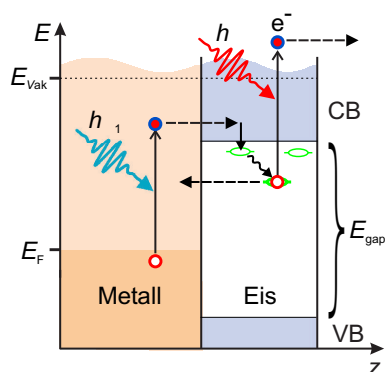


## 4 Elektronensolvatisierung in amorphen Eisschichten

Adsorbiert man Wasser auf Metalloberflächen, so hängt die Elektronendynamik im Bereich der Oberfläche stark von der Struktur der adsorbierten Schicht ab. Grundsätzlich kann man hier unterscheiden zwischen Multilagendeckungen und Schichten, deren Bedeckung in der Größenordnung einer Bilage liegt. Für niedrige Bedeckungen ist die Struktur entscheidend von der Wasser-Metall-Wechselwirkung bestimmt. Mit zunehmender Schichtdicke treten immer mehr die Eigenschaften von Eis im Volumen in den Vordergrund. Es zeigen sich große Unterschiede zwischen amorphen und kristallinen Schichten, wobei dem Lokalisierungsgrad elektronischer Zustände eine besondere Bedeutung zukommt.

Das Prinzip der Experimente zur Untersuchung der Elektronendynamik ist in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt. Ein UV-Laserpuls (mit Photonenenergie  $h\nu_1$ ) regt im Metall-



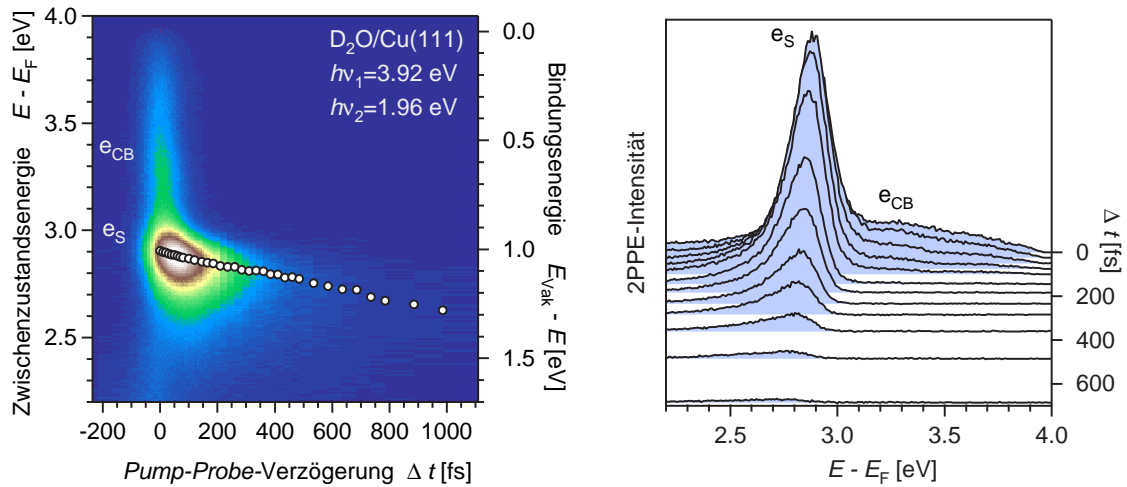
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der 2PPE-Experimente zur Elektronendynamik in adsorbierten Eisschichten. Die Elementarschritte elektronischer Prozesse an der Metall/Eis-Grenzfläche sind durch Pfeile illustriert: optische Anregung im Metall, Elektronentransfer ins Leitungsband (CB) der Eisschicht, Lokalisierung und Solvatisierung, abschließend Rücktransfer ins Metall oder Photoemission durch 2. Laserpuls.

substrat Elektronen von unterhalb des Fermi-Niveaus ( $E_F$ ) in gebundene Zwischenzustände an, aus denen ein Transfer in Leitungsbandzustände der Eisschicht stattfinden kann (vgl. Kap. 2.4). Ein Teil der Elektronen wird in der Eisschicht lokalisiert und anschließend energetisch stabilisiert. Die Zunahme der Bindungsenergie wird der Solvatisierung von Elektronen zugeschrieben. Entsprechend der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in der Nähe des Metallsubstrats zerfällt die Population der angeregten Zustände durch Streuung mit Elektronen im Substrat. Durch einen zweiten Laserpuls ( $h\nu_2$ ) kann die Elektronenverteilung in den verschiedenen Entwicklungsstadien durch Photoemission abgefragt werden. Auf diese Weise ist es möglich, die elementaren Prozesse des Ladungstransfers, der Lokalisierung und der Stabilisierung zu untersuchen. Die Elektronendynamik in amorphen Eisschichten zeichnet sich dadurch aus, dass das Frühstadium der Bildung solvatisierter Elektronen auf ultraschnellen Zeitskalen aufgelöst werden kann. Besonders deutlich treten die elementaren Prozesse auf der Cu(111)-Oberfläche hervor, weil die Wechselwirkung mit

dem Substrat schwach und die Lebensdauer der lokalisierten Zustände relativ lang ist.

## 4.1 Elektronendynamik in amorphem Eis auf Cu(111) im Überblick

Zunächst steht die Elektronendynamik in amorphen Eismultilagen im Mittelpunkt. Anhand einer zeitaufgelösten 2PPE-Messung einer nominell 4 BL dicken amorphen  $D_2O$ -Schicht auf der Cu(111)-Oberfläche<sup>1</sup> soll ein Überblick gegeben werden, wie sich die in Abbildung 4.1 dargestellten Elementarschritte im Experiment äußern. Abbildung 4.2 zeigt die 2PPE-Intensität in Abhängigkeit der Verzögerung zwischen den *Pump*- und *Probe*-Pulsen. Die Energieachsen der Falschfarbendarstellung geben die Lage der mit  $h\nu_2$  abgefragten Zwischenzustände relativ zum Fermi-Niveau ( $E_F$ ) und zum Vakuumniveau an. Im rechten Teil der Abbildung sind außerdem einzelne Spektren aus derselben Messung dargestellt. Die vertikale Verschiebung der einzelnen Spektren entspricht gerade der Verzögerung  $\Delta t$ , bei der sie aufgenommen wurden.<sup>2</sup> Die Spektren setzen sich aus zwei verschiedenen Signalen wasserinduzierter Zustände zusammen, einem sehr kurzlebigen, breiten Signal, das sich von  $\sim 3$  eV über dem Fermi-Niveau ( $E_F$ ) bis zur hochenergetischen Kante des Spektrums erstreckt und dem Leitungsband der Eisschicht zugeschrieben wird ( $e_{CB}$ ), und einem Peak 2.9 eV über  $E_F$ , dessen Maximum sich mit 0.27 eV/ps in Richtung Fermi-Niveau verschiebt ( $e_S$ ). Dieser Prozess wird als Bildung solvatisierter Elektronen interpretiert.



**Abbildung 4.2:** Elektronendynamik in 4 BL  $D_2O/Cu(111)$ :(links) Falschfarbendarstellung der 2PPE-Intensität in Abhängigkeit der *Pump-Probe*-Verzögerung  $\Delta t$  für verschiedene Zwischenzustandsenergien. Die zeitliche Entwicklung des Peakmaximums von  $e_S$  ist mit runden Symbolen markiert. (b) Einzelne Spektren aus derselben Messung. Die vertikale Verschiebung der Spektren entspricht gerade  $\Delta t$ .

<sup>1</sup>Sowohl die Präparation der amorphen Eisschicht als auch die Messung erfolgten bei einer Temperatur von 100 K

<sup>2</sup>Dargestellt ist das korrelierte Signal nach Abzug des zeitlich konstanten Untergrundspektrums.

Direkte Anregungen innerhalb der Eisschicht sind bei den verwendeten Photonenenergien um 3.9 eV wegen der Bandlücke von Eis (vgl. Kap. 2.1.5) nur über Mehrphotonenprozesse möglich und somit unwahrscheinlich. Die Besetzung angeregter Zustände im Eis erfolgt deshalb durch optisch induzierte Elektroneninjektion aus dem Metallsubstrat. Direkt nach der Anregung findet man mittels winkelaufgelöster 2PPE die typische elektronische Struktur eines amorphen Halbleiters mit einem Band parallel zur Oberfläche delokalisierten Zustände und lokalisierten Zuständen im Energiebereich des Bandbodens (Kap. 4.2). Die Bildung solvatisierter Elektronen umfasst zwei Prozesse, die Lokalisierung der Überschussladung und deren Stabilisierung durch Energietransfer in Kernbewegungen. Während die Lokalisierung in weniger als 20 fs erfolgt (Kap. 4.3.1), kann die Stabilisierung über mehr als eine Pikosekunde verfolgt werden, bevor die Population durch Rücktransfer ins Metall weitgehend abgebaut ist (Kap. 4.3.2 und 4.3.3). Die zeitliche Entwicklung der Linienform und die Winkelabhängigkeit der 2PPE-Intensitäten geben Einblick in den Aufbau der Solvathülle und die zunehmende Einschnürung der elektronischen Wellenfunktion. Man findet dabei eine Korrelation zwischen der Ausdehnung der Wellenfunktion und der Stabilisierung des Elektrons (Kap. 4.3.4 und 4.3.5). Um herauszufinden, welche Elementaranregungen für den Aufbau der Solvathülle maßgeblich verantwortlich sind, wurden Messungen mit verschiedenen Isotopen und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (Kap. 4.3.6). Auf der Basis all dieser Ergebnisse kann der Gesamtprozess mit den verschiedenen Energieflüssen zwischen Substrat und Adsorbat und zwischen Elektron und Wasserumgebung anhand einer schematischen Potentialdarstellung entlang einer Solvatisierungsordinate diskutiert werden (Kap. 4.3.7).

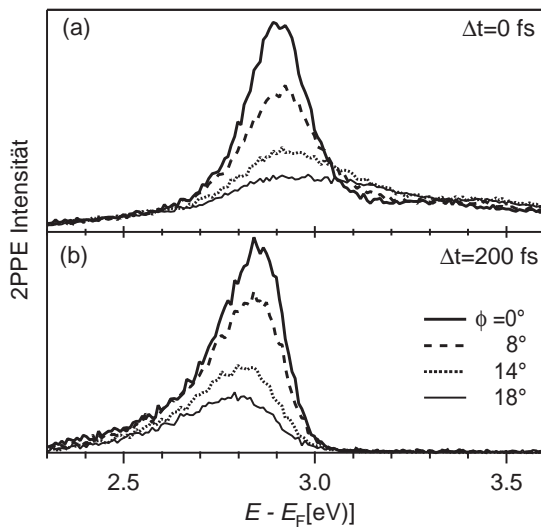
In adsorbierten Eisschichten hat man die Möglichkeit, in die Struktur der Solvathülle und damit in den Solvatisierungsprozess einzugreifen. So wird der Stabilisierungsprozess bei niedrigen Bedeckungen deutlich beschleunigt, was auf den Einfluss der Eisoberfläche zurückgeführt wird (Kap. 4.4). Wechselt man von Cu(111) auf die Ru(001)-Oberfläche, mit der die Wassermoleküle stärker wechselwirken, wird der Rücktransfer ins Substrat etwa um einen Faktor 4 beschleunigt (Kap. 4.5). Die Ordnung innerhalb der Eisschicht schließlich hat so starken Einfluss auf die Möglichkeit der Wassermoleküle, auf eine Überschussladung zu reagieren, dass der Elektronendynamik in kristallinen Eisschichten eigene Kapitel gewidmet sind.

## 4.2 Elektronische Struktur der statischen amorphen Eisschicht

Durch das Fehlen einer langreichweitigen Ordnung ist die elektronische Struktur im Energiebereich des Leitungsbands von amorphem Eis geprägt durch das Nebeneinander von Zuständen unterschiedlicher räumlicher Ausdehnung (vgl. Kap. 2.1.5). Mit winkelabhängiger 2PPE hat man die Möglichkeit, zwischen delokalisierten und lokalisierten Zuständen aufgrund ihrer Dispersion parallel zur Oberfläche zu unterscheiden (vgl. Kap. 2.5.3). Da sie sich jedoch in amorphen Eisschichten energetisch überlagern, ist die Separation der verschiedenen Anteile nur aufgrund ihrer unterschiedlichen Dynamik möglich.

Um Einblick in den Lokalisierungsgrad der beobachteten Zustände zu erhalten, wurden zeitabhängige Messungen für verschiedene Emissionswinkel durchgeführt. Abbildung 4.3 zeigt exemplarisch Spektren (a) bei zeitlicher Überlappung von *Pump* und *Probe* und (b)

bei einer Verzögerung von 200 fs. Zwei zeitliche Entwicklungen werden beobachtet. Zum Einen verschiebt sich der gesamte Peak  $e_s$  zu kleineren Energien. Zum Anderen verändert sich die Winkelabhängigkeit der Spektren. Zu Zeiten, zu denen das breite Kontinuum ( $e_{CB}$ ) beobachtet wird, verbreitert sich der Peak zu höheren Energien bei größeren Detektionswinkeln. Die Peakform legt nahe, dass es sich dabei um die Überlagerung aus einem Band delocalisierter Zustände, quasi dem Leitungsband der Eisschicht ( $e_s$ ), mit einem lokalisierten Zustand handelt. Ansatzweise ist ein weiteres Band zu erkennen, dessen Boden bei 3.3 eV über dem Fermi-Niveau liegt. Zu späteren Zeiten, wenn die Population im Leitungsband zerfallen ist, verschiebt sich das Peakmaximum von  $e_s$  für große Detektionswinkel zu niedrigeren Energien. Dass diese scheinbar negative Dispersion konsistent ist mit lokalisierten Zuständen, wird in Kapitel 4.3 anhand von Modellrechnungen gezeigt.

