

7 Zusammenfassung und Ausblick

Gegenstand dieser Arbeit ist die Dynamik von Überschusselektronen in molekular dünnen Eisschichten adsorbiert auf Metalloberflächen. Besonderes Augenmerk galt Lokalisierungs- und Stabilisierungsprozessen angeregter Elektronen durch lokale Umordnung der umgebenden Wassermoleküle. Dieses als Elektronensolvatisierung bezeichnete Phänomen ist in der flüssigen Phase bereits intensiv untersucht wurden. Die hier vorgestellten Experimente eröffnen durch Anwendung oberflächenphysikalischer Methoden in verschiedener Hinsicht neue Einblicke in die fundamentalen Wechselwirkungsmechanismen zwischen dem Elektron und seiner molekularen Umgebung.

- Die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) ermöglicht es, direkt die zeitliche Entwicklung der an den Prozessen beteiligten elektronischen Zustände bezüglich ihrer Bindungsenergien und ihrer Besetzung zu untersuchen. Darüber hinaus lassen winkelabhängige 2PPE-Messungen Rückschlüsse auf die räumliche Ausdehnung lokalisierter Zustände zu, so dass das Wechselspiel zwischen Stabilisierung und Lokalisierung im Solvatisierungsprozess untersucht werden konnte.
- Von zentraler Bedeutung sind die Zusammenhänge zwischen der Dynamik angeregter Elektronen und der Struktur der molekularen Umgebung, die in adsorbierten Schichten gezielt beeinflusst werden kann. So findet man in amorphen und kristallinen Eisschichten sehr unterschiedliche Lokalisierungsphänomene, die auf extrem unterschiedlichen Zeitskalen beobachtet wurden.
- Ein weiterer wichtiger Aspekt dieser Arbeit ist, dass die Solvatisierung durch die Wechselwirkung der Eisschicht mit dem Metallsubstrat in Verbindung gebracht wird mit Ladungs- und Energietransferprozessen, die in der Photochemie an Oberflächen eine wichtige Rolle spielen.

In amorphen Eisschichten konnte die Frühphase der Bildung solvatisierter Elektronen beobachtet werden. Dieser Prozess ist schwerpunktmäßig auf der Cu(111)-Oberfläche untersucht worden. Direkt nach der Injektion optisch angeregter Elektronen aus dem Metall findet man in der Eisschicht eine elektronische Struktur, wie sie typisch ist für den Bereich des Leitungsbands in einem amorphen Halbleiter. Neben einem Band parallel zur Oberfläche delokalisierte Zustände treten insbesondere nahe dem Bandboden bei einer Bindungsenergie von 1.05 ± 0.05 eV lokalisierte Zustände auf.

Während die delokalisierten Zustände eine Lebensdauer von weniger als 20 fs aufweisen, kann für die lokalisierten Zustände über mehr als 1.5 ps der Anfang des Solvatisierungsprozesses beobachtet werden, bevor die Population durch Rücktransfer ins Metall weitgehend zerfallen ist. In dieser Zeit werden die Elektronen in amorphen Multilagenn um mehr als 300 meV stabilisiert, ohne dass die Bindungsenergie einen asymptotischen Wert erreicht.

Die fortschreitende Stabilisierung ist begleitet von einer dynamischen Einschnürung der Elektronenwellenfunktion. Mithilfe winkel- und zeitabhängiger 2PPE-Messungen ist es gelungen, diesen Prozess zu verfolgen. Dabei hat sich ein annähernd zeitunabhängiger Zusammenhang zwischen der Ausdehnung der Wellenfunktion und der Stabilisierung ergeben. Während die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen zu Beginn der Solvatisierung über einen Bereich mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 15 \AA verteilt ist, hat sich der Durchmesser nach einer Stabilisierung um 300 meV , wie sie etwa nach 1.5 ps erreicht wird, auf einen Bereich von etwa 10 \AA reduziert. Die Elektronen werden jedoch nicht nur parallel, sondern auch senkrecht zur Oberfläche zunehmend lokalisiert, wodurch die Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat abnimmt. Dieser Prozess äußert sich in einer stetigen Abnahme der durch Rücktransfer ins Metall bestimmten Zerfallsrate.

Die Dynamik des Solvatisierungsprozesses zeigt deutliche Unterschiede im Volumen der amorphen Eisschicht und im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht. Bei Bedeckungen $< 3 \text{ BL}$ verläuft die Stabilisierung anfangs etwa um einen Faktor vier schneller als in Multilagen. Strukturuntersuchungen mit Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskopie haben ergeben, dass $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ bei den niedrigen Bedeckungen Cluster mit einer Höhe von $2\text{--}4 \text{ BL}$ bildet, die bei Bedeckungen $> 3 \text{ BL}$ zu geschlossenen Schichten zusammenwachsen. Die schnelle Stabilisierungsdynamik wird auf die höhere Mobilität nicht voll mit Wasserstoffbrückenbindungen koordinierter Wassermoleküle am Rand der Cluster zurückgeführt.

