 . Durch die Bindung ans Substrat wird eine Protonenordnung entlang der Oberflächennormalen bedingt, die dazu führt, dass in jedem zweiten Molekül eine freie O–H-Bindung in Richtung Vakuum zeigt. Die partielle Ausrichtung der Dipolmomente und Ladungstransfer von den „lone pairs“ ins Substrat haben zur Folge, dass die Adsorption von Wasser die Austrittsarbeit um ca. 1 eV senkt.

Die Struktur von adsorbiertem Wasser auf den beiden Oberflächen Cu(111) und Ru(001) weicht auf unterschiedliche Weise von der idealen Bilage ab. Auf dem Edelmetall Kupfer

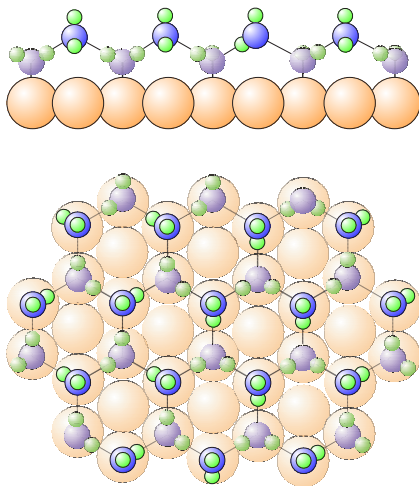


Abbildung 2.15: Struktur der idealen adsorbierten Wasserbilage auf hexagonalen Metalloberflächen: (oben) Seitenansicht, (unten) Aufsicht. Die Bindung ans Substrat prägt der Schicht eine Protonenordnung mit einem Dipolmoment entlang der Oberflächennormalen auf. Zur Verdeutlichung der räumlichen Anordnung sind weiter hinten liegende Moleküle abgeschattiert.

ist die Wasser–Metall-Bindung so schwach, dass sie mit den Wasserstoffbrückenbindungen vergleichbar ist und sich keine benetzende Bilage ausbildet. Obwohl die Gitterkonstante der Cu(111)-Oberfläche nur um ca. 2 % von dem auf die (001)-Fläche projizierten O–O-Abstand von Eis abweicht, wurde mit LEED-Untersuchungen keine Überstruktur mit langreichweitiger Ordnung gefunden [Hin92].

Tabelle 2.3: Nächstnachbarabstände der verwendeten Substratoberflächen [Kit96] im Vergleich zum projizierten O–O-Abstand in Eis I_h [Röt94]

| Metall | Gittertyp | d [Å] | T [K] | r _{OO 001} (H ₂ O) | r _{OO 001} (D ₂ O) |
|--------|-----------|--------|-------|----------------------------------------|----------------------------------------|
| Cu | fcc | 2.5561 | 25 | 2.5963 | 2.5970 |
| Ru | hcp | 2.7059 | 145 | 2.5982 | 2.5989 |
| | | | 160 | 2.5993 | 2.6001 |
| | | | 265 | 2.6104 | 2.6134 |

Die Bilage D₂O/Ru(001) galt lange als Paradebeispiel für die Adsorption einer intakten Wasserbilage auf hexagonalen Metalloberflächen. In den letzten Jahren wird die tatsächliche Struktur jedoch zunehmend kontrovers diskutiert [Fei02, Pui03, Den03b, Fei04]. Auf Ru(001)-Oberfläche sind die Wassermoleküle deutlich stärker gebunden (~ 0.4 eV für ein H₂O-Monomer [Mic03]) als auf Cu(111). Die Bilage bildet eine wohldefinierte $p(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Überstruktur. Auf LEED-Messungen basierende Analysen haben ergeben, dass anders als in der perfekten Eisbilage alle Moleküle praktisch in einer Ebene liegen. Der vertikale Versatz der Sauerstoffatome beträgt lediglich 0.10 Å, ein Wert, der sich durch die Dehnung des Gitterabstands parallel zur Oberfläche nicht erklären lässt. Hinzu kommt eine leichte Oberflächenrekonstruktion der Ru-Atome in der obersten Lage [Hel94, Pui03]. Die Wasser–Ruthenium-Bindung führt zu einem starken Ladungstransfer ins Metall, weshalb die Austrittsarbeit durch die Adsorption von 1 Bilage (BL) um 1.2 eV abnimmt [Hel95a, Hof97].

Eine weitere Besonderheit der Adsorption von Wasser auf Ru(001) ist, dass es einen starken strukturellen Isotopie-Effekt gibt. Während thermische Desorptionsspektren (TDS) der Wasser-Bilage von Ru(001) im Fall von D₂O im wesentlichen nur ein Desorptionsmaximum aufweisen, findet man für H₂O zwei Maxima, von denen eines im Vergleich zu D₂O zu deutlich höheren Temperaturen verschoben ist [Hel95a, Den03c]. Die LEED-Daten zeigen einen strukturellen Unterschied für die beiden Isotope. D₂O bildet flächendeckend die oben beschriebene Bilagenstruktur. Bei abnehmender Bedeckung wird ein Abdampfen von den Rändern größerer Inseln mit intakter Bilagenstruktur erwartet. Für das leichtere Isotop hingegen findet man eine Streifenbildung, wobei die Struktur innerhalb der Streifen der von D₂O entspricht (siehe Abb. 2.16 oben). Die Aufspaltung des Desorptionspeaks zeigt, dass für einen bestimmten Streifenabstand eine besonders stabile Konfiguration erreicht wird [Hel95b, Hel95a]. Als Ursache für den Isotopie-Effekt wird die Änderung der Wasserstoffbrückenbindungslänge bei der Deuterierung durch die stark unterschiedlichen Nullpunktsenergien der Isotope (sog. Ubelohde-Effekt) angenommen [Hel95a].

Aufgrund seiner komplexen Adsorptionsstruktur erscheint H₂O/Ru(001) nicht als geeignetes Modellsystem zur Untersuchung der Wasser–Oberflächen-Wechselwirkung. Wie viele andere Arbeiten konzentrieren sich aus diesem Grunde die in den folgenden Kapi-

teln dargestellten Untersuchungen zur Elektronendynamik in Wasser auf Ru(001) auf das schwerere Isotop, das typischere Adsorptionseigenschaften besitzt.

Die LEED-Untersuchungen an adsorbierten Wasserschichten geben zwar detailliert Auskunft über die Anordnung der Sauerstoffatome, nicht jedoch über die der Wasserstoffatome. Berechnungen nach der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) zufolge sind in der energetisch stabilsten Konfiguration der Bilage $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ die Hälfte aller Wassermoleküle dissoziiert, so dass in der Mitte jedes Rings aus 6 Wassermolekülen ein Wasserstoff liegt und ein Wassermolekül durch OD ersetzt ist [Fei02]. Die Positionen der Sauerstoffatome wird durch die Theorie sehr gut reproduziert, die Austrittsarbeitsänderung fällt allerdings mit nur -0.3 eV deutlich zu klein aus. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen mittels Summenfrequenzerzeugung (engl. „*sum-frequency generation*“, SFG) bestätigen zwar, dass gerade bei der Bedeckung von 1 BL die Absorptionsbande der freien O–D-Streckschwingung verschwindet, im Bereich der wasserstoffverbrückten O–D-Schwingungen ergeben sich allerdings nicht die von der Theorie vorausgesagten Änderungen gegenüber Eis im Volumen [Den03b, Fei03, Fei04]. Weiter gehende DFT-Studien zeigen, dass für die partielle Dissoziation der Bilage eine Aktivierungsbarriere von ca. 0.5 eV überwunden werden muss und deshalb diese eigentlich energetisch stabilste Konfiguration nicht erreicht wird [Mic03]. Alternativ wird eine Struktur vorgeschlagen, bei der die Wasserstoffatome der äußeren Wassermoleküle zum Metall statt zum Vakuum zeigen [Den03b, Den03d]. Sie wird dementsprechend als „H-down“ bezeichnet. Röntgenstrukturanalysen der Wasserbilage auf Pt(111) deuten darauf hin, dass sich auch dort eine „H-down“-Struktur ausbildet [Oga02, Men02].

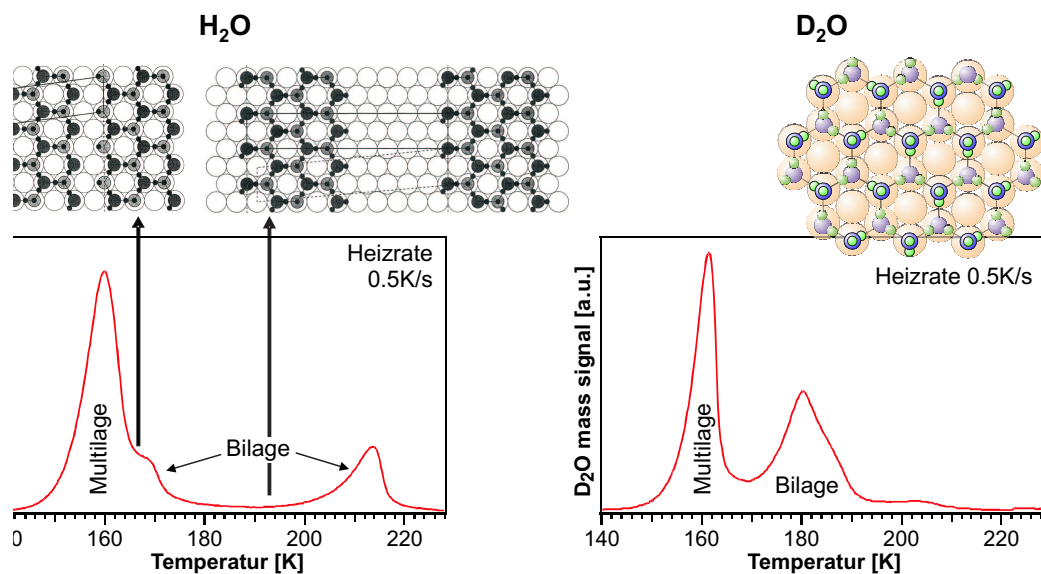


Abbildung 2.16: Struktureller Isotopeneffekt der Wasserbilage auf Ru(001):(oben) schematische Darstellung der Adsorptionsgeometrie, (unten) typische TDS von 3–4 BL $\text{H}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ und $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$, die den Stabilisierungseffekt der Streifen für H_2O zeigen (nach [Hel95a, Den03d]).

