

6 Elektroneneinfang in kristallinen Eisschichten

Im letzten Kapitel ist gezeigt worden, dass in kristallinen Eisschichten auf der Femtosekundenzeitskala keine Bildung solvatisierter Elektronen beobachtet wird wie in vergleichbaren amorphen Schichten und die Lebensdauer der angeregten delokalisierten Elektronenzustände in der Eisschicht kürzer als 10 fs ist. Dennoch können auch in kristallinem Eis Elektronen lokalisiert werden. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist der Prozess allerdings weniger mit einem Lösungsprozess in der Flüssigkeit als mit einem Elektroneneinfang in einem Festkörperdefekt vergleichbar. Zur Unterscheidung wird deshalb von eingefangenen Elektronen (engl. „trapped electrons“, e_T) gesprochen. Da die Dichte dieser Elektronen viel kleiner ist als die solvatisierter Elektronen in amorphem Eis, die Lebensdauer dagegen um viele Größenordnungen länger, sind die Zustände nur unter anderen spektroskopischen Bedingungen beobachtbar. Um den Unterschied deutlich zu machen, sei nochmals das Verfahren dargelegt, wie eine Messung zur Ultrakurzzeitdynamik erfolgt. Zu zeitabhängigen 2PPE-Spektren tragen einerseits die Elektronen bei, die durch einen Laserpuls angeregt und durch den anderen photoemittiert werden. Neben diesem zeitlich korrelierten Signal können auch Elektronen über 2- oder Mehrphotonenprozesse von einem Laserpuls emittiert werden. Diese nicht zeitlich korrelierten Anteile werden meist als Untergrund abgezogen. Man kann sie messen, indem man entweder getrennte Spektren mit jeweils nur einem Laserstrahl aufnimmt, oder indem man $|\Delta t|$ so groß wählt, dass die Population der angeregten Zustände in der Zeit zwischen den Pulsen wieder zerfallen ist. Letzteres Verfahren hat den Vorteil, dass der Untergrund parallel zur Aufnahme der zeitabhängigen Spektren aufgenommen werden kann und sich Laserschwankungen weitgehend wegmitteln.

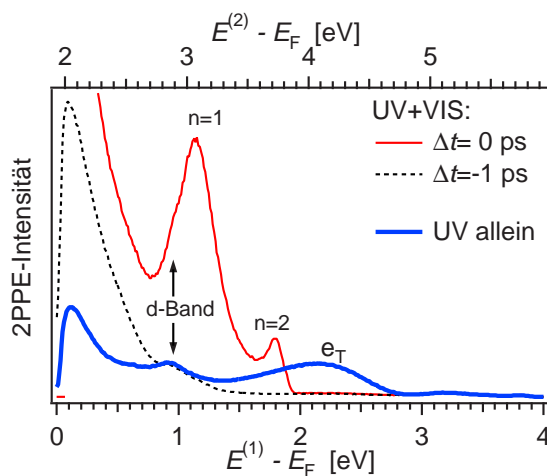


Abbildung 6.1: 2PPE-Spektrum langlebiger Elektronen in kristallinem Eis bei $T \approx 35$ K. $h\nu_1 = 3.90$ eV, $h\nu_2 = 1.95$ eV

Kristalline Eisschichten stellen einen Sonderfall dar. Abbildung 6.1 zeigt neben einem 2PPE-Spektrum bei zeitlichem Überlapp der *Pump*- und *Probe*-Pulse eines, bei dem der UV-Puls die Probe 10 ps nach dem VIS-Puls erreicht, und ein reines UV-Spektrum, alle aufgenommen bei einer Temperatur von 35 K. Im reinen UV-Spektrum wird ein annähernd 1 eV breiter Peak e_T (engl. „trapped electrons“) bei Zwischenzustandsenergien von gut 2 eV über E_F sichtbar. Dieser Beitrag wird ausschließlich mit UV-Licht beobachtet und ist bei den beiden anderen Spektren abwesend. Das bedeutet, dass der Zustand mit sichtbarem Licht entvölkert werden kann. Ist dieser Prozess unabhängig von Δt , so ist die Lebensdauer größer als das Inverse der Repetitionsrate des Lasers, d. h. größer als 5 μs , so dass die Elektronen mit den darauf folgenden Laserpulsen abgefragt werden können.

Pulslängenabhängigkeit der 2PPE-Intensität

Ein Test dafür, ob es sich bei e_T tatsächlich um angeregte Zustände handelt, die über eine Zeit von mehr als 5 μs bevölkert bleiben, oder ob das 2PPE-Signal aus direkten 2-Photonenprozessen innerhalb eines Laserpulses resultiert, ist die Abhängigkeit der 2PPE-Intensität von der Pulslänge. Der direkte 2-Photonenprozess hängt quadratisch von der momentanen Intensität und damit von der inversen Pulslänge ab. Für einen Prozess, bei dem die Elektronen durch Ein-Photonenprozesse mit zeitlich nicht überlappenden Laserpulsen angeregt und emittiert werden, ist dagegen die gemittelte Intensität entscheidend, nicht aber die Pulslänge. In Abbildung 6.2 ist eine Messung dargestellt, bei der die Länge der UV-Pulse bei konstanter Fluenz variiert wurde¹. Rechts oben sind für die 3 dominanten Peaks die integrierten Intensitäten über dem inversen Quadrat der Pulslängen aufgetragen. Das 2PPE-Signal der Ru-d-Bänder und des $n=1$ Bildladungszustands zeigt

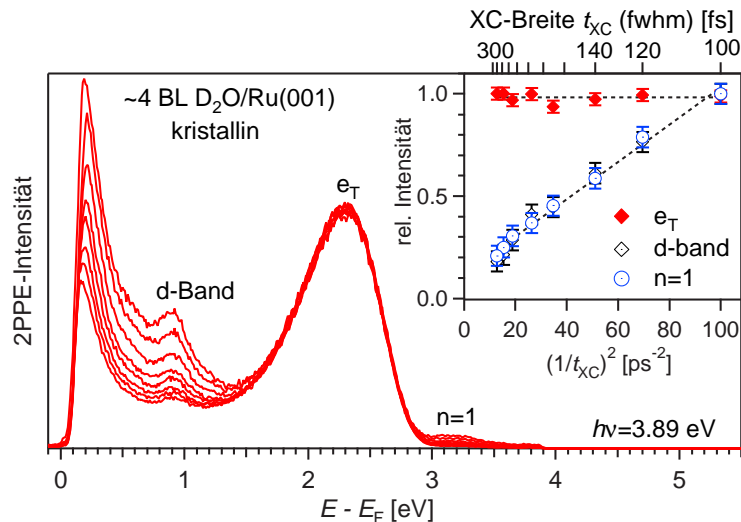


Abbildung 6.2: Abhängigkeit der 2PPE-Spektren von der Länge der UV-Pulse. (Inset) Peakintensitäten als Funktion der inversen quadratischen Pulslänge.

¹Hierzu wurde Glas in den UV-Strahlengang eingebracht.

die erwartete Abhängigkeit eines 2-Photonenprozesses innerhalb eines Laserpulses. Die Intensität von e_T hingegen ist unabhängig von der Pulsdauer. Es scheint sich also tatsächlich um angeregte Elektronenzustände 2 eV über dem Fermi-Niveau zu handeln, die eine Lebensdauer von mehr als 5 μs haben. Das ist sehr überraschend, da sich die Elektronen wenige Ångström vor einer Metalloberfläche aufhalten. Die Zustände werden nicht nur in sehr dicken Eisschichten beobachtet, sondern auch bei nominellen Bedeckungen von ca. 2 BL². Unabhängig vom Substrat treten die langlebigen Elektronen jedoch nur in kristallinen Schichten auf. Amorphe Eisschichten zeigen das Phänomen nicht.

Lokalisierungsgrad

Der Lebensdauer zufolge handelt es sich bei e_T um Zustände, deren Wellenfunktion senkrecht zur Oberfläche extrem stark lokalisiert ist und entsprechend keinen Wellenfunktionsüberlapp mehr mit dem Substrat hat. Winkelabhängige 2PPE-Spektren können nun wiederum Auskunft darüber geben, inwieweit die Zustände auch parallel zur Oberfläche lokalisiert sind. Aus der in Abbildung 6.3 dargestellten Messung ist ersichtlich, dass der Peak e_T annähernd eine flache Dispersion besitzt, was das Kennzeichen eines lokalisierten Zustands ist. Die ansatzweise erkennbare scheinbar negative Dispersion wird ähnlich wie bei den solvatisierten Elektronen in amorphen Eisschichten auch der Winkelabhängigkeit der Intensität zugeschrieben, die sich aus der Lokalisierung ergibt (vgl. Kap. 4.3.5). Die Intensitäten und exakten Peakpositionen lassen sich jedoch für e_T nicht quantitativ auswerten, da die Rotationsachse der Probe bei den Messungen nicht exakt in der Oberfläche des Kristalls lag. Es lässt sich jedoch eindeutig schließen, dass der Zustand auch parallel zur Oberfläche lokalisiert ist. Die im Vergleich zum $n=1$ Bildladungszustand um mehr als 1 eV höhere Bindungsenergie zeigt, dass die lokale Umgebung des Elektrons stark von der perfekten Eisstruktur abweicht, die Elektronen also an speziellen Defekten eingefangen werden.

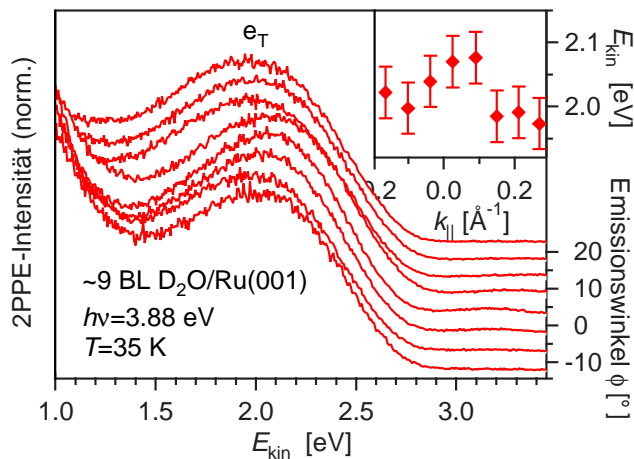


Abbildung 6.3: Winkelabhängige 2PPE-Spektren normiert auf die Peakintensität von e_T . Eine quantitative Auswertung der Intensitäten und der leichten Peakverschiebung ist aus experimentellen Gründen nicht möglich (siehe Text).

²Man beachte, dass die erste Bilage auf Ru(001) eine geschlossene Schicht bildet.

6.1 Populations- und Depopulationsmechanismus

Bei der überraschenden Dynamik stellt sich die Frage, wie die langlebigen Zustände bevölkert werden. Auskunft hierüber gibt die Abhängigkeit der Intensität von der Photonenenergie, die in Abbildung 6.4 dargestellt ist. Die Spektren sind jeweils nur mit UV-Licht aufgenommen und in der Intensität hinsichtlich des Photonenschusses korrigiert. Die Lage der Fermi-Kante entspricht der jeweiligen Photonenenergie und markiert, welche Zustände gerade noch mit einem Photon populiert werden können. Rechts oben sind die integrierten Peakintensitäten über der Fluenz aufgetragen. Die Population der Zustände setzt ein, wenn

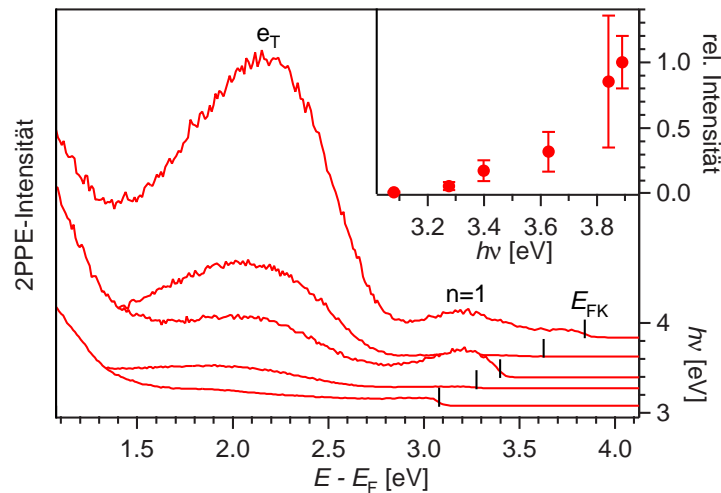


Abbildung 6.4: Photonenergieabhängigkeit von e_T : Die Anregung ist erst mit Photonenenergien von 3.2 eV möglich, die auch ausreichen, um den $n=1$ -Bildladungszustand zu bevölkern. Dieser Zustand ist in den Spektren mit $h\nu=3.28$ und 3.63 eV kaum zu sehen, weil die Messungen mit ca. 300 fs langen Laserpulsen aufgenommen wurden, um das Untergrundsignal zu minimieren (vgl. Abb. 6.2).

die Photonenenergie eine Schwelle von 3.2 ± 0.1 eV übersteigt und nimmt mit steigender Photonenenergie zu. Die geringe Intensität von e_T , die man im Spektrum mit $h\nu=3.08$ eV sieht, ist möglicherweise auf eine 2-Photonenanregung zurückzuführen. Die Fluenz bei dieser Messung war eine Größenordnung höher als bei den anderen. Es ist also nicht möglich, die Zustände bei 2 eV über E_F direkt zu bevölkern. Die Spektren zeigen vielmehr, dass der Schwellwert etwa mit der energetischen Lage des ersten Bildladungszustands, der für dicke Eisschichten Teil des Leitungsbands ist, zusammenfällt. Die Elektronen werden also zunächst in ausgedehnte Zustände in der Eisschicht injiziert und von dort aus in den mehr als 1 eV stärker gebundenen Zuständen e_T eingefangen. Der Anregungsprozess ist in Abbildung 6.5(a) schematisch dargestellt. Die indirekte Anregung über energetisch höher liegende Zustände macht es möglich, Zustände vom Metallsubstrat aus zu besetzen, deren Wellenfunktion direkt keinen Überlapp mit Substratzuständen aufweist. Umgekehrt können die Zustände bereits mit deutlich kleineren Photonenenergien entvölkert werden, sobald die Photonenenergie ausreicht, um eingefangene Elektronen wieder in ausgedehnte

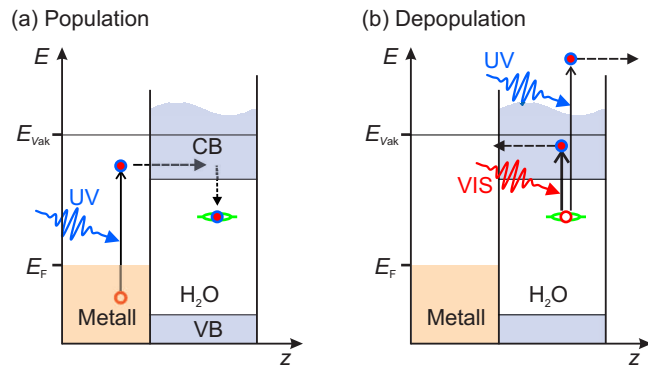


Abbildung 6.5: Schematische Darstellung des Anregungs- und Depopulationsprozesses von e_T

Zustände anzuregen, die stärker an Substratzustände koppeln (Abb. 6.5). Um die Depopulationsschwelle zu bestimmen, wurde mit Hilfe des IR-OPAs die Photonenenergie des Probe-Strahls bis auf 0.83 eV reduziert. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass sich e_T selbst dann noch ausbleichen lässt, und zwar homogen über den gesamten Peak (siehe Abb. 6.6). Dabei sollte zumindest an der niederenergetischen Flanke von e_T die Photonenenergie nicht mehr ausreichen, um Elektronen in Leitungsbandszustände anzuregen. Die Ursache hierfür wird in den folgenden Kapiteln klar werden, in denen die Dynamik des Prozesses diskutiert wird.