Im Vergleich der Solvatisierungsdynamik in amorphen Eisschichten auf den beiden Substraten $\text{Cu}(111)$ und $\text{Ru}(001)$ wird der Einfluss des Populationszerfalls auf die beobachtete Stabilisierung deutlich. Die kürzere Relaxationszeiten angeregter Elektronen in Ru haben zur Folge, dass auch die Lebensdauern solvatisierter Elektronen viel kürzer sind als auf $\text{Cu}(111)$. Gleichzeitig wird eine schnellere Zunahme der Bindungsenergie beobachtet, die dadurch erklärt wird, dass jeweils die am schwächsten abgeschirmten Elektronen zurück transferiert werden. Sie ist also wiederum eine Manifestation des Zusammenhangs zwischen Stabilisierung und Lokalisierung solvatisierter Elektronen.

Die Elektronendynamik in kristallinen Eisschichten unterscheidet sich grundlegend von der in amorphem Eis. Anstelle der Solvatisierung auf der Femtosekundenzeitskala werden in kristallinen Eisschichten lokalisierte Elektronen mit einer Lebensdauer bis in den Minutenbereich beobachtet. Mit eigens entwickelten Spektroskopiemethoden konnte aufgedeckt werden, dass es sich dabei um Elektronen handelt, die aus Leitungsbandzuständen an speziellen Defekten der Eisstruktur (hier auch als Lokalisierungsplätze bezeichnet) im Bereich der Eis/Vakuum-Grenzschicht eingefangen werden. Der Prozess des Einfangs selbst wird auf der ultrakurzen Zeitskala nicht beobachtet. Nach 0.1 s besitzen die Elektronen bei 40 K eine Bindungsenergie von 1.88 eV und werden innerhalb von 10 min um weitere 400 meV stabilisiert. Die Stabilisierungsenergie ändert sich nicht-exponentiell mit der Zeit, erreicht aber auch nach 10 min noch nicht ihren asymptotischen Wert. Wie bei der Bildung solvatisierter Elektronen in amorphem Eis, so zeigt sich also auch hier, dass die Stabilisierung mit einer fortschreitenden Einschnürung der Wellenfunktion verknüpft ist.

Die Lebensdauern der eingefangenen Elektronen in kristallinen Eisschichten sind insofern überraschend, als sich die Elektronen wenige Ångström vor einer Metalloberfläche ca. 2 eV über dem Fermi-Niveau befinden. In dem einfachen Bild eines Elektrons, das in einem Potentialtopf lokalisiert und durch eine Barriere vom Metall separiert ist, sind unter An-

nahme realistischer Barrierenhöhen Lebensdauern im Minutenbereich kaum zu verstehen. Ein Erklärungsansatz ist hier, dass im Rahmen der Polaronbildung die Born-Oppenheimer-Näherung zusammenbricht und das Elektron durch die Kopplung an Solvatmoden effektiv stärker lokalisiert wird.

Der Stabilisierungsprozess ist zu verstehen als Solvatisierung eingefangener Elektronen, die in der Spätphase über einen dielektrischen Relaxationsprozess abläuft. Sie ist im Gegensatz zum Frühstadium der Solvatisierung stark temperaturabhängig. Für mittlere *Pump-Probe*-Verzögerungen von 0.1 s verschiebt sich der Peak im Spektrum zwischen 40 und 160 K von 2.1 eV über E_F bis nahe an das Fermi-Niveau. Das annähernd konstante Spektrum für Temperaturen >140 K deutet darauf hin, dass bei diesen Temperaturen die Elektronen innerhalb von 0.1 s voll stabilisiert sind. Der Verlauf der Solvatisierung kann also durch Variation der Temperatur statt der *Pump-Probe*-Verzögerung verfolgt werden.

Es zeigt sich ferner in Abhängigkeit der Temperatur eine nicht-monotone Änderung der Dichte an Lokalisierungsplätzen, an denen Elektronen langfristig eingefangen werden können. Sie kommt dadurch zustande, dass bei der Präparation Lokalisierungsplätze im Überschuss eingefroren werden, die bei langsamem Heizen zwischen 50 und 80 K ausheilen können, bevor thermisch bedingt neue entstehen.