Struktur von Multilagen Die Bindung der Wassermoleküle an das Substrat beeinflusst nicht nur die Struktur der ersten Bilage, sondern auch die Morphologie im Bereich von Multilagenbedeckungen. Mittels isothermer Desorptionsspektroskopie ist gezeigt worden, dass selbst bei einer nominellen Bedeckung von über 50 BL kristallines Eis auf Ru(001) relativ homogene Schichten bildet, während das Desorptionsverhalten von Au(111) dem annähernd sphärischer Cluster entspricht [Smi96]. Die Struktur von Multilagen Eis auf Cu(111) sollte wegen der schwachen Bindung an das Substrat ähnlich sein wie auf Gold. EELS-Messungen bestätigen jedenfalls, dass kristalline Multilagen auch auf Cu(111) Cluster bilden [Hin92].

Thermische Desorptionsspektroskopie ermöglicht es auch, den Übergang von amorphem zu kristallinem Eis zu untersuchen, weil der Übergang in einem Temperaturbereich erfolgt, in dem signifikante Wassermengen desorbieren. Amorphes Eis besitzt einen höheren Dampfdruck als kristallines Eis, so dass man die Desorption von den beiden Phasen unterscheiden kann. Der Kristallisierungsübergang erfolgt bei dicken Schichten überwiegend durch Bildung von Kristallisationskeimen im Innern der Schicht [Smi96, Löf96]. Für dünnere Schichten nimmt der Einfluss des Substrats zu. So kann amorphes Eis auf kristallinem Eis bei deutlich kleineren Temperaturen kristallisieren, weil die Grenzfläche als Kristallisationskeim dienen kann [Doh99]. An dieser Stelle sei auch angemerkt, dass man durch tempern einer amorphen Eisschicht nicht dieselbe Struktur erhält, als wenn man die Schicht bei Temperaturen präpariert, bei denen sie direkt kristallin wächst. Für den verbleibenden amorphen Anteil findet man Werte von <20% [Koh00] über ca. 35% [Doh00] bis zu >50% [Jen97].

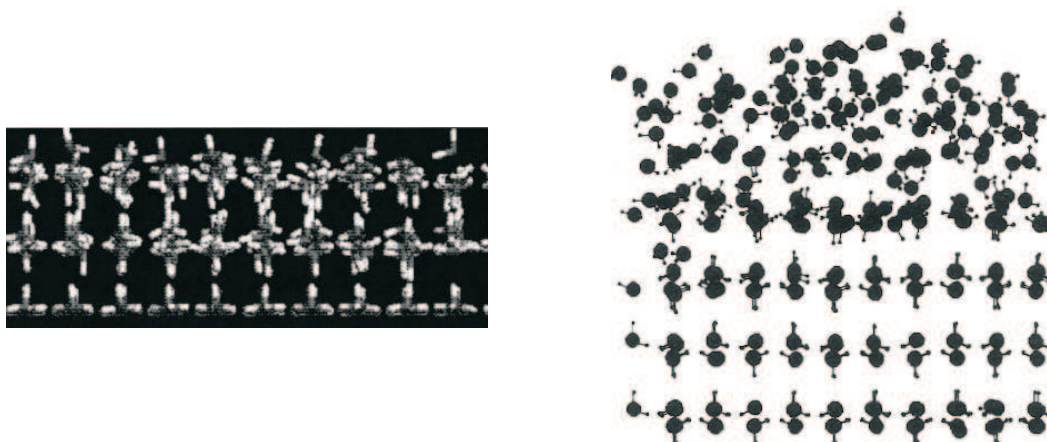


Abbildung 2.17: Molekulardynamikrechnungen zur Grenzflächenstruktur von Eis: (links) Dünne Eisschicht (3BL) auf einer Metalloberfläche. Die Atompositionen der unteren Bilage wurden auf diejenigen der „H-up“-Bilage auf Ru(001) nach [Hel95a] fixiert (nach [Wit99]). (rechts) (001)-Oberfläche eines Eis-Volumenkristalls bei 265 K (nach [Fur97]).

Würde kristallines Eis defektfrei auf einer Oberfläche aufwachsen, so ergäbe sich durch die Bindung an das Substrat über die „lone pairs“ der Sauerstoffatome eine Protonenordnung entlang der Oberflächennormalen. Diese Konfiguration ist energetisch allerdings insofern ungünstig, als sich ein starkes Dipolfeld aufbaut, das mit wachsender Schicht-

dicke zunimmt. Molekulardynamikrechnungen zeigen, dass der Übergang zu einer protonenungeordneten Struktur innerhalb weniger Bilagen durch Abweichungen von der perfekten Eisstruktur erfolgt [Wit99]. Dies wird in den meisten Fällen, so auch für Eis auf Ru(001) durch Experimente bestätigt [Den03b]. Eine Ausnahme stellt hier kristallines Eis auf Pt(111) dar, wo die Protonenordnung zumindest teilweise über etliche Lagen erhalten bleibt [Ied98]. Neben der Unordnung, die durch die vom Substrat vorgegebene Protonenordnung nahe der Metalloberfläche induziert wird, ergeben sich in der Grenzschicht zum Vakuum Abweichungen von der Volumeneisstruktur, um die Zahl nicht verbrückter O–H-Bindungen zu verringern [Fur97, Dev00]. Abbildung 2.17 zeigt die Ergebnisse von Molekulardynamikrechnungen für 3 BL kristallines Eis auf Ru(001) und für die Oberfläche einer dicken Eisschicht, hier allerdings nahe dem Schmelzpunkt. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichtdicken von wenigen Bilagen kann man also annehmen, dass die Struktur der Eisschichten stark durch die Grenzflächen beeinflusst ist. Während amorphes Eis die Randbedingungen wahrscheinlich durch leichte Verzerrungen der Struktur erfüllen kann, ist in kristallinem Eis mit einer erhöhten Defektdichte zu rechnen.

2.2 Elektronische Struktur der Metallsubstrate

Die elektronische Struktur des Substrats hat großen Einfluss auf die Elektronendynamik im Bereich der Metall-Adsorbat-Grenzschicht, weil die Besetzung in angeregten Adsorbatzuständen im Allgemeinen durch Elektronentransfer zwischen Substrat und Adsorbat auf- und wieder abgebaut wird.

Mit Cu(111) und Ru(001) wurden für die Untersuchungen an adsorbierten Eisschichten zwei sehr unterschiedliche Substrate verwendet, sowohl hinsichtlich der für die Be- und Entvölkerung zur Verfügung stehenden Zustandsdichte, als auch bzgl. der Adsorptionseigenschaften von Wasser. Letztere wurden bereits in Abschnitt 2.1.7 angesprochen.

2.2.1 Elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche

Die Cu(111)-Oberfläche ist im Bezug auf die Elektronendynamik eine der meist untersuchten Metalloberflächen [Pet98, Kno98, Bür99, Kli00, Rei01]. In dem Edelmetall Kupfer mit der Elektronenkonfiguration $(\text{Ar})(3d)^{10}(4s)^1$ liegen die voll besetzten 3d-Elektronenzustände 5–2 eV unter dem Fermi-Niveau E_F . Hieraus resultiert u.a. die geringe Reaktivität von Kupfer. Für die Relaxation angeregter Elektronen bedeutet dies, dass der Phasenraum für einen Streuprozess mit d-Elektronen klein ist, weil aufgrund des Pauli-Prinzips mindestens eine Energie von 2 eV übertragen werden muss, um unbesetzte Zustände oberhalb von E_F zu erreichen. Die Elektronendynamik wird deshalb hauptsächlich durch das sp-Band der 4s- und 4p-Zustände bestimmt, das von 8.6 eV unter E_F bis über das Vakuumniveau reicht. In Abbildung 2.18 ist die Bandstruktur projiziert auf die (111)-Oberfläche dargestellt. Die Bereiche der Bänder im Volumen sind grau unterlegt. Entlang der (111)-

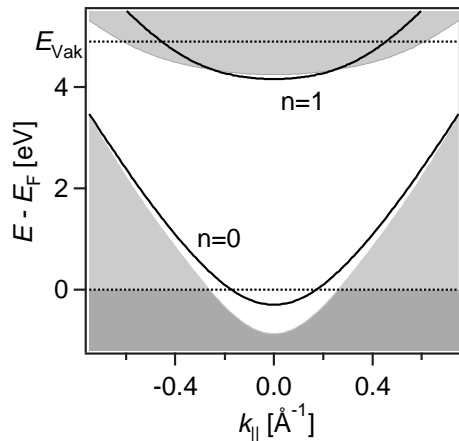


Abbildung 2.18: Cu-Bandstruktur in (111)-Richtung projiziert mit berechneter Dispersion für den am $\bar{\Gamma}$ -Punkt besetzten Oberflächenzustand $n=0$ und den Bildlängenzustand $n=1$ (nach [Smi85]).

Richtung (am $\bar{\Gamma}$ -Punkt) weist das sp-Band eine Bandlücke auf, die sich von 0.9 eV unter bis 4.15 eV über dem Fermi-Niveau erstreckt. Die Austrittsarbeit⁵ der sauberen Cu(111)-Oberfläche liegt bei 4.94 ± 0.05 eV. Die partielle Bandlücke ist insofern für elektronische Prozesse an der Oberfläche von Bedeutung, als sich im Bereich der Bandlücke nur Zustän-

⁵Als Austrittsarbeit bezeichnet man die Energie, die mindestens nötig ist, um ein Elektron aus der Probe bis ins unendliche zu bringen. Sie entspricht also der Energiedifferenz zwischen Vakuumniveau und Fermi-Niveau: $\Phi = E_{\text{Vak}} - E_F$

de ausbilden können, deren Wellenfunktion von der Oberfläche ins Volumen exponentiell abfällt. Sie sind also vor der Oberfläche gebunden. Die Eindringtiefe der Wellenfunktion in das Metall ist minimal in der Mitte der Bandlücke und wächst zu den Rändern hin gegen unendlich [Smi85]. Auf der sauberen Oberfläche gibt es einen teilweise besetzten Oberflächenzustand und einen Bildladungszustand. Sie bilden zweidimensionale Bänder delocalisierter Zustände, die hier als schwarze Kurven eingezeichnet und mit $n=0$ und $n=1$ bezeichnet sind. Der Bandboden des Oberflächenzustands liegt bei Raumtemperatur 0.39 eV unter E_F , der des Bildladungszustands 4.1 eV über E_F und damit am oberen Rand der Bandlücke [Kno97a]. Des Weiteren existieren mit Volumenzuständen entartete Bildladungsresonanzen. Auf die Klasse der Bildladungszustände wird in Abschnitt 2.2.3 noch ausführlicher eingegangen.

