

5 Delokalisierte Zustände in kristallinen Eisschichten

Der Übergang von amorphem zu kristallinem Eis stellt eine so prinzipielle Änderung der Struktur dar, dass den Eigenschaften kristalliner Eisschichten in dieser Arbeit eigene Kapitel gewidmet sind. In amorphem Eis besitzt die Anordnung der Moleküle keine weitreichende Ordnung. Wegen seiner strukturellen Verwandtschaft mit Wasser wird es auch als unterkühlte Flüssigkeit betrachtet [Mis98, Deb03]. In kristallinem Eis hingegen weisen zumindest die Positionen der Sauerstoffatome eine Fernordnung auf. Der Unterschied zwischen Flüssigkeit und kristallinem Festkörper zeigt sich z.B. sehr deutlich in den Lösungseigenschaften. Während flüssiges Wasser ein sehr gutes Lösungsmittel ist, werden in kristallinem Eis keine Ionen gelöst, sondern höchstens in kleinen Mengen in die Kristallstruktur eingebaut. So besteht Meereis aus reinem Süßwassereis mit Einschlüssen konzentrierter Salzlösung [Pet99].

Die Elektronendynamik in kristallinen Eisschichten im Vergleich zu amorphen Schichten wurde systematisch an $D_2O/Ru(001)$ untersucht. Die stärkere Bindung der ersten Bilage an das Substrat führt dazu, dass sowohl amorphe als auch kristalline Eisschichten die $Ru(001)$ -Oberfläche benetzen und von der Bilage bis zu Multilagen geschlossene Schichten bilden. Im Gegensatz dazu reißen auf $Cu(111)$ sowohl dünne amorphe Schichten als auch kristalline Multilagen auf und es bilden sich Eiscluster [Hin92]. Die Folge ist, dass die globale Austrittsarbeit nicht mehr allein durch die Struktur der bedeckten Teile der Oberfläche bestimmt ist, sondern sich mehr oder weniger stark der Einfluss der sauberen Oberfläche bemerkbar macht.

Die Untersuchungen konzentrieren sich auf deuteriertes Wasser, weil die Adsorptionseigenschaften von D_2O weniger Komplikationen aufweisen. Zudem wurden die Untersuchungen in Zusammenhang mit schwingungsspektroskopischen Arbeiten durchgeführt, für die D_2O verwendet wird, um Einflüsse der Luftfeuchtigkeit auf die Messungen auszuschließen [Den03d].

In diesem Kapitel wird die Ultrakurzzeitdynamik elektronischer Zustände in kristallinen Eisschichten behandelt. Am Anfang steht der Phasenübergang von amorphen zu kristallinen Multilagen mit seinen Auswirkungen insbesondere auf die Bildung solvatisierter Elektronen. Anschließend werden die Eigenschaften parallel zur Oberfläche delokalisierte Zustände von kristallinen Multilagen bis zu einem Bruchteil einer Bilage behandelt. Dabei gilt besonderes Augenmerk der Struktur der Bilage.

Das neu entwickelte Verfahren zur Messung von 2PPE-Spektren bei variabler Proben-temperatur (vgl. Kap. 3.2.3) ermöglicht es, die Änderung der elektronischen Struktur nicht nur beim Phasenübergang von amorphem zu kristallinem Eis, sondern auch während der Desorption einer adsorbierten Eisschicht zu untersuchen. Die verschiedenen Aspekte der Elektronendynamik können anhand einer einzigen Messung aufgezeigt werden, da eine bei

tiefen Temperaturen präparierte Eisschicht während einer Heizrampe die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen durchläuft.

Abbildung 5.1 zeigt eine derartige Messung, bei der von einer amorphen Eisschicht ausgehend während einer Heizrampe von ca. 3 K/min synchron das thermische Desorptionsspektrum (TDS, dargestellt im unteren Teil der Abbildung) und die Echtzeitentwicklung des 2PPE-Spektrums für senkrechte Emission bei einer *Pump-Probe*-Verzögerung $\Delta t=0$ fs aufgenommen wurden. Über der Temperatur aufgetragen ergibt sich daraus in Falschfarbendarstellung der obere Teil der Abbildung. Die linke Achse bezeichnet die Energie des Endzustands im 2PPE-Prozess. Aus der niederenergetischen Kante der Spektren kann so z.B. direkt die Lage des Vakuumniveaus E_{Vak} bzgl. E_{F} abgelesen werden. Diese Größe entspricht der Austrittsarbeit Φ . Die rechte Achse gibt die Energie der Zwischenzustände an, die zu den prominenten Peaks in den Spektren führen.

Die Multilage $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ wurde bei 130 K präpariert und ist damit anfangs amorph.

