

Kapitel 6

Elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern

In diesem Kapitel wird die in Abschnitt 2.1.3 beschriebene elektroneninduzierte Manipulation genutzt, um Wassermoleküle in *kristallinen* Eisclustern durch Injektion von Elektronen ins Leitungsband zu dissoziieren.

Mit elektroneninduzierter Manipulation wurden von Morgenstern et al. [12] an kleinen *amorphen* Eisclustern Kristallisierung und die darauf folgende Dissoziation der Moleküle induziert. Die Cluster dissoziieren dabei erst dann, wenn die Kristallisierung bereits abgeschlossen ist. Die Spannungsreihen an amorphen und kristallinen Clustern aus Kapitel 5 geben bereits einen Hinweis auf die Existenz der Unterkante des Leitungsbandes von Eis bei ~ 3 V. Ähnliche Werte wurden auch in 2PPE-Messungen an Eisfilmen auf Cu(111) gemessen [142, 143, 169, 170]. Das Leitungsband von Eis entsteht aus den antibindenden Molekülorbitalen $4a_1$ und $2b_2$ [116–118] (Abb. 4.2, S. 57), wobei ein Verlust der vierfachen Koordination, wie zum Beispiel in Wasser, wieder zu einer Lokalisierung von (antibindenden) Zuständen entlang der OH-Bindung führt [118] und einen möglichen Dissoziationspfad durch Elektronenanlagerung (DEA) eröffnet.

Bei der hier vorgestellten Untersuchung der Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern werden zwei Prozesse beobachtet, die direkte Dissoziation von Einzelmolekülen an der Clusteroberfläche und die indirekte Dissoziation an der Grenzfläche zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen.

An diesem Beispiel wird die Vergleichbarkeit von Oberflächenprozessen deutlich, welche einerseits durch Elektronen aus der Tunnelspitze eines RTM und andererseits durch heiße Substratelektronen einer fs-Laseranregung induziert werden. Beide Anregungsarten beginnen mit der direkten Anlagerung eines Elektrons an ein LUMO-Orbital des Adsorbats. Der Vergleich solcher Systeme ist deshalb der Schlüssel zum Vergleich von Elektronentransfermechanismen in den beiden Anregungsarten.

Das Kapitel ist wie folgt aufgebaut. In Abschnitt 6.1 wird die elektroneninduzierte Dis-

soziation anhand einer Anregungsserie vorgestellt. Aus den Dissoziationsraten wird die Ordnung der Anregung und die Schwellenspannung ermittelt. Unterschiede zwischen dissoziierten und kristallinen Bereichen werden in Abschnitt 6.2 aufgezeigt. Aus den Ergebnissen aus Abschnitt 6.1 und Abschnitt 6.2 wird in Abschnitt 6.3 dann ein Anregungsmodell entwickelt.