Wegen der erhöhten Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Kupfer-Oberfläche können aus dem besetzten Teil des $n=0$ -Oberflächenzustands effizient Elektronen in energetisch höher liegende Zustände im Bereich der Oberfläche angeregt werden. Für den $n=1$ Bildladungszustand beispielsweise stellt dies den dominanten Anregungspfad dar [Hot99b]. Wie die projizierte Bandstruktur zeigt, ist nur ein Teil des Bandes um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt besetzt. Der unbesetzte Teil bei größeren k_{\parallel} -Werten kann wiederum als Zerfallskanal für die Population in höher liegenden angeregten Zuständen dienen. Dieser Zerfall trägt beispielsweise bis zu 40 % zur Linienbreite des $n=1$ -Bildladungszustands bei [Osm99].

Die Konzentration an der Oberfläche führt allerdings auch dazu, dass der Oberflächenzustand stark durch Adsorbate beeinflusst wird. In einigen Fällen, z.B für physisorbierte N_2 -Lagen auf Cu(111), wird Zustand gar nicht mehr beobachtet, was darauf schließen lässt, dass er über das Fermi-Niveau verschoben und dementsprechend nicht besetzt ist [Hot99b].

2.2.2 Elektronische Struktur der Ru(001)-Oberfläche

In dem Übergangsmetall Ruthenium (Elektronenkonfiguration $(Kr)(4d)^7(5s)^1$) sind die 4d-Zustände nur teilweise besetzt. Das bedeutet für die Bandstruktur, dass d-Bänder das Fermi-Niveau kreuzen. In Abbildung 2.19(a) ist die berechnete Bandstruktur zusammen mit der integrierten Zustandsdichte dargestellt [Sei02]. Die d-Bänder reichen bis ca. 1.5 eV über das Fermi-Niveau, wobei die Zustandsdichte ein deutliches Maximum 1 eV über E_F annimmt. Diese hohe Zustandsdichte über einen weiten Energiebereich um das Fermi-Niveau herum bedeutet, dass der Phasenraum für Elektron-Elektron-Streuprozesse sehr groß ist und dementsprechend die Relaxationszeiten angeregter Zustände annähernd um einen Faktor 4 kürzer sind als in Kupfer [Kno98, Lis04]. Derselbe Trend ist zu erwarten für die Lebensdauern angeregter Adsorbatzustände auf den beiden Substraten. Modellrechnungen mit einem erweiterten Zwei-Temperaturmodell haben außerdem ergeben, dass in Ruthenium die Anregungsenergie sehr effizient von der Oberfläche ins Volumen abgeführt wird [Lis04].

Auf der Ru(001)-Oberfläche weist ebenso wie auf Cu(111) das sp-Band in Richtung der Oberflächennormalen (Γ -A) eine Bandlücke auf. Sie beginnt jedoch erst ~ 1.6 eV über E_F und reicht bis 11 eV über E_F . Sie beinhaltet damit auch den Energiebereich um das Vakuumniveau (Die Austrittsarbeit von Ru(001) beträgt 5.4 eV [Ber00b]), so dass sich auf der sauberen Oberfläche die komplette Serie der Bildladungszustände ausbilden.

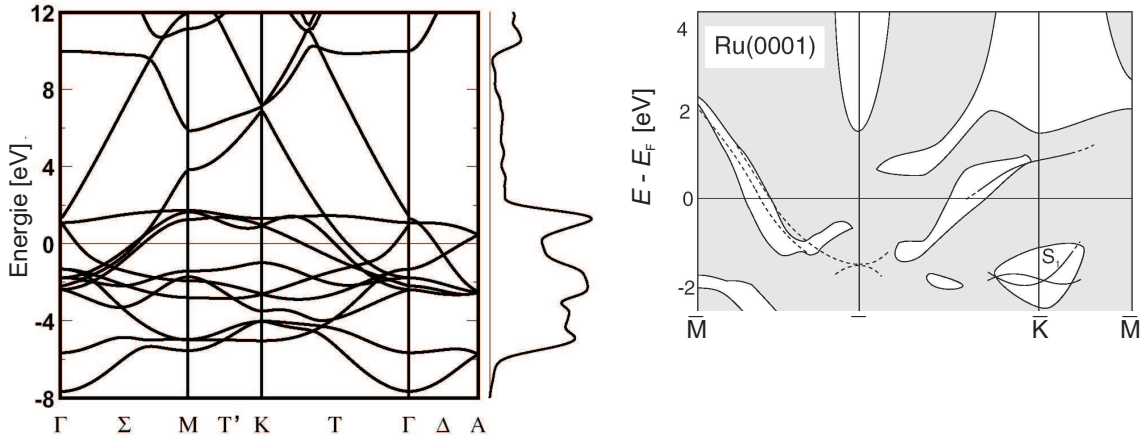


Abbildung 2.19: (a) Volumenbandstruktur von Ruthenium: Die Zustandsdichte der d-Bänder weist 1 eV über E_F ein Maximum auf (siehe integrale Zustandsdichte am rechten Rand (nach [Sei02])); (b) Oberflächenbandstruktur von Ru(0001): Die Bandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt reicht von 1.6 eV bis ca. 11 eV über E_F (nach [Pel00]).

2.2.3 Bildladungszustände an sauberen Metalloberflächen

Bildladungszustände haben ihren Ursprung darin, dass ein Elektron, das vor eine Metalloberfläche gebracht wird, im Metall eine Oberflächenladungsdichte induziert, die das Elektron zum Metall hin abschirmt. Für das Elektron ergibt sich daraus ein attraktives Potential, das sich für Abstände von mehr als 2 Å durch das klassische Potential einer Ladung entgegengesetzten Vorzeichens (der „Bildladung“) am spiegelbildlichen Punkt hinter der leitenden Oberfläche beschreiben lässt. In atomaren Einheiten ($\hbar = m_e = c = 1$) hat das Bildladungspotential die Form

$$V_{BL} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{2(z - z_0)} \quad . \quad (2.4)$$

z_0 bezeichnet die Spiegelebene, deren Position Rechnungen zufolge etwa einen halben Lagenabstand außerhalb der letzten Atomlage liegt [Smi89]. Besitzt das Metall unterhalb der Vakuumenergie eine Bandlücke in der projizierten Bandstruktur, so dass das Elektron nicht in das Metall eindringen kann, bildet sich vor der Oberfläche eine dem Wasserstoffatom ähnliche Serie von gebundenen Zuständen.

$$E_n = E_{\text{Vak}} - \frac{1Ry}{4(n+a)^2} = E_{\text{Vak}} - \frac{0.8504 \text{ eV}}{(n+a)^2} \quad , \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.5)$$

n ist dabei die Hauptquantenzahl und entspricht der Anzahl der Knoten in der Wellenfunktion vor der Metalloberfläche. Der Parameter a wird als Quantendefekt bezeichnet und hat seinen Ursprung darin, dass die Oberfläche keine unendlich hohe Potentialbarriere darstellt und folglich die Wellenfunktion etwas in das Metall eindringt. Liegen die Zustände nicht zu nahe am Rande der Bandlücke, so ist a annähernd unabhängig von n . Die Bildladungszustände sind nur senkrecht zur Oberfläche gebunden, parallel dazu können sich die Elektronen frei bewegen. Zu jedem n gibt es deshalb ein zweidimensionales

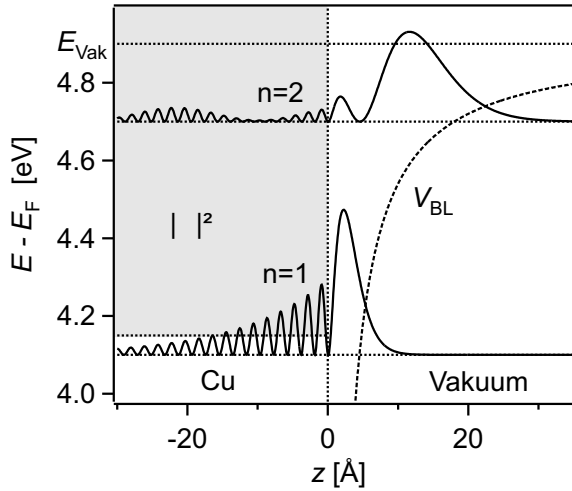


Abbildung 2.20: Wellenfunktionen der Bildladungszustände auf Cu(111): Der $n=1$ -Zustand liegt nahe dem oberen Rand der Bandlücke, so dass die Wellenfunktion nur langsam ins Metall abfällt. Der $n=2$ -Zustand ist bereits mit Volumenzuständen (grauer Bereich) entartet und wird als Bildladungsresonanz bezeichnet.

Band delocalisierter Zustände mit einer effektiven Masse nahe der freien Elektronenmasse. Gleichung 2.5 gibt die energetische Lage des jeweiligen Bandbodens an.

Da die Population in den Bildladungszuständen im allgemeinen durch Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Metall zerfällt, kann die Lebensdauer der Zustände näherungsweise als umgekehrt proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit p des Elektrons im Metall angenommen werden:

$$\tau \simeq \frac{\tau_b}{p} \quad \text{mit} \quad p = \int_{-\infty}^0 dz |\Psi(z)|^2 \quad (2.6)$$

Die Proportionalitätskonstante τ_b ist die Lebensdauer angeregter Volumenzustände bei der Energie des jeweiligen Bildladungszustands [Fau95]. Neuere theoretische Beschreibungen im Rahmen der GW-Näherung zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Streuprozess besonders groß ist, wenn sich das Elektron nahe der Grenzfläche aufhält, weil in diesem Fall die Abschirmung der Ladung durch Elektronen im Metall geringer ist als im Volumen [Ech00b].