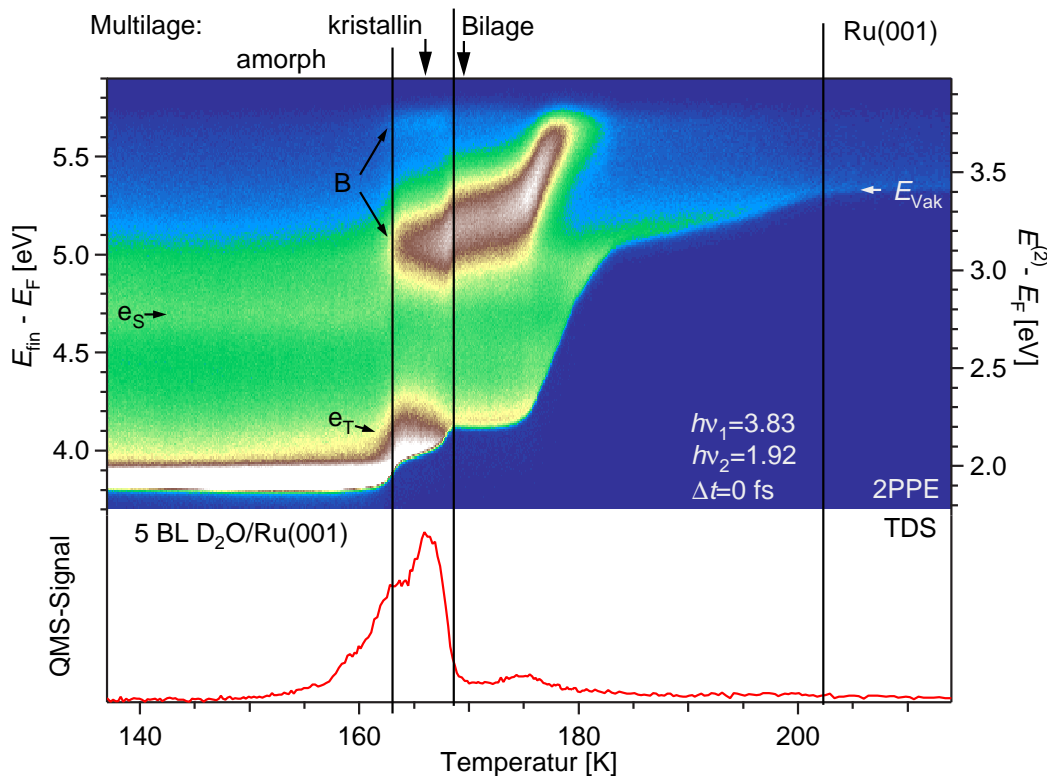


Abbildung 5.1: simultane Messung von TDS (unten) und Entwicklung des 2PPE-Spektrums (Falschfarbendarstellung vgl. Kap. 80) während einer Heizrampe von 3 K/min spiegelt die Korrelation zwischen Adsorptionsstruktur und Elektronendynamik wieder. Die niederenergetische Kante des Spektrums entspricht dem Verlauf der Austrittsarbeit Φ . Für die einzelnen Eisstrukturen findet man als charakteristische Zustände bzw. Prozesse: (e_{S}) Elektronensolvatisierung in amorphem Eis, (B) delokalisierte (Bildladungs-) Zustände in kristallinem Eis, (e_{T}) Elektroneneinfang in kristallinem Eis.

Betrachtet man zunächst das TDS, so fällt bei ca. 163 K der Einbruch der Desorptionsrate auf, der vom dem Übergang von amorphem zu kristallinem Eis herrührt (vgl. Kap. 3.1.3). Bei ca. 168 K ist die Multilage desorbiert und es bleibt die Bilage übrig, die stärker an das Substrat gebunden ist. Bis 185 K ist auch der größte Teil der Bilage desorbiert, bei gut 200 K ist man bei der sauberen Ru(001)-Oberfläche angelangt.

Die einzelnen Bereiche tragen charakteristische Signaturen in der elektronischen Struktur. Die Austrittsarbeit wird durch die Adsorption einer amorphen Eisschicht auf Ru(001) um 1.6 eV auf $\Phi=3.80\pm 0.05$ eV abgesenkt. Mit dem Kristallisierungsübergang steigt Φ auf 3.98 ± 0.04 eV und mit der Desorption der Multilage auf 4.15 ± 0.03 eV an und erreicht nach Desorption der Bilage wieder den Wert der sauberen Oberfläche. Dieser Verlauf der Austrittsarbeit während einer Heizrampe ist bereits zuvor demonstriert worden [Hel95a, Hof97].

Unbekannt waren bisher jedoch die angeregten elektronischen Zustände der eisbedeckten Ru(001)-Oberfläche, die deutlich die Strukturänderungen in der Eisschicht widerspiegeln. Das 2PPE-Spektrum entspricht bei Temperaturen <160 K demjenigen bei $\Delta t=0$ fs in der zeitaufgelösten Messung der amorphen Eismultilage (Abb. 4.19). Man erkennt schwach den Peak der solvatisierten Elektronen e_S bei $E^{(2)} - E_F=2.77$ eV.

Mit der Kristallisierung taucht 3.15 eV über E_F ein Peak auf, dessen Intensität etwa eine Größenordnung größer ist als die von e_S . Der Zustand gehört zusammen mit dem schwach erkennbaren Zustand bei 3.75 eV zu einer zum Vakuumniveau konvergierenden Serie von parallel zur Oberfläche delokalisierten Zuständen. In dieser Messung sind lediglich die energetisch niedrigsten Zustände zu sehen, weil die Photonenenergie $h\nu_1$ nicht ausreicht, um die höheren Zustände zu bevölkern. Ihre Eigenschaften wurden von kristallinen Eismultilagen bis zur sauberen Oberfläche untersucht. Sie sind Gegenstand der folgenden Abschnitte dieses Kapitels und werden u.a. im Licht der Kontroverse um die Adsorptionsstruktur der Bilage auf Ru(001) diskutiert. Die Bildladungszustände der sauberen Oberfläche (mit den hier verwendeten Photonenenergien nicht zu sehen) werden in Anhang A diskutiert.

Im Bereich der kristallinen Multilage fällt neben dem prominenten Peak die erhöhte 2PPE-Intensität nahe der sekundären Kante auf (e_T). Die Untersuchungen haben ergeben, dass Ursache hierfür angeregte elektronische Zustände oberhalb des Fermi-Niveaus mit Lebensdauern bis in den Minutenbereich sind. Ihnen ist Kapitel 6 gewidmet.