6.1 Anregung durch direkte Injektion ins Leitungsband

Die Untersuchung der elektroneninduzierten Dissoziation wird an kristallinen Eisclustern durchgeführt, wie sie durch Heizen von amorphen Clustern auf 137 K entstehen (siehe Abschnitt 5.2.4). Damit ist im Gegensatz zur Dissoziation von amorphen Clustern [12] eine Trennung der Dissoziation von der Kristallisierung möglich. Die elektroneninduzierte Anregung wurde bei Strömen von 0.1–1.6 nA und Spannungen (Elektronenenergien) zwischen 2.5(e)V und 4.0(e)V durchgeführt. Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, wird die Tunnelspitze dabei über den Cluster bewegt, die Höhenregelung der Spitze wird ausgeschaltet und die Tunnelspannung auf einen Wert zwischen 2.5 und 4.0 V gesetzt. Die Elektronen tunneln dabei von der Tunnelspitze durch den kristallinen Eisfilm zum Kupfersubstrat. Bei einer Anregungsdauer zwischen 0.2 und 0.8 s ergeben sich Strom-Zeit-Kurven, aus denen sich die Anregungsrate ermitteln lässt. In Abbildung 6.1 ist exemplarisch eine Serie dargestellt. In a sind auf dem rechten Cluster die Positionen der Tunnelspitze markiert, an denen mit der angegebenen Spannung (2.7–3.7 V) und einem Strom von (0.35 ± 0.05) nA für die Dauer von 0.72 s angeregt wird. Bild b zeigt die sich ergebenden Strom-Zeit-Kurven für 2.9 und 3.5 V. Aus Vorexperimenten wurde für die Anregung eine Schwelle von 3 nA ermittelt, bei der sich erste Veränderungen im Tunnelbild über dem Cluster zeigen. Für 2.9 V ist diese Schwelle markiert und ergibt eine Rate von ungefähr $1 \cdot 10^{-9}$ veränderten Molekülen pro Elektron. Im Zuge der Anregung steigt der Tunnelstrom um einen Faktor > 30 . Aus der Strom-Zeit-Kurve für 3.5 V lässt sich hingegen keine Rate ermitteln, hier steigt der Tunnelstrom simultan zum Setzen der Anregungsenergie auf fast das 100fache des Anregungsstroms. Im weiteren Verlauf nimmt der Strom allerdings wieder ab und erreicht bei 0.55 s den Wert des Ausgangsstroms von 0.35 nA, die Anregung ist zu diesem Zeitpunkt bereits vollständig abgeschlossen. Das Ergebnis der Anregungsserie ist in Bild c dargestellt. Der Eiscluster hat im Umkreis von bis zu 4.5 nm um die jeweilige Stelle der Anregung ein scheinbares Loch. Bezüglich der Eisoberfläche ergeben sich negative scheinbare Höhen von mehreren 100 pm. Außerdem ist eine für den Anregungsprozess charakteristische Schwellenspannung zu erkennen. Während sich das Erscheinungsbild des Clusters an der Stelle der Anregung mit 2.7 V und 2.8 V (obere zwei Anregungspunkte) nicht verändert hat, sind sichtbare Veränderungen erst bei einer Anregung mit 2.9 V zu erkennen. Die Schwellenspannung liegt somit bei ungefähr 2.9 V. Sie wird im weiteren Verlauf dieses Abschnitts noch präziser ermittelt. Auf dem linken Cluster in Abbildung 6.1 c wurde an den markierten Stellen zwischen -2.5 V und -4.0 V mit dem gleichen Strom und für die gleiche Dauer angeregt. Die Elektronen tunneln nun von besetzten Zuständen des