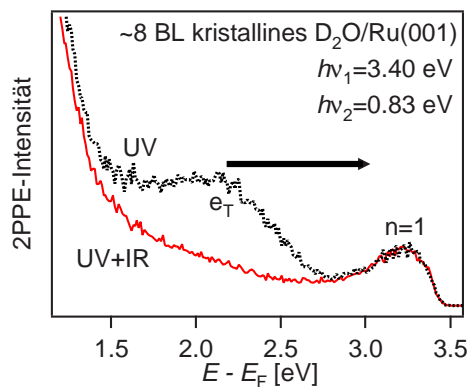


Abbildung 6.6: Depopulation von e_T mit 0.83 eV (1500 nm): (gestrichelt) Spektrum mit UV allein; (durchgezogen) Spektrum mit UV + IR bei einem Δt im Bereich von Nanosekunden.

Aus dem Energieschema 6.5(b) wird ferner deutlich, dass e_T im korrelierten Spektrum auftauchen sollte, wenn die Photonenenergie des sichtbaren Lichts ausreicht, um die Elektronen bis über das Vakuumniveau anzuheben. Dies ist der Fall, wie man z.B. in Abbildung 6.1 im Spektrum bei großem Δt an der hohen 2PPE-Intensität nahe der niederenergetischen Kante sieht.

6.2 Populationsdynamik

Wie oben bereits erwähnt, ist man bei e_T mit der Situation konfrontiert, dass die Lebensdauer der Zustände länger als die Zeit zwischen zwei aufeinander folgenden Laserpulsen ist. Damit brechen die im bisherigen Teil der Arbeit verwendeten Konzepte der *Pump-*

Probe-Spektroskopie zusammen, da sich die Population durch Akkumulation über mehrere Laserpulse aufbaut und letztlich eine Überlagerung von Spektren bei einer äquidistanten Reihe von *Pump-Probe*-Verzögerungen gemessen wird. Diese Komplikationen ließen sich umgehen, wenn man das Lasersystem im Einzelschussmodus betreiben würde. Die mit dem Lasersystem erreichbaren Pulsenergien sind allerdings um viele Größenordnungen zu klein, um damit eine ausreichende Statistik für ein Photoemissionsspektrum zu erhalten.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Langzeitdynamik der Zustände charakterisieren lässt, indem man die zeitliche Entwicklung der 2PPE-Spektren nach dem Blocken oder Öffnen eines Laserstrahls untersucht³. Abbildung 6.7 zeigt eine Messung, bei der alle

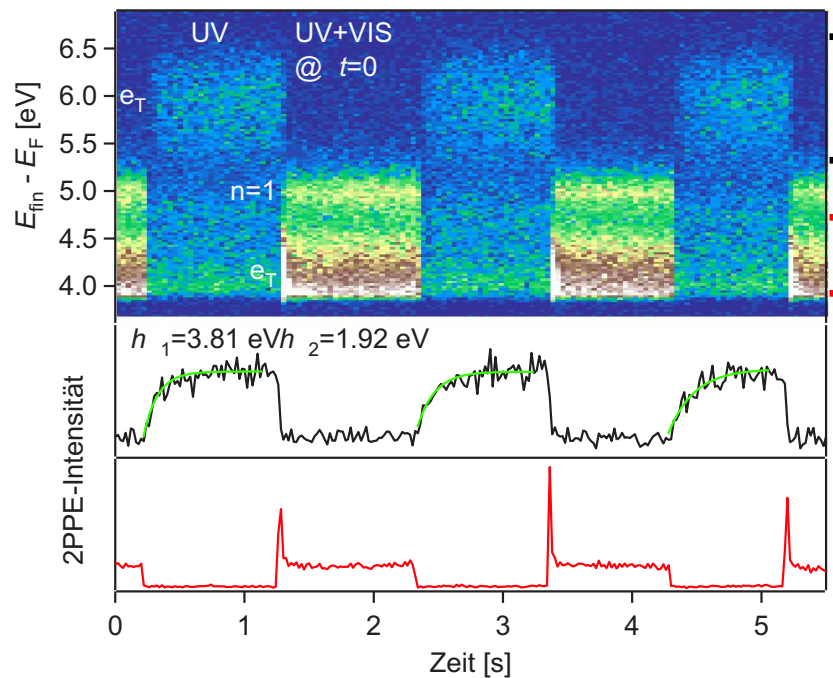


Abbildung 6.7: Populations- und Depopulationsdynamik von e_T : (oben) Echtzeitentwicklung des 2PPE-Spektrums, wobei der VIS-Strahl zeitweilig geblockt wurde. (Mitte) Entwicklung der Intensität im Bereich von e_T abgefragt mit UV. (unten) Entwicklung der Intensität im Bereich von e_T abgefragt mit VIS.

25 ms 2PPE-Spektren ausgelesen wurden. Bei durchgehender Beleuchtung mit UV-Licht wurde der sichtbare Strahl mehrfach für etwa 1 s geblockt. In diesen Zeiten erkennt man bei Endzustandsenergien von 6 eV den Peak e_T . Die zeitliche Entwicklung der Intensität in diesem Energiebereich (mittlere Kurve) zeigt, dass die Population mit einer endlichen Anstiegszeit zunimmt und exponentiell gegen einen Grenzwert läuft. Die Anstiegszeit liegt bei dieser Messung bei 0.2 ± 0.1 s. Öffnet man den sichtbaren Strahl, ist der Peak bei 6 eV sehr schnell ausgebleicht. Gleichzeitig gibt es eine kurzzeitige, sehr starke Signalüberhöhung nahe der sekundären Kante (untere Kurve). Dies sind langlebige Elektronen, die mit sichtbarem Licht abgefragt werden. Da das sichtbare Licht nur die Zustände entvölkern,

³Dazu wurden die optischen Pfade mit elektronisch gesteuerten Verschlussblenden ausgerüstet, mit denen die Laserstrahlen reproduzierbar auf einer Zeitskala von 10 ms geschaltet werden können.

aber nicht nachbesetzen kann, nimmt die Population stark ab und pendelt sich auf einem viel geringeren Niveau ein. Zu dem 2PPE-Signal nahe der sekundären Kante tragen hier auch heiße Elektronen bei, da die korrelierten Spektren bei zeitlichem Überlapp der VIS- und UV-Pulse aufgenommen wurden. Dieser Anteil weist jedoch keine endlichen Anstiegs- oder Abfallszeiten auf.

Um zu untersuchen, was die Ursache für Zeitkonstanten im Sekundenbereich ist und mit welcher Häufigkeit der beobachtete Prozess auftritt, kann man die Populationsdynamik durch eine Differenzialgleichung beschreiben⁴. Unter der Annahme, dass die Elektronen sich nicht dynamisch lokalisieren, sondern dass N Lokalisierungsplätze existieren, an denen Elektronen eingefangen werden können, sollte sich die Zahl der eingefangenen Elektronen n ändern gemäß

$$\dot{n} = Ip_+(N - n) - (1/\tau + Ip_-)n . \quad (6.1)$$

Dabei steht I für die Photonendichte, p_+ und p_- bezeichnen die Wirkungsquerschnitte für Population und Depopulation der langlebigen Zustände mit der Lebensdauer τ . Die Gleichung beinhaltet der gemessenen Pulslängenabhängigkeit folgend die Annahme, dass sowohl Population als auch Depopulation Ein-Photonen-Prozesse sind. Der erste Term, der die Zunahme der Population beschreibt, ist proportional zur Anzahl der noch nicht besetzten Lokalisierungsplätze. Zur Abnahme der Population trägt zum einen der Zerfall entsprechend der Lebensdauer der Zustände τ bei. Darüber hinaus werden die Zustände effektiv durch eine weitere optische Anregung entvölkert, wie das Ausbleichen des Signals mit sichtbarem Licht zeigt. Dieser Prozess findet auch mit UV-Licht statt, die Lichtintensität ist jedoch um ein bis zwei Größenordnungen geringer. Gleichung 6.1 hat die Lösung

$$n(t) = \frac{Ip_+N}{1/\tau + I(p_+ + p_-)} \left(1 - e^{-(1/\tau + I(p_+ + p_-))t} \right) + n_0 e^{-(1/\tau + I(p_+ + p_-))t} . \quad (6.2)$$

Ein Bruchteil a der depopulierten Elektronen verlässt die Probe und erreicht den Elektrodendetektor, so dass sich die gemessene 2PPE-Intensität schreiben lässt als

$$I^{2\text{PPE}}(t) = aIp_- \cdot n(t) . \quad (6.3)$$

Die 2PPE-Intensität ändert sich wie die Population beim Einschalten bzw. Blocken eines Laserstrahls mit der Zeitkonstanten

$$1/\tilde{\tau} = 1/\tau + I(p_+ + p_-) \quad (6.4)$$

und läuft gegen den asymptotischen Wert

$$I_{\infty}^{2\text{PPE}} = aI N \frac{Ip_+p_-}{1/\tau + I(p_+ + p_-)} . \quad (6.5)$$

Beide Größen sind also nicht nur von der Lebensdauer der Zustände, sondern auch von der Fluenz abhängig. In Abbildung 6.8 ist das Ergebnis einer Messung dargestellt, bei der der zeitliche Verlauf des 2PPE-Spektrums nach Einschalten des UV-Lichts in Abhängigkeit der Fluenz aufgenommen wurde. Die Fluenz wurde variiert durch unterschiedliche

⁴Die Modellierung mit infinitesimalen Zeitschritten macht nur Sinn, weil die Zeitkonstanten lang gegen die inverse Repititionsrate des Lasersystems sind, d.h. man regt mit quasi-cw-Licht an.

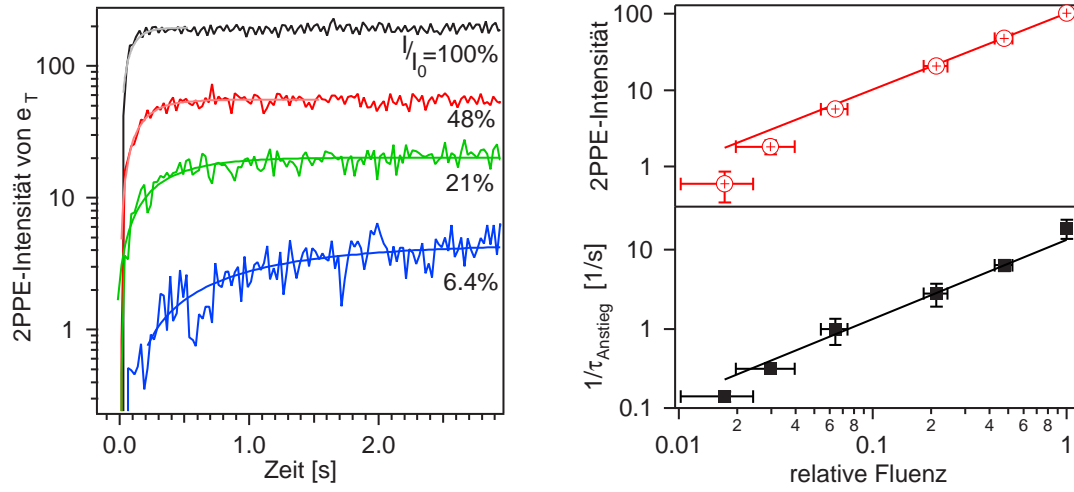


Abbildung 6.8: Fluenzabhängigkeit langlebiger Elektronen: (links) Intensitätsanstieg nach Freigabe des UV-Strahls für unterschiedene Fluenz. (rechts) Sowohl für die asymptotische Intensität (oben) als auch für das Inverse der Anstiegszeit (unten) ergibt sich der nach Gleichung 6.2 erwartete lineare Zusammenhang.

Graufilter, deren Transmission für den UV-Bereich extra mit einem optischen Spektrometer vermessen wurde. Die Unsicherheit in der Eichung spiegelt sich in den relativ großen Fehlerbalken im Bereich niedriger Fluenzen wider. Links ist das unterschiedliche Anstiegsverhalten von e_T zusammen mit exponentiell gegen einen Grenzwert laufenden Fitfunktionen dargestellt. Für die Bestimmung der asymptotischen Intensität wurde zunächst ein linear von der Energie abhängender Untergrund abgezogen. Sowohl für die Intensität als auch das Inverse der Anstiegszeit wird die Fluenzabhängigkeit gut durch einen linearen Zusammenhang beschrieben (siehe eingezeichnete Fitkurven). Das bestätigt zum Einen, dass sowohl Population als auch Depopulation Ein-Photonenprozesse sind. Darüber hinaus zeigt es aber auch, dass die Lebensdauer der Zustände lang im Vergleich zur Anstiegszeit des 2PPE-Signals sein muss, also länger als 10 s.

Mit Hilfe der Gleichungen 6.4 und 6.5 kann man abschätzen, wie viele Plätze eigentlich in einer Eisschicht existieren, an denen Elektronen derartig lange lokalisiert werden können. Bei Bedingungen, unter denen die Verweildauer der Elektronen in der Eisschicht nicht durch den Rücktransfer ins Metall, sondern durch die lichtinduzierte Depopulation bestimmt ist, erhält man für die Zahl der existierenden Defekte

$$N \approx \frac{I_{\infty}^{2\text{PPE}}}{aIp_-} \cdot \frac{p_+ + p_-}{p_+} \quad (6.6)$$

Die effektive Depopulation mit sichtbarem Licht zeigt, dass $p_- \gtrsim p_+$ gelten muss. Daraus folgt

$$N \gtrsim 4\tilde{\tau} \cdot I_{\infty}^{2\text{PPE}}/a \quad (6.7)$$

Nimmt man an, dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron bei der Depopulation tatsächlich die Probe verlässt und auch noch auf den Elektronendetektor trifft und nachgewiesen wird, in der Größenordnung von 10^{-4} liegt, ergibt sich aus Messungen bei Bedeckungen

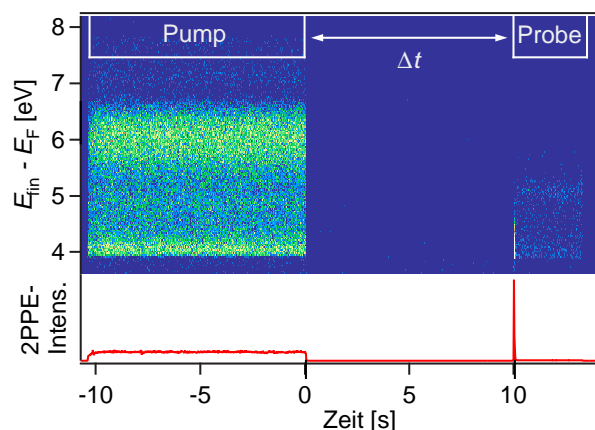


Abbildung 6.9: Messung der Elektronendynamik auf der Zeitskala von Sekunden: Nach Beleuchtung für 10 s mit UV-Licht, um eine Population in e_T aufzubauen, wird der Strahl geblockt. Nach einer variablen Zeit Δt wird die Probe mit sichtbarem Licht beleuchtet, wodurch die verliebene Population von e_T innerhalb eines Bruchteils einer Sekunde abgefragt wird.

um 5 BL eine Defektdichte von mehr als 10^{12} cm^{-2} . Bezogen auf die Zahl der Wassermoleküle entspricht das einer Konzentration von mehr als 10^{-4} , einem Wert, der höher ist als die Konzentration der Punktdefekte im Volumen von kristallinem Eis bei -20°C . Es handelt sich also durchaus nicht um eine seltene Spezies⁵.