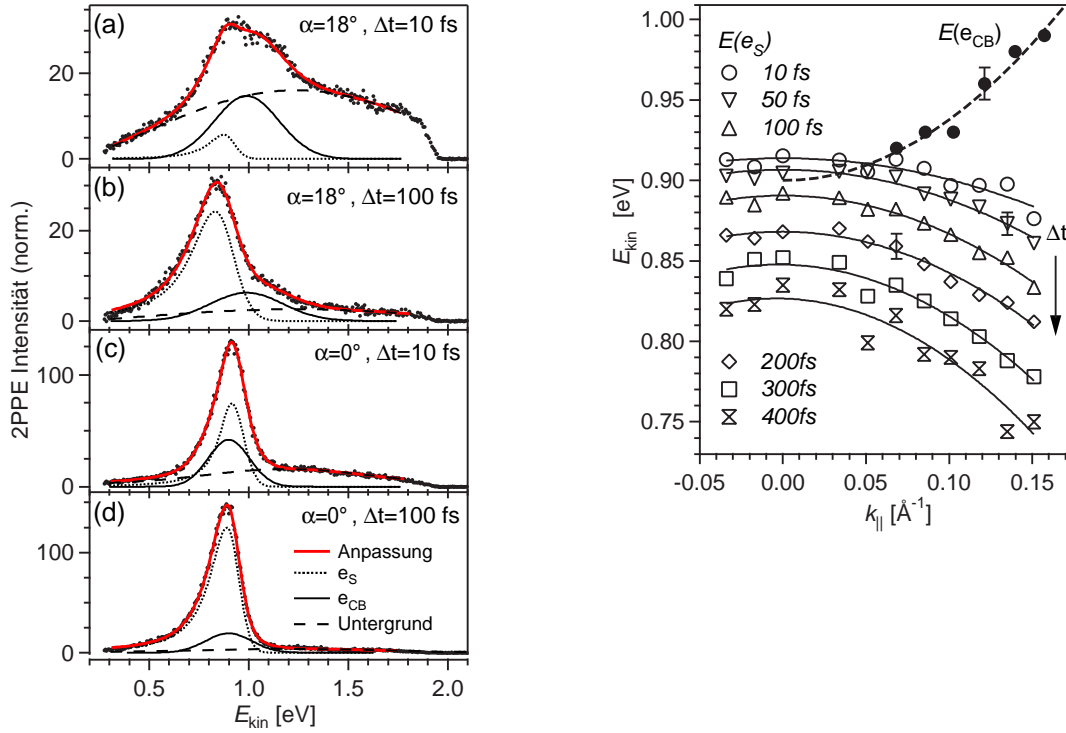


**Abbildung 4.3:** 2PPE-Spektren für 4 verschiedene Emissionswinkel von 3 BL  $D_2O/Cu(111)$ : Bei  $\Delta t=0$  fs (oben) spaltet sich von  $e_s$  mit zunehmendem Winkel zu höheren Energien ein zweiter Peak ab, einem Band delocalisierter Zustände entsprechend. Bei  $\Delta t=200$  fs (unten) bleibt nur der Peak  $e_s$ , wobei die Positionen der Peakmaxima scheinbar eine negative Dispersion ergeben.

Zur Separation der sich zu frühen Zeiten überlappenden delocalisierten und lokalisierten Zustände wurde an die Spektren ein 2-Peakmodell angepasst. Der Peak des lokalisierten Zustands  $e_s$  wird wie zu späteren Zeiten durch eine Gauss- und eine Lorentz-Verteilung für die hoch- bzw. niederenergetische Flanke beschrieben, das Leitungsband durch eine Gauss-Funktion. Da letzteres eine Eigenschaft der ungestörten Eisschicht ist, ist seine Dispersion mit  $k_{||}$  als zeitunabhängig angenommen. Das Untergrundsignal setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen: Im zeitlichen Überlapp der Laserpulse existiert ein Untergrund von angeregten Elektronen aus dem Substrat, überwiegend durch den sichtbaren Laserpuls erzeugt und mit dem UV-Puls emittiert (vgl. Kap. 3.2.3). Im Bereich des Leitungsbands werden wegen der nicht scharf definierten Bandstruktur der amorphen Eisschicht Elektronen bei allen Emissionswinkeln nachgewiesen. Das schwache Band bei 3.3 eV wird für den Fit dem Untergrund zugerechnet, der empirisch durch eine breite Gauss-Verteilung genähert ist<sup>3</sup>. Um die Zahl der Parameter zu reduzieren, wird die Form des Untergrunds konstant gehalten und nur die Amplitude variiert. Bei großen Emissions-

<sup>3</sup>Die Anpassung an die Spektren liefert qualitativ dasselbe Ergebnis bei Annahme eines linearen Untergrundverlaufs.

winkeln sind die beiden Peaks gut separierbar. Um die Energie des Leitungsbandbodens zu bestimmen, ist die Position des Peaks für Winkel ( $\phi \leq 6^\circ$ ) von den Ergebnissen der Anpassung bei großen Winkeln unter der Annahme einer parabolischen Dispersion extrapoliert worden. In Abbildung 4.4(a) ist das Ergebnis der Anpassung, die die Spektren für alle Zeiten und Winkel gut wiedergibt, exemplarisch für zwei verschiedene Zeiten und Winkel gezeigt, Abbildung 4.4(b) fasst die resultierenden Peakpositionen zusammen. Die zeitliche



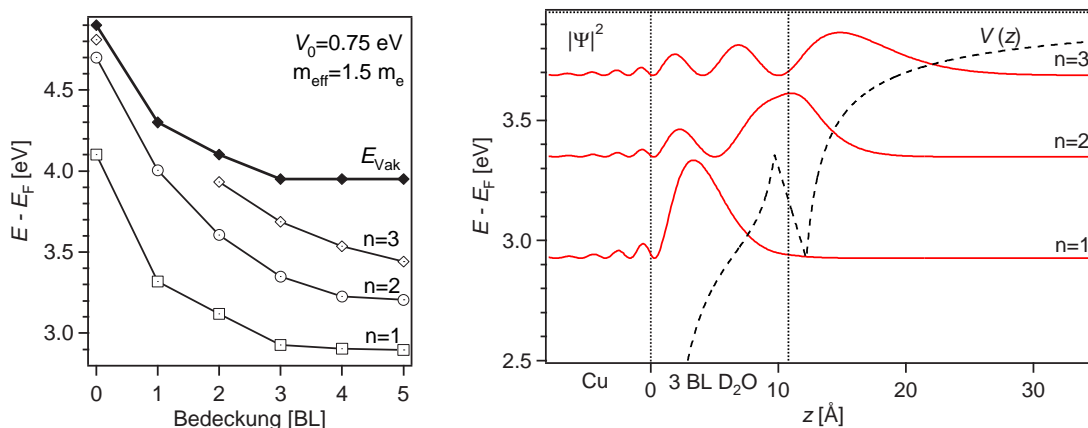
**Abbildung 4.4:** Zerlegung winkelabhängiger 2PPE-Spektren in Beiträge des Leitungsbands und solvatisierter Elektronen zu frühen Zeiten nach der Anregung: (a) Anpassung an die Spektren, (b) resultierende Peakpositionen: Zur Verdeutlichung der scheinbar negativen

Entwicklung der winkelabhängigen Spektren ist demnach nicht durch die kontinuierliche Änderung der Dispersion eines Zustands, sondern durch die unterschiedlichen Lebensdauern von Leitungsband und lokalisierten Elektronen bedingt. Dabei zeigt  $e_s$  von Anfang an die charakteristische scheinbar negative Dispersion. Die genaue energetische Position der Zustände ist für kleine Emissionswinkel schwer festzumachen, da mit Peakbreiten und -amplituden viele freie Parameter eingehen. Der Peak der lokalisierten Zustände  $e_s$  liegt jedenfalls etwa am Boden des dispergierenden Bandes und hat einen Ausläufer zu niedrigeren Energien. Für die elektronische Struktur der amorphen Eisschicht ergibt sich damit das typische Bild für einen amorphen Festkörper, dessen Struktur nicht soweit von der kristallinen abweicht, dass alle Zustände lokalisiert wären (vgl. 2.1.4, S. 19). Die Koexistenz von delokalisierten und lokalisierten Zuständen wird deshalb in den hier vorgestellten Experimenten so deutlich, weil die lokalisierten Zustände unterhalb der Bandkante einen kleineren Wellenfunktionsüberlapp mit dem Substrat haben und damit eine deutlich län-

gere Lebensdauer besitzen [Chu98]. Der Peak der lokalisierten Elektronen zeigt von Anfang an scheinbar eine negative Dispersion.

Mit der zeitaufgelösten 2PPE ergibt sich hier eine sehr elegante Möglichkeit, die Lage des Leitungsbands in amorphem Eis (und, unter der Annahme, dass die Eigenschaften von amorphem Eis und Wasser sehr ähnlich sind, auch von Wasser) zu bestimmen. Diese Größe ist für andere Messmethoden durch die Fähigkeit der Wassermoleküle, durch Reorganisation auf angeregte Ladungsträger zu reagieren, schwer zugänglich. So findet man für die energetische Lage bzgl. des Vakuumniveaus in der Literatur Werte für Wasser zwischen  $-0.1$  eV und  $-1.2$  eV [Coe97, Gra79, Jor71, Han90] und  $-0.9$  eV für amorphes Eis [Bar78]. Mittels zeitaufgelöster 2PPE kann das Problem der Relaxierung umgangen werden, da einerseits die zusätzliche Ladung aus dem Metall in die intakte Adsorbatschicht injiziert wird und der Pump-Probe-Prozess auf einer Zeitskala erfolgt, auf der die Reorganisation der Umgebung noch nicht zu einer Lokalisierung und Energieaustausch geführt hat. Andererseits können lokalisierte und delokalisierte Zustände aufgrund ihrer unterschiedlichen Dispersion separiert werden.

Die energetische Lage des delokalisierten Zustands  $1.05 \pm 0.02$  eV unter dem Vakuumniveau darf nicht mit der Lage des Leitungsbands im Volumen von amorphem Eis verwechselt werden. Der Zustand liegt mitten in der Bandlücke der projizierten Bandstruktur der Cu(111)-Oberfläche. Senkrecht zur Oberfläche zwischen Metalloberfläche und Vakuumbarriere eingesperrt zerfällt damit ein im Volumen kontinuierliches Band in eine Reihe 2-dimensionaler Bänder, deren energetische Lage von der Dicke der Schicht abhängt. Außerdem wird nahe der Metalloberfläche das Potential für die Überschussladung durch das Bildladungspotential abgesenkt (2.2.3). Dies wird zwar durch die Eisschicht abgeschirmt, doch geht hier nur die elektronische Polarisierbarkeit ein. Eine Ausrichtung der permanenten Dipole, die für die große statische Dielektrizitätskonstante von  $\sim 100\text{--}300$  [Tak97] verantwortlich ist, findet auf der Zeitskala von wenigen fs nicht statt. Die elektronische Struktur der angeregten Zustände sollte sich in diesem Zeitfenster näherungsweise durch ein dielektrisches Kontinuumsmodell beschreiben lassen, da sich die permanenten Dipolmomente aufgrund der Protonenunordnung im Mittel kompensieren. In eine derartige Rechnung (siehe Kap.2.2.3) gehen neben der Schichtdicke ( $d=3.6$  Å pro BL) als bekannte Größen die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon=1.75$  [Pet99] und die Lage des Vakuumniveaus  $E_{\text{Vak}}$  (siehe Kap. 4.4) ein. Die effektive Masse des Leitungsbands ist den 2PPE-Daten zufolge parallel zur Oberfläche nahe der des freien Elektrons. Unter der Annahme verschiedener Werte zwischen  $1.0$  und  $1.5 m_e$  für die effektive Masse senkrecht zur Oberfläche wurde die Lage des Leitungsbands so angepasst, dass die Bindungsenergie des energetisch niedrigsten Zustands mit den Messdaten verträglich ist. Auf diese Weise ergibt sich der Abstand des Leitungsbands vom Vakuumniveau zu  $V_0=0.85 \pm 0.15$  eV und ist damit mit dem Literaturwert aus [Bar78] in Übereinstimmung. Dass im Experiment für  $\geq 3$  BL keine Bedeckungsabhängigkeit mehr beobachtet wird, deutet darauf hin, dass die effektive Masse größer als  $m_e$  und entsprechend die Energie des Leitungsbands eher im unteren Bereich des Fehlerintervalls liegt. Abbildung 4.5 zeigt für einen Parametersatz mit  $m_{\text{eff}}=1.5 m_e$  und  $V_0=0.75$  eV die Bindungsenergien und Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der drei niedrigsten angeregten Zustände aus den Rechnungen mit dem Kontinuumsmodell. Die Zustände sind jeweils entsprechend der Anzahl der Knoten in der Wellenfunktion vor der Oberfläche mit  $n=1,2,\dots$



**Abbildung 4.5:** DCM für das Leitungsband in amorphem Eis/Cu(111): (links) Energetische Lage der energetisch niedrigsten Bildladungszustände. (rechts) Modellpotential und Wellenfunktionen der Zustände  $n=1-3$  für eine Schichtdicke von 3 BL.

bezeichnet. Für Bedeckungen  $\geq 3$  BL ändert sich die Bindungsenergie des niedrigsten Zustands nur noch sehr wenig, weil sich das Elektron hauptsächlich im Bildladungspotential nahe der Metalloberfläche aufhält. Je weiter die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Zustände über die Eisschicht ausgedehnt ist, desto weniger ist eine Übereinstimmung des Kontinuumsmodells mit der realen amorphen Struktur zu erwarten. Bemerkenswert ist deshalb, dass der Zustand mit  $n=2$  in der Gegend von 3.3 eV über  $E_F$  liegt, wo auch in den 2PPE-Spektren sehr schwach ein Peak erkennbar ist.

## 4.3 Bildung solvatisierter Elektronen

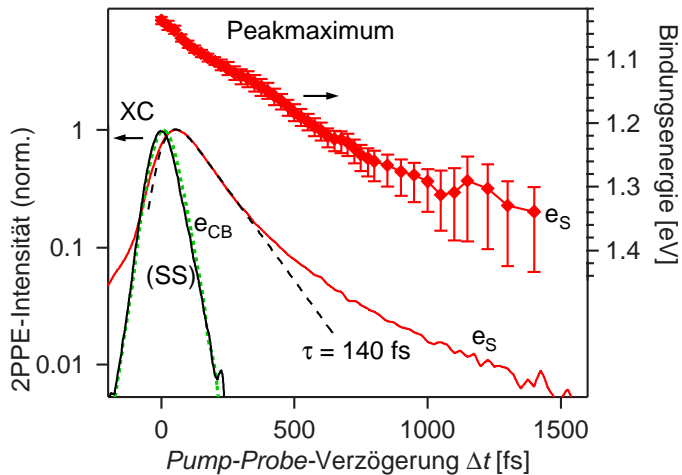
### 4.3.1 Lokalisierung

In Experimenten der Arbeitsgruppe von C. B. Harris zur Polaronbildung in Alkanschichten und zur Elektronensolvatierung in Alkohol- und Nitrilschichten wurde gezeigt, dass in diesen geordneten Systemen der Elektronentransfer zunächst in delokalisierte Zustände vor bzw. in der Adsorbatschicht erfolgt. Auf der Zeitskala von 100 fs konnte der Übergang von delokalisierten zu den lokalisierten Zuständen und sogar eine Art eindimensionale Solvatisierung delocalisierter Zustände beobachtet werden [Ge98, Mil02, Liu02]. In amorphen Eisschichten läuft die Elektronendynamik nach dem Ladungstransfer aus dem Substrat auf zwei klar getrennten Zeitskalen ab. Die Population in den delokalisierten Zuständen der Eisschicht zerfällt annähernd auf der Zeitskala der Kreuzkorrelation der Laserpulse. Übrig bleiben lokalisierte Elektronen mit Lebensdauern von mehr als 100 fs. Im unteren Teil von Abbildung 4.6 sind Kreuzkorrelationen für die verschiedenen Energiebereiche der 2PPE-Spektren dargestellt. Die Referenz zur Festlegung des Zeitnullpunkts bildet die Kreuzkorrelation im Bereich des besetzten Oberflächenzustands (SS) der Cu(111)-Oberfläche. Da dieser Zustand für Multilagendeckungen nicht mehr als Peak in den Spektren erkennbar ist, dient eine Kreuzkorrelation hochangeregter Elektronen nahe der Fermi-Kante als Referenz.

renz.<sup>4</sup> Im Bereich des schwachen Leitungsbandpeaks bei 3.3 eV über  $E_F$  ist das Maximum der Kreuzkorrelation um  $15 \pm 5$  fs verschoben. Die Lebensdauer liegt damit bei weniger als 20 fs und ist wegen der energetischen Nähe zu dem langlebigeren Zustand  $e_S$  am Rande der Auflösbarkeit. Da der Bandboden von  $e_{CB}$  bei 2.9 eV mit  $e_S$  überlappt, lässt sich hier weder die Lebensdauer der ausgedehnten Zustände noch die Verzögerung der Besetzung lokalisierter Zustände bestimmen. Den Messungen bei großen Emissionswinkeln zufolge sind aber auch diese Zeiten sehr kurz ( $< 20$  fs). Anders als bei der Solvatisierung in den organischen Adsorbatschichten kann also in amorphen Eisschichten der Bevölkungsprozess der lokalisierten Zustände nicht zeitlich aufgelöst werden.