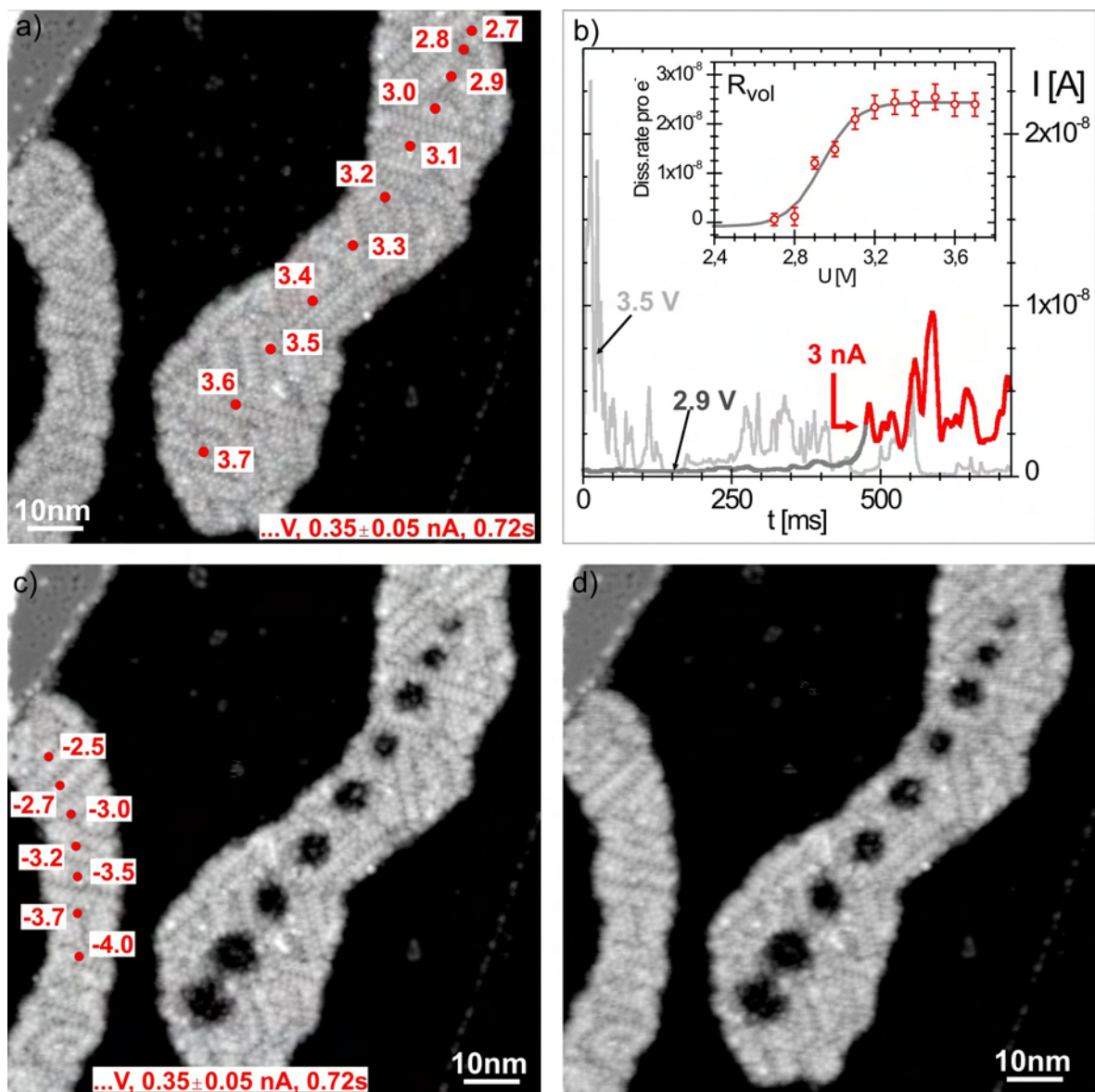


Abbildung 6.1: Dissoziation kristalliner Eisluster auf Cu(111). a) Facettierte, vollständig kristalline Eisluster, Anregungspunkte mit Parametern sind markiert; b) Strom-Zeit-Kurven für 2.9 V und 3.5 V, Inset: Aus dem Volumen der dissoziierten Bereiche ermittelte Dissoziationsrate R_{vol} ; c) Ergebnis der Anregung, Anregungspunkte in negative Stromrichtung am benachbarten Cluster sind markiert; d) Ergebnis der Anregung (Tunnelparameter 0.4 V, 2.7 pA).

Kupfersubstrates an der Fermienergie durch den Eisluster in unbesetzte Spitzenzustände. Es ergeben sich keine Veränderungen in den Strom-Zeit-Kurven und im Tunnelbild (d). Diese starke Asymmetrie zwischen positiven und negativen Tunnelspannungen deutet auf eine Anregung hin, die durch die Anlagerung eines Elektrons in ein Molekülorbital bzw. in ein Band induziert wird.

Aus Abschnitt 5.2.4 ist die Struktur und die wahre Höhe der kristallinen Eisluster be-