Da die Photonenflussdichte bei den Experimenten bekannt ist, kann man nach Gleichung 6.4 auch den Wirkungsquerschnitt für die Depopulation berechnen. Wieder unter der Annahme, dass $p_- \gtrsim p_+$ ist, liegt der Wirkungsquerschnitt bei $0.5\text{--}1 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$.

6.2.1 Pump-Probe-Spektroskopie auf der Sekundenzeitskala

Die Dynamik der langlebigen Zustände wurde mit einer speziellen Form der *Pump-Probe*-Spektroskopie untersucht, deren Prinzip in Abbildung 6.9 exemplarisch an einer Messung dargestellt ist. Zunächst wird mit UV-Licht ($h\nu_{\text{Pump}} > 3.2 \text{ eV}$) eine Population in den Zuständen erzeugt, jedoch nicht mit einem kurzen Puls, sondern akkumuliert über 10 s, so dass gemäß Gleichung 6.2 eine stationäre Population erreicht wird. Nach variabler Dunkelzeit Δt werden die Elektronen über mehrere Sekunden abgefragt, wobei die Photonenenergie zwar ausreicht für die Photoemission aus den langlebigen angeregten Zuständen, nicht aber, um sie mit Ein-Photonenprozessen zu bevölkern ($h\nu_{\text{Probe}} < 3.2 \text{ eV}$). Da die Intensität des *Probe*-Strahls um ein bis zwei Größenordnung höher ist als die des *Pump*-Strahls, wird die Population von e_T in einem Bruchteil einer Sekunde abgeräumt. In dieser Zeit ist das 2PPE-Signal sehr intensiv, zu späteren Zeiten tragen nur noch „gewöhnliche“ 2- und 3-Photonenprozesse zum Signal bei. Dieses Untergrundsignal wird bei der Auswertung vom eigentlichen *Probe*-Signal abgezogen.

Es sei angemerkt, dass die Zeitauflösung nicht durch die Dauer der Beleuchtung mit *Pump*- und *Probe*-Licht bestimmt ist, sondern durch die jeweiligen Depopulationszeiten. Sie ist damit abhängig von der Fluenz und liegt unter den experimentellen Bedingungen in der Größenordnung von 0.1 s.

Abbildung 6.10 zeigt derartige *Pump-Probe*-Spektren aufgenommen mit $h\nu_{\text{Probe}} = 3.1 \text{ eV}$ bei einer Proben temperatur von ca. 35 K. Das Spektrum für $\Delta t = 0.1 \text{ s}$ wurde aus einer

⁵Die Zahl der besetzten Zustände n_∞ ist interessanter Weise in der benutzten Näherung unabhängig von der Laserfluenz.

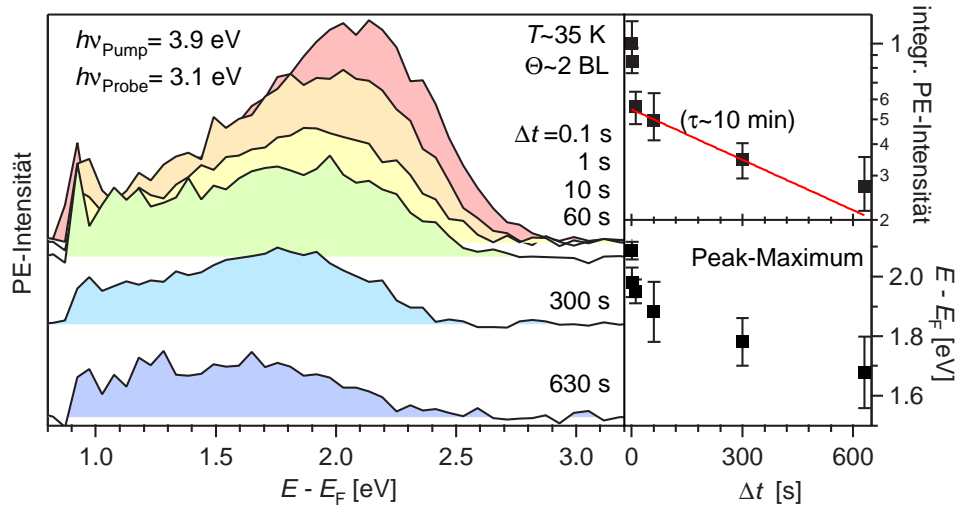


Abbildung 6.10: Elektronendynamik ultralanglebiger Elektronen in kristallinem Eis: (links) Photoelektronenspektren mit $h\nu_{\text{Probe}}=3.1$ eV. Das Spektrum bei $\Delta t=0.1$ s ist bei gleichzeitiger Beleuchtung mit UV und 400 nm-Licht aufgenommen. Der Wert für die Zeitverzögerung ergibt sich aus dem mittleren Alter der Elektronen entsprechend dem fortwährenden Depopulationsprozess.

Messung wie in Abbildung 6.7 durch Abzug des entsprechenden Untergrundsignals extrahiert und so skaliert, dass die integrierte Intensität in den Trend der Spektren bei 1 s und 10 s passt. Um die zeitliche Entwicklung zu verdeutlichen, sind die Spektren entsprechend dem jeweiligen Δt vertikal verschoben.

Selbst 10 min nach der Anregung ist eine messbare Population der Zustände vorhanden. Aus den integrierten 2PPE-Intensitäten wird deutlich, dass der Zerfall nicht exponentiell ist und eine langsame Komponente mit einer Lebensdauer von mehr als 10 min besitzt (Abb. 6.10(b)). Die Spektren zeigen darüber hinaus, dass sich der Peak auch auf der Minutenzeitskala noch um mehrere 100 meV zu niedrigeren Energien verschiebt (Abb. 6.10(c)). Wie die Zerfallsrate, so verringert sich auch die Stabilisierungsrate mit fortschreitender Zeit nach der Anregung. Die asymptotische Bindungsenergie wird allerdings auch in dem Zeitfenster von gut 10 min nicht erreicht.

6.2.2 Diskussion des Lokalisierungs- und Stabilisierungsprozesses in kristallinem Eis

Die in den letzten Abschnitten vorgestellten Experimente weisen nach, dass in kristallinen Eisschichten lokalisierte elektronische Zustände existieren, die bei einer Energie von 2 eV über E_F eine Lebensdauer von mehreren Minuten haben und auf dieser Zeitskala noch stabilisiert werden. Im Folgenden soll nun diskutiert werden, was man aus den Experimenten über die mikroskopische Struktur der elektronischen Wellenfunktion und der lokalen Eisumgebung lernen kann.

Lebensdauer und Energiebarriere Im Volumen von amorphem wie kristallinem Eis können lokalisierte Elektronen bereits bei 77 K für viele Minuten stabilisiert werden [Gil01]. Die Ursache ist, dass stärker gebundene unbesetzte Zustände, in die die Elektronen relaxieren könnten, nur an Defekten wie OH und H_3O^+ existieren, deren Konzentration und Mobilität jedoch sehr gering ist. Die Metalloberfläche hingegen stellt viele unbesetzte Zustände zur Verfügung. Zwischen Elektron und Metall muss demnach eine Potentialbarriere existieren, die so groß ist, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronentransfer zurück ins Metall der beobachteten Lebensdauer von mehreren Minuten entspricht. Der Potentialverlauf in der Umgebung eines lokalisierten Elektrons ist nicht bekannt. Um die Größenordnung der Barriere abzuschätzen, kann man stark vereinfachend den Tunnelprozess durch eine rechteckige Potentialschwelle betrachtet, wie in Abbildung 6.11 skizziert.

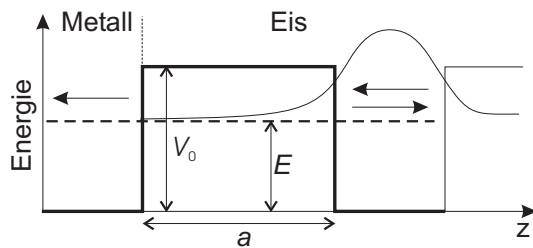


Abbildung 6.11: Skizze zur Abschätzung der Energiebarriere $V_0 - E$ zwischen Elektron und Metall aus der Tunnelwahrscheinlichkeit durch einen Potentialwall der Dicke d

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein von rechts einfallendes Teilchen mit der Energie E die Potentialschwelle durchquert, ergibt sich zu [Sch92]

$$|S(E)|^2 = \frac{1}{1 + (1 + (\epsilon^2/4)) \sinh^2(\kappa d)} \quad (6.8)$$

mit $\epsilon = \kappa/k - k/\kappa$, $k = \sqrt{2mE}/\hbar$ und $\kappa = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar$. Für große Barrieren ($\kappa d \gg 1$) lässt sich Gleichung 6.8 vereinfachen zu

$$|S(E)|^2 \approx \exp\left(-4\sqrt{2m(V_0 - E)} \frac{d}{\hbar}\right) \quad (6.9)$$

Um von der Transmissionswahrscheinlichkeit zu einer Zerfallszeit zu kommen, muss man abschätzen, wie oft das Elektron gegen die Potentialschwelle anläuft.

$$\tau^{-1} \approx \nu_0 |S(E)|^2 \quad (6.10)$$

Man kann ν_0 in erster Näherung aus der Umlaufzeit eines klassischen Teilchens in dem Potentialtopf annehmen. Sie liegt für kinetische Energien von ~ 1 eV und Topfbreiten von 2–3 Å bei ~ 1 fs. Der genaue Wert ist unkritisch, da ν_0 nur linear in die Zerfallsrate eingeht (Gl. 6.10).

Die Tunnelwahrscheinlichkeit hängt hingegen kritisch von der Breite d der Potentialbarriere ab. Von der ersten Bilage ist bekannt, dass sie aufgrund der stärkeren Bindung zum Metall die Oberfläche benetzt [Hel95a]. Da die Bilage im Vergleich zum Volumen von Eis wegen der um ca. 4 % größeren Gitterkonstante der Ru(001)-Oberfläche gedehnt ist, kann es sein, dass die zweite Lage nicht geschlossen aufwächst. Bei einer Bedeckung

von nominell 2 BL können sich also aus dem Material einer Bilage Eiscluster bilden. Die Clusterhöhe sollte allerdings wenige Bilagen nicht überschreiten.

Nimmt man für diese eine maximale Höhe von 4–5 BL an, halten sich die Elektronen bestenfalls 15–20 Å von der Metalloberfläche entfernt auf. Um hier Lebensdauern in der Größenordnung von einigen Minuten zu erhalten, ist eine Barriere $(V_0 - E) \sim 4\text{--}7$ eV erforderlich. Die lokale Umgebung des Elektrons muss dementsprechend nicht nur einen bindenden Potentialtopf bilden, sondern zusätzlich lokal eine hohe Barriere, durch die das Tunneln des Elektrons unterbunden wird. Das Peakmaximum liegt 10 s nach der Anregung 1.95 eV über E_F und damit 1.2 eV unterhalb des $n=1$ und der Energiebarriere für die Bildung bzw. Besetzung des Zustands. Bei den angenommenen Werten von d wäre also über die volle Breite eine zusätzliche Barriere von mehreren eV erforderlich, was unrealistisch erscheint, zumal es in diesem Fall schwierig sein sollte, die Zustände mit VIS Licht zu entvölkern. Durch die Reduzierung auf eine Dimension überschätzt das einfache Modell sicherlich die Tunnelwahrscheinlichkeit, der Fehler sollte allerdings nicht viele Größenordnungen betragen. Es ist möglich, dass die Breite der Barriere effektiv größer als 20 Å ist. Dazu kann beispielsweise die Bandstruktur des Substrats beitragen, die entlang der Oberflächennormalen oberhalb von 1.5 eV über E_F eine Bandlücke aufweist. Das Elektron müsste folglich unter einem Winkel in das Metall eindringen und dadurch einen längeren Weg durch die Eisschicht tunneln. Wahrscheinlicher erscheint allerdings, dass das Elektron an schnelle Solvatmoden ankoppelt, so dass die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr erfüllt ist. Elektron und Umgebung sind dann als ein Komplex zu betrachten, der eine entsprechend hohe effektive Masse aufweist und dadurch extrem lokalisiert werden kann.

In jedem Fall wird klar, dass sich die Elektronen relativ weit von der Oberfläche entfernt aufhalten müssen. Der maximale Abstand vom Metall ergibt sich, wenn die Elektronen nicht im Volumen der Eisschicht, sondern an der Grenzfläche zum Vakuum lokalisiert sind, ähnlich wie es für die Solvatisierung von Elektronen in amorphen Eisschichten bei niedrigen Bedeckungen vorgeschlagen wird.

Die außergewöhnlich lange Lebensdauer lässt die Frage aufkommen, ob man wirklich langlebige elektronische Zustände spektroskopiert, oder ob man nicht beispielsweise mit einem Elektron einen Defekt erzeugt, der sich nach der Relaxation des Elektrons entwickelt. Zu einem späteren Zeitpunkt könnte man den Zustand wieder besetzen und so seine Entwicklung abfragen. Gegen ein solches Szenario spricht, dass für das erneute Besetzen und Abfragen ein 2-Photonenprozess nötig ist, was nicht mit der Unabhängigkeit des Photoelektronensignals von der Pulslänge und der linearen Abhängigkeit von der Photonendichte vereinbar ist. Außerdem würde man erwarten, dass sich der zwischenzeitlich unbesetzte elektronische Zustand eher zu höheren als zu niedrigeren Energien verschieben sollte. Dass genau dies für die hier spektroskopierten Zustände eintritt, nachdem man sie depopuliert, konnte, wie in Kap. 6.5 beschrieben, durch eine Abwandlung des Experiments gezeigt werden. Darüber hinaus lässt sich in diesem Bild der effektive Depopulations- und Photoemissionsprozess mit sichtbarem Licht nicht verstehen, so dass der Erklärungsansatz verworfen wird.