5.1 Elektronendynamik in kristallinen Eismultilagen auf Ru(001)

Bereits in Kapitel 4.4 und 4.5 ist dargelegt worden, wie die Struktur adsorbierter Eisschichten die Elektronendynamik beeinflussen kann. Dabei ging es insbesondere um den Einfluss der Eisgrenzschichten zum Vakuum und zum Metallsubstrat auf die Geschwindigkeit des Solvatisierungsprozesses.

Hier wird nun die Elektronendynamik in amorphen und kristallinen Multilagen gegenübergestellt. Die Messung in Abbildung 5.1 zeigt bereits, dass sich neben der Austrittsarbeit die 2PPE-Intensitäten angeregter Zustände im Bereich der Eisschicht stark ändern. In Abbildung 5.2 sind im Vergleich zeitaufgelöste Messungen mit identischen Laserparametern an 5 BL amorphem (links) und an 4 BL kristallinem D₂O/Ru(001) (rechts) dargestellt.

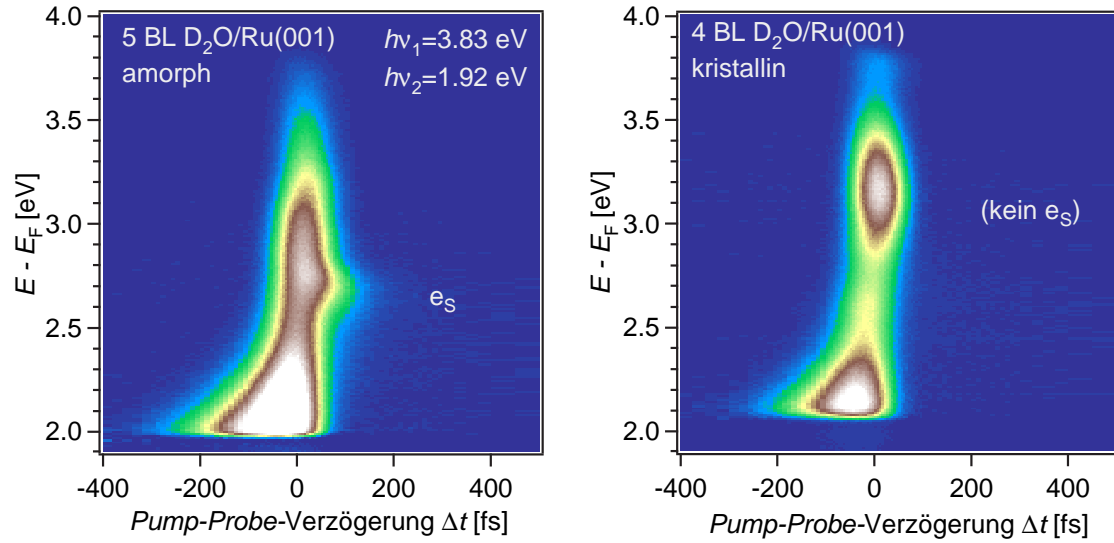


Abbildung 5.2: Elektronendynamik in (links) amorphem und (rechts) kristallinem Eis auf Ru(001): in kristallinen Schichten wird keine Solvatisierung auf der fs-Zeitskala beobachtet. Beide Messungen wurden bei $T=95$ K unter gleichen Laserbedingungen durchgeführt (XC-Breite der Laserpulse: 70 fs (fwhm)).

In der amorphen Eisschicht sieht man neben den heißen Elektronen (mit Lebensdauern zu negativen Δt -Werten) den Peak e_s im Frühstadium der Solvatisierung. Durch den Rücktransfer ins Metall limitiert, lässt sich die Stabilisierung des Zustands über wenige 100 fs verfolgen.

Das 2PPE-Spektrum der kristallinen Eisschicht wird dominiert von einem Zustand 3.15 eV über E_F . Seine Lebensdauer ist mit weniger als 5 fs sehr kurz. Von einer Lokalisierung oder Solvatisierung wird auf den ultraschnellen Zeitskalen im Rahmen der Messgenauigkeit nichts beobachtet. Die Bindungsenergie von 0.85 ± 0.05 eV legt nahe, dass sich der Zustand vom Affinitätsniveau oder, mit anderen Worten, vom Leitungsband der Eisschicht ableitet. Auch die extrem kurze Lebensdauer lässt darauf schließen, dass es sich nicht um einen Zustand an der Vakuumseite der Eisschicht handelt, sondern dass die Wellenfunktion in der Eisschicht nahe der Metalloberfläche konzentriert ist. Neben diesem Zustand ist an der hochenergetischen Kante der 2PPE-Spektren ansatzweise ein weiterer Zustand zu sehen, dessen Lebensdauer ebenfalls bei weniger als 10 fs liegt.

Inwiefern es sich bei den beiden Zuständen um delokalisierte oder lokalisierte Zustände handelt, kann aus winkelabhängigen 2PPE-Messungen geschlossen werden. Diese sind für Eisschichten auf der Ru(001)-Oberfläche problematisch, da bei den verwendeten Photonenenergien resonante Übergänge im Substrat möglich sind, die in den Spektren gerade in demselben Energiebereich liegen wie der delokalisierte Zustand der Eisschicht. Hinzu kommt, dass sich, anders als auf Cu(111), durch die Beleuchtung mit UV-Licht die Austrittsarbeit ändert. Von der Änderung ist lediglich die globale Austrittsarbeit betroffen, nicht aber die energetische Position des Zustands bzgl. der Fermi-Energie des Substrats. Die Lichtempfindlichkeit der Eisschichten auf Ru(001) wird ausführlich in Kapitel 6.3 diskutiert. Die

winkelabhängigen Messungen an Multilagen ergeben qualitativ dasselbe Bild wie für die Bilage $D_2O/Ru(001)$. Da für die Bilage die Separation der Peaks besser möglich ist, wird auf die Dispersionsmessungen in Kapitel 5.3.2 verwiesen. An dieser Stelle sei lediglich festgehalten, dass beide wasserinduzierten Zustände parallel zur Oberfläche delokalisiert sind. Sie werden im Folgenden in Analogie zu den Zuständen vor sauberen Metalloberflächen als Bildladungszustände bezeichnet, auch wenn im Bereich der Eisschicht das Potential stark modifiziert ist.