### 4.3.2 Stabilisierung

Ist einmal ein lokalisierter Zustand in der Eisschicht erreicht, setzt die energetische Stabilisierung durch die Anpassung der umgebenden Wassermoleküle ein. Abbildung 4.6 zeigt im oberen Teil die zeitliche Entwicklung der energetischen Lage bzgl. Fermi- und Vakuumenergie. Die Kurve gibt die Position des Peakmaximums gemittelt über mehrere Messungen von Multilagen  $D_2O/Cu(111)$  an. Das Zeitfenster, in dem die Solvatisierung mitverfolgt werden kann, ist durch zwei verschiedene Prozesse begrenzt. Zum Einen verschiebt sich die Position des Peaks an die untere Kante des Spektrums und wird abgeschnitten<sup>5</sup>, zum Anderen zerfällt die Population durch Rücktransfer ins Metallsubstrat (Abbildung 4.6 unten). Die Stabilisierung des Elektrons erfolgt im Zeit- und Energiefenster der Messungen mit



**Abbildung 4.6:** (oben) Zeitliche Entwicklung des Peakmaximums von  $e_S$ . (unten) Kreuzkorrelationen in den Energiebereichen von  $e_{CB}$  und  $e_S$  im Vergleich zur Kreuzkorrelation des besetzten Oberflächenzustands (SS). Die Anpassung eines exponentiellen Populationszerfalls wurde für die ersten 300 fs durchgeführt. (Die Kurven geben jeweils Mittelwerte über Messungen mit 3 bis 5 BL  $D_2O/Cu(111)$  wieder.)

einer mehr oder weniger konstanten Rate von  $270 \pm 20$  meV/ps, ohne dass die Bindungsenergie klar gegen einen asymptotischen Wert strebt. Da sich die 2PPE-Spektren über den Zeitraum von einer Stunde nicht signifikant ändern, kann ausgeschlossen werden, dass es

<sup>4</sup>Messungen mit und ohne Adsorbatschicht haben gezeigt, dass die Abweichungen der Zeitnullpunktbestimmungen kleiner als 5 fs sind.

<sup>5</sup>Außerdem ist im niederenergetischen Teil des Spektrums der Einfluss der Spektrometerfunktion am stärksten (vgl. S.75). Da bei den Messungen auf der  $Cu(111)$ -Oberfläche der Pump-Puls jeweils die 2. Harmonische des Probe-Pulses war, hätte eine Erhöhung der Probe-Photonenenergie direkte Photoemission durch den Pump-Puls zur Folge gehabt.



sich bei dem beobachteten Prozess um eine chemische Reaktion, z.B. eine Dissoziation, handelt. Erst bei Bedeckungen von mehr als 4 BL wurde eine durch UV-Photonen hervorgerufene Änderung der Austrittsarbeit um  $\sim 20$  meV beobachtet. Dieser Effekt ist auf der Ru(001)-Oberfläche deutlich stärker ausgeprägt und wird in Kapitel 6.3 ausführlicher behandelt.

Die Interpretation der Peakverschiebung von  $e_s$  als Solvatisierung wird dadurch unterstützt, dass die Stabilisierungsrate in sehr guter Übereinstimmung mit zeitaufgelösten Photoemissionsexperimenten an kleinen  $I(D_2O)_n^-$ -Clustern mit  $n=4-6$  [Leh99] ist. Diese Experimente zeigen außerdem, dass mit steigender Clustergröße der Energiegewinn zunimmt, der voll solvatisierte Zustand aber auch erst später erreicht wird. Während die Solvatisierung für einen Cluster mit 4 Wassermolekülen nach weniger als 500 fs im wesentlichen abgeschlossen ist, braucht der Prozess bei 6 Wassermolekülen bereits mehr als 2 ps, so dass es nicht verwunderlich ist, dass in dem Zeitfenster der hier vorgestellten Messungen keine Sättigung der Solvatisierung beobachtet wird. Nach wie vor ungeklärt ist die Struktur angeregter Zustände und möglicher Intermediate des solvatisierten Elektrons. Aus der Elektronendynamik in den amorphen Eisschichten gibt es keinerlei Hinweise darauf, dass sich  $e_s$  nicht kontinuierlich zu einem voll solvatisierten Zustand entwickeln würde, wenn der Relaxationskanal ins Metallsubstrat nicht die Lebensdauer begrenzen würde. Um sicher zu stellen, dass es sich bei  $e_s$  nicht um ein Intermediat handelt und der Grundzustand außerhalb des abgefragten Energiebereichs liegt, wurden Messungen mit einer *Probe*-Photonenenergie von 3.1 eV durchgeführt<sup>6</sup>. Sie zeigen keinen zusätzlichen Zustand mit einer Bindungsenergie  $< 3.1$  eV in Übereinstimmung mit zeitaufgelösten Absorptionsmessungen zur Bildung solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser [Her02, Vil01, Mad00]. Lediglich bei der Abspaltung von den Wassermolekülen zu frühen Zeiten nach der Anregung werden in Infrarotspektren Intermediate beobachtet mit Lebensdauern von etwa 100 fs [Lae00, Lae01], die aber im Fall injizierter Überschusselektronen bedeutungslos sein sollten.

### 4.3.3 Konkurrenzprozess Rücktransfer ins Substrat

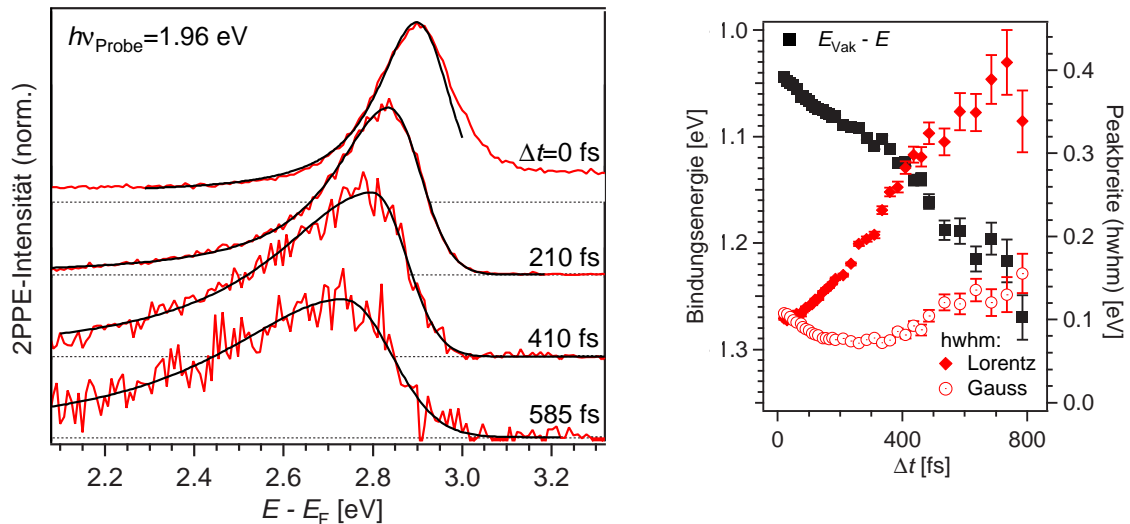
Einerseits eröffnet sich durch die Kopplung der Eisschicht an das Metallsubstrat ein effizienter Pfad zur Erzeugung von Überschussladungen in der Eisschicht, andererseits stellt das Metall eine Vielzahl unbesetzter elektronischer Zustände nahe dem Fermi-Niveau zur Verfügung, so dass die Population in den angeregten Zuständen der Adsorbatschicht auch schnell wieder zerfallen kann. Der Hauptzerfallskanal ist dabei im Allgemeinen die Bildung von Elektron-Loch-Paaren. Wie effizient dieser Rücktransfer ist, hängt vom Überlapp der Wellenfunktionen von Adsorbat und Substrat ab. Die in Abbildung 4.6 gezeigten Kreuzkorrelationen im Bereich des Leitungsbands und der lokalisierten Zustände zeigen, dass letztere deutlich schwächer an Substratzustände ankoppeln. Der Zerfall der Population während der Solvatisierung verläuft außerdem nicht-exponentiell. Für die ersten 300–350 fs lässt sich näherungsweise eine Lebensdauer  $\tau=140\pm 20$  fs an die Kreuzkorrelation anpassen, für die Restpopulation nach 1 ps ergeben sich Werte um 500 fs. Diesen Effekt kann man mit einer inhomogenen Verteilung von Lebensdauern erklären. Angesichts des parallel ver-

<sup>6</sup>Hierzu wurde der Rest des 400 nm-*Pump*-Strahls aus dem OPA verwandt.

laufenden Solvatisierungsprozesses spiegelt sich in der Populationsdynamik allerdings eher die zeitliche Entwicklung der Wellenfunktion und die damit einhergehende Entkopplung vom Substrat wieder.

#### 4.3.4 Entwicklung der Linienform

Neben Bindungsenergie und Zerfallsrate ändert sich mit der Zeit auch die Breite des Peaks  $e_s$  in den Spektren. Abbildung 4.7(a) zeigt zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung exemplarische 2PPE-Spektren, deren Intensitäten um die Spektrometersensitivität korrigiert sind. Die Fitkurven entsprechen der empirisch aus Absorptions- und Photoelektronenspektren abgeleiteten Form mit einer Gauss-Verteilung auf der hochenergetischen Flanke und einer Lorentz-Verteilung auf der niederenergetischen Flanke (vgl. Kap. 2.1.6). Die spektrale Breite der *Probe*-Pulse ist in die Fitkurve durch Faltung mit einer Gauss-Verteilung mit 35 meV Breite eingerechnet. Die resultierenden Breiten sind zusammen mit der Bindungsenergie für eine Messung in Abbildung 4.7(b) dargestellt. Die Breite der hochenergetischen



**Abbildung 4.7:** (a) Spektren zu verschiedenen Zeiten  $\Delta t$  mit angepasster Linienform bestehend aus einem Gauss-Profil auf der hochenergetischen und einem Lorentz-Profil auf der niederenergetischen Seite des Maximums gefaltet mit einem Gauss mit 35 meV Breite entsprechend der spektralen Auflösung. (b) zeitliche Entwicklung der Breiten und der Bindungsenergie relativ zum Leitungsbandboden.

Flanke von  $e_s$  bleibt in den ersten 400 fs annähernd konstant bei  $100 \pm 20$  meV (hwhm) und nimmt dann langsam zu. Der anfängliche Abfall hängt mit dem Zerfall der Population in den überlagerten delokalisierten Zuständen zusammen. Im Gegensatz dazu verbreitert sich der Peak zu niedrigen Energien in den ersten 800 fs von  $\sim 100$  auf  $\sim 400$  meV. Für das Frühstadium der Solvatisierung in den amorphen Eisschichten gilt also noch nicht die Stabilität der Linienform, wie sie in flüssigem Wasser für verschiedene Temperaturen [Tut91] und für den Solvatisierungsprozess bereits wenige 100 fs nach der Anregung berichtet wird [Her99]. Eine Studie mit schlechterer Zeitauflösung ergibt zwar eine Abnahme der Gauss-Breite auf

der Zeitskala von wenigen Picosekunden [Pep97], die deutlich größeren Werte zwischen 500 und 350 meV sind jedoch wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass sich zu frühen Zeiten der Peak innerhalb der Laserpulsbreite bereits signifikant in der Energie verschiebt.

Eine ähnliche Entwicklung der Linienform mit der Bindungsenergie wie in den hier vorgestellten 2PPE-Untersuchungen wurde in Absorptions- und Photoelektronenspektren equilibrierter solvatisierter Elektronen in negativ geladenen Wasserclustern bis zu einer Größe von 69 Molekülen beobachtet [Coe01, Coe04]. Vergleicht man die Gauss- und Lorentz-Breiten, so entsprechen die 2PPE-Spektren von Zeiten kurz nach der Anregung bis ca. 800 fs den Absorptionsspektren von Clustern zunehmend von 11 auf etwa 30 Wassermoleküle. Die Photoelektronenspektren der Cluster weisen immer eine etwas breitere Gauss-Verteilung auf. Die Parallele zu den Clusterspektren kann so gedeutet werden, dass die Entwicklung der Linienform den dynamischen Aufbau der Solvathülle widerspiegelt.<sup>7</sup>

### 4.3.5 Räumliche Ausdehnung der lokalisierten Zustände: scheinbar negative Dispersion

Während mit fortschreitender Solvatisierung immer mehr Wassermoleküle an der Solvathülle beteiligt sind, ergibt die Analyse der Absorptionsspektren über optische Summenregeln, dass die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons abnimmt [Coe04, Her02]. Auch wenn die optischen Summenregeln nicht auf 2PPE-Spektren anwendbar sind, so gibt es doch die Möglichkeit, aus den Dispersionsmessungen Informationen über die Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion abzuleiten.