Stabilisierungsprozess: kristallines vs amorphes Eis Während die Absorptionsspektren von amorphem und kristallinem Eis im Volumen im Prinzip sehr ähnlich sind, werden in

der Elektronendynamik an adsorbierten Schichten große Unterschiede offenbar. In amorphen Schichten wird eine Elektronensolvatisierung auf der fs- bis ps-Zeitskala beobachtet, die im kristallinen Fall nicht erscheint. Dafür tritt ein ähnlicher Prozess auf einer um 15 Größenordnungen langsameren Zeitskala in Erscheinung. In beiden Fällen handelt es sich um das Phänomen, dass eine Überschussladung durch den Respons der umgebenden Wassermoleküle stabilisiert wird.

Im Frühstadium der Solvatisierung befinden sich die Elektronen energetisch sehr nahe an den delokalisierten Zuständen des Leitungsbands. Hier ist der Prozess von dem dynamischen Wechselspiel von zunehmender Einschnürung der elektronischen Wellenfunktion und von der Umordnung insbesondere der ersten Solvathülle, sprich der nächsten Nachbarmoleküle geprägt. Da das System weit vom Gleichgewicht entfernt ist, wird bei der Relaxation lokal Energie freigesetzt, die groß ist verglichen mit der thermischen Energie kT . Die Solvatisierung ist deshalb in diesem Stadium unabhängig von der Temperatur.

In der Spätphase des Prozesses ist die Struktur der ersten Solvathülle weitgehend relaxiert und die dabei frei gewordenen Energie dissipiert. Gleichzeitig ist die Ladung des Elektrons zunehmend abgeschirmt, so dass die Wechselwirkungsenergie mit weiter entfernten Wassermolekülen klein wird. Man kommt damit in das Regime der thermisch aktivierten dielektrischen Relaxation (Debye-Relaxation)⁶. Sie ist im Volumen von Eis viel untersucht worden, allerdings nur bei $T > 100$ K, weil die Relaxationszeiten bei tieferen Temperaturen extrem lang werden. Extrapoliert auf 40 K würde sie 10^{16} Jahre betragen. Das liegt daran, dass Konzentration und Mobilität der Defekte, die für die Änderung der Eiskonfiguration erforderlich sind, gegen Null geht.

Die Relaxation ist in adsorbierten Schichten beschleunigt, weil die Konzentration von Defekten durch den Einfluss der Grenzschichten zum Metall und zum Vakuum stark erhöht ist (vgl. S. 28). Wie in Abschnitt 6.2 gezeigt, ist z.B. die Konzentration der möglichen Lokalisierungsplätze in den adsorbierten kristallinen Eisschichten um viele Größenordnungen höher als die jeglicher Defekte im Volumen bei entsprechenden Temperaturen. Hinzu kommt, dass bei der Präparation der Schichten die Probe nach dem Tempern bei 160 K innerhalb von eineinhalb Minuten auf unter 50 K abgekühlt wird. Dadurch wird ein Teil der bei 160 K existierenden Lokalisierungsplätze und der Defekte eingefroren, die zur Relaxation beitragen können.

Es stellt sich nun die Frage, weshalb in amorphem Eis nur die Frühphase, in kristallinem Eis hingegen nur die Spätphase des Stabilisierungsprozesses beobachtet wird. Wie bereits in Kap. 5.1 erläutert, ist die Ursache für das Fehlen einer Solvatisierung in kristallinem Eis die Aktivierungsenergie, die bei der Verzerrung des Kristallgitters überwunden werden muss. Die bessere Ordnung der kristallinen Schicht zeigt sich z.B. auch darin, dass der Peak des delokalisierten $n=1$ -Zustands deutlich intensiver und weniger diffus ist als in der amorphen Schicht (vgl. Abb. 5.1). Eine Lokalisierung ist hauptsächlich an wohl definierten Defektstrukturen möglich. Im Volumen der Schicht könnten das die von anderen Gruppen vorgeschlagenen DV-Defekten sein. Wie die in Kap. 6.6 und 6.7 vorgestellten Experimente

⁶Im Gegensatz zum Respons auf ein homogenes elektrisches Feld erhält man für den Respons auf eine Punktladung innerhalb der Schicht keine konstante Relaxationsrate. Der Grund dafür ist, dass das elektrische Feld der Zusatzladung ohne Abschirmung bereits mit $1/r^2$ zu den äußeren Solvathüllen hin abfällt, so dass deren Umorientierung zunehmend verlangsamt ist. Man kann deshalb eine Stabilisierung auf verschiedenen Zeitskalen beobachten.

jedoch zeigen, werden die Elektronen im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht eingefangen. Als Pendant zum DV-Defekt kann man sich eine Anhäufung von freien O-D-Gruppen an Stufenkanten oder anderen Defekten an der Oberfläche vorstellen.

Während es sich in amorphen Eis um Solvatisierung im Volumen der Schicht handelt, hat man es in kristallinem Eis mit einem Elektroneneinfang an der Vakuumgrenzschicht zu tun.

Die Populationsakkumulation über viele Laserpulse führt der Ratengleichung 6.1 zufolge etwa zu einer Verstärkung des 2PPE-Signals um einen Faktor 20000. Bei Zählraten von typischerweise 20 kHz weist man folglich ~ 1 Elektron pro Anregungspuls nach. Bedenkt man, dass man e_T auch bei 1/50 der mittleren Zählrate noch sehen kann und dass man mit den um 1–2 Größenordnungen intensiveren sichtbaren Pulsen abfragen kann, so ist erstaunlich, dass man e_T auf der Femtosekundenzeitskala nicht beobachtet. Die Anfangspopulation des lokalisierten Zustands in kristallinem Eis kann demnach nur weniger als 2 Größenordnungen über der nach 0.1 s liegen, vorausgesetzt, die Abfragewahrscheinlichkeiten unterscheiden sich nicht dramatisch. Die Population von e_S hingegen zerfällt auf 1/100 ihres Maximalwerts bereits in weniger als 2 ps. Diese Abschätzung zeigt, dass die Elektronen in kristallinem Eis direkt in stärker gebundenen Zuständen eingefangen werden.

Auf der anderen Seite sollten auch in amorphem Eis Plätze existieren, an denen Elektronen stark gebunden werden können. Dass man trotzdem e_T nicht beobachtet, ist wahrscheinlich eine Folge davon, dass die Lebensdauer der Zustände kürzer ist. Die Fluktuationen in der lokalen Umgebungsstruktur haben unter Anderem zur Folge, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit zwischen Elektron und Metall ein Pfad existiert, entlang dessen die Potentialbarriere abgesenkt und damit die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht ist.

Auf dem Cu(111)-Substrat konnte in amorphen Schichten, die für wenige Sekunden auf 153 K geheizt wurden, ein Übergangsstadium zwischen beiden Regimes beobachtet werden. Die Intensität von e_S ist um etwa einen Faktor 2 reduziert, e_T wird aber bereits beobachtet. Kreuzkorrelationen an derartigen teilkristallinen Eisschichten sind in Abbildung 6.12 dargestellt. Sie zeigen in der Ultrakurzzeitdynamik eine Komponente, deren Lebensdauer

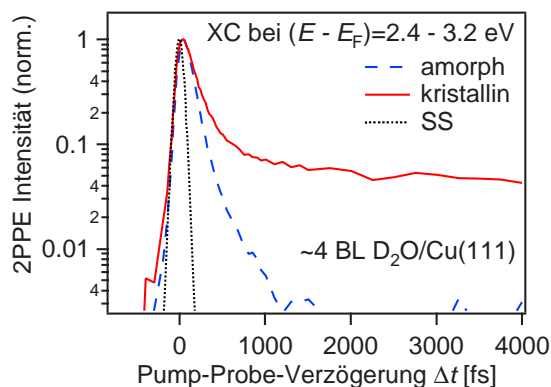


Abbildung 6.12: Kreuzkorrelationen im Energiebereich solvatisierter Elektronen für eine amorphe und eine halb kristalline Eisschicht auf Cu(111): Der Populationszerfall der für wenige Sekunden auf 153 K geheizten Schicht weist eine langlebige Komponente mit $\tau \gg 4$ auf.

viel größer ist als 4 ps. Ihre Amplitude liegt bei wenigen Prozent der Maximalamplitude von e_S . Die Messungen werden so interpretiert, dass Zustände in amorphen Bereichen durch eine kristalline Zwischenschicht vom Substrat entkoppelt werden. Ihre Lebensdauer

ist dadurch wesentlich verlängert. Es ist aber nicht zwingend, dass sich diese Zustände zu solchen mit einer Lebensdauer von mehreren Minuten entwickeln.

6.3 Bedeckungsabhängigkeit und photoinduzierte Strukturänderung

Sowohl die lange Lebensdauer als auch die Tatsache, dass die Elektronen an Defekten eingefangen werden, lassen eine starke Bedeckungsabhängigkeit erwarten. Schon in amorphen Eisschichten auf Cu(111) hat sich gezeigt, dass dabei besonders die bedeckungsbedingten Strukturänderungen von Bedeutung sind.

In Eis auf der Ru(001) kommt hinzu, dass sich die Struktur der Eisschicht durch die Beleuchtung mit UV-Licht ändert. Abbildung 6.13 zeigt Messungen, bei denen 2PPE-Spektren als Funktion der Beleuchtungsdauer bzw. der Photonendosis für verschiedenen Bedeckungen aufgenommen worden sind.

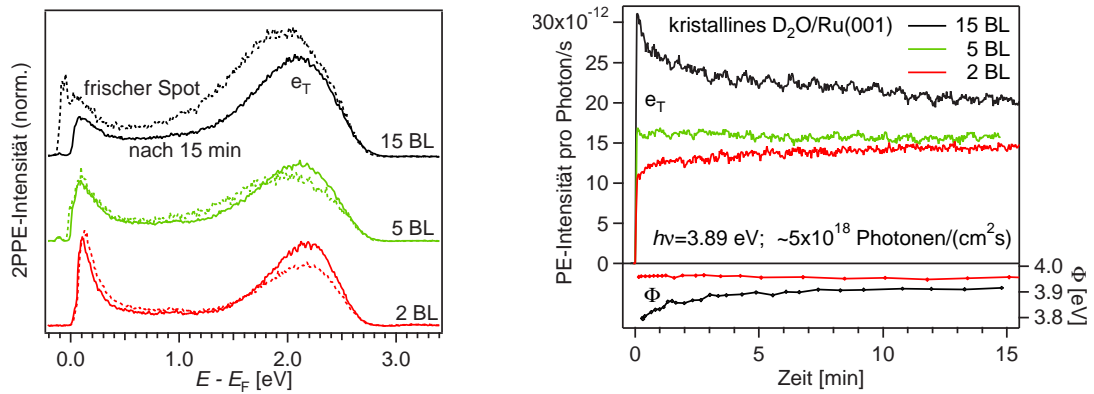


Abbildung 6.13: Einfluss von UV-Licht auf e_T und Φ : (rechts) zeitliche Entwicklung der 2PPE-Intensität bei $E - E_F = 1.2 - 2.8$ eV für verschiedene Bedeckungen. (unten) Änderung der Austrittsarbeit für 15 BL und 2 BL. (links) Zugehörige 2PPE-Spektren jeweils zu Anfang der Zeitserie und nach 15 min. Die 2PPE-Intensitäten sind normiert auf den einfallenden Photonstrom. Alle Messungen wurden bei $T \sim 35$ K durchgeführt.

Links sind Spektren jeweils zu Anfang und nach 15 min entsprechend einer Photonendosis von etwa $5 \cdot 10^{21}$ Photonen/cm² zu sehen, rechts die zeitliche Entwicklung der Peakintensität und der Austrittsarbeit Φ . Die 2PPE-Intensitäten sind normiert auf den einfallenden Photonstrom. Der Vergleich von Messungen von verschiedenen Tagen hat ergeben, dass das Signal unabhängig von der Größe des Laserspots auf der Probe ist⁷. Dies steht in Einklang mit der Lösung der Differentialgleichung 6.1. Die Photonendichte I nimmt zwar umgekehrt proportional zur Spotgröße ab, die Gesamtzahl der beleuchteten Defekte N aber nimmt entsprechend zu, so dass das Produkt beider Größen konstant bleiben sollte.

⁷Schwankungen von < 20 % können leicht durch geringfügig unterschiedliche Präparationsbedingungen entstehen.

Die Intensität von e_T ist auf den frisch präparierten Proben zwar zunächst deutlich abhängig der Bedeckung Θ , die Unterschiede sind jedoch nicht so groß, wie man aus den Abschätzungen der erforderlichen Potentialbarriere vielleicht erwarten könnte. Die niedrigste Bedeckung, bei der e_T wenn auch mit sehr geringer Intensität beobachtet wurde, beträgt 1.1 BL, auf der Bilage tritt e_T nicht auf.

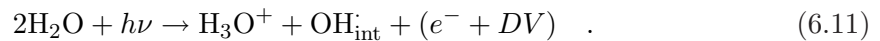
Die anfänglichen Unterschiede in der Intensität werden für $\Theta > 1.5$ BL durch photoinduzierte Prozesse weitgehend ausgeglichen. Für $\Theta > 6$ BL nimmt die Intensität mit fortschreitender Beleuchtung ab. Zwischen 3 und 5 BL bleibt die Intensität nahezu konstant. Bei $\Theta \sim 2$ BL steigt sie sogar an bei fast konstantem Φ .

Wie die exemplarischen Spektren (linker Teil der Abbildung) vom Anfang der jeweiligen Messung und nach 15 min zeigen, schlagen sich die photoinduzierten Prozesse nicht nur in der Intensität, sondern auch in der Form der Spektren nieder. Es werden zwei verschiedene Entwicklungen beobachtet, die sich entgegengesetzt auf die integrale Intensität auswirken. Die Intensitätsabnahme erfolgt insbesondere von der niederenergetischen Kante des Peaks her, so dass sich der Schwerpunkt zu höheren Energien verschiebt und der Peak schmaler wird. Bei hohen Bedeckungen folgt die Peakverschiebung etwa der Änderung der Austrittsarbeit im Gegensatz zum $n=1$ Bildladungszustand, der unabhängig von der (globalen) Austrittsarbeit in der Energie relativ zu E_F konstant bleibt.

Ein Signalanstieg findet dagegen im Bereich des schmalen Peaks statt bei konstanter Austrittsarbeit. Bei hohen Bedeckungen überwiegt der erste Prozess, bei den niedrigen Bedeckungen ist die Peakform bereits nach wenigen Minuten stabil und es nimmt nur noch die Amplitude zu. Für mittlere Bedeckungen kompensieren sich beide Effekte insofern, als die Peakintensität konstant bleibt. Bemerkenswert ist, dass die anfänglichen Unterschiede in der Signalintensität bei hohen und bei niedrigen Bedeckungen annähernd ausgeglichen werden.

Dass die Peakintensität von e_T nicht überproportional mit der Bedeckung anwächst, ist wahrscheinlich eine Folge davon, dass nicht nur die Anzahl der Lokalisierungsplätze entscheidend ist, an denen Elektronen lang genug festgehalten werden können, sondern auch, ob diese Zustände überhaupt besetzt werden können. Je weiter ein Lokalisierungsplatz vom Substrat entfernt ist, desto länger ist zwar im Prinzip seine Lebensdauer, desto kleiner wird aber auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Elektron aus dem Substrat überhaupt dorthin gelangt. Diese beiden Trends können sich gegenseitig aufheben und so zu der geringen Bedeckungsabhängigkeit der asymptotischen Intensität führen.