Es sieht also so aus, als sei in kristallinem Eis nicht nur die Lösung von Ionen, sondern auch die Lokalisierung und Solvatisierung von Elektronen weitgehend unterbunden. Was ist der Grund hierfür? Um ein Elektron zu lokalisieren, muss Energie aufgebracht werden, weil eine gewisse Bandbreite von Leitungsbandzuständen überlagert werden muss, um ein Wellenpaket zu formen. Dieser Prozess kann ablaufen, wenn der Gewinn an potentieller Energie die Lokalisierungsenergie überwiegt. In amorphem Eis existiert aufgrund der Variation in der lokalen Struktur eine Vielzahl von flachen Potentialsenken, an denen Elektronen lokalisiert werden können (siehe detailliertere Diskussion in Kap. 4.3.7). Wegen der periodischen Struktur sollten derartiger Lokalisierungsplätze in kristallinem Eis nur in kleiner Zahl auftreten. Damit fällt dieser Lokalisierungskanal weg. Die Untersuchungen zu Lokalisierungsphänomenen in organischen Adsorbaten zeigen jedoch, dass sich Elektronen auch in geordneten Schichten durch einen als „self-trapping“ bezeichneten dynamischen Prozess lokalisieren können [Ge98]. Der Übergang in eine energetisch günstigere Konfiguration kann jedoch durch eine Aktivierungsbarriere blockiert sein. Dass Ionen in kristallinem Eis nicht gelöst, sondern höchstens auf Gitterplätzen eingebaut werden, zeigt, dass die kontinuierliche Verzerrung der kristallinen Struktur ein energetisch sehr ungünstiger Prozess ist. Im Gegensatz dazu bietet eine amorphe Struktur viele Kanäle, um eine lokale Verzerrung aufzufangen. Dadurch ist in amorphem Eis die Dichte bereits vorhandener Potentialsenken für die Lokalisierung eines Elektrons größer und der Resonanz auf die einmal lokalisierte Ladung erleichtert.

Darüber hinaus erfolgt eine dynamische Lokalisierung allgemein auf der Zeitskala der involvierten Schwingungsmoden des Mediums, die in der Größenordnung von einigen 10 bis 100 fs liegen. Die Lebensdauer des Leitungsbandzustands ist demnach zu kurz, als dass eine dynamische Lokalisierung mit signifikanter Wahrscheinlichkeit stattfinden kann.

5.2 Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit, Struktur unter Desorptionsbedingungen

Mit Hilfe der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Methode, 2PPE-Spektren während eines TDS aufzunehmen, wurde untersucht, wie die elektronische Struktur kristalliner Eisschichten auf $Ru(001)$ von der Bedeckung und der Temperatur abhängt. Abbildung 5.3(a) zeigt eine ähnliche Messung wie Abbildung 5.1, hier jedoch von kristallinem $D_2O/Ru(001)$. Außerdem sind in der Falschfarbendarstellung die 2PPE-Spektren in Abhängigkeit der Bedeckung aufgetragen, die man aus dem gleichzeitig aufgenommenen TDS berechnen kann. Es sei zunächst die Bedeckungs- und Temperaturabhängigkeit im Bereich der Multilagen betrachtet. Der sich vom Leitungsband abgeleitende Zustand ($n=1$) bleibt unabhängig von der Bedeckung bei einer Energie von 3.15 eV über E_F , bis er sich mit der Desorption

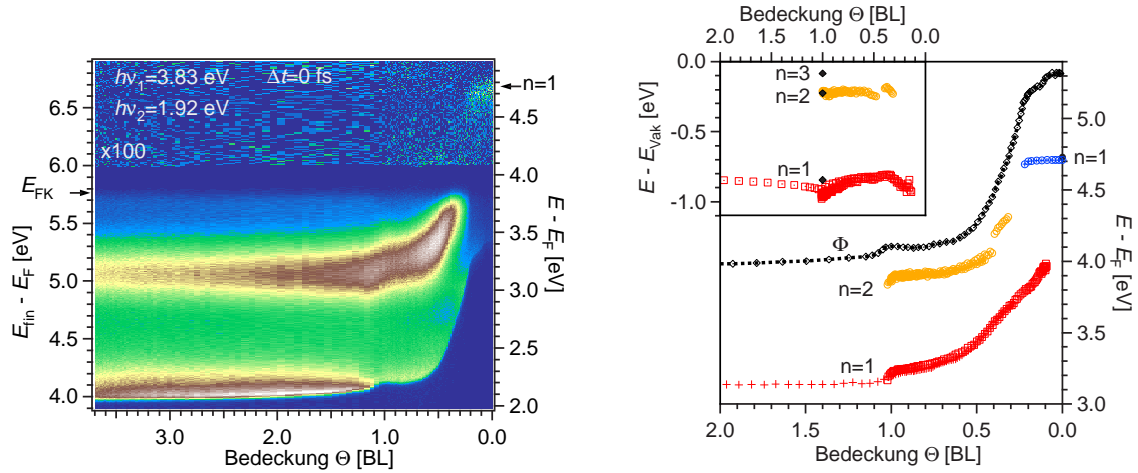


Abbildung 5.3: Bedeckungsabhängigkeit der elektronischen Struktur von kristallinem $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$: (links) Entwicklung der 2PPE-Spektren in Falschfarbendarstellung. Das Signal bei $E_{\text{fin}} - E_{\text{F}} > 6$ eV ist um einen Faktor 100 hochskaliert, um das 3-Photonensignal des $n=1$ -Bildladungszustand der sauberen Oberfläche sichtbar zu machen. (rechts) Energetische Lage Zustände $n=1$ und 2 bzgl. E_{F} und E_{Vak} . Für Bedeckungen < 1 BL sind die Peakpositionen aus mehreren Messungen eingetragen. Die Bindungsenergie der Zustände bleibt annähernd konstant.