Im Fall von Kupfer lässt sich die Bandstruktur in (111)-Richtung im Energiebereich zwischen Fermi-Niveau und Vakuumniveau in guter Näherung mit dem Zwei-Bandmodell eines quasi-freien Elektronengases beschreiben [Smi85]. In der Bandlücke an der Brillouin-Zonengrenze sind keine Volumenzustände erlaubt, wohl aber Zustände, deren Wellenfunktion eine exponentiell von der Oberfläche ins Volumen abfallende Einhüllende besitzen. Die Phasenlage der Wellenfunktion ist durch die Position der Oberfläche relativ zur letzten Atomreihe festgelegt und führt durch die Anschlussbedingungen zur Wasserstoff-artigen Wellenfunktion vor der Oberfläche für den Quantendefekt a zu Werten zwischen 0 am oberen Rand und 0.5 am unteren Rand der Bandlücke.

Abbildung 2.20 zeigt exemplarisch die aus dem Modell resultierenden Wellenfunktionen der Zustände $n=1$ und $n=2$ auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche⁶. Der $n=1$ -Zustand

⁶Die unphysikalische Divergenz des Bildladungspotentials an der Oberfläche wurde behoben, indem das Potential eine halbe Thomas-Fermi-Abschirmlänge [Ash76] vor der Oberfläche abgeschnitten wurde. Der Wert entspricht für Cu(111) etwa der Energie des Bodens des sp-Bandes.

liegt nur knapp unterhalb des oberen Rands der Bandlücke. Dies hat zur Folge, dass die Wellenfunktion nur langsam ins Metall abfällt und die Lebensdauer mit knapp 20 fs sehr kurz ist ([Wei02] und Ref. darin). Der Zustand mit $n=2$ ist auf der Cu(111)-Oberfläche bereits mit Volumenzuständen entartet und wird deshalb als Bildladungsresonanz bezeichnet. Seine Lebensdauer ist mit 14 ± 3 fs noch kürzer als die des $n=1$. Die energetische Lage der Resonanzen wird in dem Modell darüber bestimmt, bei welcher Energie die Aufenthaltswahrscheinlichkeit vor der Oberfläche ein lokales Maximum annimmt. Für die hier vorgestellten Arbeiten haben Bildladungsresonanzen jedoch keine Relevanz, da die Adsorption von Wasser eine Absenkung der Austrittsarbeit um bis zu ~ 1 eV für Multilagenbedeckungen mit sich bringt und damit die untersuchten Zustände in der Bandlücke liegen. Der besetzte Oberflächenzustand der sauberen Cu(111)-Oberfläche bei 0.4 eV unter dem Fermi-Niveau wird in der Nomenklatur der Bildladungszustände auch als $n=0$ bezeichnet. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons in diesem Zustand ist allerdings direkt an der Metalloberfläche konzentriert, wo das Potential noch nicht durch das klassische Bildladungspotential beschrieben werden kann [Jen88]. Besetzter Oberflächenzustand und Bildladungszustände der Cu(111)-Oberfläche sind in den letzten Jahrzehnten intensiv untersucht worden [Kno97a, Bür00, Rei01, Kli00]. Ihre Eigenschaften werden mittlerweile excellent durch die Theorie beschrieben [Ech00b, Ech04].

Auf der sauberen Ru(001)-Oberfläche wurden die Bildladungszustände mit $n>1$ bislang nicht untersucht. Der Grund hierfür ist, dass Ru(001) mit 5.4 eV eine sehr hohe Austrittsarbeit besitzt und bei bisherigen 2PPE-Messungen an Ru(001) keine ausreichend hohen Photonenenergien zur Verfügung standen, um die höheren Bildladungszustände zu bevölkern [Ber00b]. Mit dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laseraufbau mit einem optisch-parametrischen Verstärker ließ sich jedoch gerade noch eine Photonenenergie von 5.4 eV erreichen, so dass auch Bildladungszustände mit $n>1$ untersucht werden konnten.

Im Gegensatz zu Cu(111) reicht auf der Ru(001)-Oberfläche die Bandlücke der projizierten Bandstruktur bis weit über das Vakuumniveau, so dass im Prinzip die gesamte Rydberg-Serie in Form von gebundenen Zuständen existiert. Abbildung 2.21 zeigt das Absolutquadrat der Wellenfunktionen der Zustände $n=3-7$ vor der Oberfläche berechnet mit dem experimentell bestimmten Quantendefekt $a=0.134$. Die vertikale Verschiebung der Wellenfunktionen entspricht jeweils der Bindungsenergie des Zustands in dem gestrichelt dargestellten Bildladungspotential.

Mit steigender Quantenzahl n verlagert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons immer weiter weg von der Oberfläche, so dass die Lebensdauern schnell zunehmen. Im Grenzfall großer n sollte die Lebensdauer proportional zu $(n+a)^3$ ansteigen. Dies folgt aus der klassischen Umlaufperiode eines Elektrons im Bildladungspotential [Ber01].

Wegen ihres geringen energetischen Abstands voneinander ist es mit einem kurzen, spektral breitbandigen Laserpuls möglich, mehrere Bildladungszustände kohärent anzuregen [Höf97]. Überlagern sich 2 Zustände, ergibt sich im 2PPE-Signal eine Quantenschwebung, deren Periode durch den energetischen Abstand der Zustände bestimmt ist:

$$\Delta E = h\nu \quad \Leftrightarrow \quad T = \frac{1}{\nu} = \frac{h}{\Delta E} \quad (2.7)$$

Bei kohärenter Anregung von mehr als 3 Zuständen kann man von der Bildung eines Wellenpakets sprechen, das sich ähnlich der klassischen Bewegung eines springenden Balls auf

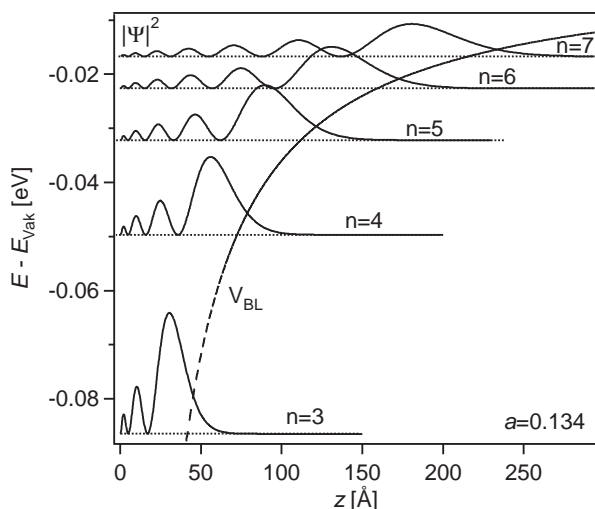


Abbildung 2.21: Bildladungspotential V_{BL} zusammen mit den Wellenfunktionen der Zustände $n=3$ – 7 : Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit verlagert sich weg von der Oberfläche und hat ihr Maximum in der Gegend des Umkehrpunkts der Bewegung eines klassischen Teilchens im Bildladungspotential.

einer festen Unterlage von der Oberfläche entfernt und wieder zurückkehrt. Diese Wellenpaketdynamik wurde von U. Höfer und Mitarbeitern für die höheren Bildladungszustände auf der Cu(100)-Oberfläche demonstriert [Höf97, Reu99, Ber04].

2.3 Modifizierte Bildladungszustände an adsorbatbedeckten Metalloberflächen, Modell des dielektrischen Kontinuums

Auch auf adsorbatbedeckten Metalloberflächen werden insbesondere bei schwach gebundenen Adsorbaten häufig Zustände beobachtet, die parallel zur Oberfläche delokalisiert sind und deren Eigenschaften maßgeblich durch das Bildladungspotential bestimmt werden [Fau95, Hot00, Ber04]. Der Einfluss des Adsorbats kann in diesen Fällen gut mit einem dielektrischen Kontinuumsmodell beschrieben werden. Dieses Modell wurde erfolgreich für Edelgasschichten auf Edelmetallen [McN96, McN97, Hot99a] und für Mehrschichtsysteme wie $N_2/Xe/Cu(111)$ [Hot00] angewendet. Selbst für komplexere Adsorbatmoleküle wie Benzol [Gaf00] und Hexafluorobenzol [Gah00a] lassen sich die Bindungsenergien der angeregten elektronischen Zustände mit dem Modell reproduzieren. Das eindimensionale Modell beschreibt die elektronische Struktur des Adsorbats über drei Parameter: Die elektronische Polarisierbarkeit des Adsorbats geht über die Dielektrizitätskonstante ϵ in das Potential ein. Die energetische Lage des Leitungsbandes wird dadurch berücksichtigt, dass innerhalb der Adsorbatschicht das Potential um die Elektronenaffinität E_A verschoben ist. Die Dispersion des Bandes wird bei der Berechnung der Wellenfunktion über eine effektiven Masse m_{eff} innerhalb der Schicht beschrieben. Nach der klassischen Elektrodynamik wirkt auf ein Elektron vor einer mit einem Dielektrikum der Dicke d bedeckten Metalloberfläche

ein modifiziertes Bildladungspotential der Form

$$V(z) = \begin{cases} E_{\text{Vak}} - \frac{e^2}{4\epsilon} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kd - z} + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kd + z} + \frac{2 \ln(1 + \beta)}{d} \right) - E_{\text{A}} & \text{für } 0 < z < d \\ E_{\text{Vak}} - \frac{e^2}{4} \left(\frac{\beta}{z - d} + \frac{4\epsilon}{(\epsilon + 1)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{kd + z} \right) & \text{für } z > d \end{cases} \quad (2.8)$$

mit $\beta := \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}$.

Die unendlichen Reihen entsprechen der Serie ungeradzahlicher Bildladungen, die geradzahigen ergeben den konstanten Term und liefern damit keinen Beitrag zur Bildkraft. Die Form des resultierenden Potentials ist in Abbildung 2.22 dargestellt. An den beiden Grenzflächen ergeben sich durch die gegen unendlich strebende Polarisationsenergie einer klassischen Punktladung unphysikalische Divergenzen, die behoben werden müssen. Vor dem Metall kann das Potential wie für die saubere Oberfläche bei der Energie abgeschnitten werden, die der Thomas-Fermi-Abschirmung entspricht (hier mit E_{Pol} bezeichnet). An der Grenzfläche zum Vakuum wird dem Ansatz von A. Hotzel [Hot99a] folgend das Potential linear über einen Bereich $z=d \pm b/2$ interpoliert, wobei b kleiner als die Dicke einer Adsorbatlage sein sollte.