Die photoinduzierten Prozesse, die hinter der zeitlichen Entwicklung von e_T und der Austrittsarbeit stehen, können die Folge einer optischen Anregung in der Eisschicht selbst sein oder durch die injizierten Elektronen aus dem Metallsubstrat ausgelöst werden. Für flüssiges Wasser ist bekannt, dass eine 2-Photonenabsorption ab 3.2 eV [Han90, Cro96, Tho99] mit hoher Wahrscheinlichkeit zu einer Dissoziation eines Wassermoleküls führt. In kristallinem Eis kann mit Photonenenergien > 6.5 eV eine Photoleitfähigkeit erzeugt werden, wobei als zugrunde liegender Prozess eine mehrstufige Reaktion vorgeschlagen wird, die sich zusammenfassen lässt als [Pet94]



Der in Klammern stehende Komplex entspricht gerade der vielfach vorgeschlagenen Struktur für das Pendant des solvatisierten Elektrons in kristallinem Eis. Über eine 2-Photonen-

absorption könnte dieser Prozess zum photoinduzierten Signalanstieg beitragen, wie er bei niedrigen Bedeckungen beobachtet wird. Dass ein derartiger photochemischer Prozess in intakten Eisregionen für die Signalabnahme verantwortlich sein könnte, erscheint jedoch äußerst unwahrscheinlich. Um die Zahl der langlebigen Elektronen um mehr als 30 % zu reduzieren, müsste ein signifikanter Anteil der Eisschicht zerlegt werden. Dies ist aber nicht damit in Einklang zu bringen, dass die delokalisierten Zustände in der Eisschicht von den Änderungen der globalen Austrittsarbeit und der Intensität von e_T unberührt bleiben. Es ist daher viel wahrscheinlicher, dass es sich um lokale Strukturänderungen handelt, die gerade durch den Einfang aus dem Substrat injizierter Elektronen getrieben werden. Ein sehr wichtiger Aspekt ist dabei, dass beim Einfang Energie in die direkte Umgebung des Elektrons dissipiert wird, die nicht nur die Energie einer Wasserstoffbrückenbindung übersteigt, sondern auch die Aktivierungsenergie für das Wandern z. B. von Fehlstellen. Ähnliches gilt auch für den Depopulationsprozess, da die Umgebung des Elektrons hochgradig im Nichtgleichgewicht zurückgelassen wird. Nimmt man an, dass die Elektronen in einer lokalen Umgebung ähnlich einem DV-Defekt eingefangen werden, so kann z.B. die Energie, die in der Solvathülle gespeichert ist, dafür genutzt werden, dass eines der Nachbarmoleküle in die Fehlstelle springt und diese damit verschiebt oder ausheilt. Durch den Elektroneneinfang kommt es also zu einer kurzzeitigen, erhöhten Mobilität der Defekte, was einem lokalen Tempern gleichkommt. Auf diese Weise kann die Schicht homogener werden, weshalb das Spektrum schmaler wird und lokal die Austrittsarbeit steigt. Da im Mittel jeder Lokalisierungsplatz ein oder mehrmals pro Sekunde bevölkert wird, kann das elektroneninduzierte Tempern durchaus einen signifikanten Effekt auf die Defektdichte und deren räumliche Verteilung haben. Man bedenke, dass nicht nur Elektronen mit Lebensdauern im Sekundenbereich zu diesem Effekt beitragen können, sondern auch kurzlebige Einfangplätze, sofern bei Population oder Emission ausreichend viel Energie in die Eisumgebung dissipiert wird. Die delokalisierten Bildladungszustände bleiben davon unberührt, da sie sich in den ohnehin defektarmen Bereichen ausbilden.

6.4 Einfluss der Temperatur

Alle bis hierher gezeigten Messungen an kristallinen Eisschichten auf Ru(001) wurden bei Temperaturen unter 40 K durchgeführt. Die noch auf einer Zeitskala von Minuten fortschreitende Stabilisierung der langlebigen Elektronenzustände zeigt, dass das System weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Um zu untersuchen, welchen Einfluss die Temperatur auf den Prozess hat, wurde wiederum die Entwicklung des 2PPE-Spektrums während einer langsamen Heizrampe (~ 0.1 K/s) aufgenommen. Abbildung 6.14 zeigt eine solche Messung, bei der die Probe nur mit UV-Pulsen einer Länge von ca. 300 fs angeregt wurde, um den Untergrund an 2-Photonenprozessen innerhalb eines Pulses zu reduzieren. Die 2PPE-Intensität ist als Funktion der Zwischenzustandsenergie und der Proben­temperatur in Falschfarben dargestellt.

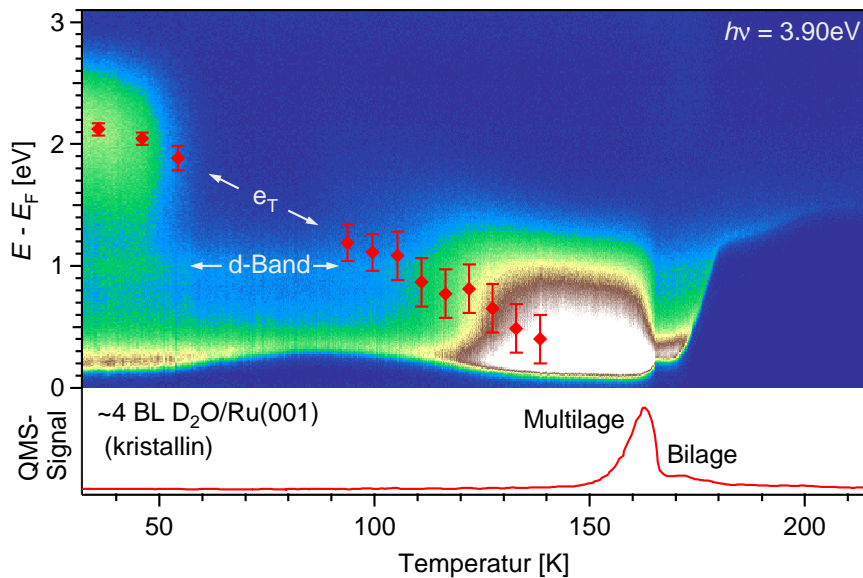


Abbildung 6.14: Temperaturabhängigkeit von e_T : komplette Messung auf derselben Stelle der Probe.

Bei tiefen Temperaturen ist e_T bei gut 2 eV über E_F zu sehen. Mit steigender Temperatur verschiebt sich der Peak in Richtung Fermi-Niveau. Die Bedeckung liegt mit 4 BL in dem Bereich, wo die Intensität des Peaks bei tiefen Temperaturen zeitlich annähernd konstant bleibt. Im Bereich von 50–70 K bricht die Intensität jedoch stark ein, so dass der Peak um 80 K praktisch ausgelöscht ist. Zu höheren Temperaturen taucht der Peak wieder auf. Seine Intensität erreicht bei ca. 140 K ihr Maximum, das etwa eine Größenordnung über dem Anfangswert bei 35 K liegt. Mit der Desorption der Multilage verschwindet auch e_T aus den Spektren. Neben der Temperaturabhängigkeit von e_T fällt auf, dass mit der Auslöschung von e_T vorübergehend die Austrittsarbeit um mehr als 0.1 eV ansteigt.

Wie in Kapitel 6.3 ausgeführt, kann es bei konstanter Temperatur allein durch photoinduzierte Prozesse zu einer Änderung sowohl der Intensität von e_T als auch der Austrittsarbeit kommen. Um thermische Effekte von diesen photoinduzierten zu unterscheiden,

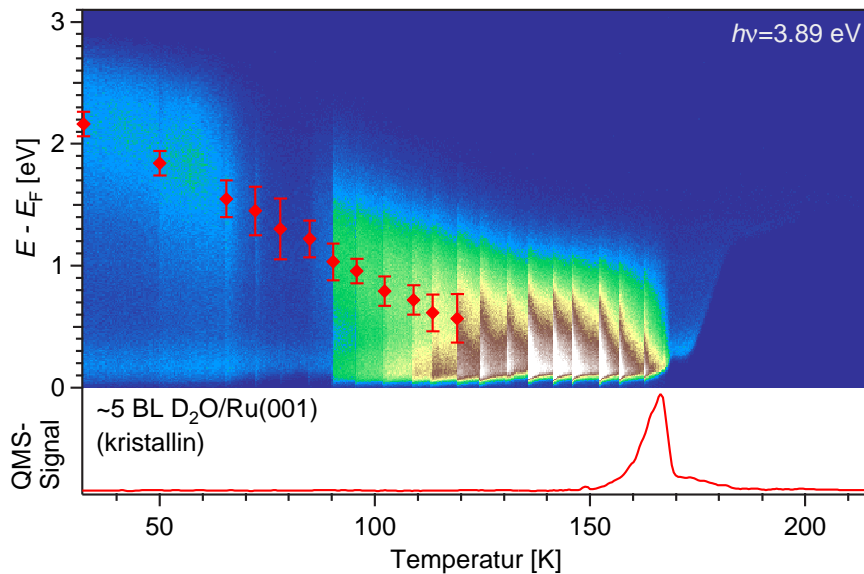


Abbildung 6.15: Temperaturabhängigkeit von e_T : Im Abstand von ca. 5 K wurde eine frische Stelle der Probe beleuchtet. Auf diese Weise können Einflüsse von Temperatur und UV-Licht unterschieden werden. Außerdem lässt sich die Peakverschiebung über den ganzen T -Bereich bestimmen.

wurden Messungen durchgeführt, bei denen im Abstand von ca. 5 K die Probe parallel zur Oberfläche verfahren und damit ein frischer Spot auf der Probe beleuchtet wurde. Abbildung 6.15 zeigt eine derartige Messung.

Für $T > 60$ K wird immer eine lichtinduzierte Reduzierung der Intensität beobachtet. Dem überlagert ist ein thermisch bedingter Einbruch der Intensität zwischen 60 und 80 K, wobei die Intensität von e_T auf den frischen Stellen der Probe zwar gering, für kurze Zeit aber ausreichend ist, um die Peakposition zu bestimmen. So wie zwischen 60 und 80 K auf den frischen Spots für kurze Zeit e_T beobachtet werden kann, findet man auch für kurze Zeit eine Austrittsarbeit, die annähernd temperaturunabhängig ist. Im Folgenden werden nun die Peakverschiebung und die Intensitätsverhältnisse getrennt unter die Lupe genommen.

6.4.1 Temperaturabhängigkeit der Bindungsenergie

Aus Messungen wie der in Abbildung 6.15 gezeigten konnte verifiziert werden, dass sich e_T zwischen 35 und 160 K kontinuierlich von 2.15 eV über E_F bis zum Fermi-Niveau verschiebt. Im Gegensatz zu den delokalisierten Zuständen im Leitungsbandbereich verschiebt sich das Peakmaximum von e_T etwa mit der globalen Austrittsarbeit (vgl. auch Kap.6.3). In Abbildung 6.16 ist deshalb die energetische Lage von e_T relativ zum Vakuumniveau aufgetragen. Die Punkte stellen Mittelwerte aus 4 Messungen dar. Die rechte Achse gibt die Position relativ zum Fermi-Niveau an frischen Stellen der Probe für die in Abbildung 6.15 gezeigte Messung an.

Bei Temperaturen > 130 K ist kein klares Peakmaximum mehr oberhalb der Fermi-

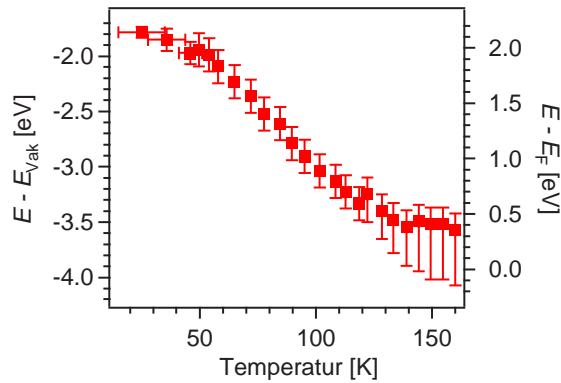


Abbildung 6.16: Temperaturabhängigkeit der energetischen Lage von e_{T} . Die Punkte stellen Mittelwerte der Bindungsenergien aus 4 Messungen dar. An der rechten Achse ist $E - E_{\text{F}}$ für die Messung aus Abb. 6.15 angegeben.

Energie vorhanden, sondern lediglich eine Schulter in einem zu niedrigeren Energien hin ansteigenden Signal. Das bedeutet, dass entweder das Peakmaximum energetisch unterhalb des Messbereichs liegt, oder aber, dass die Elektronen beim Photoemissionsprozess stark inelastisch gestreut werden. In Abbildung 6.16 ist die Position der Schulter angegeben. Der große angegebene Fehler zu niedrigeren Energien soll der Möglichkeit Rechnung tragen, dass der Hauptpeak bei niedrigeren Energien liegt.

Auf den ersten Blick erscheint die starke Zunahme der Bindungsenergie von e_{T} mit 20 meV/K überraschend, zumal sich das Absorptionsspektrum solvatisierter Elektronen in flüssigem Wasser mit -2.4 meV/K genau in die andere Richtung verschiebt. Man muss sich jedoch bewusst sein, dass man bei tiefen Temperaturen mit einer Messung, bei der parallel die Population und Photoemission stattfinden, nicht den voll relaxierten Zustand spektroskopiert. In der Flüssigkeit ist der Solvatisierungsprozess innerhalb weniger Pikosekunden abgeschlossen [Her99, Vil01]. Bei einer Lebensdauer im Bereich von Mikrosekunden ist das mit cw-Licht gemessene Absorptionsspektrum folglich bestimmt von voll solvatisierten Elektronen. Bei den hier gezeigten 2PPE-Messungen erreichen die Elektronen aufgrund der hohen Depopulationsrate ein mittleres „Alter“ von ~ 0.1 s, eine Zeit, die bei den tiefen Temperaturen kurz ist verglichen mit der langsamen Komponente des Stabilisierungsprozesses. Dessen Zeitkonstante ist nun aber stark temperaturabhängig. Im Volumen verkürzt sich die dielektrische Relaxationszeit zwischen 40 und 160 K rechnerisch um mehr als 20 Größenordnungen auf 1 s. Bei 110 K beträgt sie ca. 1/2 Stunde [Pet99]. Wie bereits im letzten Kapitel angemerkt, sind in den adsorbierten Eisschichten die Zeitkonstanten durch die erhöhte Konzentration von Defekten im Vergleich zum Volumen verkürzt. Dadurch liegt gerade im untersuchten Temperaturintervall der Übergang von dem Regime, in dem thermisch aktivierte Relaxation auf einer längeren Zeitskala stattfindet als der Depopulationsprozess, zu dem, in dem die Stabilisierung vergleichsweise schnell verläuft und sich das Spektrum dem Gleichgewichtsspektrum annähert.