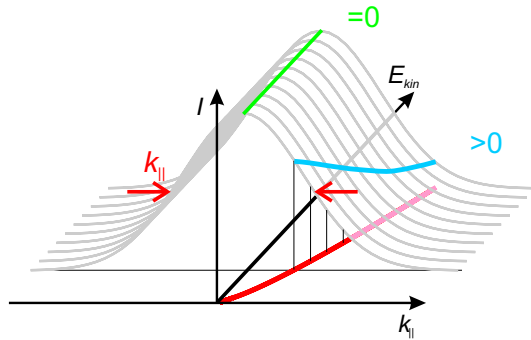
Ist ein elektronischer Zustand an einem Ort lokalisiert, so gilt für seine Gruppengeschwindigkeit

$$\frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} = 0 \quad . \quad (4.1)$$

Man erwartet also für solvatisierte Elektronen, dass sie parallel zur Oberfläche eine flache Dispersion aufweisen. Wie aber die Abbildungen 4.4 und 4.3 zeigen, ergibt sich aus den winkelabhängigen 2PPE-Messungen für das Peakmaximum eindeutig eine negative Dispersion.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, dass diese Beobachtung in keiner Weise im Widerspruch zu lokalisierten solvatisierten Elektronen steht. Entscheidend dabei ist, dass ein (einzelner) lokalisierter Zustand ein Wellenpaket darstellt und damit nicht nur eine flache Dispersion besitzt, sondern auch eine Bandbreite im  $k$ -Raum, die über eine Fourier-Transformation mit der Form der Wellenfunktion im Realraum in Beziehung steht [Mil02, Bez04]. Berücksichtigt man, dass der Peak  $e_s$  zu späten Zeiten eine Breite von mehr als 400 meV hat und bei kinetischen Energien von weniger als 1 eV nachgewiesen wird, so können zwei Effekte zu einer Verschiebung des Peakmaximums in Abhängigkeit des Emissionswinkels führen. Zum Einen handelt es sich um Messungen bei bestimmten Emissionswinkeln, nicht bei festen  $k_{\parallel}$ -Werten. Ein Spektrum entspricht gemäß Gleichung 2.16 einem parabelförmigen Schnitt durch den  $E(k_{\parallel})$ -Raum, wie in Abbildung 3.19 dargestellt.

<sup>7</sup>Der Vergleich zwischen Clustern und adsorbierter Schicht kann nur sehr grobe Anhaltspunkte liefern, zumal in Photoelektronenspektren eine gemittelte Verteilung über alle Emissionsrichtungen gemessen wird, während 2PPE an adsorbierten Eisschichten nur eine spezielle Richtung herausgreift in einem System, dessen Symmetrie durch die Oberfläche gebrochen ist.



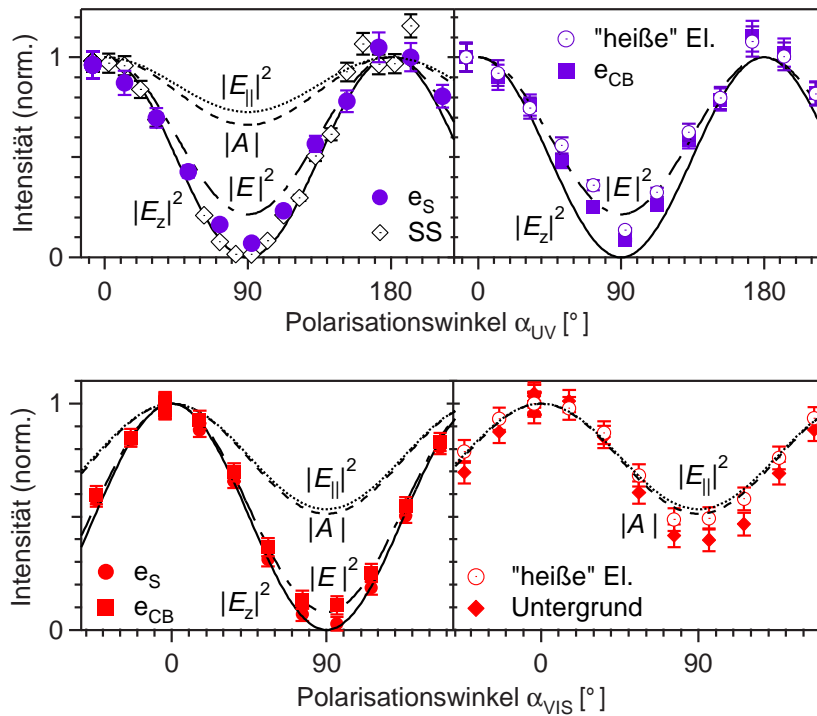
**Abbildung 4.8:** Winkelauflöste Photoemission aus einem lokalisierten Zustand in  $k$ -Raum: Intensitätsverlauf für Emissionswinkel  $\varphi=0^\circ$  und  $\varphi>0^\circ$  bei Annahme einer Gaussförmigen  $k_{||}$ -Verteilung mit energieunabhängiger Amplitude und Breite.

Die Werte von  $k_{||}$  können deshalb innerhalb eines Peaks signifikant variieren, wenn dessen Breite in derselben Größenordnung liegt wie die kinetische Energie, bei der der Peak im Spektrum erscheint. Nimmt man beispielsweise eine Gaussförmige  $k_{||}$ -Verteilung für einen lokalisierten Zustand an mit zunächst energieunabhängiger Amplitude und Breite  $\Delta k_{||}$ , so ergibt sich das Bild 4.8. Während das resultierende Spektrum in Normalemission konstant ist, fällt das bei Nichtnormalemission zu höheren Energien ab. Hat das Spektrum bei  $\phi=0^\circ$  die Form eines Peaks, erhält man eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Energien für  $\phi>0^\circ$ , folglich scheinbar eine negative Dispersion des Peaks.

Zusätzlich zu diesem rein durch die Messmethode bedingten Effekt kann die Breite der  $k_{||}$ -Verteilung mit der Energie variieren und dadurch den Effekt verstärken.

Möchte man diesem Erklärungsansatz folgend aus den 2PPE-Daten die Breite der Verteilung berechnen, müssen zunächst die 2PPE-Spektren für verschiedene Photoemissionsrichtungen so aufeinander normiert werden, dass die Intensitäten der relevanten Peaks sinnvoll verglichen werden können. Die quantitative Analyse von Photoemissionsintensitäten ist allgemein eine problematische Sache, da sie von den Matrixelementen des optischen Übergangs abhängen. Ein Verfahren, um die Intensitäten der zeitaufgelösten 2PPE-Messungen für die einzelnen Emissionswinkel vergleichbar zu machen, ist, sie bei  $\Delta t=0$  fs in dem Energiebereich aufeinander zu normieren, der durch das Signal der heißen Elektronen dominiert wird. Die Winkelabhängigkeit der Emissionswahrscheinlichkeit sollte hier gering sein, da aufgrund der Bandlücke der Cu(111)-Oberfläche im Bereich um den  $\Gamma$ -Punkt in dem Energiebereich keine direkten optischen Übergänge möglich sind und jegliches 2PPE-Signal von gestreuten Elektronen herrührt.

Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass sich durch die Drehung der Probe nicht nur die Emissionsrichtung, sondern auch der Einfallswinkel des anregenden Lichts und damit die elektrischen Feldkomponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche ändern. Die Polarisationsabhängigkeit kann allerdings sehr unterschiedlich sein, je nachdem, ob ein Übergang direkt oder indirekt erfolgt und welche Symmetrien die beteiligten Wellenfunktionen aufweisen [Wol99]. Aus diesem Grund wurde in Normalemission die Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Polarisation des UV- und des sichtbaren Pulses gemessen. Abbildung 4.9 zeigt bei  $\Delta t=0$  fs die Polarisationsabhängigkeit der 2PPE-Intensitäten für 3 verschiedenen Bereiche der Spektren: den Peak der solvatisierten Elektronen, das breite Quasikontinuum oberhalb davon und heiße Elektronen bei niedrigeren Energien. Als Referenz für einen Übergang, der nur mit der  $z$ -Komponente des  $E$ -Feldes angeregt werden kann, ist das Signal des besetzten Oberflächenzustands aufgenommen auf der sauberen



**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Polarisation der UV-Pulse (oben) und der VIS-Pulse (unten). Lediglich das Signal der „heißen Elektronen“ wird durch indirekte Anregungen dominiert (rechts unten). Die Normierung der winkelabhängigen Spektren wurde in einem damit überlappenden Energieintervall durchgeführt (siehe Text).

Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Die mit Fresnel-Gleichungen berechneten Polarisationsabhängigkeiten der Feldkomponenten an der Oberfläche und der Absorption im Metall sind als Kurven eingezeichnet<sup>8</sup>. Die Polarisationsabhängigkeit der durch den sichtbaren Laserpuls erzeugten heißen Elektronenverteilung folgt der Absorption im Kupfersubstrat, wie aus Abbildung 4.9(d) klar ersichtlich. Dargestellt sind neben den Werten für Energien nahe dem Fermi-Niveau (offene Symbole) auch die für den Bereich  $E_{\text{kin}}=0.45\text{-}0.5$  eV, in dem die Normierung der Spektren erfolgt ist. Im Gegensatz zu den heißen Elektronen werden Leitungsband und solvatisierte Elektronen durch direkte optische Übergänge populiert und abgefragt, wobei die  $z$ -Komponente des  $E$ -Feldes in beiden Anregungsschritten den dominanten Beitrag liefert. Inwiefern auch ein endliches Übergangsdipolmoment parallel zur Oberfläche existiert, lässt sich insbesondere für den Photoemissionsschritt nicht entscheiden, weil die Komponente des  $E$ -Feldes parallel zur Oberfläche bei einer Photonenenergie von 1.95 eV sehr klein ist. Kupfer ist hier ein guter Spiegel, weil keine Übergänge vom d-Band bis über das Fermi-Niveau möglich sind.<sup>9</sup> Ausgehend von den Polarisations-

<sup>8</sup>Brechungsindizes aus [Pal98]

<sup>9</sup>Die kleine Restintensität für s-polarisiertes Licht kann von einer leicht elliptischen Polarisation herrühren. Ursache dafür kann eine leichte Spannungsdoppelbrechung im UHV-Fenster sein und die Abweichung der Laserwellenlänge (635 nm) von der, für die die benutzte  $\lambda/2$ -Platte definiert ist (600 nm).

abhängigkeiten kann man nun für die einzelnen Emissionswinkel die elektrischen Felder vor der Oberfläche berechnen und die Intensitätsvariation um die Fresnel-Faktoren bereinigen. Da das einfache Modell nicht dazu geeignet ist, detaillierte Aussagen über die Form der Wellenfunktionen zu machen, wurde die Normierung im Bereich bis zu 15 % um den nominellen Wert variiert<sup>10</sup>, um einer Gauss-förmigen  $k_{\parallel}$ -Verteilung nahezukommen.

Auf dieser Basis kann man nun die 2PPE-Spektren für Emissionswinkel  $\phi > 0^\circ$  aus dem Spektrum bei  $\phi = 0^\circ$  berechnen. Dazu wird an letzteres wie im vorigen Kapitel beschrieben eine Gauss-Lorentz-Funktion angepasst und die Intensität bei den verschiedenen Winkeln berechnet nach

$$I(\phi, E) = I(0, E) \exp\left(-\frac{4 \ln(2) k_{\parallel}^2(\phi, E)}{\Delta k_{\parallel}^2}\right), \quad (4.2)$$

wobei  $\Delta k_{\parallel}$  die volle Halbwertsbreite der Intensitätsverteilung im  $k$ -Raum angibt. Die Annahme einer Gauss-Verteilung erscheint insofern sinnvoll, als das gemessene 2PPE-Signal eine Mittelung über viele verschiedene lokale Eisstrukturen darstellt. Um die Zahl der freien Parameter zu minimieren und das Modell auf das Wesentliche zu konzentrieren, ist nur eine lineare Variation der Verteilungsbreite  $\Delta k_{\parallel}$  mit der kinetischen Energie zugelassen. Ferner wird in den Berechnungen die Winkelauflösung und die energieabhängige Sensitivität des Flugzeitspektrometers gemäß Kapitel 3.2.2 explizit mitgenommen. Abbildung 4.10 zeigt gemessene und berechnete Spektren für Zeiten  $\Delta t$ , zu denen die Population im Leitungsband weitgehend zerfallen ist. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist trotz der vereinfachenden Annahmen, die dabei eingehen, sehr gut. Bemerkenswert ist, dass die verwendete  $\Delta k_{\parallel}(E)$ -Relation für den gezeigten Zeitraum gleich ist. Zu frühen Zeiten nach der Anregung, zu denen noch Population im Leitungsband vorhanden ist, würde die Anpassung des Modells eine zu große Zahl von Annahmen über die Form des Untergrunds erfordern, zu späteren hätte das Signal-Rausch-Verhältnis keine quantitative Auswertung zugelassen. Die Anpassung des Modells zeigt deutlich, dass im Rahmen einer sinnvollen Normierung der Spektren die scheinbar negative Dispersion nicht allein durch die Methode der winkelabhängigen Messung mit konstanter Breite  $\Delta k_{\parallel}$  erklärt werden kann, sondern dass die Breite der Verteilung für stärker gebundene solvatisierte Elektronen zunimmt. In Abbildung 4.11 ist die Intensitätsverteilung als Funktion von  $E$  und  $k_{\parallel}(E)$  bereinigt um die Spektrometerfunktion als Falschfarbenplot dargestellt.

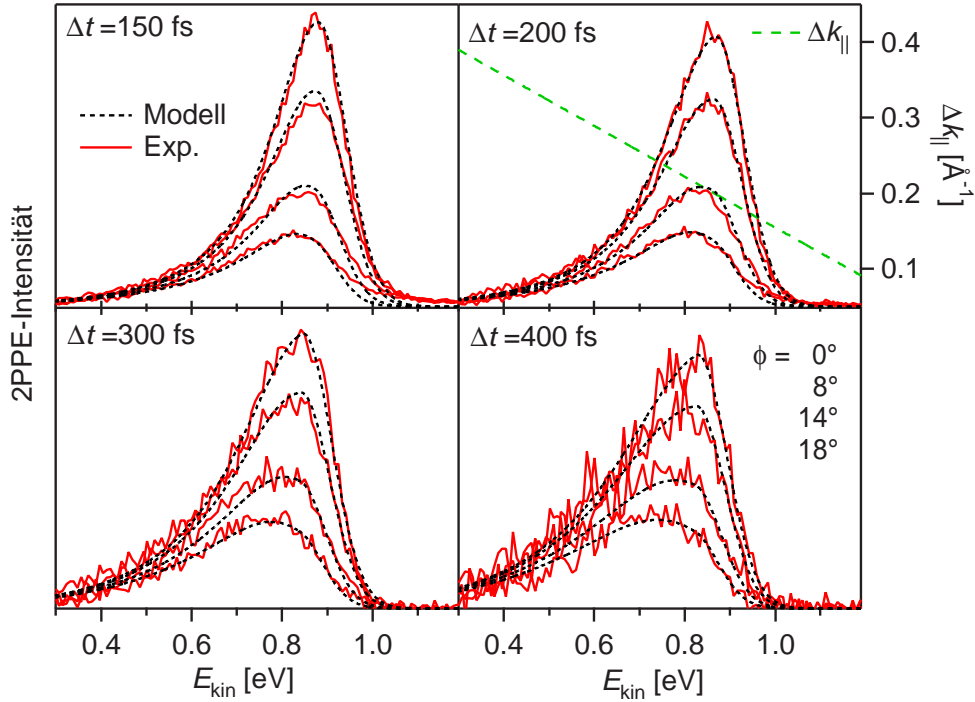
Wie ist die Breite der Intensitätsverteilung als Funktion von  $k_{\parallel}$  physikalisch zu interpretieren? Die Winkelverteilung der Photoemission ist nach Fermi's goldener Regel gegeben durch

$$W_{if} \propto |\langle \Psi_f | V | \Psi_i \rangle|^2, \quad (4.3)$$

wobei  $\Psi_i$  und  $\Psi_f$  die Wellenfunktionen des lokalisierten Zustands und des freien Endzustands sind.  $V$  bezeichnet das anregende Feld. Die Photonenenergie des *Probe*-Pulses ist mit knapp 2 eV hinreichend groß, dass der Endzustand während der ersten Picosekunde des Solvatisierungsprozesses nicht mehr signifikant durch das lokale Solvatisierungspotential gestört wird. Im Gegensatz zu  $k_{\perp}$  kann  $k_{\parallel}$  damit näherungsweise als Erhaltungsgröße betrachtet werden und die gemessene Intensitätsverteilung entspricht der des Anfangszustands, also des solvatisierten Elektrons. Da die Wellenfunktionen im Ortsraum und im

---

<sup>10</sup>Die Normierung ist für alle  $\Delta t$  gleich.