der zweiten Lage um 0.1 eV zu höheren Energien verschiebt. In einem einfachen Kontinuumsbild würde die Eisschicht aufgrund der positiven Elektronenaffinität (vgl. Kap. 4.2) in Verbindung mit dem Bildladungspotential einen Quantentrog darstellen, in dem die quantisierten elektronischen Zustände mit wachsender Breite energetisch absinken sollten. Da dies nicht der Fall ist, wird geschlossen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen nahe der Metallgrenzfläche konzentriert ist, wo das Potential durch die äußeren Eisschichten nicht mehr beeinflusst wird. Diese Interpretation steht in Einklang mit der Lebensdauer, die deutlich kürzer ist als die des ersten Bildladungszustands auf der sauberen Oberfläche (vgl. Anhang A).

Im Zusammenhang mit der Lokalisierung des Zustands senkrecht zur Oberfläche ist auch der kontinuierliche Intensitätsanstieg des $n=1$ -Zustands zu verstehen. Um die Probe verlassen zu können, müssen die angeregten Elektronen im Endzustand die Eisschicht durchqueren. Je dünner die Schicht ist, desto größer wird die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron die Eisschicht durchquert, ohne gestreut zu werden. Vergleichbare Messungen an amorphen Eisschichten haben für niederenergetische Elektronen freie Weglängen von 2–3 BL ergeben [Jo91].

In Abbildung 5.3(a) ist auch im Bereich der Multilagen eine leichte Variation der Austrittsarbeit zu erkennen. Diese ist weniger auf eine Bedeckungsabhängigkeit zurückzuführen als auf den Einfluss des UV-Lichts zusammen mit der Temperatur der Probe. Alle Messungen bestätigen jedoch, dass die energetische Lage des $n=1$ bzgl. E_{F} nicht von der lichtinduzierten Austrittsarbeit betroffen ist. Hier kommt es also zu Abweichungen zwischen der globalen Austrittsarbeit und dem lokalen Vakuumniveau, das die Lage des Bildladungszustands bestimmt [Fau95, Gah00a]. Da letzteres nicht direkt gemessen werden kann, ergeben sich für Multilagen $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ etwas größere Unsicherheiten in

der Bestimmung der Bindungsenergien der Bildladungszustände. Die im Inset von Abbildung 5.3(b) dargestellten Bindungsenergien wurden über das globale Vakuumniveau berechnet, woraus mit abnehmender Bedeckung eine scheinbare Zunahme der Bindungsenergie resultiert.

Verfolgt man den ersten Bildladungszustand von kristallinem Eis auf Ru(001) von hohen Bedeckungen bis zur sauberen Oberfläche, so stellt man fest, dass seine energetische Lage den bedeckungsabhängigen Austrittsarbeitsänderungen bei Desorption der Multilage und, bei höheren Temperaturen, der Bilage sehr wohl folgt. Seine Bindungsenergie bleibt bis zu Bedeckungen von weniger als 0.2 BL annähernd konstant bei 0.85 ± 0.05 eV. In dem Bedeckungsbereich, in dem der $n=2$ beobachtet wurde, ist auch für diesen Zustand die Bindungsenergie konstant bei 0.23 ± 0.050 eV. Das bedeutet, dass insbesondere für Bedeckungen von 1 BL und weniger globale und lokale Austrittsarbeit übereinstimmen.

Für Bedeckungen zwischen 1 und 0.6 BL bleibt die Austrittsarbeit annähernd konstant. Grund hierfür ist, dass in diesem Bedeckungsbereich noch große Bereiche mit intakter Bilage vorhanden sind, die von den Rändern her schrumpfen. Bei weniger als 0.6 BL und Temperaturen von mehr als 175 K sind die Moleküle so mobil, dass sie im Mittel homogen über die Oberfläche verteilt sind. Der Übergang von intakten Bilageninseln zu einem „Gittergas“ erfolgt gerade beim Hauptmaximum im TDS der Bilage. Mit weiter abnehmender Bedeckung verschieben sich Austrittsarbeit und Bildladungszustand parallel zu höheren Energien. Bei einer Bedeckung von 0.2 BL, wenn das Wasser bis auf den Hochtemperaturpeak desorbiert ist, fällt die Intensität des Bildladungszustands der bedeckten Oberfläche steil ab. Der $n=1$ -Bildladungszustand von sauberem Ru(001) kann mit den bei der gezeigten Messung verwendeten Photonenenergien nur über einen 2-Photonenprozess bevölkert werden. Da ein weiteres Photon zur Photoemission benötigt wird, ist das Signal sehr klein. Um einen Faktor 100 hochskaliert ist der Peak dennoch klar bei der Energie von 4.72 eV zu erkennen. Er taucht gerade bei der Bedeckung auf, bei der die Intensität des wasserbeeinflussten $n=1$ -Zustands einbricht. Demnach existieren erst dann hinreichend große Bereiche sauberer Oberfläche, damit sich dort ein delokalisierte Zustand ausbilden kann. Die restlichen D₂O-Moleküle sind wahrscheinlich an Defekte oder Verunreinigungen an der Oberfläche gebunden. So konnte kürzlich eine eindeutige Korrelation zwischen der Größe des Hochtemperaturpeaks im TDS mit dem Wasserstoff-Hintergrunddruck in der UHV-Kammer festgestellt werden [Wag04].