Um zu zeigen, dass sich auch mit quasi-cw-Anregung in dem Übergangsbereich ein sich kontinuierlich verschiebender Peak in den Spektren ergeben kann, wurde folgende kleine Modellrechnung durchgeführt, die in Abbildung 6.17 skizziert ist.

Die mit einem Laserpuls erzeugte Population von e_{T} wird mit den nachfolgenden Pulsen nach und nach abgebaut, so dass sich insgesamt im stationären Fall eine exponentielle Altersverteilung mit einer Abfallszeit $1/\tilde{\tau} = p_{-} + 1/\tau$ ergibt⁸ (Abb. 6.17(a)). Angenommen,

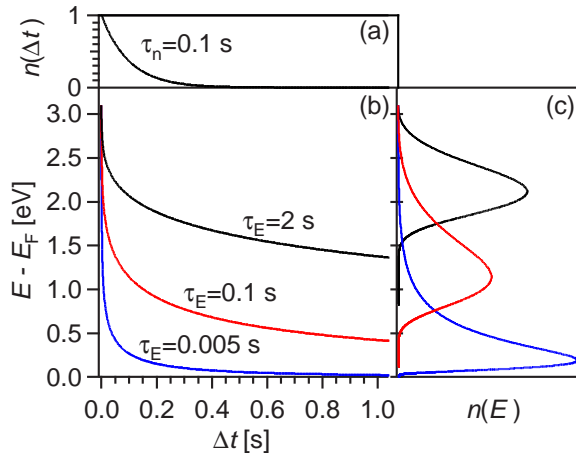


Abbildung 6.17: Simulation der Peakverschiebung von e_T mit der Temperatur. Aus der zeitlichen Entwicklung der energetischen Lage des Zustands als Funktion der Zeit nach der Anregung, gezeigt für 3 verschiedene Temperaturen (b), ergibt sich mit der aus der fortwährenden Entvölkerung resultierenden „Altersverteilung“ der Elektronen (a) das beobachtete Spektrum (c).

alle Elektronen starten auf demselben Energieniveau und durchlaufen denselben Relaxationsprozess, so sind sie entsprechend ihres Alters unterschiedlich weit stabilisiert (Abb. 6.17(b)). Als Elektronen pro Energieintervall aufgetragen ergibt sich ein Spektrum, dessen Form von dem zeitlichen Verlauf des Stabilisierungsprozesses abhängt (Abb. 6.17(c)). Interessant ist, dass sich für eine exponentielle Altersverteilung und eine exponentiell verlaufende Stabilisierung in keinem Fall ein definierter Peak in der Mitte des Energieintervalls ergibt. Wie das Experiment bestätigt, nähert sich das System langsamer als exponentiell dem asymptotischen Wert an. In der gezeigten Rechnung wurde der Stabilisierungsprozess beschrieben durch

$$E(t) = E_0 \cdot e^{-(t/\tau_E)^q} \quad (6.12)$$

mit $E_0=3.1$ eV und $q=1/4$. Die zeitliche Entwicklung der Bindungsenergie wird durch diese Beziehung zumindest qualitativ wiedergegeben. Auch die Breite des Peaks von annähernd 1 eV passt gut zum Experiment. Durch Variation der Zeitkonstanten τ_E verschiebt sich der Peak im Spektrum, wie beispielhaft für 3 Zeitkonstanten gezeigt ist. Die Zeitskala der Stabilisierung ist dabei jeweils um einen Faktor 20 verändert worden.

Die temperaturabhängige Messung von e_T stellt in gewisser Weise eine spezielle Methode dar, ein System in verschiedenen Entwicklungsstadien zu untersuchen. Während in herkömmlichen Experimenten bei konstanter Temperatur die Zeit zwischen *Pump*- und *Probe* variiert wird, wird hier die mittlere Zeit, zu der das System abgefragt wird, konstant gelassen. Stattdessen wird über die Temperatur die Zeitskala des untersuchten Prozesses verändert. Geht man davon aus, dass der Elektroneneinfang entsprechend der Grenzphotonenenergie für die Anregung aus Zuständen etwa 3.2 eV über E_F erfolgt und dass sich die Bindungsenergie von e_T bei Temperaturen über 140 K einem asymptotischen Wert von 3.5–4.0 eV annähert, so können mit diesem Verfahren 2/3 des gesamten Stabilisierungsprozesses mitverfolgt werden.

Angesichts der starken Temperaturabhängigkeit des Stabilisierungsprozesses wäre es äußerst interessant, *Pump-Probe*-Messungen wie in Kapitel 6.2.1 bei verschiedenen Tem-

⁸Die exakt exponentielle Verteilung ergibt sich nur für cw-Anregung. Bei der Simulation wurde allerdings berücksichtigt, dass die Anregung gepulst mit einer Repetitionsrate von 200 kHz erfolgt.

peraturen durchzuführen. Dem sind jedoch enge Grenzen gesetzt. Zum Einen ist eine Grundvoraussetzung für das vorgestellte Messverfahren der Langzeitdynamik, dass mit dem *Probe*-Puls die langlebigen Elektronenzustände zwar abgefragt, aber nicht bevölkert werden können. Die zweite Anforderung beschränkt die Photonenenergie auf 3.1 eV, so dass nur Zwischenzustände bei Energien >0.9 eV über E_F spektroskopiert werden können. Darüberhinaus lässt sich aufgrund der thermisch bedingten und der lichtinduzierten Strukturänderungen, die im nächsten Abschnitt behandelt werden, lediglich bei $T < 50$ K eine hinreichende zeitliche Stabilität der Intensität etablieren.

6.4.2 Temperaturabhängigkeit der 2PPE-Intensität

Während die temperaturabhängige Verschiebung von e_T das energetische Bild des Stabilisierungsprozesses vervollständigt, gibt die Änderung der Intensität Einblick in die Struktur der Eisschicht. Wie bereits erwähnt, tragen sowohl photoinduzierte als auch thermisch bedingte Strukturänderungen dazu bei. In Abbildung 6.18 ist die 2PPE-Intensität der Messung von Abbildung 6.15 integriert über den Energiebereich $E - E_F = 0.15 - 3.0$ eV als Funktion der Zeit aufgetragen. Die obere Achse gibt die zugehörigen Temperaturen wieder, die Bedeckung ist aus dem unteren Teil der Abbildung abzulesen.

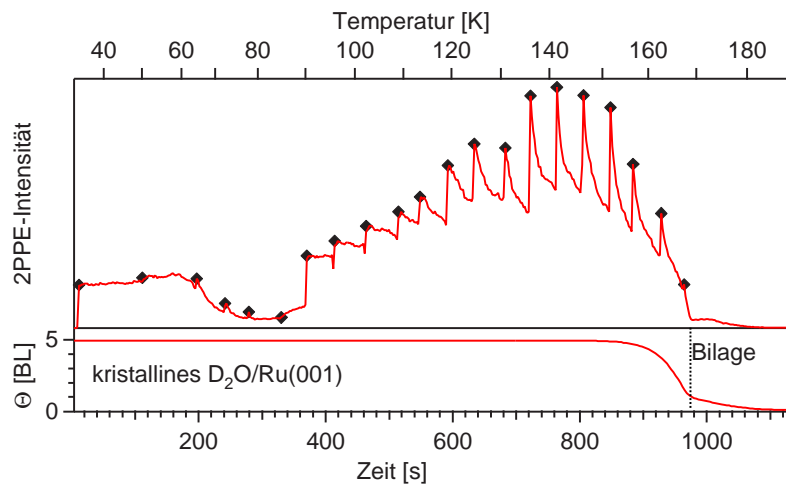


Abbildung 6.18: Entwicklung der Intensität von e_T : (oben) 2PPE-Intensität integriert von 0.15 bis 3.0 eV über E_F (vgl. Abb. 6.15). (unten) Bedeckung (Integral des TDS).

An den Änderungen der Intensität von e_T beim Wechsel auf eine frische Stelle der Probe erkennt man den Einfluss lichtinduzierter Prozesse. Bei tiefen Temperaturen bleibt die Intensität zunächst annähernd konstant. Für $T > 60$ K führt die UV-Bestrahlung immer zu einer Verringerung der 2PPE-Intensität. Dem überlagert ist ein thermisch bedingter Signaleinbruch, der bis fast zur völligen Auslöschung von e_T bei ca. 80 K führt. Die Intensitäten auf den frischen Spots (mit \blacklozenge markiert) sind jeweils kaum beeinflusst durch lichtinduzierte Prozesse. Bei welcher Temperatur der Einbruch anfängt, hängt von der Präparation der Eisschicht sowie Laserfluenz und Heizrate ab. Die Temperaturen liegen zwischen knapp 50 und 65 K. Im Gegensatz dazu setzt der Wiederanstieg des 2PPE-Signals

von e_T sehr reproduzierbar bei 81 ± 3 K ein. Die Intensität wächst an bis die Eisschicht bei ca. 145 K beginnt zu desorbieren. Mit abnehmender Bedeckung fällt auch die 2PPE-Intensität ab, bis das Signal bei 1.0 BL komplett verschwindet.

Zur Erklärung des temperaturabhängigen Intensitätsverlaufs werden nun 3 verschiedene Ansätze diskutiert:

1. die Variation der Lebensdauer mit der Bindungsenergie
2. die thermisch bedingte Konzentrationsänderung spezieller Defekte ohne prinzipielle Strukturänderung
3. ein Struktur- bzw. Phasenübergang in der Eisschicht

Zu 1.) Da sich die energetische Lage von e_T monoton mit der Temperatur ändert, kann die beobachtete Intensitätsänderung im Prinzip durch die unterschiedliche Rücktransferwahrscheinlichkeit der Elektronen ins Metallsubstrat aufgrund der energetischen Lage bzgl. der Bandstruktur des Substrats und der zunehmenden Bindungsenergie bzgl. des Leitungsbandes der Eisschicht bestimmt sein.

Bei tiefen Temperaturen liegt der Zustand zunächst in der Bandlücke entlang der Oberflächennormalen der projizierten Oberflächenbandstruktur von Ru(001), wodurch der Wellenfunktionsüberlapp mit dem Metall klein ist und Zustände die erforderliche Lebensdauer aufweisen können. Mit steigender Temperatur werden die Elektronen soweit stabilisiert, dass sich der Peak dem unteren Rand der Bandlücke nähert, wodurch die Wellenfunktion weiter ins Metall eindringen kann. Ab 80 K werden die eingefangenen Elektronen soweit stabilisiert, dass die Zustände mit solchen des sp-Bands und der d-Bänder von Ru(001) entartet sind und die Elektronen ohne Streuprozesse im Metallsubstrat verschwinden können (vgl. Abb. 2.19).

Für den Wiederanstieg wäre in diesem Szenario ein anderer Effekt verantwortlich, nämlich, dass wegen der größeren Bindungsenergie die Potentialbarriere zum Substrat größer wird und sich an immer mehr Lokalisierungsplätzen Zustände mit hinreichend langer Lebensdauer bilden können. Bezogen auf die Lage des Peakmaximums passen die Energiebereiche zwar relativ gut, die Entwicklung der Peakform gibt allerdings keinen Hinweis darauf, dass die Intensität abhängig von der Bindungsenergie ist. Letztlich als alleinige Ursache des Intensitätsverlaufs ausgeschlossen werden kann das Szenario aufgrund von Messungen wie den im nächsten Kapitel dargestellten, bei denen e_T im Energiebereich um die Bandkante ohne signifikante Intensitätsminderung beobachtet wird. Es ist jedoch anzunehmen, dass zumindest der Rückgang der Tunnelwahrscheinlichkeit mit zunehmender Bindungsenergie sich auf die Intensität auswirkt.

Die Hauptursache für den Intensitätseinbruch ist eher in einer temperaturabhängigen Konzentrationsänderung der Lokalisierungsplätze zu suchen, wie sie den Ansätzen 2.) und 3.) zugrunde liegt, und gibt damit Einblick in die Kinetik und Energetik der Bildung und Mobilität der speziellen Strukturen.

Zu 2.) Diese Erklärung des temperaturabhängigen Intensitätsverlaufs geht davon aus, dass die Intensitätsänderung nicht durch eine Änderung der gesamten Eisstruktur verursacht wird, sondern dass sich thermisch die Konzentration der speziellen Defekte ändert, an denen die Elektronen eingefangen werden. Damit e_T beobachtet werden kann, muss die

Eisschicht bei $T > 150$ K präpariert oder getempert worden sein. Bei diesen Temperaturen, bei denen bereits die Desorption einsetzt, ist auch die Defektdichte deutlich höher als bei tiefen Temperaturen. Wie bereits angemerkt, werden nach dem Tempern durch relativ schnelles Abkühlen der Probe Defekte im Überschuss eingefroren (Kap. 3.1.3). Erwärmt man die Probe langsam wieder, so sollten irgendwann Temperaturen erreicht werden, bei denen die e_T zugrunde liegenden Eisdefekte mobil werden und der Überschuss an Defekten ausheilen kann. Je höher die Temperatur, desto schneller kann das System dem thermodynamischen Gleichgewicht nahe kommen. Ist der Überschuss abgebaut, so sollte mit wachsendem T die Defektkonzentration entsprechend der Gleichgewichtskonzentration wieder ansteigen.

Die Temperaturabhängigkeit der Defektkonzentration lässt sich für einfache Punktdefekte im Volumen wie z.B. Fehlstellen durch einen Ausdruck der Form [Hen72, Pet99]

$$c_N = \gamma e^{-E_i/kT} \quad (6.13)$$

beschreiben, wobei E_i die zur Bildung eines bestimmten Defekts erforderliche Energie bezeichnet. Der Vorfaktor γ hängt u.a. davon ab, wie sich die Energien von Schwingungsmoden in der Umgebung des Defektes ändern, und liegt meist in der Größenordnung zwischen 10^{-3} und 10^3 .

Der temperaturabhängige Intensitätsverlauf von e_T weicht allerdings stark von einem Arrhenius-artigen Verhalten ab. Die Intensität steigt zwischen 83 und 90 K zunächst steil an, wächst zu höheren Temperaturen allerdings nur noch langsam weiter.

Die Abweichungen von einem einfachen Arrhenius-Verhalten können in diesen Messungen mehrere Ursachen haben. So gehen für kombinierte Defekte (z.B. DV-Defekte, S. 13) die Aktivierungsenergien der beteiligten Elementardefekte sowie deren Beweglichkeiten ein, wodurch sich eine komplexere Temperaturabhängigkeit der Konzentration ergeben kann. Hinzu kommt die endliche Anstiegszeit der Population von e_T auf einem frischen Proben spot (Kap. 6.2) und der Einfluss des UV-Lichts während der Messzeit eines einzelnen Spektrums (Kap. 6.3).