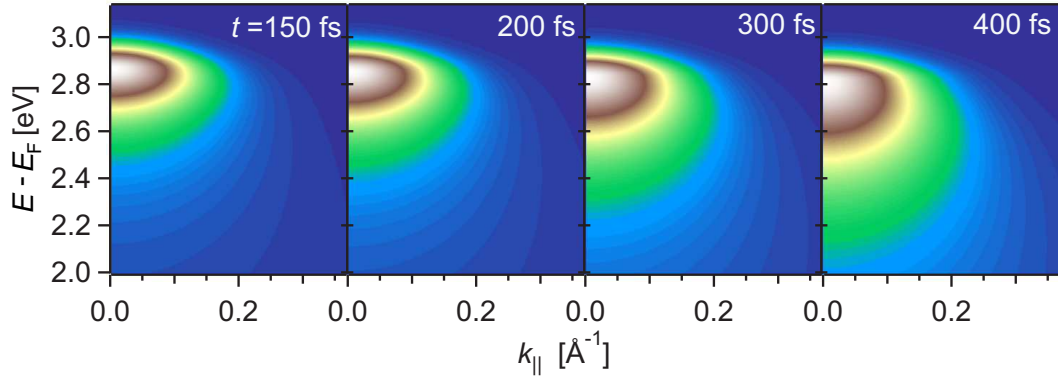
**Abbildung 4.10:** Modellierte und gemessene 2PPE-Spektren: Zu allen Zeiten wurde die gleiche lineare Beziehung zwischen  $\Delta k_{\parallel}$  und  $E$  angenommen (gestrichelte Kurve).

$k$ -Raum über die Fourier-Transformation miteinander verknüpft sind, kann man mit

$$\Delta x_{\text{fwhm}} = \frac{4 \ln 2}{\Delta k_{\parallel}} \quad (4.4)$$

die mittlere Ausdehnung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit des solvatisierten Elektrons angeben. Die Ausdehnung der solvatisierten Elektronen parallel zur Oberfläche beträgt dann dem berechneten  $\Delta k_{\parallel}$ -Verlauf zufolge mehr als  $14 \pm 2 \text{ \AA}$  bei Energien nahe dem Leitungsband ( $E_{\text{kin}} = 0.9 \text{ eV}$ ) und  $9 \pm 2 \text{ \AA}$  bei einer Stabilisierung um  $300 \text{ meV}$  ( $E_{\text{kin}} = 0.6 \text{ eV}$ ), wie sie für das Peakmaximum  $\sim 1.5 \text{ ps}$  nach der Anregung beobachtet wird.<sup>11</sup> Senkrecht zur Oberfläche dürften die Zustände wegen der Randbedingung der beiden Grenzflächen zum Metall und zum Vakuum stärker lokalisiert sein. Dass die Ausdehnung der Ladungswolke nur von der jeweiligen Bindungsenergie abhängt, ist konsistent mit der Annahme einer inhomogenen Verbreiterung des Spektrums. Entsprechend der lokalen Struktur wird ein bestimmter Solvatisierungsgrad mehr oder weniger schnell erreicht. Der Lokalisierungsgrad ist dabei von der Struktur abhängig, nicht davon, in welcher Zeit sie aufgebaut wird. Bei einer homogenen Verbreiterung würde man allerdings wahrscheinlich ähnliches beobachten, da für Elektronen, die stärker mit Phononen wechselwirken, auch der Einfluss auf die Parallelimpulsverteilung größer sein sollte.

<sup>11</sup>Es handelt sich bei den Werten um untere Schranken, weil die Phasen der Fourierkomponenten nicht berücksichtigt sind.



**Abbildung 4.11:** Aus der Auswertung der winkelabhängigen Spektren resultierende Intensitätsverteilung im  $k_{\parallel}$ -Raum zu 4 verschiedenen Zeiten nach der Anregung. Die Winkelauflösung des Spektrometers ist explizit rausgerechnet.

Die berechneten Halbwertsbreiten liegen in einem sinnvollen Bereich zwischen der Ausdehnung von Leitungszuständen in flüssigem Wasser, für die Durchmesser von mehr als 35 Å (fwhm) gefunden wurden [Son01a, Son01b, Kam02], und der Ausdehnung der ersten Solvathülle, die Rechnungen [Pre96] und Experiment [Kev81] zufolge bei 4–6 Å liegt. Die Analyse von Absorptionsspektren mit Hilfe der optischen Summenregeln [Tut91] ergeben einen Durchmesser des voll solvatisierten Elektrons von 5–7 Å [Bar01, Tut91, Her02].

In der Arbeitsgruppe von C. B. Harris wurde unabhängig und zeitgleich ein vergleichbares Modell zur Interpretation der Intensitätsverhältnisse bei der Elektronensolvatisierung in Alkohol- und Nitrilschichten entwickelt [Mil02, Liu02, Bez04]. Die ermittelte Halbwertsbreite der lokalisierten Ladungswolke liegt wie bei amorphen Eisschichten kurz nach der optischen Anregung bei etwa 14 Å. Im Fall der Nitrilschichten lassen sich die Spektren jedoch trotz einer vergleichbaren Stabilisierung mit einem konstantem  $\Delta k_{\parallel}$  beschreiben. Die Ausdehnung der Ladungswolke entspricht für die untersuchten Alkohole und Nitrile etwa der Größe eines Moleküls. Daraus wurde geschlossen, dass die Lokalisierung aus Bildladungszuständen an adsorbatbedeckten Oberflächen der Bildung eines kleinen Polarons entspricht. Für solvatisierte Elektronen in amorphen Eisschichten ist die Ausdehnung zwar ähnlich, die Gitterkonstante von Eis ist jedoch viel kleiner, so dass nicht mehr von kleinen Polaronen sprechen kann.

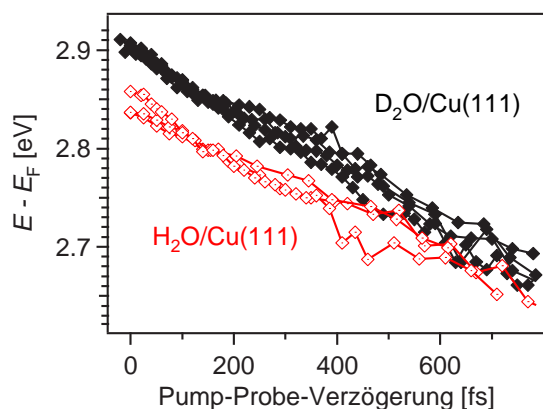
Die Breite der Verteilung entlang  $k_{\parallel}$  lässt sich wie gesagt nur dann als Abbild der räumlichen Ausdehnung parallel zur Oberfläche interpretieren, wenn der Endzustand energetisch hinreichend weit über dem lokalen Solvatisierungspotential liegt, dass die Störung vernachlässigt werden kann. Die Rechnungen von I. Bezel haben bereits gezeigt, dass die Näherung für die um wenige 100 meV stabilisierten Zustände gut erfüllt sein sollte [Bez04]. Um den Einfluss der Störung auf die Winkelverteilung der 2PPE genauer zu studieren, werden derzeit Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von P. Saalfrank und T. Klamroth an der Uni Potsdam durchgeführt. Das Modellpotential setzt sich zusammen aus dem des dielektrischen Kontinuumsmodells, so dass die Position des Leitungsbands reproduziert wird, und einem lokalen, Gauss-förmigen Potentialtopf, dessen Tiefe und Breite parallel zur Oberfläche variiert werden, um verschiedene Bindungsener-



gien und Ausdehnungen des lokalisierten Zustands zu untersuchen. Unter Einbeziehung der Anregung durch einen kurzen Laserpuls wird die Propagation des Wellenpakets auf den Endzustandspotentialflächen bis weit vor die Oberfläche gerechnet und dort bezüglich der beteiligten  $k$ -Komponenten analysiert. Um den Effekt des lokalen Potentials auf die Endzustände und weiter auf die  $k_{\parallel}$ -Verteilung zu studieren, werden die Rechnungen einmal nach voller Diagonalisierung der Wellenfunktionen und einmal mit einem Ansatz aus ebenen Wellen für die Endzustände durchgeführt. Vorläufige Ergebnisse zeigen, dass die oben gemachte Annahme, dass die  $k_{\parallel}$ -Verteilung bei der Photoemission erhalten bleibt, bei den im Experiment verwendeten Photonenenergien in guter Näherung erfüllt ist.

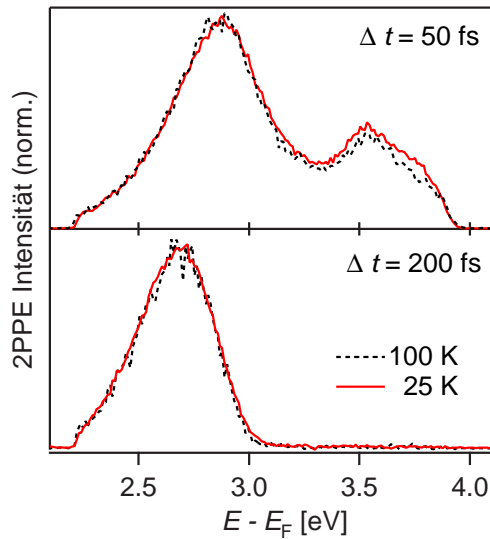
#### 4.3.6 Respons der Solvathülle: Isotopeneffekt und Temperaturabhängigkeit

Die Solvatisierung von Elektronen ist bestimmt durch die Reorganisation der lokalen Wasserumgebung und beinhaltet damit einen Energietransfer in kinetische Energie der Moleküle. Ob ein derartiger Energietransfer tatsächlich stattfindet und welche Freiheitsgrade die entscheidende Rolle spielen, lässt sich häufig durch Experimente mit verschiedenen Isotopen bestimmen. Aus diesem Grund wurden die meisten der hier gezeigten Experimente sowohl für  $\text{H}_2\text{O}$  als auch für  $\text{D}_2\text{O}$  durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass die Stabilisierungsrate auf der Zeitskala von mehreren 100 fs für beide Isotope im Rahmen der Messgenauigkeit gleich ist. Der Zustand liegt jedoch für das leichtere Isotop um 50 meV näher zum Fermi-Niveau (vgl. Abb. 4.12). Dass für die Stabilisierungsrate kein Isotopeneffekt



**Abbildung 4.12:** Peakverschiebung für amorphe Multilagen  $\text{D}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ : Während die Stabilisierungsrate für beide Isotope etwa gleich ist, startet der Prozess für  $\text{H}_2\text{O}$  50 meV tiefer in der Energie.

beobachtet wird, steht in Einklang mit den Ergebnissen zeitaufgelöster Spektroskopie in der flüssigen Phase [Kim94] und verschiedenen Modellrechnungen [Bar89, Sch96, Yan01]. Die Ursache dafür ist, dass für die Solvatisierung auf der längeren Zeitskala (frustrierte) Translationsmoden entscheidend sind, in die die Gesamtmasse des Moleküls eingeht. Die Moden, die einen deutlichen Isotopeneffekt zeigen sollten, sind die, in die vorrangig die Masse des Wasserstoffs eingeht, also sich von intramolekularen Schwingungen ableitende Moden sowie frustrierte Rotationen, die sog. Librationen. Der Effekt kann aber nur auf der Zeitskala beobachtet werden, auf der der jeweilige Freiheitsgrad Energie aufnimmt und diese noch nicht signifikant in andere Moden umverteilt wird. Diese Zeit ist also deutlich kürzer als eine Schwingungsperiode und liegt damit im Bereich von weniger als 40 fs für Librationen. Die Dynamik sollte sich demnach für  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  nur in einem Zeitfenster



**Abbildung 4.13:** zeitaufgelöste 2PPE-Spektren bei 25 und 100 K von 2 BL  $D_2O/Cu(111)$  präpariert bei 100 K: Im Rahmen der Messgenauigkeit ist die Elektronendynamik identisch.

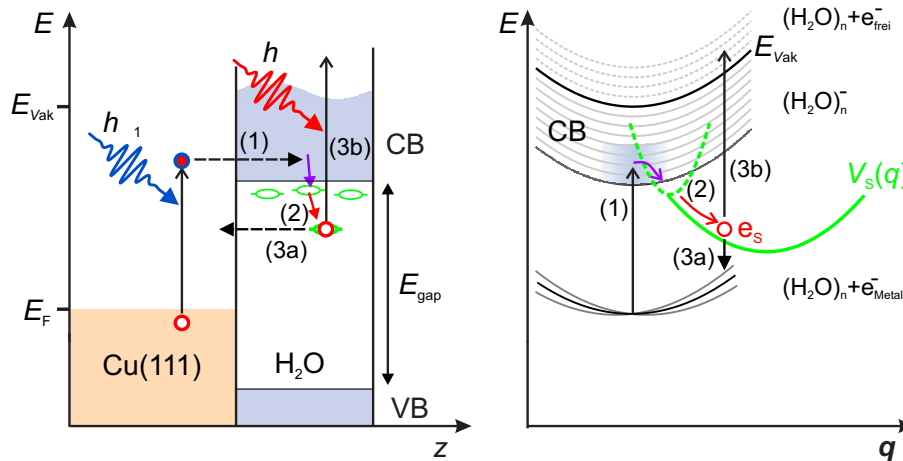
unterscheiden, das mit der Zeitauflösung des Experiments nicht zugänglich ist.

Die größere Bindungsenergie der Zustände in  $H_2O/Cu(111)$  kann so interpretiert werden, dass die Wasserumgebung zunächst auf einer Zeitskala unterhalb der experimentellen Zeitauflösung mehr Energie speichern kann, die dann zu späteren Zeiten wie in  $D_2O$  auf andere Freiheitsgrade umverteilt wird. In diesem Fall sollten die Peaks der lokalisierte und der delokalisierte Zustände direkt nach der Anregung besser separierbar sein als für  $D_2O$ , was aber nicht beobachtet wird.