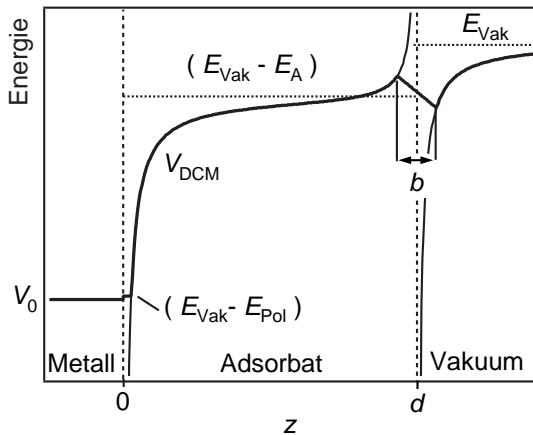


Abbildung 2.22: Modifiziertes Bildladungspotential nach dem dielektrischen Kontinuumsmodell: Vor der Metall- und der Adsorbatoberfläche ergeben sich Potentialtöpfe. Die Divergenzen an den Grenzflächen müssen interpoliert werden (siehe Text).

Aus dem Verlauf des Potentials ist ersichtlich, weshalb auch für komplexere Adsorbate modifizierte Bildladungszustände mit effektiven Massen nahe der des freien Elektrons beobachtet werden können. Insbesondere für dünne Schichten und für Adsorbate mit negativer Elektronenaffinität ist nämlich ein Großteil der Aufenthaltswahrscheinlichkeit in dem Potentialtopf außerhalb der Adsorbatschicht konzentriert, so dass der Einfluss der Korrigation des Potentials durch das Adsorbat klein ist.

Hat das Adsorbat wie in Abbildung 2.22 skizziert eine positive Elektronenaffinität, stellt die Adsorbatschicht einen Quantentrog dar und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons ist bei höheren Bedeckungen zumindest für niedrige Quantenzahlen n in der

Schicht konzentriert. Der Zustand leitet sich deshalb vom Affinitätsniveau des Adsorbats ab, weshalb es eigentlich sinnvoller ist, von einem durch das Bildladungspotential modifizierten Adsorbatzustand zu sprechen. Das Elektron spürt also die Potentialmodulationen innerhalb der Adsorbatschicht. Je höher jedoch die kinetische Energie des Elektrons ist, desto geringer ist der Einfluss des Störpotentials. Dies ist im Bereich nahe der Metalloberfläche der Fall, wo das Potential durch das Bildladungspotential abgesenkt ist. Hier ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für den $n=1$ -Zustand konzentriert. Für komplexere Adsorbate wie Benzol und Hexafluorobenzol, in denen man nicht davon ausgehen kann, dass Leitungsbandelektronen quasi frei sind, wird bei Multilagenbedeckungen auch nur der $n=1$ -Zustand deutlich beobachtet [Gaf00, Gah00a].

Ein Schwachpunkt des dielektrischen Kontinuumsmodell ist, dass die atomare oder molekulare Struktur der Adsorbatschicht nicht berücksichtigt wird. Im Zusammenhang mit 2PPE-Messungen an Bildladungszuständen auf wohlgeordnete Edeltgasschichten ist kürzlich ein verfeinertes Modell eingeführt worden, das 1-dimensional atomare Potentiale in der Edeltgasschicht berücksichtigt und dadurch der Periodizität der Lagenstruktur gerecht werden kann [Ber04]. Dieser Ansatz lässt sich jedoch nicht ohne weiteres auf ein molekulares Adsorbat wie Eis übertragen, zumal über die eingehenden Parameter wie die effektiven Massen von Valenz- und Leitungsband wenig bekannt ist [Pet99, Coe01].

2.4 Lichtinduzierte Ladungs- und Energietransferprozesse an adsorbatbedeckten Oberflächen

Dieser Abschnitt gibt eine qualitative Übersicht über Elektronentransferprozesse an Metall-Adsorbat-Grenzflächen, wie sie speziell bei optischen Anregungen im nahen infraroten bis ultravioletten Wellenlängenbereich vorkommen. Zunächst werden die wichtigsten Pfade für den Transfer vom Metall ins Adsorbat und wieder zurück beschrieben. Anschließend werden Mechanismen aufgezeigt, wie die Anregungsenergie des Elektrons direkt in Kernfreiheitsgrade des Adsorbats übertragen werden kann. Dieser Prozess stellt den entscheidenden Schritt in elektronisch induzierten Oberflächenreaktionen dar.

Ladungstransfer Regt man eine adsorbatbedeckte Metalloberfläche mit Photonen zwischen ca. 1 und 6 eV an, so erfolgt die Absorption des Lichts im Allgemeinen im Metallsubstrat. Die Absorption innerhalb der Adsorbatschicht spielt in den meisten Fällen keine Rolle, da die Zahl der möglichen optischen Übergänge in den wenige Atom- bzw. Molekülagendicke Schichten im Vergleich zum Substrat sehr klein ist⁷. Bei vielen molekularen Adsorbaten, so auch bei Wasser, ist außerdem der energetische Abstand zwischen höchstem besetzten und niedrigstem unbesetzten Zustand größer als 5-6 eV, so dass eine direkte Anregung im Adsorbat nur über Mehrphotonenprozesse möglich ist. Angeregte elektronische Zustände in der Adsorbatschicht werden also typischerweise durch Elektronentransfer aus dem Metallsubstrat besetzt.

⁷Eine Ausnahme bilden hier Systeme, in denen die Photonenenergie resonant zu einem direkten Übergang ist und die Effizienz der Anregung z.B. durch Feldverstärkung mittels Anregung von Oberflächenplasmonen erhöht ist, wie es z.B. für Carbonyle an verschiedenen Oberflächen beobachtet wurde [Zho91].

Wie hat man sich den Transferprozess vorzustellen? Hier muss man unterscheiden, ob es sich um einen Zustand handelt, der mit Volumenzuständen des Substrats entartet ist, oder um einen vor der Metalloberfläche gebundenen Zustand, der energetisch in einer Bandlücke des Substrats liegt. Im ersten Fall spricht man von einer Resonanz, häufig als negative Ionenresonanz (engl. „*negative ion resonance*“, NIR) bezeichnet, da eine zusätzliche Ladung angelagert wird. Durch die optische Anregung im Substrat wird ein Elektronenwellenpaket im angeregten Zustand präpariert, das auf die Oberfläche zulaufen kann. Mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit geht das Elektron in die Resonanz vor der Oberfläche über und verweilt dort eine bestimmte Zeit. Die Ladung wird hier also durch die Bewegung des Wellenpakets im angeregten Zustand transferiert. Derselbe Elektronentransferkanal steht auch wieder für den Zerfall der Resonanz zur Verfügung. Derartige Prozesse wurden intensiv für die Anregung in Chromophoren auf TiO_2 im Rahmen der Solarzellenforschung untersucht [Zim01].

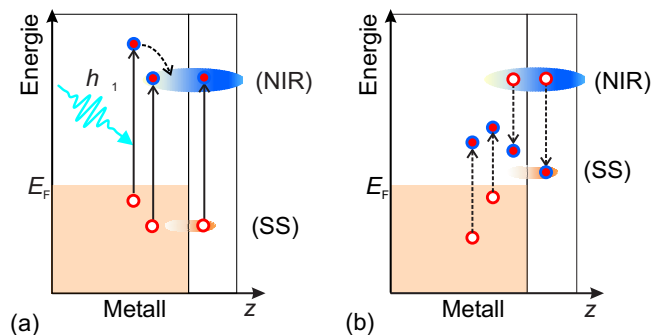


Abbildung 2.23: (a) Besetzung von Adsorbatzuständen durch optische Anregung im Substrat: direkt aus Volumenzuständen oder Oberflächenzuständen (engl. „*surface state*“, SS) oder indirekt durch Streuung angeregter Elektronen (gestrichelter Pfeil). (b) Zerfall der Population durch inelastische Streuung mit Elektronen im Substrat und Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren.

Vor der Oberfläche gebundene, elektronische Zustände sind hingegen durch die Lokalisierung senkrecht zur Oberfläche diskretisiert, so dass in der Regel kein Wellenpaket gebildet werden kann. Die Besetzung muss in dem Bereich erfolgen, wo die Wellenfunktion des Adsorbatzustands noch mit Substratzuständen räumlich überlappt. Der eigentliche Ladungstransfer kommt dadurch zustande, dass der Adsorbatzustand einen anderen Ladungsschwerpunkt besitzt als der Substratzustand, aus dem die Anregung erfolgt. Diese Situation liegt auch vor für die angeregten Zustände von Wasser bzw. Eis auf $\text{Cu}(111)$ und $\text{Ru}(001)$ und ist in Abbildung 2.23(a) schematisch dargestellt. Der Adsorbatzustand kann durch einen direkten optischen Übergang besetzt werden, wenn im Substrat besetzte Zustände existieren, aus denen mit den verwendeten Photonenenergien eine annähernd resonante Anregung möglich ist. Einen sehr wichtigen Anregungspfad können besetzte Oberflächenzustände darstellen, da ihre Wellenfunktion ebenfalls nahe der Metalloberfläche konzentriert und damit der Wellenfunktionsüberlapp mit Adsorbatzuständen groß ist [Ech00a]. So stellt auf der sauberen $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche der Übergang vom besetzten Oberflächenzustand den dominanten Anregungskanal des ersten Bildladungs Zustands dar [Hot99b]. Die Besetzung des Adsorbatzustands kann jedoch auch indirekt durch Streuung angeregter Elektronen erfolgen (angedeutet durch den gestrichelten Pfeil). Dies ist der dominante Anregungsprozess, wenn kein resonanter Übergang möglich ist, oder wenn die Fluenz des anregenden Lichts so hoch ist, dass eine signifikante Besetzung aus der durch Elektron-Elektron-Streuung thermalisierten Elektronenverteilung resultiert.