Außerdem reicht die verwendete Photonenenergie mit steigender Temperatur in zunehmender Weise nicht mehr aus, um den gesamten Peak abzufragen. Bereits bei 110 K liegt die maximale Intensität unmittelbar an der niederenergetischen Kante des 2PPE-Spektrums. Das bedeutet, dass ein Teil der angeregten Elektronen nicht mehr emittiert werden kann. Der gezeigte Intensitätsverlauf für Energien > 0.15 eV über E_F ist damit nicht mehr repräsentativ für die Gesamtintensität, so dass man keine direkten Rückschlüsse auf Aktivierungsenergien ziehen kann.

zu 3.) Der zunächst steile Intensitätsanstieg zwischen 80 und 90 K kann ein Indiz dafür sein, dass nicht nur die Konzentration der Lokalisierungsplätze bei ansonsten gleicher Eisstruktur zunimmt, sondern sich die Struktur der Eisschicht ändert. Auch in diesem Fall lässt sich der Intensitätseinbruch dadurch erklären, dass bei der Präparation der Eisschicht eingefrorene Bereiche der Hochtemperaturstruktur im Verlauf der Heizrampe zwischen 60 und 80 K relaxieren, bevor der erneute Übergang erfolgt. Der weitere Intensitätsanstieg zu höheren Temperaturen könnte in diesem Fall das Resultat der höheren Bindungsenergie und damit schwächeren Ankopplung ans Metall sein, wie oben diskutiert.

Aus Volumenproben von dotiertem Eis I_h ist eine Strukturänderung bekannt, die etwa in den gleichen Temperaturbereich fällt: der Phasenübergang zum protonengeordneten

Eis XI bei $T_c=72$ K (vgl. S. 11). Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, dass sich in adsorbierten Schichten von wenigen Bilagen größere Bereiche der geordneten Phase ausbilden können. Der Grund hierfür ist, dass die Bindung ans Substrat eine feste Orientierung der ferroelektrischen Ordnung vorgibt, so dass sich ein starkes Dipolfeld aufbauen müsste. Dies würde sich in einer starken Änderung der Austrittsarbeit bemerkbar machen, die für eine perfekt geordnete Struktur 2.1 eV pro Bilage betragen sollte [Ied98]. Im Volumen hingegen bilden sich nicht Einkristalle aus Eis XI, sondern vielmehr kleine Kristallite unterschiedlicher Dipolausrichtung, so dass die Feldenergie minimiert werden kann. In einer derartigen Konfiguration ergibt sich aus T_c und dem Entropieunterschied, dass die Energiedifferenz zwischen geordneter und ungeordneter Phase gerade mal 2.5 meV pro Molekül beträgt.

Wenn der Intensitätseinbruch durch eine Strukturänderung hervorgerufen wird, so betrifft diese wahrscheinlich die Struktur der Eisoberfläche. Wie Experiment und Theorie zeigen, kommt es hier zu erheblichen Abweichungen von der Volumeneisstruktur (vgl. Kap.2.1.7). Im Wechselspiel zwischen Energieaufwand für die Verzerrung der Eisstruktur und Energiegewinn durch eine im Mittel höhere Koordination der Moleküle an der Oberfläche sind Strukturänderungen viel eher möglich als im Volumen. In den nächsten Kapiteln dargestellte erste Experimente mit Deckschichten aus anderen Adsorbaten bestätigen, dass die langlebigen Elektronenzustände tatsächlich im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht lokalisiert sind.

Aus den Photoemissionsexperimenten allein lässt sich zwar nicht ableiten, wie genau die Lokalisierungsplätze beschaffen sind. Die Temperaturabhängigkeit der Intensität gibt aber Einblick in die mögliche Rolle von Verunreinigungen der Eisschicht. Auch wenn eine Konzentration der Lokalisierungsplätze in der Größenordnung von 10^{-4} groß ist gegen die einfacher Punktdefekte im Volumen von Eis, kann nicht völlig ausgeschlossen werden, dass trotz sorgfältiger Präparation in ähnlicher Konzentration Verunreinigungen in der Eisschicht vorhanden sind. Die große Variation der Intensität bis hin zu praktisch vollständigen Auslöschung belegt jedoch, dass für den Elektroneneinfang die lokale Struktur des Eises entscheiden ist und nicht lediglich die Eigenschaften von Verunreinigungen mit hoher Elektronenaffinität.

Zum Abschluss dieses Abschnitts komme ich nochmal auf die photo- bzw. elektroneninduzierten Prozesse in der Eisschicht zurück. Es wurde bereits angemerkt, dass bei allen $T>65$ K die Beleuchtung mit UV-Licht zu einer sukzessiven Verringerung der Intensität führt⁹. Wie ist dieser Effekt mit der Idee eines elektroneninduzierten, lokalen Temporns, wie in Kap. 6.3 beschrieben, in Einklang zu bringen? Bei $T<80$ K bewirkt der Prozess quasi, dass das System schneller in die Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts kommt. Wird durch eingefangene Elektronen lokal für kurze Zeit die Mobilität der Lokalisierungsplätze erhöht, so muss dies bei allen Temperaturen zu einer Intensitätsabnahme führen. Es können zwar existierende Lokalisierungsplätze ausgeheilt oder in nicht populierbare Gebiete verschoben werden, diese Prozesse sind aber wohl kaum ebenfalls durch Elektronen umkehrbar.

⁹Zwischen 80 und 90 K ist der thermisch bedingte Intensitätsanstieg so stark, dass die Strahlungseffekte überkompensiert werden.

In den folgenden drei Abschnitten werden nun noch erste Ergebnisse von Experimenten vorgestellt, die einerseits das Verständnis des Elektroneneinfangprozesses vertiefen, andererseits aber auch Perspektiven für weitere Untersuchungen im Zusammenhang mit den hier untersuchten Phänomenen aufzeigen.

6.5 Relaxationsdynamik der Solvathülle

Bringt man eine Überschussladung in ein polares Lösungsmittel, so wird sie durch eine Umorientierung umgebender Lösungsmittelmoleküle stabilisiert. Dieser Prozess ist viel untersucht worden und kann, wie u.a. in dieser Arbeit gezeigt, mit Ultrakurzzeitspektroskopie zeitlich aufgelöst werden. Aber was passiert, wenn man die Ladung aus der Umgebung wieder herausnimmt? Da die spektroskopischen Methoden i. Allg. auf die Überschussladung bzw. die Wechselwirkung der Umgebung mit der Ladung sensitiv sind, ist die Relaxation der Umgebung experimentell nur schwer zugänglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem sich die zeitliche Entwicklung der langlebigen elektronischen Zustände *nach* Emission der Elektronen zumindest teilweise mitverfolgen lässt. Erste Ergebnisse dazu werden hier vorgestellt.

Das Prinzip der Messung ist in Abbildung 6.19 schematisch skizziert. In Teil (a) der Ab-

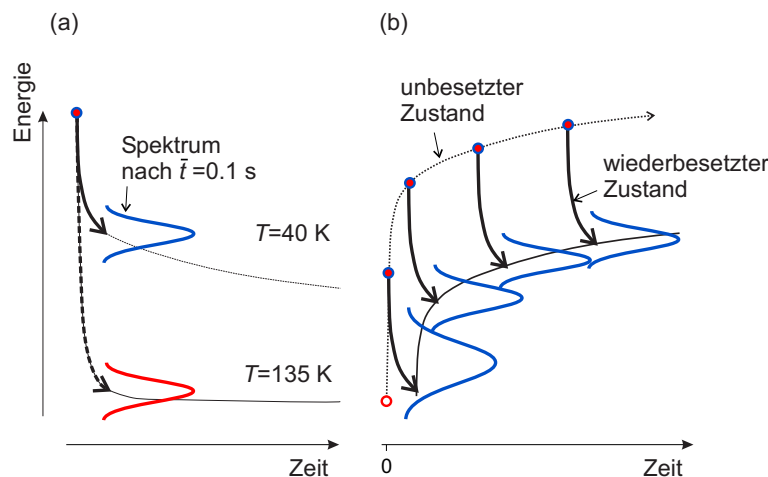


Abbildung 6.19: Schema zur Relaxationsdynamik der Solvathülle: (a) verschiedene Stabilisierungsdynamik des besetzten elektronischen Zustands bei $T=40$ K und 135 K (b) Relaxation der Solvathülle eines bei 135 K eingefangenen Elektrons, das nach Abkühlung auf 40 K bei $t=0$ s photoemittiert wird. Durch erneute Besetzung desselben Zustands und nachfolgende Photoemission kann das Stadium der Relaxation des zwischenzeitlich unbesetzten Zustands abgefragt werden.

bildung ist dargestellt, wie sich der elektronische Zustand bei 40 K und bei 135 K durch die Solvatisierung als Funktion der Zeit energetisch verschiebt. Die dick gezeichneten Kurven sollen symbolisieren, wie weit der Prozess im Mittel fortschreiten kann, bevor die Elektronen nach dem in Kapitel 6 eingeführten Messverfahren photoemittiert werden. Dabei wird die Probe mit einer Repetitionsrate von 200 kHz mit UV-Laserpulsen beleuchtet. Die durch einen Laserpuls erzeugten eingefangenen Elektronen werden durch die Reihe der folgenden

Pulse abgefragt. Nach den in Kap. 6.2 eingeführten Ratengleichungen ergibt sich bei den typischen experimentellen Bedingungen im Mittel eine *Pump-Probe*-Verzögerung von etwa 0.1 s. Hier ist nun entscheidend, dass Elektronen bei einer Temperatur von 135 K in dieser Zeit annähernd voll solvatisiert werden, während bei tiefen Temperaturen der thermisch aktivierte Teil der Umorientierung von Wassermolekülen eingefroren ist.

Injiziert man bei einer Temperatur von 135 K durch Anregung mit UV-Licht Elektronen in die Eisschicht und kühlt die Probe anschließend im Dunkeln auf 40 K ab, so bleiben aufgrund ihrer langen Lebensdauer voll solvatisierte Elektronen erhalten. Beleuchtet man jetzt erneut die Probe mit UV-Licht, so werden die langlebigen Elektronenzustände entvölkert und die Relaxation der Eisumgebung setzt ein. Damit verschiebt sich der nunmehr unbesetzte elektronische Zustand zu höheren Energien (also zu kleineren Bindungsenergien). Anfangs reagiert die sich stark im Nichtgleichgewicht befindliche Solvathülle mit einem schnellen (nichtthermischen) Respons, der langsam in einen thermisch unterstützten Prozess übergeht. Der *thermische* Anteil der Relaxation lässt sich dadurch spektroskopieren, dass man den Zustand wieder besetzt und durch Photoemission abfragt. In der Zeit, die ein Elektron dabei im Mittel eingefangen bleibt, kann bei den tiefen Temperaturen nur der *nicht-thermische* Anteil des Stabilisierungsprozesses ablaufen.

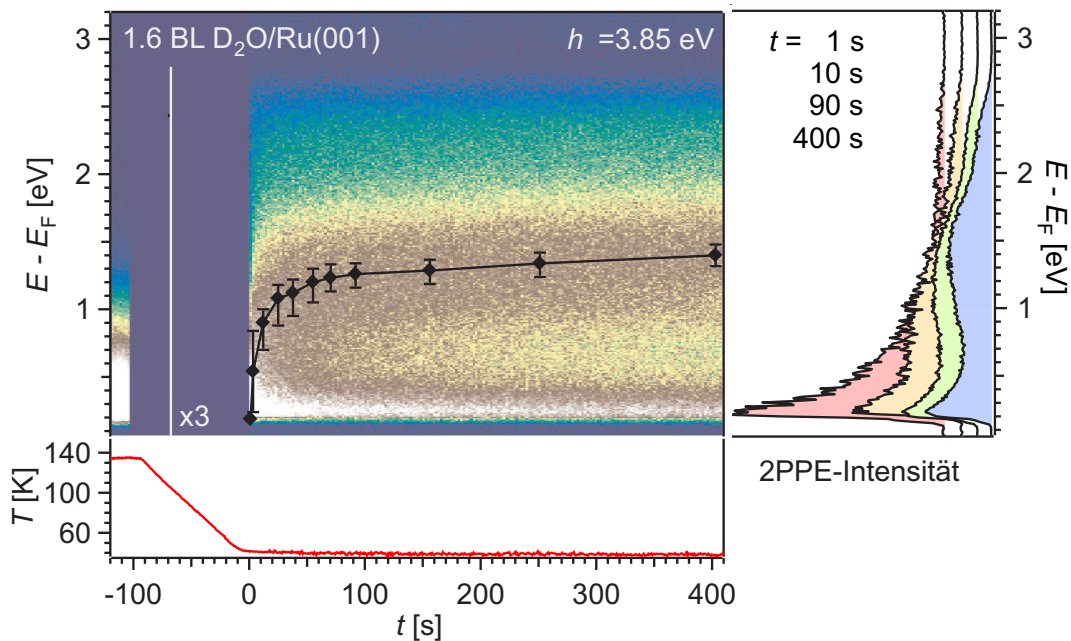


Abbildung 6.20: Relaxation der Umgebung von e_T : Die Probe wurde zunächst bei 135 K mit UV-Licht beleuchtet und dann im Dunkeln auf 40 K abgekühlt. Die Abnahme der Bindungsenergie bei erneuter Beleuchtung entspricht der Relaxation der äußeren Solvathüllen nach der Depopulation. Rechts sind Spektren zu ausgewählten Zeiten gezeigt.

Das Ergebnis einer entsprechende Messung ist in Abbildung 6.20 zu sehen. Die Echtzeitentwicklung der 2PPE-Spektren ist wieder in Falschfarben dargestellt. Die Intensitäten bei tiefen Temperaturen sind mit einem Faktor 3 hochskaliert, damit die Spektren bei $T=135\text{K}$ und das Spektrum bei $t=0\text{ s}$ vergleichbare Intensitäten aufweisen. Die Position der Peak-

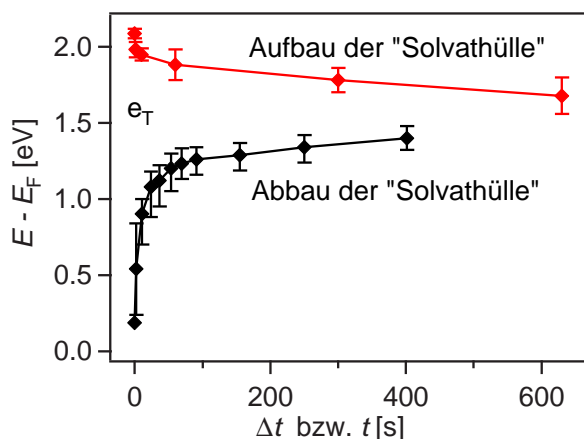


Abbildung 6.21: Zeitliche Entwicklung des Peakmaximums von e_T : Vergleich der Stabilisierung nach dem Elektroneneinfang (vgl. Kap. 6.2.1) im Vergleich zur Destabilisierung nach Photoemission.

maxima ist mit schwarzen Symbolen markiert. Auf der rechten Seite sind exemplarisch Spektren zu vier verschiedenen Zeiten nach Einschalten des UV-Lichts dargestellt. Bei $t=0$ s ist noch kein Peak oberhalb der sekundären Kante des Spektrums erkennbar. Mit fortschreitender Zeit verschiebt sich der Peak e_T zu höheren Energien. Dass es sich bei dieser Verschiebung tatsächlich um den oben skizzierten Prozess handelt, wird dadurch bestätigt, dass die Verschiebung des Peaks nur beobachtet wird, wenn die Probe zuvor im „warmen“ Zustand mit UV-Licht beleuchtet wurde. Auf der frisch präparierten, kristallinen Eisschicht hingegen liegt e_T bei 40 K annähernd konstant 2.15 eV über E_F (vgl. Kap. 6.3). Dies ist genau die Energie, der sich e_T in der hier gezeigten Messung zu späten Zeiten asymptotisch annähern sollte.