Es kann sich auch um einen Isotopeneffekt in der Elektronenaffinität handeln aufgrund leicht unterschiedlicher Adsorptionsgeometrie, wie es für Wasser auf  $Ru(001)$  beobachtet wird [Hel95a], oder der leicht unterschiedlichen Bandstruktur auch im Volumen. UV-Absorptionsmessungen zeigen, dass die Bandlücke in  $H_2O$  gerade um einen Wert von ca. 50 meV kleiner ist als in  $D_2O$  [Shi77].

Um zu prüfen, welche Rolle im Stabilisierungsprozess ein Wandern der Überschussladung von einem lokalisierten Zustand zum nächsten und möglicherweise stärker gebundenen spielt, wurde die Dynamik bei verschiedenen Proben Temperaturen gemessen. Prozesse, die durch Diffusion getrieben werden, weisen im Allgemeinen eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Abbildung 4.13 zeigt 2PPE-Spektren zu zwei verschiedenen Zeiten nach der optischen Anregung gemessen bei der Präparationstemperatur  $T=100$  K und bei ca. 25 K. Im Rahmen der Messgenauigkeit ist keinerlei Unterschied feststellbar. Der Grund dafür liegt darin, dass bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur von  $\sim 130$  K die Diffusion weitgehend eingefroren sein sollte und die bei der Solvatisierung lokal frei werdende Energie deutlich größer ist als die thermische.

Interessant wären in diesem Zusammenhang Messungen oberhalb des Glasübergangs. Dabei ergibt sich aber die Schwierigkeit, dass sich wegen der langsam einsetzenden Kristallisierung auf der Zeitskala der Messung die Struktur der Adsorbatschicht ändert.



**Abbildung 4.14:** Schematische Darstellung des Solvatisierungsprozesses (links) über der Ortskoordinate  $z$  und (rechts) über einer kollektiven Solvatisierungskoordinate  $q$ : Die delokalisierten Leitungszustände sind als Schar von Parabeln dargestellt. Der Amorphizität wird durch die Verteilung von Parabeln im Anfangszustand Rechnung getragen.

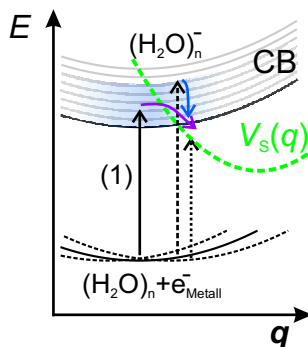
#### 4.3.7 Diskussion der Bildungsdynamik solvatisierter Elektronen in amorphen Eismultilag

Der komplette Prozess der Bildung solvatisierter Elektronen in amorphen Eisschichten von der optischen Anregung bis zur Relaxation ins Metall bzw. zur Photoemission ist schematisch in Abbildung 4.14 dargestellt. Im Ortsraum ergibt sich das linke Bild. Durch die Absorption eines *Pump*-Photons wird ein Elektron-Lochpaar im Metall erzeugt. Das angeregte Elektron kann durch Wellenfunktionsüberlapp mit Zuständen in der Eisschicht in diese übergehen. In diesem Schritt (1) wird Anregungsenergie aus dem Substrat in die Adsorbatschicht transferiert. Der Respons (2) der Eisschicht auf die Überschussladung führt zu einer lokalen Reorganisation von Wassermolekülen, wobei Energie durch Schwingungskopplung in der Eisschicht dissipiert wird. Das Elektron verlässt die Eisschicht wieder, indem es entweder mit Anregung eines Elektron-Lochpaares ins Metall relaxiert (3a) oder durch Absorption eines *Probe*-Photons ins Vakuum emittiert wird (3b). Der Solvatisierungsprozess führt nicht nur zu einem Energietransfer vom Substrat in die Eisschicht. Er bewirkt auch, dass sich durch die Einschnürung der Wellenfunktion der Überlapp mit Substratzuständen verringert und trotz effizienten Injektionskanals die Wahrscheinlichkeit des Elektronenrücktransfers abnimmt.

Detaillierteren Einblick in die Solvatisierung gewinnt man, wenn man den Prozess schematisch über Solvatisierungskoordinaten  $q_i$  aufträgt, die stellvertretend für die beteiligten (gekoppelten) Schwingungs-, Librations- und Translationskoordinaten stehen. Die gezeichneten Potentialkurven zeigen das effektive Potential für die Bewegung der Solvathülle entlang der Solvatisierungskoordinate, d.h. neben der gesamten potentiellen Energie ist auch die kinetische Energie des Elektrons bereits enthalten, nicht aber die kinetische Energie der Solvathülle. In erster Näherung kann man die Potentialflächen der einzelnen Zustände als

parabolisch annehmen. Ein Band von delokalisierten elektronische Zustände wird in diesem Bild zu einer Schar übereinanderliegender parabolischer Potentialflächen, wie für das Leitungsband und die Kontinuumszustände oberhalb des Vakuumniveaus angedeutet ist. Das Potential des solvatisierten Zustands ist in  $q$ -Richtung verschoben und quasi zweidimensional eingezeichnet, weil der Responser der Librationen und frustrierten Translationen auf verschiedenen Zeitskalen abläuft. Betrachtet man die Lage bei der Gleichgewichtskoordinate des Leitungsbands, so entspricht die Energiedifferenz zwischen Solvatisierungspotential und Bandboden gerade der kinetischen Energie, die man zur Bildung eines lokalisierten Wellenpakets aufbringen muss (Lokalisierungsenergie). Die aufgetragene Energie ist insofern keine Erhaltungsgröße, als ein Energietransfer in andere Koordinaten als die der Solvatisierung, z. B. durch Streuung mit Substratelektronen, möglich ist.

**(1) Lokalisierung:** Die Injektion eines angeregten Elektrons in die Eisschicht entspricht einer Anhebung des Systems von der Grundzustandspotentialfläche (neutrale Eisschicht) ins Leitungsband (negativ geladene Eisschicht + abgeschirmte positive Ladung im Metall). Der Tatsache, dass amorphes Eis eine metastabile Konfiguration ist, kann man Rechnung tragen, indem man bzgl. der Solvatisierungskoordinate  $q$  eine Verteilung von lokalen Grundzustandsflächen annimmt. Dies bedeutet, dass die Anregung ins Leitungsband auch über einen gewissen Bereich von  $q$ -Werten erfolgt. Anders als in wohlgeordneten kristallinen Schichten kommen deshalb im Fall von amorphem Eis für die Bildung angeregter lokalisierter Elektronen drei Prozesse in Betracht:



1.) Die Lokalisierung kann durch ein dynamisches Wechselspiel aus Ladungsdichteschwankung und Reaktion der umgebenden Eisstruktur erfolgen ähnlich der Polaronbildung in kristallinen Schichten.

2.) Der Übergang kann direkt vom Substrat in lokalisierte Zustände der amorphen Eisschicht erfolgen.

3.) Die Elektronen können zunächst ins Leitungsband der Eisschicht angeregt werden und von hier aus durch (inelastische) Streuprozesse in lokalisierte Zustände übergehen, die aufgrund der amorphen Struktur bereits vorhanden sind.

Während die Stabilisierungsraten im Solvatisierungsprozess in organischen Adsorbatschichten denen in amorphem Eis vergleichbar sind, läuft der Lokalisierungsprozess in letzteren um eine Größenordnung schneller ab. Hierfür kann es im Prinzip zweierlei Gründe geben:

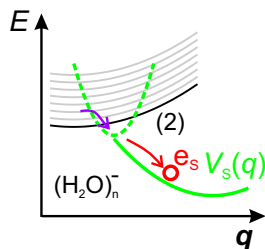
1.) Die kurze Lebensdauer der Leitungsbandelektronen ist auf eine starke Kopplung an Substratzustände zurückzuführen. Damit muss die dynamische Bildung oder eine indirekte Population der lokalisierten Zustände (mit entsprechend geringerer Wahrscheinlichkeit) auf derselben Zeitskala stattfinden. In diesem Fall gewinnt die direkte Population in der amorphen Struktur bereits vorgeformter lokalisierter Zustände an Bedeutung.

2.) Die kurze Lebensdauer der Leitungsbandelektronen ist (auch) durch einen effektiven schnellen Lokalisierungsprozess bedingt. Dazu können sowohl inelastische Streuung von ausgedehnten in lokalisierte Zustände beitragen als auch dynamische Lokalisierung ausgedehnter Zustände, die wegen der amorphen Struktur bereits leichte Ladungsschwerpunkte

aufweisen und durch Ankopplung an eine energiereiche Solvatmode schnell in lokalisierte Zustände übergehen. Die direkte Population vorgeformter Solvatisierungsplätze spielt dann eine untergeordnete Rolle.

Es wird davon ausgegangen, dass zumindest in flüssigem Wasser die sog. „preexisting traps“ in hinreichender Zahl vorhanden sind, dass die dynamische Lokalisierung kaum Gewicht hat [Pep97]. Da die Fluktuationen in amorphem Eis bei 100 K deutlich geringer sind, dürfte allerdings auch die Zahl der vorhandenen lokalisierten Zustände kleiner sein. Dass der Lokalisierungsprozess in Wasser sehr schnell ablaufen kann, ist für die flüssige Phase von Wiersma und Mitarbeitern gezeigt worden. Photonenecho-Experimente haben ergeben, dass die optische Anregung eines bereits solvatisierten Elektrons direkt an Librationsmoden koppelt, was zu einem Photonenecho 40 fs nach der Anregung führt [Emd98, Kum98, Bal99]. Angesichts der Tatsache, dass die Librationsmoden durch das Einfrieren der Diffusion in amorphem Eis nicht stark beeinflusst werden, kann man davon ausgehen, dass dieser schnelle Resonanz auch bei der Lokalisierung der Überschussladung von Bedeutung ist. Die Lokalisierung ist demnach Teil des Solvatisierungsprozesses.

**(2) Stabilisierung:** Die Stabilisierung des elektronischen Zustands umfasst zwei Prozesse. Durch die Wechselwirkung der Überschussladung mit der polaren Umgebung wird zunächst potentielle Energie frei, die zum Teil zur Einschnürung der elektronischen Wellenfunktion verwandt wird, also in kinetische Energie des Elektrons verwandelt wird, und zum größeren Teil in Freiheitsgrade der Solvathülle übertragen wird. Aufgrund der Kopplung der Freiheitsgrade wird die Energie in der Solvathülle schnell umverteilt und in die weitere Umgebung abgegeben.



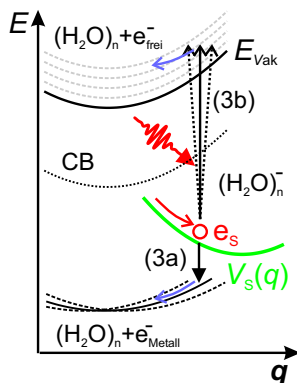
So lässt sich die zeitliche Entwicklung transienter Absorptionsspektren bei der Bildung solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser ab  $\sim 100$  fs nach der Anregung beschreiben als Abkühlprozess einer anfangs heißen Solvathülle [Her99]. Die lokale Freisetzung der Solvatisierungsenergie erklärt auch, weshalb die Stabilisierungsrate innerhalb der ersten 1.5 ps nur um einen Faktor 2–5 kleiner ist als in flüssigem Wasser. Für die Reorganisation der Solvathülle würde man von der dielektrischen

Relaxationszeit von amorphem Eis ausgehend erwarten, dass der Prozess um Größenordnungen langsamer auf der Zeitskala von  $\mu\text{s}$  abläuft [Lu01]. In amorphem Eis existiert statischen Absorptionmessungen zufolge eine zweite Spezies, die im infrarot absorbiert. In den zeitaufgelösten 2PPE-Messungen an adsorbierten Eisschichten gibt es jedoch keinerlei Hinweise darauf, dass es sich bei dem Peak  $e_s$  um ein Intermediat handeln sollte, das sich nicht kontinuierlich zu einem voll solvatisierten Elektron entwickelt. Die Bindungsenergie des Zustands liegt zwar im beobachteten Zeitfenster bei weniger als 300 meV, so dass optische Übergänge ins Leitungsband bei Wellenlängen von  $>4 \mu\text{m}$  möglich sind. In den ersten Pikosekunden nach der optischen Anregung wird jedoch kein weiterer elektronischer Zustand mit einer Bindungsenergie von weniger als 3.1 eV bevölkert (vgl. Kap. 4.3.2).

Mit der Propagation des Systems auf der Potentialfläche des solvatisierten Elektrons verändert sich nicht nur die Konfiguration der umgebenden Wassermoleküle, sondern auch die Wellenfunktion des Elektrons selbst. Schon die zu frühen Zeiten nach der optischen

Anregung sehr unterschiedliche Lebensdauer von delokalisierten und lokalisierten Zuständen zeigt, dass durch die Lokalisierung des Elektrons der Überlapp mit Substratzuständen deutlich vermindert wird.

**(3) Rücktransfer oder Photoemission:** Das kurze Leben der solvatisierten Elektronen in amorphen Eisschichten endet entweder durch den Rücktransfer ins Substrat mit anschließender Relaxation z.B. über Elektron-Loch-Paarbildung (3a) oder aber durch Photoemission (3b). In beiden Fällen erfolgt ein Übergang auf eine Potentialfläche, deren Gleichgewichtskoordinate anders ist. Das bedeutet, dass die Eisschicht in einem hoch schwingungsangeregten Zustand zurückbleibt. Selbstverständlich muss dabei die Eisschicht nicht wieder in dieselbe Konfiguration zurückkehren, in der sie vor der Anregung war. So können Defekte ausgeheilt werden oder lokal der Übergang in die kristalline Phase getrieben werden, wie bei UV-Anregung von amorphen Eisschichten auf Graphit beobachtet [Cha98]<sup>12</sup>. Im Gegensatz zu den Messungen auf dem Graphitsubstrat konnte auf Cu(111) jedoch keine signifikante photoinduzierte Kristallisierung beobachtet werden. Selbst bei einer um zwei Größenordnungen höheren UV-Photonendosis von mehr als  $1 \times 10^{20}$  Photonen/cm<sup>-2</sup> und Messdauern über mehrere Stunden blieb die Veränderung der 2PPE-Spektren vernachlässigbar gegenüber dem Effekt, den ein Tempern der Probe über den Kristallisierungsübergang hinaus hat (vgl. Kap. 6).