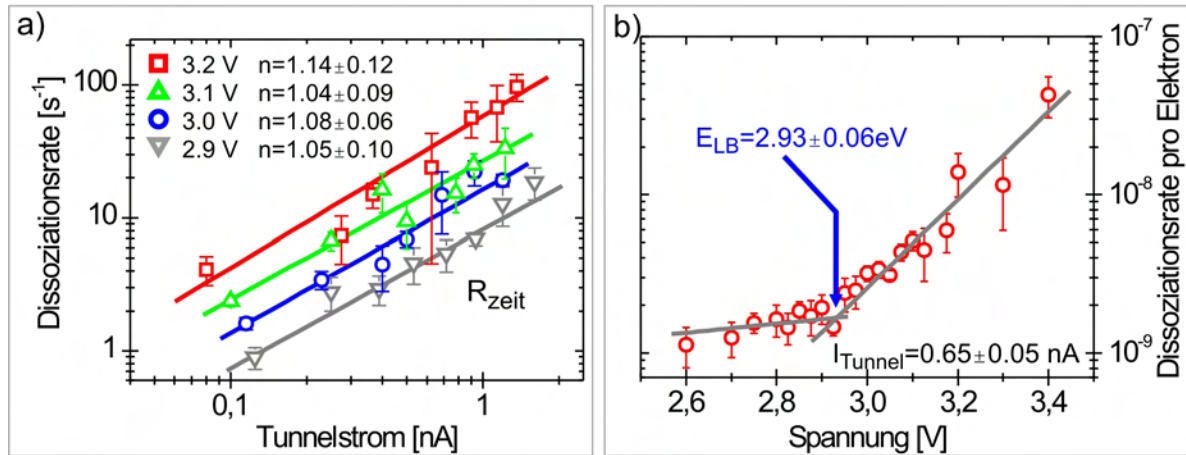


Abbildung 6.2: Identifizierung der Anregungsart und Schwellenenergie der Anregung. a) Doppelt logarithmische Auftragung der Dissoziationsrate gegen den Tunnelstrom für 2.9, 3.0, 3.1 und 3.2 V Anregungsspannung, Anstieg n ergibt direkt die Zahl der beteiligten Elektronen; b) Logarithmische Auftragung der Dissoziationsrate gegen die Spannung für $(0.65 \pm 0.08) \text{ nA}$ ergibt Unterkante des Leitungsbandes zu $E_{LB} = (2.93 \pm 0.1) \text{ eV}$.

kannt. Aus dem Volumen der dissoziierten Bereiche läßt sich die Anzahl der dissoziierten Moleküle und aus der Fläche unter der Strom-Zeit-Kurve die Anzahl der durch den Cluster getunnelten Elektronen ermitteln. Die für diese Serie daraus erhaltenen Anregungsraten pro Elektron sind in Abbildung 6.1 b im Inset gezeigt. Ab einer Spannung von 3.3 V zeigt die so ermittelte Rate R_{vol} Sättigungswerte von $2.5 \cdot 10^{-8}$ pro Elektron. R_{vol} dient der Separation der bei der Anregung ablaufenden Prozesse und wird in Abschnitt 6.3 diskutiert.

Zur Auswertung der aus den Zeiten bis zum Erreichen des charakteristischen Schwellenstroms ermittelten Raten wird ein Verfahren verwendet, mit dem sich durch inelastisch tunnelnde Elektronen induzierte Oberflächenreaktionen beschreiben lassen [26, 30–35]. Das zugrundeliegende Modell ist eine Anregung von Schwingungen entlang der Reaktionskoordinate durch tunnelnde Elektronen. Je nach Tiefe des Potentials sind dabei unter Umständen mehrere Elektronen notwendig, die die Schwingung bis zur Überwindung der Potentialschwelle schrittweise anheizen (Abschn. 2.1.3, Abb. 2.5 a). Für die Reaktionsrate R gilt dann $R \propto I_{Tunnel}^n$, mit I_{Tunnel} dem Tunnelstrom und n der Anzahl der an der Reaktion beteiligten Elektronen. Aus der doppelt logarithmischen Auftragung der Rate nach dem Anregungsstrom folgen somit Geraden, deren Anstieg direkt die Anzahl der beteiligten Elektronen angibt. Wird die Reaktion über eine Anlagerung eines Elektrons in ein Orbital getrieben, so läßt sich das aus der Photochemie bekannte MGR-[27, 28] bzw. Antoniewicz-Modell [29] zuhelfe nehmen, welches durch Misewich et al [36] auf multiple elektronische Anregung erweitert wurde (Abschn. 2.1.3, Abb. 2.5 b und c). Das Pendant zum Tunnelstrom ist die absorbierte Laserfluenz, für die Reaktionsrate ist es die Reaktionsausbeute. Einelektronenprozesse führen zu einem linearen Zusammenhang zwischen Fluenz und Ausbeute. Es existiert eine Schwellenenergie. Bei nichtlinearer Abhängigkeit

sind mehrere Elektronen beteiligt, wobei hier die Anzahl wegen der Komplexität der Anregung nicht dem Exponenten entspricht.

Zur Ermittlung des Exponenten n wurden vier Spannungen im Bereich der Schwellenspannung gewählt: 2.9, 3.0, 3.1 und 3.2 V. Abbildung 6.2 a zeigt die doppelt logarithmische Auftragung der Anregungsrate R_{zeit} gegen den Tunnelstrom. Für jede Spannung wurden bis zu 100 Anregungszeiten ausgewertet. Jeder Punkt repräsentiert damit mindestens 10 Einzelzeiten. Als Anstieg ergibt sich für alle vier Spannungen ~ 1 . Es ist damit nur ein Elektron an der Anregung eines Moleküls beteiligt.