Abbildung 6.21 zeigt den gemessenen Verlauf der Destabilisierung durch den Abbau der „Solvathülle“ im Vergleich zur Stabilisierung durch deren Aufbau (vgl. Kap. 6.2.1). Beide Prozesse verlaufen nicht-exponentiell. Der Gesamtbetrag der Verschiebung in den ersten 2 Minuten nach der Anregung bzw. Entvölkerung ist bei der Messung des unbesetzten Zustands jedoch um einen Faktor 3 bis 4 größer. Der Grund liegt darin, dass durch die wiederholte Neubesetzung des Zustands immer wieder Energie in die Umgebung dissipiert wird und dadurch deren Relaxation begünstigt wird. Andererseits wird die Relaxation zeitlich etwas verzögert, weil die Umgebung nur in der Zeit relaxiert, in der der elektronische Zustand tatsächlich unbesetzt ist. Die Zeit nach Einschalten des Lasers bei der Proben-temperatur von 40 K gibt also eine obere Schranke für die tatsächliche Relaxationszeit des unbesetzten Zustands.

Es sei nochmal darauf hingewiesen, dass die hier betrachteten Änderungen der Eisumgebung nur den thermisch unterstützten Teil des Prozesses betreffen. Unter „thermisch unterstützt“ sind hier zwei Dinge zu verstehen. Zum Einen ändert sich mit der Temperatur die im thermodynamischen Gleichgewicht vorhandene Anzahl an Defekten, die eine Umordnung der Eisumgebung möglich machen. Darüber hinaus können dynamisch im Relaxationsprozess Defekte in der Eisordnung entstehen, deren Bildung durch thermische Fluktuationen begünstigt wird.

Die Möglichkeit, die energetische Entwicklung von e_T sowohl im besetzten und als auch im unbesetzten Zustand zu messen, ist ein weiterer Beweis dafür, dass in diesen Zuständen

tatsächlich Elektronen über mehrere Minuten eingefangen werden können. Wir können daher ausschließen, dass in den Experimenten, die in den übrigen Kapiteln erörtert sind, die zeitliche Entwicklung lokalisierter, *nicht* durch Elektronen besetzter Zustände beobachtet wird.

6.6 Einfluss von Edelgas-Deckschichten auf eingefangene Elektronen

Wenn zur Debatte steht, dass ein elektronischer Zustand eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit an der Grenzfläche zum Vakuum besitzt, so lässt sich dies unter Umständen verifizieren, indem man ein anderes Adsorbat als Deckschicht aufbringt, um die dielektrische Umgebung des Elektrons zu modifizieren. Es eignen sich insbesondere Edelgase wie Xenon, da sie schwach gebunden sind und damit die Struktur der ersten Schicht kaum beeinflussen. Die dielektrischen Eigenschaften unterscheiden sich jedoch stark von denen von Eis, da Xenon weder ein permanentes Dipolmoment noch die Möglichkeit von Wasserstoffbrückenbindungen besitzt. Bei den Untersuchungen wurde zunächst eine kristalline Eisschicht mit einer nominellen Dicke von 3.5–4 BL präpariert und sicher gestellt, dass langlebige Zustände vorhanden sind. Anschließend wurden bei $T < 50$ K mehrere Lagen Xe adsorbiert. Abbildung 6.22 zeigt mit UV-Licht aufgenommene 2PPE-Spektren vor der Adsorption von Xe sowie mit der Deckschicht und nach teilweiser und kompletter Desorption des Edelgases. Das Signal der langlebigen Zustände wird durch die Deckschicht praktisch

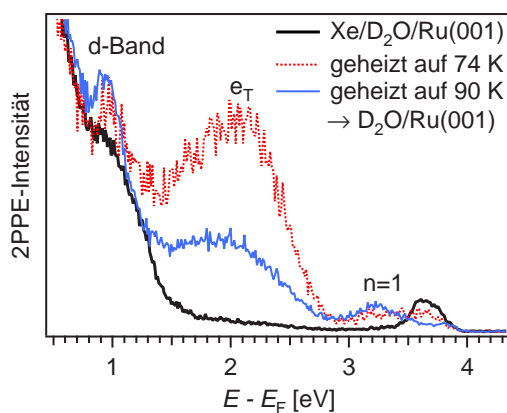


Abbildung 6.22: Einfluss von Xe-Deckschichten auf eingefangene Elektronen: mehrere Lagen Xe auf 4 BL $D_2O/Ru(001)$

vollständig unterdrückt, kehrt aber nach der Desorption des Xe wieder. Dass die Intensität reduziert ist, hängt damit zusammen, dass die Probe dabei in den Temperaturbereich geheizt werden muss, in dem die Intensität von e_T einbricht (vgl. Kap. 6.4). Dass sich das Signal von e_T so effizient durch die Xe-Deckschicht unterdrücken lässt, ist ein starkes Argument dafür, dass die Elektronen zumindest bei Bedeckungen bis 4 BL an der Grenzschicht zum Vakuum lokalisiert sind. Es wird Gegenstand weiterer Experimente sein, ob bei höheren Bedeckungen ein Übergang zu Volumenzuständen beobachtet werden kann.

6.7 Photochemie mit eingefangenen Elektronen: Erste Experimente und Ausblick

Der Großteil der Experimente zur Elektronendynamik an adsorbierten Eisschichten diente der Charakterisierung der Elektroneneinfangprozesse in strukturell verschiedenen Umgebungen. Ein wichtiges Ergebnis ist, dass sich durch den Lokalisierungsprozess der Wellenfunktionsüberlapp mit dem Metallsubstrat verringert. Ein Teil der in die Eisschicht injizierten Elektronen wird deshalb langsamer ins Substrat zurück transferiert, so dass die Anregungsenergie länger, in kristallinen Schichten sogar extrem lange in der Eisschicht verbleibt.

Ein weitergehender Schritt ist nun, die lokalisierten Elektronen auszunutzen, um mit ihrer Anregungsenergie Reaktionen auszulösen. Eine Möglichkeit dafür ist, zusätzlich zu Eis eine weitere Substanz zu adsorbieren. Es ist beispielsweise bekannt, dass in amorphem Eis angeregte Elektronen im Frühstadium der Solvatisierung effizient zur Dissoziation koadsorbiertes Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW) beitragen [Lu99, Lu01], ein Prozess, der wahrscheinlich eine wichtige Rolle bei der Bildung des Ozonlochs über den Polargebieten spielt.

Da in kristallinen Schichten die langlebigen Elektronenzustände vorzugsweise in Bereichen nahe der Eis/Vakuum-Grenzfläche lokalisiert sind, sollte es alternativ möglich sein, die Elektronen direkt mit aus der Gasphase auftreffenden Molekülen reagieren zu lassen. Dazu wurden erste Experimente durchgeführt, bei denen der Probe molekularer Sauerstoff (O_2) mit geringen Partialdrücken angeboten wurde. Die Probentemperatur wurde möglichst hoch gewählt, damit physisorbierter Sauerstoff nicht dauerhaft adsorbieren kann. Über das genaue Adsorptionsverhalten von O_2 auf kristallinem Eis ist aus der Literatur wenig bekannt. Experimente mit elektronenstimulierter Desorption zeigen jedoch, dass molekularer Sauerstoff auf Eisschichten mit geringer Porosität, wie man sie bei Präparationstemperaturen über 90 K erhält, nicht in größeren Mengen in die Eisschicht hinein diffundiert [Azr99]. Physisorbierte Multilagen desorbieren bereits bei Temperaturen < 35 K, von Ru(001) desorbiert die erste Lage bei 50 K [Sch90]. Der Probentemperatur ist allerdings dadurch eine obere Schranke gesetzt, dass die Intensität von e_T nicht bereits thermisch bedingt abnehmen sollte. Abbildung 6.23 zeigt eine derartige Messung. Das 2PPE-Spektrum als Funktion der Messzeit ist wieder als Falschfarbenplot dargestellt zusammen mit der integrierten Intensität von e_T (oben) und dem Sauerstoffpartialdruck (unten).

Entsprechend der hohen Temperatur von 68 K und der hohen Bedeckung von 9 BL fällt die Intensität von e_T bereits ohne Sauerstoffangebot leicht ab (vgl. Kap. 6.3 und 6.4.2). Nach knapp 40 s wurde O_2 mit einem Partialdruck von $3 \cdot 10^{-9}$ mbar in die UHV-Kammer eingelassen. Als Folge dessen wird e_T mit einer Abfallszeit $\tau_T = 5 \pm 1$ s ausgebleicht. Nach 90 s wurde der Laser geblockt und die Probe verfahren. Auf dem frischen Proben spot erhält man trotz konstanten O_2 -Druckes zunächst annähernd die Ausgangsintensität. Sie klingt jedoch wieder mit τ_T ab.

Was lässt sich aus den Messungen über den ablaufenden Prozess aussagen? Zunächst einmal sei festgestellt, dass die fast komplette Auslöschung von e_T ein weiteres starkes Indiz dafür ist, dass die langlebigen Elektronenzustände auch bei einer Bedeckung von nominell

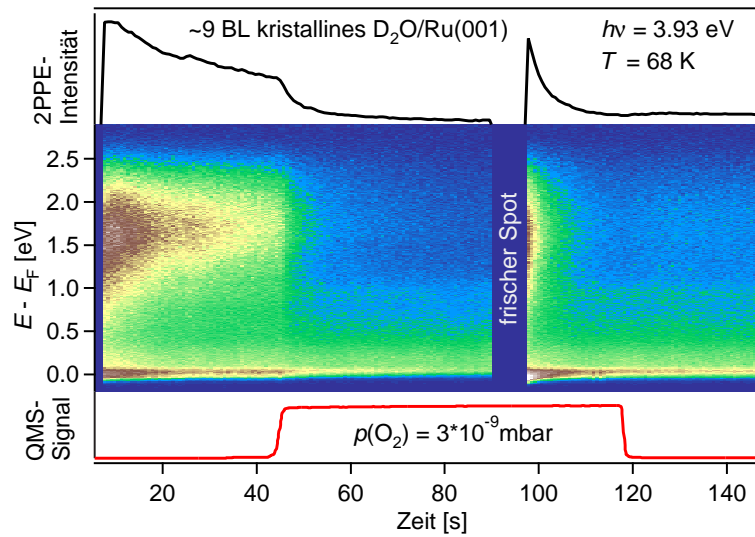


Abbildung 6.23: Einfluss von O_2 in der Gasphase auf die Intensität von e_T . (unten) Partialdruck von O_2 , (Mitte) Entwicklung des 2PPE-Spektrum aufgenommen mit $h\nu=3.93$ eV. Nach 90 s wurde die Position der Probe verändert, um eine frische Stelle zu beleuchten. (oben) Intensitätsverlauf integriert über das am rechten Rand markierte Energieintervall.

9 BL im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht lokalisiert sind. Andernfalls müsste der Sauerstoff in größeren Mengen in die Eisschicht hinein diffundieren, was nach den ESD-Experimenten sehr unwahrscheinlich erscheint.

Da die Intensität von e_T nicht proportional zum O_2 -Partialdruck reduziert wird, sondern bei konstant eingestelltem Druck exponentiell abfällt, werden bei dem Prozess nicht nur die angeregten Elektronen abgefangen, sondern es werden auch die Lokalisierungsplätze modifiziert, so dass sie für einen erneuten Elektroneneinfang nicht mehr zur Verfügung stehen. Die Zeitkonstante des Signalabfalls gibt Auskunft darüber, inwieweit der Sauerstoff bei einer Proben temperatur von 68 K überhaupt auf der Eisschicht adsorbiert. Nach der Theorie des idealen Gases ist die Zahl der pro Fläche und Zeit auftreffenden Gasmoleküle gegeben durch [Gre93]

$$\dot{j} = \frac{1}{2} \cdot \frac{p}{\sqrt{mkT}} \quad (6.14)$$

Bei einem Partialdruck $p=3 \cdot 10^{-9}$ mbar und einer Temperatur $T=300$ K in der UHV-Kammer ist $\dot{j}=10^{12}$ /(cm·s). Nimmt man einen Wechselwirkungsquerschnitt zwischen Sauerstoff und gefangenem Elektron in der Größenordnung eines Wassermolekül an, würde die Intensität von e_T mit einer Zeitkonstanten von ca. 1000 s abfallen. Die um einen Faktor 200 kürzere Abfallszeit im Experiment zeigt, dass die Sauerstoffmoleküle auch bei 68 K noch kurzzeitig adsorbieren und im Mittel über ~ 200 Gitterplätze diffundieren. Die Reaktion erfolgt also streng genommen auch in diesem Experiment nicht mit Sauerstoff aus der Gasphase, sondern mit sehr mobilen, adsorbierten Molekülen, wie in Abbildung 6.24 skizziert.

Anders als bei der Unterdrückung von e_T durch die Edelgasdeckschicht wird die Auslö-

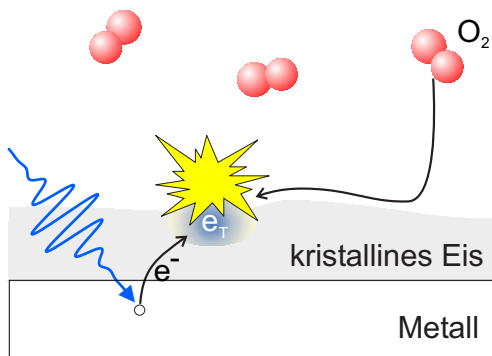


Abbildung 6.24: Reaktionsmechanismus von O_2 mit eingefangenen Elektronen (e_T): O_2 adsorbiert kurzzeitig auf der Oberfläche und wandert im Mittel über 200 Wassermoleküle ab. Wenn es ein eingefangenes Elektron trifft, kommt es zu einer Reaktion, die eine erneute Bevölkung des Lokalisierungsplatzes verhindert.

schung von e_T nicht nur durch Adsorption von O_2 an den Lokalisierungsplätzen hervorgerufen, sondern tatsächlich durch eine Wechselwirkung des Sauerstoffs mit den Überschusselektronen in bzw. an der Außenseite der Eisschicht. Andernfalls dürfte die Intensität von e_T beim Wechsel der Probenposition nicht so stark wieder ansteigen.

Welcher Prozess genau hinter der O_2 -induzierten Auslöschung von e_T steht, lässt sich nach den ersten Experimenten nicht genau sagen. Hier sind weitere systematische Untersuchungen erforderlich.

Es ist jedenfalls gezeigt, dass die Energie, die in eingefangenen Elektronen an der Oberfläche kristalliner Eisschichten gespeichert ist, zum Auslösen weiterer chemischer Reaktionen genutzt werden kann. Dazu werden in Zukunft Experimente mit verschiedenen relevanten Gasen durchgeführt werden, sowohl mit koadsorbierten Molekülen als auch, wie hier beschrieben, mit einem Gasangebot aus der Gasphase.