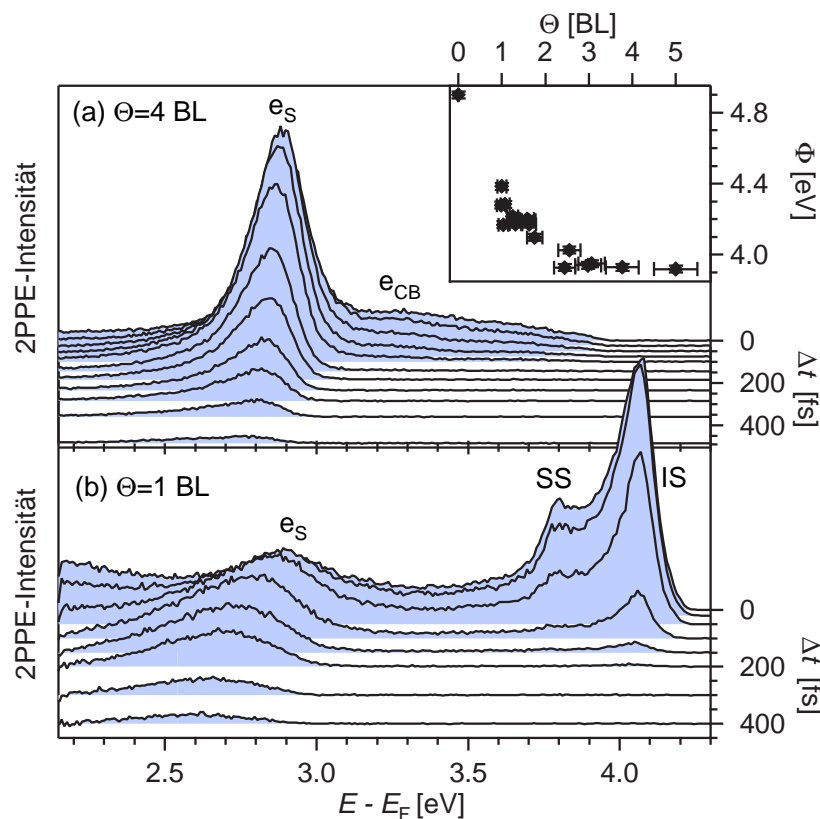


Für die Photoemission muss die Energie, die in den Kernkoordinaten des Wassers gespeichert ist, zusätzlich zur Solvatisierungsenergie aufgebracht werden. Das Vakuumniveau erscheint deshalb in der Darstellung der Gesamtenergie über der Solvatisierungscoordinate gekrümmt. Aus der Sicht der Photoemissionsmessung, für die das Vakuumniveau die Referenzenergie ist, erscheint stattdessen das solvatisierte Elektron stärker gebunden. Die Verschiebung der Potentialkurven zueinander hat insbesondere Folgen für die Form der Absorptions- und Photoemissionsspektren. Sie bedingt nämlich die Kopplung von Solvatmoden an die elektronische Anregung des Elektrons, die zum Teil für die Lorentz-förmige Verbreiterung der niederenergetischen Flanke des Photoemissionspeaks verantwortlich gemacht wird [Coe04, Bal99].

#### 4.4 Die Rolle der Oberfläche: Bedeckungsabhängigkeit der Solvatisierung

In den letzten Kapiteln sind die elementaren Prozesse bei der Bildung solvatisierter Elektronen in amorphen Eisschichten an Metalloberflächen dargestellt worden. Dabei ist speziell die Dynamik in amorphen Eismultilagen (3–5 BL) auf der Cu(111)-Oberfläche behandelt worden. Da der Solvatisierungsprozess eine Umordnung der lokalen Wasserumgebung beinhaltet, ist dieser Prozess stark von der Struktur der Eisschicht abhängig.

<sup>12</sup>Die Autoren gehen aufgrund der Bandstruktur von Graphit davon aus, dass bei den verwendeten Photonenenergien die im Substrat angeregten Elektronen direkt in „preexisting traps“ tunneln und ausgedehnte Zustände im Eis keine Rolle spielen. Dabei wurde allerdings für die Lage des Leitungsbands ein um mindestens 1 eV zu hoher Wert angenommen.

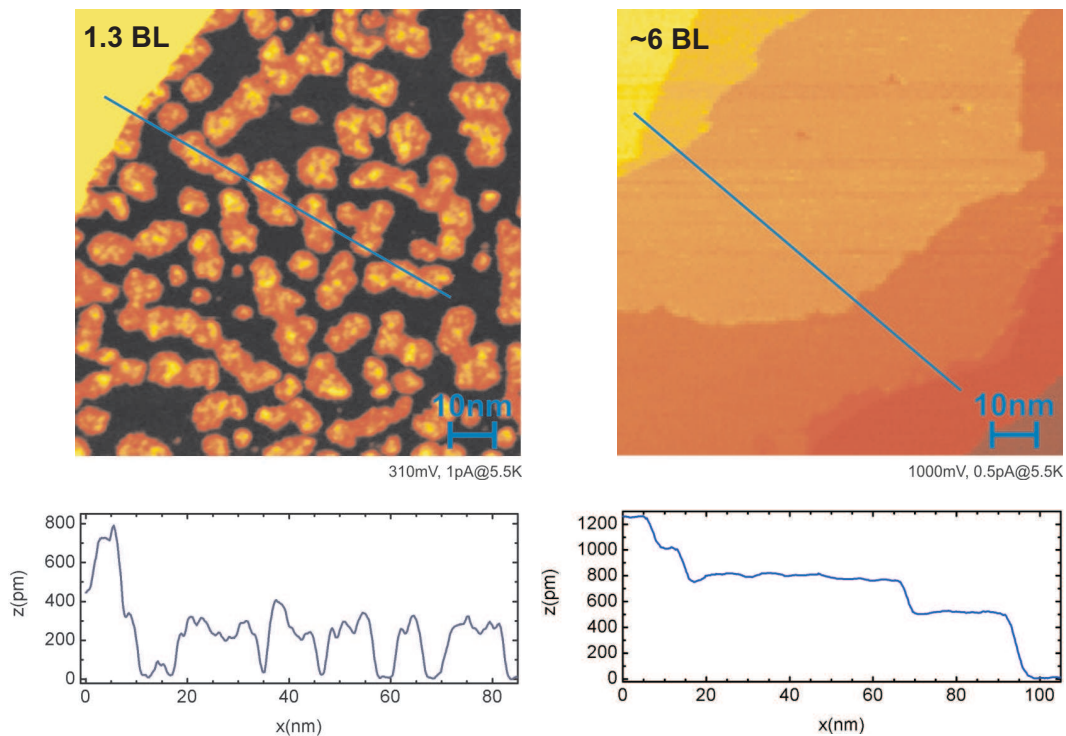


**Abbildung 4.15:** zeitabhängige 2PPE-Spektren für verschiedene Bedeckungen: (a) 4 BL amorphes D<sub>2</sub>O/Cu(111) aufgenommen mit Photonenenergien von 3.92 und 1.96 eV. (b) 1 BL amorphes D<sub>2</sub>O/Cu(111) aufgenommen mit 4.20 und 2.10 eV. SS und IS bezeichnen den besetzten Oberflächenzustand und der ersten Bildladungszustand der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Inset: Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit.

Die Untersuchungen in adsorbierten Eisschichten bieten die Möglichkeit, auf verschiedene Weise die Struktur zu verändern. So kann beispielsweise die Bedeckung variiert werden. Für Eisschichten ab einer nominellen Dicke von 3 BL zeigt sich keine wesentliche Bedeckungsabhängigkeit der Elektronendynamik. Reduziert man jedoch die Bedeckung  $\Theta$ , ändern sich das Bild deutlich. Abbildung 4.15 zeigt die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit  $\Phi$  sowie Spektren zu verschiedenen Zeiten nach der Anregung für 4 und für 1 BL D<sub>2</sub>O/Cu(111)<sup>13</sup>. Während  $\Phi$  mit abnehmender Bedeckung ansteigt und sich kontinuierlich dem Wert der sauberen Oberfläche annähert, tauchen in den Spektren der besetzte Oberflächenzustand (SS) und der erste Bildladungszustand (IS) der sauberen Cu(111)-Oberfläche wieder auf<sup>14</sup> [Kno97a]. Das bedeutet, dass das Wasser die Oberfläche nicht mehr komplett

<sup>13</sup>Eine Darstellung der Elektronendynamik als Falschfarbenplot für  $\Theta=1$  BL findet sich auf S. 81

<sup>14</sup>Der Bildladungszustand kann nur mit einer Photonenenergie populiert werden, die für Multilagen bereits zu direkter Photoemission führen würde. Deshalb wurden die gezeigten Messungen mit unterschiedlichen Photonenenergien aufgenommen.



**Abbildung 4.16:** STM-Untersuchungen an amorphem D<sub>2</sub>O/Cu(111):(links)  $\Theta=1.3$  BL, (rechts)  $\Theta \sim 6$  BL adsorbiert bei 85 K. Unten sind entlang den eingezeichneten Linien Höhenprofile dargestellt. Dabei gibt die  $z$ -Achse keine realen Höhen (vgl. Text) [Meh04].

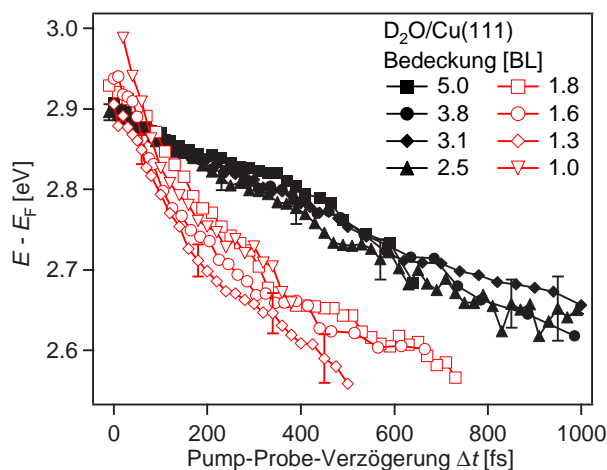
benetzt, sondern dass es bedeckte Bereiche neben freier Oberfläche gibt. Diese Interpretation wird bestätigt durch Untersuchungen mit Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie (STM) an Eisschichten auf Cu(111), die am Fachbereich in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von K.-H. Rieder und K. Morgenstern im Rahmen der Doktorarbeit von M. Mehlhorn derzeit durchgeführt werden.

Abbildung 4.16 zeigt STM-Messungen für Bedeckungen von 1.3 und ca. 6 BL D<sub>2</sub>O auf einer Cu(111)-Oberfläche. Höhenprofile entlang der eingezeichneten Linien sind im unteren Teil der Abbildung dargestellt. Es ist zu beachten, dass die angegebenen  $z$ -Werte nicht realen Höhen entsprechen, weil man im Energiebereich der Bandlücke durch das Eis tunnelt. Das D<sub>2</sub>O wurde zunächst bei ca. 85 K adsorbiert, bevor die Probe in das Tieftemperatur-STM transferiert wurde. Die Bilder wurden bei 5 K aufgenommen. Bei Bedeckungen unter 3 BL bildet das amorphe Eis Cluster, die 2–4 BL hoch sind. Bei 1.3 BL beginnen die Cluster bereits zusammenzuwachsen. 6 BL amorphes D<sub>2</sub>O/Cu(111) bilden auf Cu(111) eine sehr glatte Schicht mit Terrassenbreiten bis zu mehr als 100 nm. Der Übergang von Clustern zu geschlossenen Schichten sollte also auch den STM-Messungen zufolge bei Bedeckungen um 3 BL eintreten.

Die Strukturänderung in der Eisschicht hat einen starken Einfluss auf die Solvatisierungsdynamik. Bei niedrigen Bedeckungen werden die Elektronen während der ersten 200 fs bereits um 200 meV stabilisiert. Die Stabilisierungsrate ist also etwa um einen Faktor



4 größer als für die Multilagen. In Abbildung 4.17 sind die Peakpositionen für eine Reihe verschiedener Bedeckungen zusammengefasst. Es fällt auf, dass sich die Stabilisierungsrate nicht kontinuierlich mit der Bedeckung ändert, sondern dass es zwei verschiedene Regimes gibt. Für Bedeckungen um 2 BL koexistieren auf derselben Oberfläche Bereiche, die die eine oder die andere Dynamik zeigen. Für 1.8 BL dominiert die schnelle Stabilisierung, für 2.5 BL die langsame.



**Abbildung 4.17:** Zeitentwicklung des Peakmaximums für verschiedene Bedeckungen  $D_2O/Cu(111)$ : Für  $< 2$  BL (offene Symbole) verläuft die Stabilisierung deutlich schneller.

Was ist die Ursache für die Änderung der Solvatisierungsdynamik mit der Bedeckung? Von der dielektrischen Relaxation weiß man, dass die Zeitskala des Prozesses entscheidend davon abhängt, wie groß die Defektdichte im Wasserstoffbrückennetzwerk ist (vgl. S. 14). Auf die Solvatisierung bezogen heißt das, dass ein Elektron schneller stabilisiert werden kann, wenn zur Solvathülle Wassermoleküle beitragen, die eine niedrigere Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen. Im Volumen von amorphem Eis sind die meisten Moleküle vierfach koordiniert [Sce82]. Im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht dagegen kommt es vermehrt zu Verletzungen der Eisregeln. Es ist also anzunehmen, dass die Solvatisierung an der Oberfläche der Eisschicht schneller verläuft als im Volumen. Dabei sei betont, dass nicht entscheidend ist, dass sich das *Elektron* an oder gar vor der Oberfläche befindet, sondern dass *Wassermoleküle* an der Oberfläche zur Solvatisierung beitragen.

An dieser Stelle sei noch einmal an die Wellenfunktion des delokalisierten Zustands erinnert, wie sie mit dem dielektrischen Kontinuumsmodell berechnet wurde (Abb. 4.5, S. 89). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im niedrigsten unbesetzten Zustand ist in den ersten 2 BL konzentriert. Diese Region ist demnach auch diejenige, wo Elektronen vorrangig lokalisiert und solvatisiert werden. Für Multilagen wird das Elektron demnach quasi im Volumen der amorphen Eisschicht solvatisiert, wie in Abbildung 4.18(a) skizziert ist. Diese Interpretation wird dadurch unterstützt, dass die Dynamik ab ca. 3 BL kaum mehr durch weitere Adsorption von Wasser beeinflusst wird.

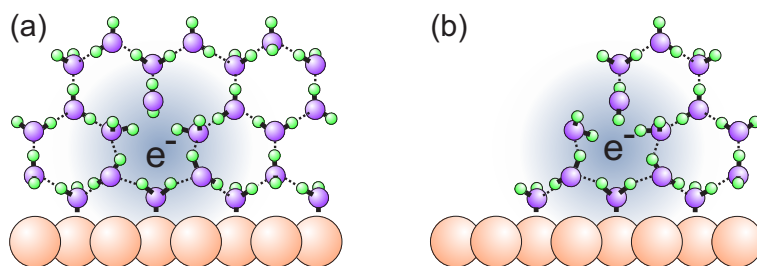
Verringert man die Bedeckung, so gewinnen die Grenzschichten zum Metall und zum Vakuum im Vergleich zum Volumen immer mehr an Gewicht. Die Untersuchungen mit dem STM zeigen, dass sich bei Bedeckungen bis ca. 3 BL vorwiegend die laterale Ausdehnung der Cluster ändert, weniger ihre Dicke. Es sind demnach also insbesondere die Ränder der Cluster, an denen es zu einer beschleunigten Solvatisierung kommen kann (Abb. 4.18(b)).