Auf der Basis der 2PPE-Untersuchungen liegt nahe, dass es sich bei den Lokalisierungsplätzen um das Pendant zu DV-Defekten handelt, die im Volumen von kristallinem Eis für den Einfang von Elektronen verantwortlich gemacht werden. Dies wäre eine Anhäufung von freien O-D-Gruppen an Stellen, wo in der äußersten Lage einzelne Wassermoleküle fehlen.

Die Elektronendynamik in amorphen und in kristallinen Eisschichten unterscheiden sich deshalb so deutlich voneinander, weil in kristallinem Eis zur Verzerrung der lokalen Struktur, wie sie für die Solvatisierung erforderlich ist, eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muss, die in der amorphen Phase durch die ohnehin existierende Variation der lokalen Struktur nicht existiert. Deshalb können in amorphem Eis Elektronen aus schwach lokalisierten Zuständen startend solvatisiert werden. In kristallinem Eis hingegen muss zunächst ein definierter Defekt der Eisstruktur existieren, an dem ein Elektron eingefangen werden kann. Die beobachtete Relaxation auf langen Zeitskalen ist eher auf eine Änderung der Eiskonfiguration z.B. über Bjerrum-Defekte zurückzuführen als auf eine langsame Verzerrung der Eisstruktur. Damit zeigt das Solvatisierungsverhalten für Elektronen in amorphen und kristallinen Eisschichten große Ähnlichkeit mit dem Lösungsverhalten für Ionen in flüssigem Wasser und kristallinem Eis.

Die Verknüpfung der Solvatisierung mit dem Elektronentransfer macht die Untersuchungen in zweierlei Hinsicht interessant im Zusammenhang mit photochemischen Prozessen an Oberflächen. Zum Einen wird durch die Solvatisierung der injizierten Elektronen letztlich ein Teil der elektronischen Anregungsenergie aus dem Metall in Kernbewegungen des Adsorbats übertragen, ein Prozess, der den Schlüsselschritt in elektronisch vermittelten Reaktionen an Oberflächen darstellt. Ein Teil davon wird durch Schwingungskopplung dissipiert, ein Teil wird in einer Verzerrung der Eiskonfiguration gespeichert. Zum Anderen wird durch die Verzögerung des Rücktransfers aufgrund der zunehmenden Lokalisierung die Anregungsenergie länger in der Adsorbatschicht gehalten und steht damit länger zur Verfügung, um chemische Reaktionen mit weiteren Adsorbaten oder Gasphasenmolekülen

an der Eisoberfläche auszulösen. In dieser Arbeit werden erste Ergebnisse von Experimenten vorgestellt, die diesen Reaktionskanal demonstrieren. Hier eröffnet sich ein weites Feld für weitere Untersuchungen. Von besonderer Relevanz ist der Reaktionskanal in der Atmosphärenchemie. Als Beispiel sei die Spaltung von Fluorchlorkohlenwasserstoffen in polaren Stratosphärenwolken am Ende des polaren Winters genannt.

Des Weiteren ist ein Verfahren vorgestellt worden, mit dem man nicht nur die Stabilisierung eines elektronischen Zustands durch den Resonanz der Umgebung verfolgen kann, sondern auch teilweise die Destabilisierung desselben nach Photoemission des Elektrons. Dies ist in kristallinem Eis möglich, weil der Destabilisierungsprozess auf einer Zeitskala abläuft, auf der der Zustand mehrfach wieder besetzt werden kann.

Ausblick

Aus den hier vorgestellten Ergebnissen ergibt sich eine ganze Reihe weiterführender Fragestellungen, von denen viele das Feld der zuvor unbekanntem langlebigen Elektronenzustände in kristallinem Eis betreffen. Hier wäre es beispielsweise eine Herausforderung, die Lücke von 10 Größenordnungen in den auflösbaren Zeitskalen der Stabilisierungsdynamik eingefangener Elektronen zu schließen. Ein Teil dessen wäre mit einem ns-Lasersystem sicherlich realisierbar. Darüber hinaus ergeben sich aus dem demonstrierten Verfahren zur Untersuchung der Relaxationsdynamik der Solvathülle und, wie bereits angesprochen, aus der Möglichkeit, chemische Reaktionen durch eingefangene Elektronen auszulösen, viele neue Möglichkeiten. Der große Einfluss der Adsorbatstruktur auf die Elektronendynamik zeigt außerdem, dass ein vollständiges Verständnis (so weit ein solches überhaupt erlangt werden kann) nicht nur die Auflösung der Prozesse bzgl. Zeit und Energie voraussetzt, sondern auch atomare räumliche Auflösung erfordert. Die in Zusammenarbeit mit der Gruppe von K.-H. Rieder und K. Morgenstern ausgeführten STM-Untersuchungen unter entsprechenden Versuchsbedingungen stellen einen wichtigen Schritt in diese Richtung dar.