5.3 Bildladungszustände auf der Bilage D₂O/Ru(001)

5.3.1 Energetik und Dynamik

Die Bilage D₂O auf Ru(001) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als sie besonders stark von der Wechselwirkung mit dem Substrat geprägt ist. Ihre Struktur ist nach wie vor Gegenstand kontroverser Diskussionen (vgl. Kap. 2.1.7).

Die parallel zur Oberfläche delokalisierten Zustände sind bei dieser Bedeckung besonders deutlich ausgeprägt, weil die Schicht aufgrund der Bindung an das Ruthenium eine geordnete Schicht bildet und die Schicht so dünn ist, dass die Elektronen besonders für die Zustände mit $n > 1$ auch eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Vakuum vor der Eisschicht besitzen. Es handelt sich also auch im engeren Sinne um Bildladungszustände.

Abbildung 5.4 zeigt eine zeitaufgelöste Messung bei einer Temperatur von 100 K. Die *Pump*-Photonenenergie ist mit 4.235 eV um 80 meV größer als die Austrittsarbeit, so dass im Prinzip alle Zustände bis zum Vakuumniveau bevölkert werden können. Als *Probe* ist hier ein kleiner Teil der Leistung direkt aus dem Verstärker bei einer Photonenenergie von 1.55 eV verwendet worden. Die Kreuzkorrelation aus *Pump*- und *Probe*-Pulsen hat eine Halbwertsbreite von 68 fs.

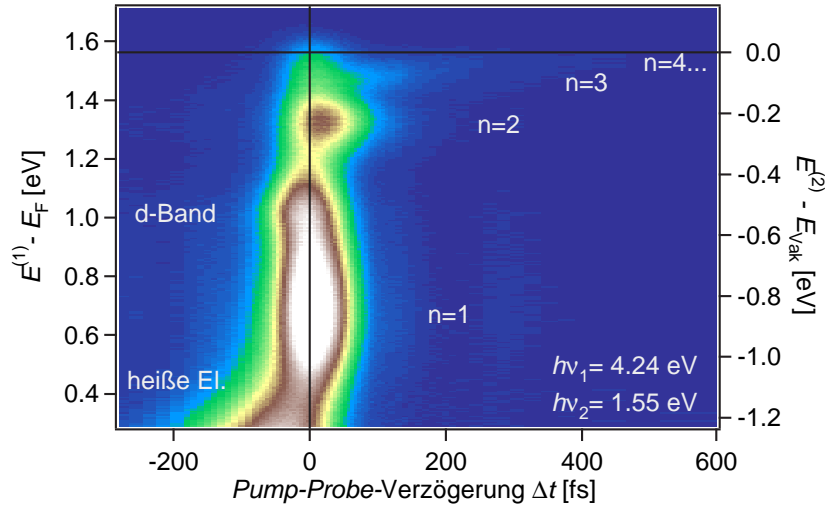


Abbildung 5.4: Dynamik der Bildladungszustände auf 1 BL D₂O/Ru(001)

Die Spektren zeigen nicht nur den Zustand mit $n=1$ und $n=2$, sondern eine ganze Serie von Zuständen, deren Energien zum Vakuumniveau hin konvergieren. Zwischen $n=1$ und $n=2$ wird ein weiterer Peak beobachtet, der im Gegensatz zu den Bildladungszuständen mit UV-Licht abgefragt wird. Er rührt wieder von dem Maximum in der Zustandsdichte der Ruthenium-d-Bänder 1.0 eV über dem Fermi-Niveau her. Nahe der niederenergetischen Kante der Spektren erscheint das Signal der heißen Elektronenverteilung in der Nähe des Fermi-Niveaus.

Die Zustände mit $n=1$ und 2 können energetisch klar aufgelöst werden. Die Bindungsenergien betragen auf der Bilage 890 ± 30 bzw. 235 ± 15 meV und sind damit um 230 bzw. 50 meV größer als auf der sauberen Oberfläche¹ (vgl. Anhang A). Man erkennt darüber hinaus weitere Zustände unmittelbar unterhalb des Vakuumniveaus. In den ersten 50-100 fs nach der optischen Anregung lässt sich noch der Zustand mit $n=3$ mit einer Bindungsenergie von 86 ± 10 meV auflösen. Die Linienbreiten der Peaks sind mit 340 ± 30 meV für $n=1$ und 115 ± 15 meV für $n=2$ deutlich breiter als auf der sauberen Ru(001)-Oberfläche (siehe Anhang A). Ein Teil davon wird durch eine inhomogene Verbreiterung verursacht, ein Teil durch die kürzeren Lebensdauern.

Abbildung 5.5 zeigt Kreuzkorrelationen in den Energiebereichen der einzelnen Zustände. Die Amplituden sind so skaliert, dass sich die Kurven in der halblogarithmischen Darstel-

¹Dass die Bindungsenergien in der hier gezeigten Messung etwas kleiner sind, liegt daran, dass die Bedeckung um wenige Prozent höher ist als 1 BL, wodurch die globale Austrittsarbeit abgesenkt ist.