Aus der Auftragung der Rate gegen die Tunnelspannung für einen festen Tunnelstrom läßt sich die Schwellenspannung ermitteln, die bei direkter Schwingungsanregung die Energie der Schwingung und bei Elektronenanlagerung die Energie der Unterkante des Leitungsbandes/des Orbitals ist. In Abbildung 6.2 b ist dies für $I_{Tunnel}=(0.65\pm 0.08)$ nA dargestellt. Dafür wurden über 300 Einzelanregungen ausgewertet. Die logarithmische Auftragung der Raten wurde gewählt, um besser zwischen den beiden Bereichen unterhalb und oberhalb der Schwellenspannung unterscheiden zu können. Auffällig ist, daß die Rate nicht sättigt. Das liegt an der Breite des Leitungsbandes in das angeregt wird. Diese beträgt mehr als 1 eV [116–118]. Somit kann die Oberkante des Leitungsbandes aufgrund der effizienten Anregung verbunden mit einem Stromanstieg über mehrere Größenordnungen nicht ermittelt werden. Durch lineare Regression in den Bereichen unter- und oberhalb der vermeintlichen Schwelle ergeben sich zwei Geraden, aus deren Schnittpunkt sich die Schwellenspannung und damit die Unterkante des Leitungsbandes in kristallinem Eis zu (2.93 ± 0.06) eV bestimmen läßt.

Zur Diskussion der Einzelprozesse der Anregung in Anlehnung an den Unterschied der Dissoziationsrate aus Abbildung 6.1 b (Inset) und Abbildung 6.2 a sei auf Abschnitt 6.3 verwiesen. Dafür notwendige elektronische Eigenschaften werden im folgenden Abschnitt vorgestellt.

6.2 Dissoziierte und kristalline Bereiche

In Abbildung 6.3 werden die unterschiedlichen Abbildungseigenschaften beider Spezies gezeigt, die auf signifikante Unterschiede in der elektronischen Struktur schließen lassen. An den in a mit Pfeilen gekennzeichneten Stellen wurde mit den angegebenen Spannungen zwischen 2.7 und 3.6 V und einem Strom von 0.4 nA angeregt. Bild b zeigt das Ergebnis bei ähnlichen Tunnelparametern wie in a. Die durch die Anregung veränderten Bereiche erscheinen wieder als kraterähnliche Vertiefungen. Die Tunnelbilder c und d zeigen denselben Cluster bei höheren Tunnelspannungen. Erkennt man bei 1.4 V noch die Umrisse der tiefer erscheinenden Bereiche, so haben diese bei 2.4 V zum Teil sogar größere scheinbare Höhen. Durch die Elektroneninduzierte Manipulation wird demnach nicht, wie man aus Abbildung 6.3 b vermuten könnte, Material abgedampft, sondern wie bei Morgenstern et al. [12] die Struktur der Cluster verändert. Die Moleküle werden also höchstwahrscheinlich dissoziiert. Die veränderte elektronische Struktur der dissoziierten Bereiche führt zu veränderten Leitfähigkeiten und demnach zu anderen scheinbaren Höhen. Eine