Die Population im angeregten Zustand zerfällt im allgemeinen durch inelastische Streuung mit Elektronen im Substrat, gleichbedeutend mit der Erzeugung zusätzlicher Elektron–Loch-Paare, wie in Abbildung 2.23(b) skizziert. Die Wechselwirkung, die zur Elektron–Elektron-Streuung führt, ist eine dynamisch abgeschirmte Coulomb-Wechselwirkung W , in die neben den Orten auch die Energiedifferenz der streuenden Elektronen eingeht [Ech00a]. Ihr Imaginärteil bestimmt letztlich in dem Formalismus der Selbstenergie die Zerfallsrate

$$\tau^{-1} = -2 \sum_f \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_f^*(\mathbf{r}') \text{Im } W(\mathbf{r} - \mathbf{r}'; E_i - E_f) \phi_i(\mathbf{r}') \phi_f(\mathbf{r}) \quad (2.9)$$

Wegen der kleinen Ladungsdichte ist die Abschirmung an der Oberfläche schlecht, so dass gerade hier eine erhöhte Streuwahrscheinlichkeit besteht.

Energietransfer Mit dem Transfer eines angeregten Elektrons in die Adsorbatschicht wird nicht nur die Ladung, sondern auch Energie übertragen. Handelt es sich bei dem angeregten Zustand um einen stationären Zustand, der nicht an Kernkoordinaten ankoppelt wie z.B. Bildladungszustände vor sauberen oder mit Edelgasschichten belegten Metalloberflächen, so wird die Energie mit dem Ladungsrücktransfer auch komplett wieder ins Metall übertragen und durch die Anregung von Elektron–Loch-Paaren dissipiert.

Für Photochemie an Oberflächen relevant sind allerdings gerade die Fälle, in denen das angeregte Elektron einen Teil seiner Überschussenergie in der Adsorbatschicht abgibt und Energie von der elektronischen Anregung des Substrats in Kernkoordinaten des Adsorbats transferiert wird. Ein Beispiel hierfür ist die durch elektronische Übergänge stimulierte Desorption (engl. „*desorption induced by electronic transitions*“, DIET [Bur93]). Der Prozess ist in Abbildung 2.24 anhand des MGR-Modells (nach Menzel, Gomer und Redhead [Men64, Red64]) veranschaulicht. Der Elektronentransfer entspricht der Anhe-

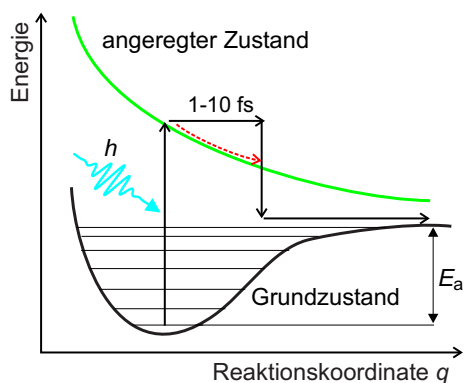


Abbildung 2.24: (a) MGR-Modell zur Beschreibung des DIET-Prozesses: Das System wird auf eine Potentialfläche mit verschobener Gleichgewichtscoordinate angeregt, wodurch es kinetische Energie aufnimmt, die zur Brechung der Bindung ausreichen kann. Reicht sie nicht aus, bleibt das Adsorbat in einem schwingungsangeregten Zustand zurück. Der gestrichelte Pfeil symbolisiert die energetische Lage des angeregten elektronischen Zustands.

bung des Systems auf eine angeregte Potentialfläche, hier dargestellt entlang einer Reaktionskoordinate, die z.B. den Abstand eines Adsorbatmoleküls von der Metalloberfläche repräsentieren kann. Da der elektronisch angeregte Zustand eine andere Gleichgewichtslage hat als der Grundzustand, nimmt das System kinetische Energie entlang der Reaktionskoordinate auf. Diese Energie kann ausreichen, damit das System nach der Rückkehr auf die Grundzustandspotentialfläche (d.h dem Rücktransfer des Elektrons) die Potentialbarriere E_a zur Reaktion überwinden kann. Die zeitliche Entwicklung des Systems ist in der

schematischen Darstellung durch Pfeile angedeutet. Der vertikale Abstand zu der jeweiligen Potentialkurve entspricht der kinetischen Energie der Kerne. Der gestrichelte Pfeil soll die energetische Entwicklung des angeregten elektronischen Zustands symbolisieren. Wenn dieser der Besetzung eines antibindenden Orbitals zwischen Adsorbat und Substrat entspricht, liegt die Lebensdauer des Zustands typischerweise bei 1-10 fs. Es ist deshalb meist nicht möglich, die Änderung der Bindungsenergie während der Reaktion zeitlich aufzulösen. Eine Ausnahme bildet hier Cs/Cu(111), wo die Lebensdauer des angeregten Zustands ca. 50 fs beträgt [Bau99, Pet00]. Die Zeit, die ein System im angeregten Zustand bleibt, reicht in vielen Fällen nicht aus, um mit einer Anregung genügend kinetische Energie für die Desorption aufzunehmen. Nach Rücktransfer des Elektrons verbleibt das Adsorbat in einem schwingungsangeregten Zustand. Um die Aktivierungsbarriere E_a für die Reaktion zu überwinden, sind daher oft multiple Anregungen erforderlich, wie man sie über die heiße Elektronenverteilung bei einer Fluenz in der Größenordnung von 10 mJ/cm^2 erreichen kann. Beispiele für derartige DIMET-Prozesse (engl. „*Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions*“) sind die rekombinative Desorption von H_2 und die CO-Oxidation auf der Ru(001)-Oberfläche [Bon99, Den03a].

Eine weitere Klasse von elektronisch vermittelten Energietransferprozessen beruht darauf, dass die Überschussladung durch eine lokale Verzerrung oder Umordnung der Adsorbatschicht stabilisiert wird. Es ergibt sich dabei ein dynamisches Wechselspiel zwischen räumlicher Einschnürung der Elektronenwellenfunktion und der Verzerrung der Umgebung, im englischen als „*self trapping*“ bezeichnet. Derartige Prozesse sind aus dielektrischen Festkörpern als Polaronbildung [Shl93], aus polaren Flüssigkeiten als Elektronensolvatisierung (vgl. Abschnitt 2.1.6) bekannt. Für die Polaronenbildung in adsorbierten Al-

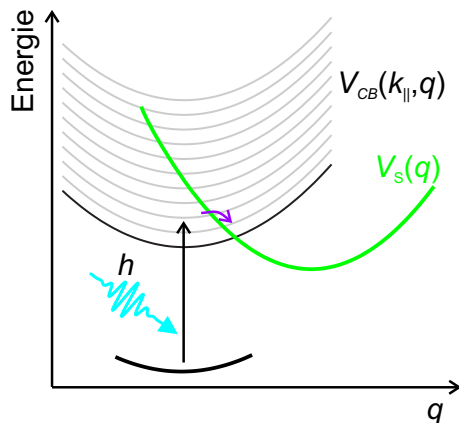


Abbildung 2.25: Schematische Darstellung der Bildung kleiner Polaronen bzw. der Elektronensolvatisierung: Aus einer Schar delocalisierter Zustände startend kann das Elektron auf die Potentialfläche eines lokalisierten Zustands überwechseln, deren Gleichgewichtskonfiguration gegenüber der der delocalisierten Zustände verzerrt ist.

kanschichten wurde von Harris und Mitarbeitern ein Modell verwendet, das sich mit einem Potentialdiagramm wie in Abbildung 2.25 darstellen lässt [Ge98]. Durch die optische Anregung werden die Elektronen nicht direkt in den lokalisierten Zustand, sondern zunächst in ein Band delocalisierter Zustände transferiert. Im Potentialbild ergibt sich für die Zustände mit unterschiedlichen Wellenvektoren k_{\parallel} eine Schar von Potentialflächen $V(k_{\parallel}, q)$, die entlang der Reaktionskoordinate q , die einer lokalen Gitterverzerrung entspricht, bei einer perfekt geordneten Schicht ein Minimum aufweisen. Daneben gibt es einen lokalisierten Zustand, dessen Gleichgewichtslage entlang q verschoben ist. In der geordneten

Schicht ist der lokalisierte Zustand energetisch ungünstiger, weil für die Lokalisierung der Wellenfunktion Energie aufgebracht werden muss. Für die Einschnürung auf einem Gitterplatz entspricht die Lokalisierungsenergie der halben Breite des Bandes [Shl93]. Für den Übergang in den lokalisierten Zustand ergibt sich eine kleine Potentialbarriere, die durch (thermische) Fluktuationen überwunden (hier durch den kleinen Pfeil angedeutet) oder durchtunnelt werden kann. Im Fall der kleinen Polaronen in Alkanschichten wird der Energiegewinn durch die Gitterverzerrung fast vollständig durch die Lokalisierungsenergie aufgebraucht, so dass im Experiment keine Stabilisierung mehr beobachtet wurde, sondern lediglich der Übergang von delokalisierten zu lokalisierten Zuständen [Ge98]. In polaren Adsorbatschichten dagegen ist die Wechselwirkung der Ladung mit der Umgebung deutlich größer, so dass die Stabilisierung in der Größenordnung von 0.1–1 eV liegt [Mil02, Liu02].

Wie beim MGR-Modell beruht der Energietransfer bei der Polaronenbildung und Solvatisierung also letztlich auch darauf, dass das System auf eine Potentialfläche gehoben wird, die eine andere Gleichgewichtslage besitzt. Wie groß der Energietransfer ist, hängt u.a. stark von der Lebensdauer des angeregten Zustands ab.