Aufgrund der Ausdehnung der Solvathülle nehmen für Bedeckungen unter 2 BL diese Randbereiche den größten Teil der Eiscluster in Anspruch. Die beobachtete Solvatisierung zeigt deshalb die schnelle Dynamik. Mit zunehmendem Zusammenwachsen der Cluster gewinnen die Innenbereiche an Gewicht. Für geschlossene Schichten gibt es schließlich gar keine Randbereiche mehr, so dass die langsame Dynamik der Solvatisierung im Volumen beobachtet wird.

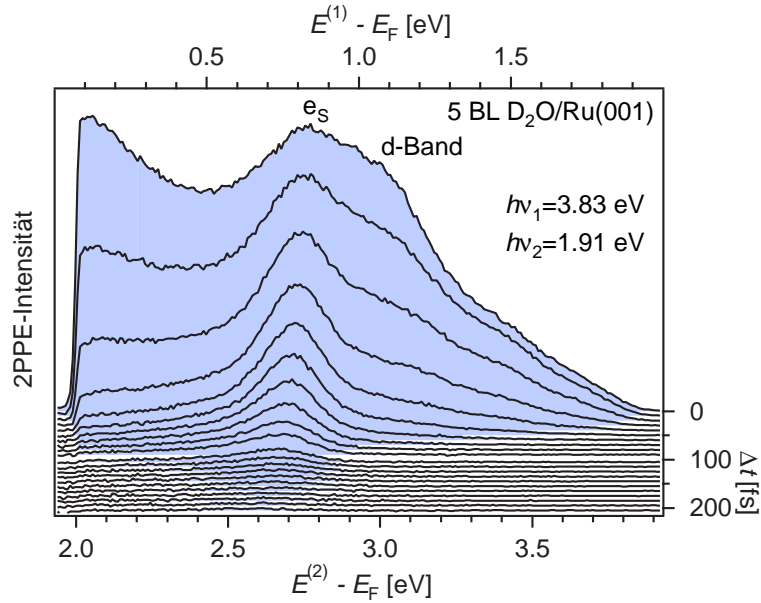
Aus der Korrelation der Eisstruktur mit der Dynamik des Solvatisierungsprozesses ergibt sich also klar, dass die Stabilisierung eines Elektrons im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzfläche anfänglich schneller verläuft als im Volumen von amorphem Eis. Es lässt sich jedoch keine Aussage darüber machen, in welchen Fällen eine Solvatisierung an der Oberfläche oder im Volumen der Eisschicht *energetisch günstiger* ist, wie es für freie, geladene Wassercluster seit langem kontrovers diskutiert wird (vgl. S. 22). Der hier betrachtete Prozess ist das Frühstadium der Solvatisierung. Welche Dynamik beobachtet wird, hängt davon ab, in welche Bereiche der Adsorbatschicht die Elektronen zunächst injiziert werden und wo sie lokalisiert werden können, nicht aber davon, welchen Charakter letztlich der equilibrierte Zustand hätte, der wegen des Rücktransfers ins Metall in diesem Experiment nicht erreicht wird. Molekulardynamikrechnungen für Cluster aus 256 Wassermolekülen zeigen beispielsweise, dass das Elektron durchaus zunächst an der Oberfläche lokalisiert sein kann, bevor es sich in das Innere des Clusters eingräbt [Bar89].

#### 4.5 Der Einfluss des Substrats: Elektronensolvatisierung in amorphem Eis auf Ru(001)

Die Elektronendynamik in adsorbierten Schichten wird auf zweierlei Weise durch das Substrat beeinflusst. Zum Einen prägt die Adsorption der ersten Lage die Struktur selbst dicker Adsorbatschichten, wie bereits in Kap. 2.1.7 angesprochen. Zum Anderen wird die elektronische Ankopplung entscheidend durch die Bindung des Adsorbats an das Substrat beeinflusst. Die beiden in dieser Arbeit verwendeten Metallsubstrate unterscheiden sich deutlich in beiden Punkten. Während die Wasser-Kupfer-Bindung ähnlich schwach wie die Wasserstoffbrückenbindungen ist, wird die erste Bilage auf Ru(001) deutlich stärker gebunden, wobei die genaue Adsorptionsstruktur noch umstritten ist. Die benetzende erste Lage ist ein gutes Templat für das Wachsen dickerer homogener Schichten (vgl. Kap. 2.1.7). Andererseits besitzt das Übergangsmetall d-Bänder, die bis ca. 1.5 eV über das



**Abbildung 4.18:** Veranschaulichung der Solvatisierung (a) im Volumen und (b) am Rande eines Eisclusters



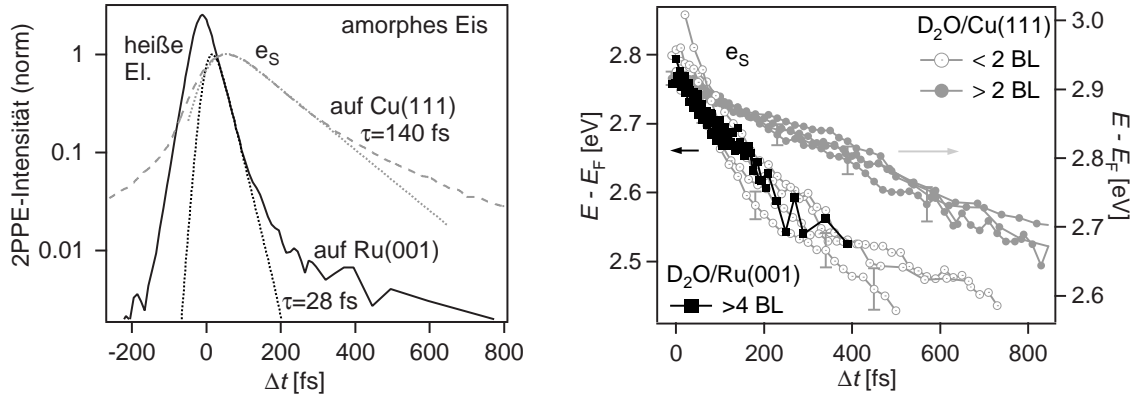
**Abbildung 4.19:** Elektronendynamik in 5 BL amorphem  $D_2O/Ru(001)$ . Neben der Elektronensolvatisierung tritt innerhalb der Pulsbreite ein starker Untergrund von heißen Elektronen auf und ein Peak, der von einem Maximum in der Zustandsdichte der d-Bänder 1 eV über  $E_F$  herrührt.

Fermi-Niveau reichen und einen effektiven Zerfallskanal für angeregte Elektronen darstellen (vgl. Kap. 2.2.2).

Abbildung 4.19 zeigt eine Messung der Elektronendynamik in 5 BL amorphem  $D_2O$  auf der  $Ru(001)$ -Oberfläche in Form einer Reihe von 2PPE-Spektren, die entsprechend der Verzögerung zwischen *Pump* und *Probe* vertikal verschoben sind.

Auffällig ist, dass es im Gegensatz zu entsprechenden Messungen an der  $Cu(111)$ -Oberfläche im Bereich der Laserpulsbreite einen starken Untergrund von „heißen“ Elektronen gibt, die mit dem sichtbaren Puls ( $h\nu_2$ ) angeregt und mit dem UV-Puls ( $h\nu_1$ ) abgefragt werden. Die Ursache hierfür ist die hohe Zustandsdichte der d-Bänder rund um das Fermi-Niveau  $E_F$ . In Kupfer dagegen ist es mit denselben Photonenenergien nicht möglich, Elektronen von den d-Bändern bis in unbesetzte Zustände oberhalb von  $E_F$  anzuregen. In den Spektren tritt zudem ein Peak auf, der hier und im Folgenden als „d-Band“-Peak bezeichnet wird. Er resultiert aus einem Maximum in der Zustandsdichte der d-Bänder 1 eV über  $E_F$  [Sei02]. Die Dynamik angeregter Elektronen im Energiebereich um  $E_F$  ist an anderer Stelle untersucht worden [Lis04].

Das Hauptaugenmerk liegt hier jedoch auf der Bildung solvatisierter Elektronen. Auch auf  $Ru(001)$  wird ein Peak  $e_s$  beobachtet, der die charakteristische, zeitliche Verschiebung zu niedrigeren Energien aufweist. Die Dynamik des Prozesses unterscheidet sich jedoch deutlich von der auf  $Cu(111)$ . In Abbildung 4.20 sind Populations- und Stabilisierungsdynamik in den beiden Systemen im direkten Vergleich gezeigt. Ähnlich wie auf  $Cu(111)$  zerfällt die Population von  $e_s$  nicht-exponentiell entsprechend der zunehmenden Abschirmung der Ladung durch die Solvathülle (vgl. Kap. 4.3.3). Wie aus der Bandstruktur zu erwarten, verläuft die Relaxation anfänglich auf dem Übergangsmetall Ruthenium jedoch



**Abbildung 4.20:** Vergleich der Solvatisierungsdynamik in amorphem Eis auf Ru(001) und Cu(111): (links) Populationsdynamik im Energiebereich von  $e_s$ . XC-Breite der Laserpulse: 44 fs für Ru(001), 97 fs für Cu(111) (jeweils fwhm). (rechts) Stabilisierungsdynamik von  $e_s$ . Die Energieachse wurde entsprechend den unterschiedlichen Austrittsarbeiten der Multilagenschichten auf Cu(111) und Ru(001) um 100 meV gegeneinander verschoben.

deutlich schneller. Nach Abzug des Untergrundes von heißen Elektronen liefert die Anpassung eines exponentiellen Zerfalls nach Gleichung 2.12 an die Kreuzkorrelation von  $e_s$  für die ersten 100 fs nach der optischen Anregung eine Lebensdauer von nur  $28 \pm 5$  fs. Der Rücktransfer aus der Eisschicht ins Metall erfolgt demnach an der Ru(001)-Grenzfläche anfangs viermal effizienter als an Cu(111). Dasselbe Verhältnis findet man für die Relaxationszeiten angeregter Elektronen bis 0.5 eV über  $E_F$  im Volumen der Metalle, so dass anzunehmen ist, dass hauptsächlich die elektronische Struktur des Substrats für den schnelleren Populationszerfall verantwortlich ist.

Aufgrund der kurzen Lebensdauer der angeregten Zustände konnte die energetische Lage von  $e_s$  auf Ru(001) nur über einen Zeitraum von 400 fs bestimmt werden. Die Position des Peakmaximums ist im rechten Teil von Abbildung 4.20 zusammen mit den Ergebnissen für verschiedene Eisbedeckungen auf Cu(111) dargestellt. Für eine bessere Vergleichbarkeit wurden die Daten über verschiedenen Energieachsen aufgetragen, die entsprechend dem Unterschied in der Austrittsarbeit für amorphe Eismultilagen ( $\Phi = 3.95 \pm 0.03$  eV auf Cu(111),  $\Phi = 3.80 \pm 0.05$  eV auf Ru(001)) um 150 meV gegeneinander verschoben sind. Damit wird berücksichtigt, dass die Referenzenergie für elektronische Zustände in nichtmetallischen Adsorbatmultilagen nicht das Fermi-Niveau, sondern das lokale Vakuumniveau ist<sup>15</sup>.

Die zeitaufgelösten 2PPE-Messungen an amorphen Eisschichten auf Ru(001) wurden alle bei Bedeckungen im Bereich von 4–6 BL durchgeführt. Das Peakmaximum von  $e_s$  liegt direkt nach der optischen Anregung 2.77 eV über  $E_F$  (entsprechend einer Bindungsenergie von 1.03 eV) und verschiebt sich während der ersten 300 fs mit  $-0.85 \pm 0.15$  eV in Richtung Fermi-Niveau. Im Vergleich zu der Dynamik bei entsprechenden Bedeckungen auf Cu(111) verläuft auf Ru(001) also nicht nur die Relaxation ins Metall, sondern auch die Stabilisie-

<sup>15</sup>Da die Lage des lokalen Vakuumniveaus bzgl.  $E_F$  gerade bei niedrigen Bedeckungen auf Cu(111) stark von der globalen Austrittsarbeit abweichen kann, wurde darauf verzichtet, die Peakpositionen als Bindungsenergien anzugeben.

rung schneller. Durch die schnellere Stabilisierung wiederum werden die Elektronen auch schneller vom Substrat entkoppelt. Dies äußert sich darin, dass der Populationszerfall von  $e_s$  auf Ru(001) stark nicht-exponentiell ist und sich die Rücktransferraten zu späteren Zeiten ( $\Delta t > 300$  fs) für die beiden Substrate aneinander angleichen.

Die zeitliche Entwicklung der energetischen Lage von  $e_s$  entspricht derjenigen, die auf Cu(111) bei  $\Theta < 2$  BL beobachtet wird. Dort konnte die schnellere Stabilisierung auf eine geringere Koordination an der Solvatisierung beteiligter Wassermoleküle im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht zurückgeführt werden. Es ist aber nicht anzunehmen, dass bei Multilagenbedeckungen auf Ru(001) die Elektronen überwiegend an der Außenseite der geschlossenen Eisschicht solvatisiert werden. Es wäre denkbar, dass in Folge der speziellen Adsorptionsstruktur der Bilage auf Ru(001) in den nächsten Lagen vermehrt Wassermoleküle mit verringerter Koordination auftreten und zur beschleunigten Stabilisierung beitragen.

Es ist allerdings wahrscheinlich, dass die schnellere Peakverschiebung auch eine Folge des schnelleren Populationszerfalls ist. Der Peak  $e_s$  besteht aus einer inhomogenen Verteilung verschieden stark stabilisierter, aber auch verschieden stark lokalisierter Zustände. Die zeitliche Entwicklung von  $e_s$  ist nun dadurch bestimmt, dass einerseits sich die einzelnen Zustände aufgrund der Solvatisierung energetisch verschieben, andererseits sich die inhomogene Verteilung durch den vom Lokalisierungsgrad abhängigen Populationszerfall ändert. Wegen des bereits festgestellten Zusammenhangs zwischen Stabilisierung und Lokalisierung verschiebt sich der Schwerpunkt der Verteilung gerade zu den Elektronen, die bereits am weitesten stabilisiert sind. Da der Rücktransfer etwa viermal effizienter ist, sollte sich dies entsprechend auch in der beobachteten Stabilisierungsrate bemerkbar machen.

Dieses Argument ist im übrigen auf die Bedeckungsabhängigkeit auf Cu(111) nicht anwendbar, da die Zerfallsraten in den ersten 400 fs nicht signifikant bedeckungsabhängig sind. Die Übereinstimmung der Stabilisierungsraten bei niedrigen Bedeckungen auf Cu(111) und Multilagen auf Ru(001) ist insofern eher als zufällig zu betrachten.