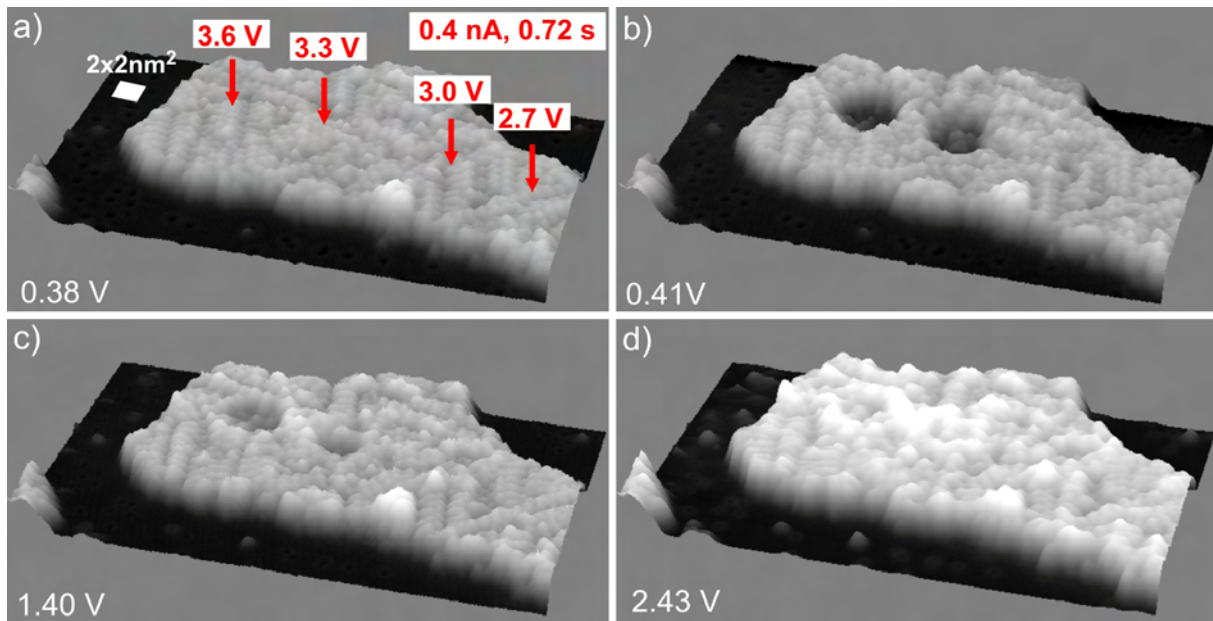


Abbildung 6.3: 3D-Bilder teilweise dissoziierter Cluster. a) Cluster vor der Dissoziation mit Kennzeichnung der Anregungspunkte; b) Tunnelbild bei ähnlichen Tunnelparametern wie in a) nach der Anregung; c) und d) Tunnelbilder bei höheren Tunnelspannungen (3 pA).

ausgeprägte Bandlücke wird durch ein mehrere 100 meV tiefer liegendes Band/Orbital begrenzt. In Abbildung 6.4 sind diese Beobachtungen in einer Spannungsreihe zusammengefaßt. Dafür wurden die scheinbaren Höhen zwischen 0.4 und 2.5 V von kristallinen Bereichen (Kreise), dissoziierten Bereichen (Dreiecke) und Randbereichen (Quadrate) ausgemessen. In a sind die Absolutwerte, in b die mittleren Relativwerte im Vergleich zu den kristallinen Bereichen aufgetragen und die zugehörigen Tunnelbilder mit der Markierung der Meßpunkte eingefügt. Wie in Abbildung 6.4 a deutlich zu erkennen ist, ändert sich bis 2.0 V nichts an der scheinbaren Höhe der kristallinen Bereiche (Facettenkamm: 0.35 nm scheinbare, 1.2 nm wahre Höhe), die der dissoziierten Bereiche nimmt hingegen von wenigen 10 pm bei 0.4 V auf bis zu dem Zehnfachen bei 2.0 V zu. Ab 2.0 V nimmt die scheinbare Höhe beider Bereiche zu. Die relativen Höhen in b verdeutlichen diesen Trend. Ab 2.0 V erfolgt der weitere Anstieg praktisch parallel. Eingezeichnet ist ein zusätzlicher Messpunkt bei 2.75 V einer anderen Serie, aus dem zu erkennen ist, daß sich die relativen Höhenunterschiede dann auf weniger als 0.1 nm beschränken.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften mit dem RTM wird üblicherweise Tunnelspektroskopie verwendet. Die direkte Messung von dI/dU an Wasser/Eis ist wegen der schwachen Bindungen sehr schwierig und auf wenige 100 meV um die Fermienergie beschränkt. Vor allem an den Randbereichen der Cluster führen Tunnelströme von wenigen 10–100 pA, die für ausreichende Signalstärke benötigt werden, schnell zum schwingungsvermittelten Abspalten von Wassermolekülen. Außerdem ist durch die geringe scheinbare Höhe der kristallinen Schichten bei kleinen Tunnelspannungen der Spitzenabstand zum Kupfersubstrat über den Clustern in der Größenordnung der wahren Höhe, was die Wech-