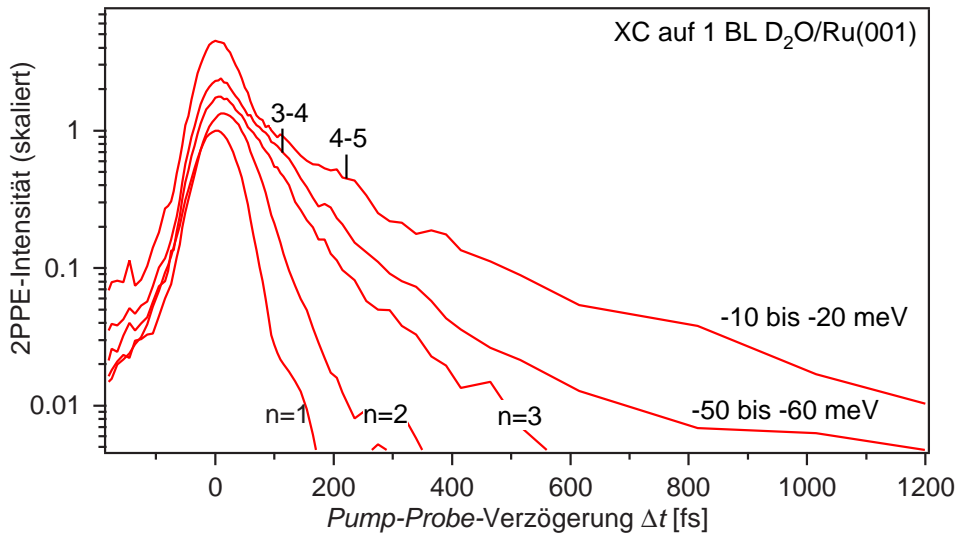


Abbildung 5.5: Kreuzkorrelationen im Bereich der Bildladungszustände auf 1 BL D₂O/Ru(001); die leichten Quantenschwebungen zwischen $n=3$ und 4 sowie zwischen $n=4$ und 5 sind markiert.

lung nicht schneiden. Die Lebensdauer des $n=1$ -Zustands liegt wie für die Multilagen unterhalb der Auflösungsgrenze. Zeitaufgelöste Messungen an der Bilage D₂O/Ru(001) wurden auch mit dem verdoppelten und vervierfachen Signal des IR-OPAs durchgeführt. Hiermit wurden Kreuzkorrelationsbreiten auf dem $n=1$ -Zustand von 38 fs (fwhm) erzielt. Aufgrund der Unsicherheit von ± 3 fs in der Bestimmung des Zeitnullpunkts der Messung kann man für die Lebensdauer wieder eine obere Schranke von 5 fs angeben. Für den $n=2$ -Zustand findet man eine Lebensdauer von 25 ± 3 fs, der $n=3$ -Zustand lebt 65 ± 5 fs. Wie auf der sauberen Oberfläche, so ist es auch auf der Bilage D₂O/Ru(001) nicht mehr möglich, weitere Bildladungszustände bzgl. der genauen Bindungsenergie und Lebensdauer zu separieren. Kreuzkorrelationen nahe dem Vakuumniveau zeigen jedoch sehr schwache Quantenschwebungen. So zeigt die zweitoberste Kurve (50–60 meV unter E_{Vak}) in Abbildung 5.5 eine Schulter bei ca. 110 fs, was der Schwebung zwischen $n=3$ und 4 entspricht. 10–20 meV unter E_{Vak} erscheint statt dessen eine Schulter bei gut 220 fs, was zu dem zu erwartenden energetischen Abstand zwischen $n=4$ und 5 passt. Nicht nur die Lebensdauern, sondern auch die Dephasierungszeiten werden durch die Adsorption der Bilage im Vergleich zur sauberen Oberfläche stark verkürzt, so dass jeweils nur das zweite Maximum nach einer Schwebungsperiode noch messbar ist. Dies ist aber ausreichend, um festzustellen, dass die Bildladungszustände mit $n=4$ und 5 noch signifikant zum 2PPE-Signal beitragen. Bindungsenergien und Lebensdauern der Zustände sind in Tabelle 5.1 nochmal zusammengefasst.

Was lassen sich aus den Untersuchungen der delokalisierten Zustände in kristallinen Schichten für Schlüsse über die Struktur der Bilage ziehen?

Die extrem kurze Lebensdauer des Zustands kann als Indiz gewertet werden, dass die Struktur nicht der idealen Eisbilage entspricht. Würde nämlich an jedem zweiten Wassermolekül eine freie O–H- bzw. O–D-Bindung in Richtung Vakuum zeigen, würden sich

| n | $E - E_{\text{Vak}}$ [eV] | τ [fs] |
|-----|---------------------------|-------------|
| 1 | -0.890 ± 0.030 | < 5 |
| 2 | -0.235 ± 0.015 | 25 ± 3 |
| 3 | -0.086 ± 0.010 | 65 ± 5 |
| 4 | (-0.050 ± 10) | |
| 5 | (-0.032 ± 8) | |

Tabelle 5.1: Bindungsenergien und Lebensdauern der Bildladungszustände auf 1 BL $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$. Werte in Klammern sind nach Gl. 2.5 abgeschätzt und passen im Rahmen der Messgenauigkeit zu den gemessenen Quantenschwebungen zwischen $n=3$ und 4 bzw. $n=4$ und 5.

die Elektronen vorzugsweise in der Nähe der partiell positiv geladenen Wasserstoffatome an der Außenseite der Bilage aufhalten, was den Zustand vom Ruthenium-Substrat entkoppeln und zu einer längeren Lebensdauer führen würde. In diesem Fall würde auch die Adsorption weiterer Eisschichten den Zustand stärker beeinflussen. Die Messungen sind insofern in Einklang mit den Ergebnissen von Breitband-SFG-Experimenten, in denen speziell bei der Bedeckung einer Bilage keine freie O-D-Streckschwingung beobachtet wurde [Den03b]. Inwieweit die Bilage in einer „H-down“- oder einer halbdissoziierten Konfiguration adsorbiert, lässt sich aus den 2PPE-Daten nicht bestimmen.