Bei einem anderen Typ von Energieübertrag in die Kernkoordinaten des Adsorbats entwickelt sich das System nicht auf einer angeregten Potentialfläche, sondern wird inelastisch von einem angeregten Zustand in einen anderen gestreut. In dünnen Adsorbatschichten ist es meist schwierig festzustellen, über welche Streuprozesse die freiwerdende Energie abgeführt wird, weil die Vielzahl möglicher Anregungen im Substrat zur Verfügung steht. In einem solchen Fall, nämlich der Intrabandstreuung im ersten modifizierten Bildladungszustand des Schichtsystems $N_2/Xe/Cu(111)$, konnte der dominante Streukanal identifiziert werden. Die Intrabandstreuung ist für ein parabolisches Band, wie man es z.B. für Bild-

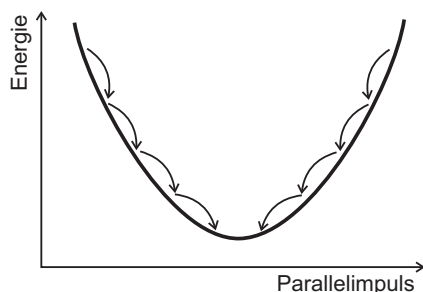


Abbildung 2.26: Schematische Darstellung der Intrabandstreuung: Elektronen, die in delokalisierte Zustände mit größerem Impuls parallel zur Oberfläche angeregt wurden, relaxieren innerhalb desselben Bands in andere Zustände mit kleinerem Impuls. Die Energie kann dabei von Adsorbatmoden aufgenommen werden.

ladungszustände findet, in Abbildung 2.26 dargestellt. Die Elektronen werden durch die Streuprozesse nach und nach abgebremst und sammeln sich am Boden des Bandes. In $N_2/Xe/Cu(111)$ wird bei den Streuprozessen eine Librationsmode des N_2 -Moleküls angeregt. Da die Energie pro Phonon mit ~ 4 meV sehr klein ist, kommt es zu einem signifikanten Energietransfer lediglich durch die lange Lebensdauer des Bildladungszustands in der Größenordnung von einer Picosekunde [Hot00].

Größere Energiebeträge werden bei Interbandübergängen frei, doch ist kein Beispiel bekannt, in dem gezeigt werden konnte, dass die Energie innerhalb der Adsorbatschicht dissipiert wird und nicht durch Anregung von Elektron–Loch-Paaren im Metallsubstrat. Der Grund dafür ist, dass abgesehen von Bildladungszuständen nur in wenigen Systemen mehrere gebundene, angeregte Zustände in der Adsorbatschicht existieren.

2.5 Zwei-Photonen-Photoemission

Die Photoemissionsspektroskopie, auch Photoelektronenspektroskopie genannt, ist eine häufig verwendete Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern und Oberflächen. Durch Absorption von Photonen werden Elektronen über das Vakuumniveau angeregt, wo sie mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit in einen Vakuumzustand übergehen und die Probe verlassen. Durch Messung der kinetischen Energie der Elektronen in Abhängigkeit von Energie und Polarisation des anregenden Lichts und vom Emissionswinkel der Elektronen erhält man Informationen über die Bindungsenergie und -Symmetrie von Zuständen sowie über deren Dispersion parallel zur Oberfläche [Hüf95].

Mit der direkten oder Ein-Photonen-Photoemission, bei der die Elektronen durch Absorption nur eines Photons über das Vakuumniveau gehoben werden, kann man so die elektronische Struktur über den kompletten Bereich der besetzten Zustände von den Rumpfniveaus bis zum Valenzband bestimmen. Zustände oberhalb des Vakuumniveaus werden dann beobachtet, wenn diese resonant von besetzten Zuständen aus angeregt werden können.

Die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) ist eine klassische Anrege-und-Abfrage-Technik (engl. „*Pump and Probe*“) [Fau95, Pet98]. Das Grundprinzip ist in Abbildung 2.27 schematisch dargestellt. Durch Absorption eines ersten Photons wird ein Elektron in einen zuvor unbesetzten Zwischenzustand angeregt und durch Absorption eines weiteren Photons auf eine Energie oberhalb des Vakuumniveaus angehoben, so dass es die Probe verlassen und energie- und richtungsaufgelöst nachgewiesen werden kann.

Verwendet man kurze Lichtpulse und variiert die Verzögerung zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls, erhält man ein Abbild der Elektronendynamik zwischen Fermi-Niveau (E_F) und Vakuumniveau (E_{Vak}), dem Energiebereich, der der direkten Photoemission nicht zugänglich ist.⁸

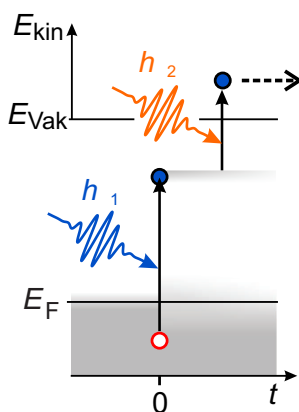


Abbildung 2.27: Zeitaufgelöste 2PPE: Durch einen ersten kurzen Laserpuls wird eine angeregte Elektronenverteilung erzeugt. Mit einem zweiten Puls werden Elektronen photoemittiert. Durch Variation der Verzögerung zwischen den beiden Pulsen kann so die zeitliche Entwicklung der angeregten Elektronenverteilung vom Vakuumniveau bis einige 100 meV unter das Fermi-Niveau untersucht werden.

Die Photonenenergien der Lichtpulse $h\nu_1$ und $h\nu_2$ werden so gewählt, dass sie einerseits ausreichen, um Elektronen von unterhalb des Fermi-Niveaus mit $h\nu_1$ in die zu untersuchenden Zustände anzuregen und mit $h\nu_2$ von hier aus zu emittieren. Andererseits

⁸In manchen Fällen werden auch bei der 2PPE Resonanzen oberhalb des Vakuumniveaus beobachtet [Zho02, Vel98, Vel99].

sollten die Photonenenergien so klein sein, dass sie nicht ausreichen, um Elektronen mit einem Photon vom Fermi-Niveau bis über das Vakuumniveau anzuregen. Eine Ausnahme bildet die Untersuchung heißer Elektronen in der Nähe des Fermi-Niveaus. Hierfür wird die Photonenenergie des Abfragepulses bewusst größer als die Austrittsarbeit gewählt, so dass die gesamte Dynamik der heißen Elektronen inklusive der Löcher vermessen werden kann [Fan92, Moo01, Lis04].

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden in den meisten Fällen mit zwei Pulsen unterschiedlicher Photonenenergie durchgeführt, wobei oft ein Puls durch Frequenzverdopplung aus einem Teil des andere generiert wurde. Die Zuordnung zu *Pump*- und *Probe*-Puls ergibt sich wiederum aus der energetischen Lage der untersuchten Zustände.

Die Zeitauflösung der 2PPE liegt um etwa eine Größenordnung unter der Dauer der verwendeten Lichtpulse, hier also im Bereich weniger Femtosekunden (fs). Damit verbindet die 2PPE die hohe Zeitauflösung anderer optischer Spektroskopiemethoden wie z.B. zeitaufgelöster Absorptionsspektroskopie mit den Vorteilen der Photoemissionsspektroskopie, dass man nicht nur Energiedifferenzen zwischen den beteiligten Zuständen misst, sondern ihre energetische Lage relativ zum Fermi-Niveau und zum Vakuumniveau bestimmen kann.

Überblick über die 2PPE-Anregungsmechanismen

In Abbildung 2.28 sind die verschiedenen Mechanismen dargestellt, wie ein Elektron durch Absorption zweier Photonen von einem besetzten Anfangszustand $|i\rangle$ über einen Zwischenzustand $|n\rangle$ in einem Endzustand $|f\rangle$ angeregt werden kann. Im einfachsten Fall wird das Elektron resonant aus einem Anfangs- in einen Zwischenzustand und von diesem in einen Endzustand angeregt (Abb. 2.28(Mitte)). Im oberflächennahen Bereich ist im Photoemissionsschritt immer eine resonante Anregung möglich, da die Zustände im Vakuum ein Kontinuum bilden.

Steht hingegen kein Zwischenzustand zur Verfügung, der resonant angeregt werden könnte, kann es zu einer nicht-resonanten Anregung kommen. In diesem Fall wird der Zwischenzustand nicht für eine endliche Zeit besetzt, sondern das Elektron geht quasi in einem 2-Photonenprozess direkt in den Endzustand über (Abb. 2.28(links)). Eine Kreuzkorrela-

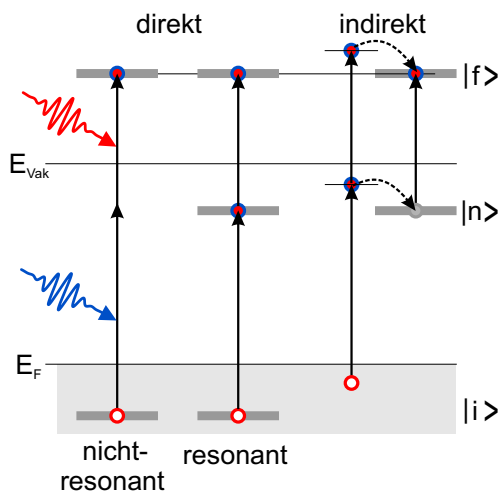


Abbildung 2.28: Anregungsmechanismen der 2PPE: Direkte nicht-resonante (links) und resonante Anregungen (Mitte) verlaufen von einem Anfangszustand $|i\rangle$ über einen (virtuellen oder realen) Zwischenzustand $|n\rangle$ zum Endzustand $|f\rangle$. Bei indirekten Anregungen kommt es zu Streuprozessen im Bereich der Zwischen- oder Endzustände

tion in dem entsprechenden Energiebereich der Endzustände, wie man sie durch Variation der *Pump-Probe*-Verzögerung erhält, folgt dann gerade der Kreuzkorrelationsfunktion der beiden Laserpulse gefaltet mit der experimentellen Zeitaufösung. Diese Situation ergibt sich z.B. für den besetzten Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche, wenn die Photonenenergie nicht zu einer resonanten Anregung des $n=1$ -Bildladungszustands oder höherer Bildladungsresonanzen passt. Sie kann ausgenutzt werden, um die Laserpulse am Ort der Probe zu charakterisieren.

Von indirekten Anregungen spricht man, wenn zu den optischen Anregungsschritten noch sekundäre Streuprozesse hinzukommen. Es kann sich dabei um Elektron-Elektron-Streuung oder Streuung an Defekten oder Phononen handeln, die bei oder nach einem Anregungsschritt stattfinden. In beiden Fällen geht die Phasenbeziehung (Kohärenz) zwischen den beteiligten Zuständen verloren und der Impuls der Elektronen parallel zur Oberfläche wird verändert. Bei der Solvatisierung von Elektronen beispielsweise verändert sich sowohl die energetische Lage als auch der Lokalisierungsgrad der elektronischen Zustände durch Energietransfer in Kernbewegungen des Adsorbats.

2.5.1 Beschreibung der Zwei-Photonen-Photoemission

Der Prozess der Zwei-Photonen-Photoemission lässt sich quantenmechanisch als lineare Überlagerung von 3-Niveau-Systemen beschreiben, wenn man die Kopplung der beteiligten Anfangszustände untereinander, sowie die zwischen den Zwischenzuständen und zwischen den Endzuständen vernachlässigen kann. Die Population der Zustände wird im Rahmen der Dipolnäherung durch die optischen Blochgleichungen beschrieben [Lou83, Her96, Wol99, Bog02]. Diese quantenmechanische Beschreibung des 2PPE-Prozesses ist erfolgreich auf die Dynamik von Bildladungszuständen angewandt worden [Her96, Höf97, Ber01, Wei02]. Wenn jedoch die Anregung nicht-resonant erfolgt oder die Dephasierungszeiten zwischen den Zuständen kurz sind gegen die Laserpulsbreite, können Kohärenzeffekte vernachlässigt und die optischen Blochgleichungen in ein System von Rategleichungen überführt werden [Lou83].

$$\begin{aligned} \dot{n}_i &= -|\mu_{in}\mathcal{E}_1/\hbar|^2 n_i + \Gamma_0 n_k \\ \dot{n}_n &= |\mu_{in}\mathcal{E}_1/\hbar|^2 n_i - |\mu_{nf}\mathcal{E}_1/\hbar|^2 n_k - \Gamma_0 n_k \\ \dot{n}_f &= |\mu_{nf}\mathcal{E}_2/\hbar|^2 n_k \end{aligned} \quad (2.10)$$

Hier bezeichnet μ_{ab} die Dipolmomente, \mathcal{E}_j ist das elektrische Feld des Pump- bzw. Probe-Pulses, Γ_0 die Zerfallskonstante der Population.

Diese Näherung ist für die Elektronendynamik der eisbedeckten Oberflächen gerechtfertigt, weil der schnelle Respons der Eisschicht auf die Ladung die Kohärenz der Zustände schnell zerstört.

Unter der Annahme von geringen Anregungsdichten lassen sich die Gleichungen integrieren und man erhält für den Intensitätsverlauf einer Zwei-Farben-Kreuzkorrelation

$$I_{2\text{PPE}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} |\mathcal{E}_1(t)|^2 |\mathcal{E}_2(t' - \tau)|^2 \Theta(t' - t) e^{-\Gamma_0(t'-t)} dt dt'. \quad (2.11)$$

Die Absolutquadrate der elektrischen Feldstärken ergeben die Intensitätseinhüllende der Laserpulse, $\Theta(t'-t)$ ist die Heavyside-Stufenfunktion. Eine Variablentransformation bringt die Gleichung in die Form

$$I_{2\text{PPE}}(\tau) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{XC}}(t-t') \Theta(t') e^{-\Gamma_0(t')} dt'. \quad (2.12)$$

Mit I_{XC} wird hier die Intensitätskreuzkorrelation der beiden Laserpulse bezeichnet. Dies ist gerade die Kreuzkorrelation, die man bei einem direkten nicht-resonanten Übergang misst.

Die Vernachlässigung der Kohärenzen hat zur Folge, dass die zeitliche Verschiebung des Intensitätsmaximums bei gleicher Lebensdauer des Zwischenzustands eher kleiner ausfällt als nach den optischen Blochgleichungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein System untersucht, in dem zweifelsfrei Kohärenzefekte eine Rolle spielen. Dies sind die Bildladungszustände auf der Ru(001)-Oberfläche, bei denen kohärente Überlagerungen zu Quantenschwebungen über einen Zeitraum von mehr als 1 ps führen (siehe Anhang A). Diese Phänomene sind für andere Oberflächen bereits ausführlich im Rahmen der optischen Blochgleichungen diskutiert worden [Höf97, Ber01, Ber04]. Für die Modellierung der Quantenschwebungen auf Ru(001) ist ein Programm zur approximativen Berechnung der optischen Blochgleichungen aus der Arbeitsgruppe von U. Höfer verwendet worden.

2.5.2 Polarisationsabhängigkeit, Symmetrie der Wellenfunktion

Aus der Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Polarisation des anregenden Lichts können direkt Schlüsse auf die Symmetrie der Wellenfunktion der beteiligten Zustände gezogen werden. Wenn *Pump*- und *Probe*-Puls verschieden sind, lässt sich die Polarisationsabhängigkeit der 2PPE-Intensität für einen direkten Anregungsprozess schreiben als [Wol99]

$$I_{2\text{PPE}} \propto \left| (\boldsymbol{\mu}^{in} \cdot \mathbf{e}_1)(\boldsymbol{\mu}^{nf} \cdot \mathbf{e}_2) \right|^2, \quad (2.13)$$

wobei $\boldsymbol{\mu}_{in} = \langle n | \boldsymbol{\mu} | i \rangle$ und $\boldsymbol{\mu}_{nf} = \langle f | \boldsymbol{\mu} | n \rangle$ die Dipolmomente der Übergänge zwischen den Zuständen $|i\rangle$, $|n\rangle$ und $|f\rangle$ bezeichnen. \mathbf{e}_1 und \mathbf{e}_2 stehen für die Polarisationsvektoren von *Pump* und *Probe*.

Für Emission senkrecht zur Oberfläche vereinfacht sich die Beziehung 2.13 besonders, wenn Anfangs- und Zwischenzustand total symmetrisch bzgl. der Oberflächennormalen sind. Da der Endzustand dieselbe Symmetrie aufweist, ist lediglich die z -Komponente der Dipolmomente von Null verschieden und man erhält

$$I_{2\text{PPE}} \propto \left| (\mu_z^{in} \mu_z^{nf}) \right|^2 |e_{1z} e_{2z}|^2. \quad (2.14)$$

Die Komponenten des elektrischen Feldes an der Oberfläche können mit Hilfe der Fresnel-Gleichungen berechnet werden.

Erfolgt die Besetzung eines Zustands nicht direkt durch einen optischen Übergang, sondern indirekt durch Streuung aus anderen Zuständen, ist die Anregungswahrscheinlichkeit

in erster Näherung proportional zum absorbierten Teil des Lichts. Die Polarisationsabhängigkeit für einen indirekt bevölkerten Zwischenzustand nimmt dann folgende Form an [Wol99]:

$$I_{2\text{PPE}} \propto (A_p \cos^2 \phi_1 + A_s \sin^2 \phi_1) |\boldsymbol{\mu}^{kf} \cdot \mathbf{e}_2|^2. \quad (2.15)$$

mit der Absorption des Substrats für p-bzw. s-polarisiertes Licht A_p und A_s , wie sie sich ebenfalls aus den Fresnel-Gleichungen ergeben. Auf diese Weise ist es durch Polarisationsmessungen also möglich, nicht nur die Symmetrie des Zwischenzustands, sondern auch die Art des Anregungsmechanismus zu bestimmen.

2.5.3 Winkelabhängigkeit, Dispersion parallel zur Oberfläche

Da der Impuls der Photonen gegen den der Elektronen vernachlässigbar ist, kann bei der Photoemission der Wellenvektor parallel zur Oberfläche k_{\parallel} als Erhaltungsgröße angesehen werden, wenn die Oberfläche eine Translationssymmetrie aufweist. Deshalb ist es möglich, aus winkelabhängigen 2PPE-Messungen die Dispersion parallel zur Oberfläche für ein Band unbesetzter Zustände zu bestimmen.

Die Dispersion eines Bandes lässt sich in Analogie zu der eines freien Elektrons schreiben als

$$E(\mathbf{k}) =: \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{\text{eff}}(\mathbf{k})}, \quad (2.16)$$

wobei die effektive Masse $m_{\text{eff}}(\mathbf{k})$ allgemein eine tensorielle Größe ist. Aus Symmetriegründen ist m_{eff} jedoch an den in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen für kleine Werte von k_{\parallel} ein skalar.

Aufgrund ihrer effektiven Masse lassen sich delokalisierte und lokalisierte Zustände voneinander unterscheiden. Delokalisierte (Bloch-)Zustände bilden Bänder mit einer endlichen effektiven Masse aus. Dabei kann m_{eff} sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Letzteres tritt durch das Umklappen der Bänder an den Rändern der Brillouin-Zone auf.

Für einen lokalisierten Zustand hingegen ist k_{\parallel} keine gute Quantenzahl mehr. Aufgrund seiner begrenzten Ausdehnung in der Ebene der Oberfläche zeichnet sich ein lokalisiertes Elektron entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation durch eine breite Verteilung von k_{\parallel} -Werten aus. Das Resultat ist eine flach Dispersion mit unendlich großer effektiver Masse. Streng genommen ist durch die Verletzung der Translationsinvarianz parallel zur Oberfläche k_{\parallel} keine Erhaltungsgröße mehr im Photoemissionsprozess. Wenn die kinetische Energie der Endzustände jedoch groß ist gegen das Störpotential, in dem das Elektron lokalisiert ist, so dass man die Endzustände näherungsweise als ungestört annehmen kann, dann wird die Impulsverteilung des lokalisierten Elektrons im Photoemissionsprozess auf die Endzustände übertragen. In diesem Fall kann man aus der gemessenen k_{\parallel} -Verteilung über eine Fouriertransformation die räumliche Ausdehnung der lokalisierten Wellenfunktion abschätzen. Dabei muss man beachten, dass im Experiment die Absolutquadrate der Wellenfunktion im Orts- bzw. Impulsraum gemessen werden, die Fouriertransformation jedoch die Wellenfunktionen miteinander verbindet. Die für die Rekonstruktion der Wellenfunktion nötige Phaseninformation geht also im Messprozess verloren, weshalb der Wert für die räumliche Ausdehnung entsprechend der Heisenbergschen Unschärferelation nur eine untere Schranke sein kann.

Neueste Rechnungen aus der Arbeitsgruppe von C. B. Harris haben ergeben, dass die Näherung ungestörter Endzustände für einen um wenige 100 meV stabilisierten Zustand und Photonenenergien im Bereich von 2 eV relativ gut erfüllt ist [Bez04]. In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von P. Saalfrank an der Universität Potsdam wird außerdem gerade der Einfluss des Störpotentials auf die Winkelverteilung der Photoemission unter Einbeziehung der optischen Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls untersucht. Als Modellpotential wird dabei eine Überlagerung aus dem Potential des dielektrischen Kontinuums mit einem Gauss-förmigen Lokalisierungspotential verwendet, dessen Breite und Tiefe systematisch variiert werden.