5.3.2 Dispersion

Um weiteren Einblick in die elektronische Bandstruktur der adsorbierten Bilage zu erhalten, wurde winkelh abhängige Messungen für die Zustände $n=1$ und 2 durchgeführt. In Abbildung 5.6 sind für 1 BL $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ 2PPE-Spektren unter verschiedenen Emissionswinkeln ϕ dargestellt. Die Intensitäten sind auf den Peak des $n=1$ -Zustands normiert. Das Spektrum für annähernd senkrechte Emission ist hervorgehoben. Für den $n=2$ -Zustand er-

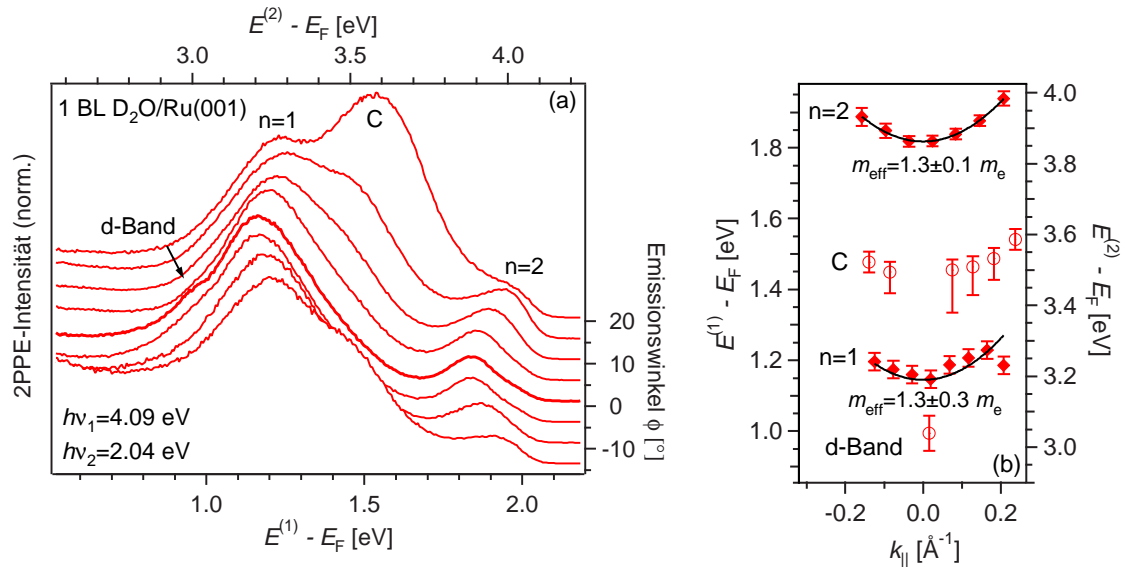


Abbildung 5.6: Dispersionsmessung von 1 BL $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$:(a) winkelh abhängige 2PPE-Spektren, normiert auf den $n=1$ -Peak. Die vertikale Verschiebung entspricht dem Emissionswinkel. (b) Peakpositionen in Abhängigkeit von k_{\parallel} . Der Peak C wird auf einen Übergang zwischen Volumenzuständen im Bereich des sp-Bands von Ru zurückgeführt.

gibt sich ein klares Bild. Der Peak verschiebt sich mit zunehmendem Spektrometerwinkel ϕ zu höheren Energien. Trägt man die Peakpositionen über dem zugehörigen Wellenvektor parallel zur Oberfläche k_{\parallel} gemäß Gleichung 3.12 auf, wie im rechten Teil der Abbildung dargestellt, findet man ein parabelförmiges Band mit einer effektiven Masse von $1.3 \pm 0.1 m_e$. Im Energiebereich des $n=1$ -Zustands ist die Situation komplexer. Statt eines Peaks mit vergleichbarer Winkelabhängigkeit wie der des 2. Bildladungszustands werden drei Peaks von Bändern mit unterschiedlicher effektiver Masse beobachtet. Im rechten Teil sind die Peakpositionen angegeben, die durch Anpassung einer Überlagerung aus 2 oder 3 Gauss-Kurven ermittelt wurden. Für den $n=1$ -Zustand ergibt sich so ebenfalls eine effektive Masse von $1.3 \pm 0.3 m_e$. An der niederenergetischen Flanke wird in Normalemission der Peak beobachtet, der den d-Bändern von Ruthenium zugeordnet wird. Zusätzlich tritt ein weiteres Band bei höheren kinetischen Energien auf, das energetisch mit dem sp-Band des Rutheniums zusammenfällt. In Abbildung 2.19 ist die Bandstruktur von Ruthenium dargestellt. Mit den verwendeten Photonenenergien ist in der Nähe des Γ -Punktes eine resonante Anregung aus besetzten Zuständen möglich. Das Resonanzverhalten könnte dafür verantwortlich sein, dass der Peak in Normalrichtung praktisch nicht beobachtet wird.

Man kann also festhalten, dass sich der delokalisierte Charakter der Bildladungszustände auf 1 BL $D_2O/Ru(001)$ durch die Dispersionsmessungen bestätigen lässt, auch wenn im Energiebereich des $n=1$ -Zustands zusätzliche Peaks von Interbandübergängen im Substrat beobachtet werden.