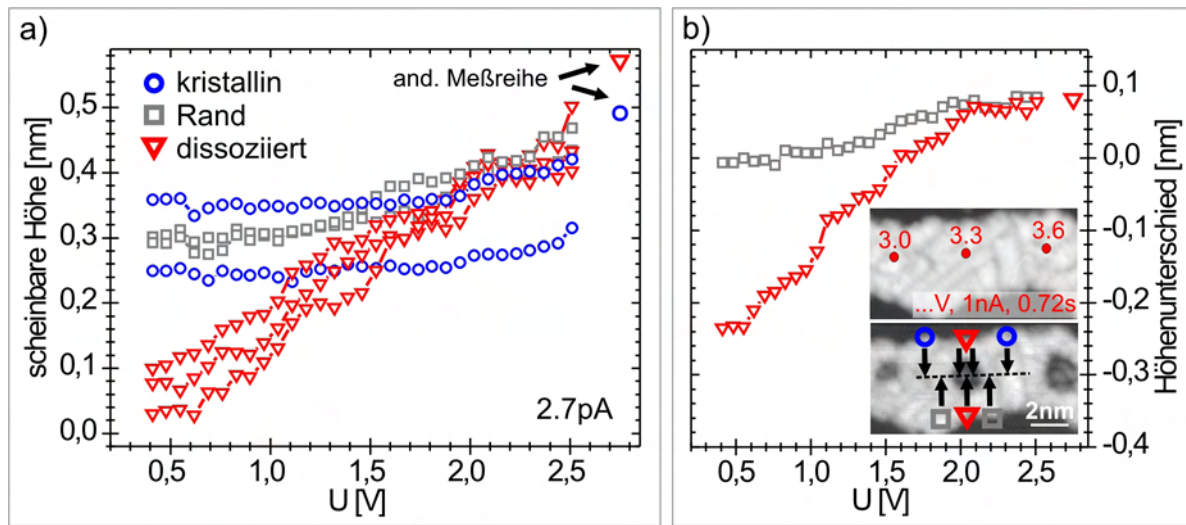


Abbildung 6.4: Spannungsreihe von kristallinen Bereichen (Kreise), dissoziierten Bereichen (Dreiecke) und Randbereichen (Quadrate). a) Absolutwerte der scheinbaren Höhen; b) Im Vergleich zu kristallinen Bereichen mittlere Relativwerte für Randbereiche und dissoziierte Bereiche, Inset: Tunnelbilder mit Angabe der Anregungs- und Meßpunkte (0.38 V, 2.7 pA).

selwirkung zwischen Spitze und Molekül noch verstärkt (siehe Abschn. 5.2.1, Abb. 5.6). Abbildung 6.5 vergleicht die Spektren über kristallinen Bereichen (gestrichelt) und dissoziierten Bereichen (durchgezogen) zwischen -200 und +200 mV. Im oberen Graphen sind die I-U-Kurven und im unteren die gemessenen zugehörigen dI/dU -Kurven angegeben, die sich aus der Mittelung aus bis zu 10 qualitativ gleichen Spektren ergeben. Eingezeichnet sind ebenfalls die Spektren über der sauberen Oberfläche, die keine eigene Struktur haben und so eine saubere Spitze anzeigen. Es zeigen sich vollkommen gegensätzliche Verläufe. Mit den unterschiedlichen Leitfähigkeit für >-40 mV lassen sich beispielsweise die Kontrastunterschiede in den Tunnelbildern erklären.

Für die Diskussion der elementaren Prozesse der Dissoziation wichtiger und bereits in den Spannungsreihen aus Abbildung 6.4 a) deutlich zu unterscheiden sind die Bereiche der Unterkante des Leitungsbandes (bzw. LUMO). Dafür wurden Serien von I-U-Kurven zwischen 0 und 2,5 bzw. 3 V gemessen. Abbildung 6.6 zeigt diesen Vergleich. Die Kurven ergeben sich aus der Mittelung von ungefähr 30 Einzelkurven. Die Messung bis zu mehreren V ist möglich, da die Aufnahmedauer eines I-U-Spektrums nur 0,5 s beträgt, im Gegensatz zu >120 s für dI/dU -Spektren. Deutlich zu erkennen ist der bei mehreren 100 mV zu kleineren Spannungen verschobene steile Anstieg an der Unterkante des Leitungsbandes/Orbitals in den dissoziierten Bereichen. Hingewiesen sei hier auf die unterschiedlichen Absolutwerte der Tunnelströme die einen quantitativen Vergleich erschweren. Dieser Unterschied ergibt sich wegen der vollkommen unterschiedlichen Leitfähigkeiten und ist eine Folge der Spektroskopietechnik. Zur Aufnahme eines Spektrums wird die Spitze unter zerstörungsfreien Tunnelbedingungen ($\sim 0,5$ V, ~ 2 pA) über die zu spektroskopierende Stelle bewegt, die Höhenregelung ausgeschaltet und dann die Startspannung des Spektrums gesetzt. Verglichen mit den scheinbaren Höhen aus Abbildung 6.4 a), die

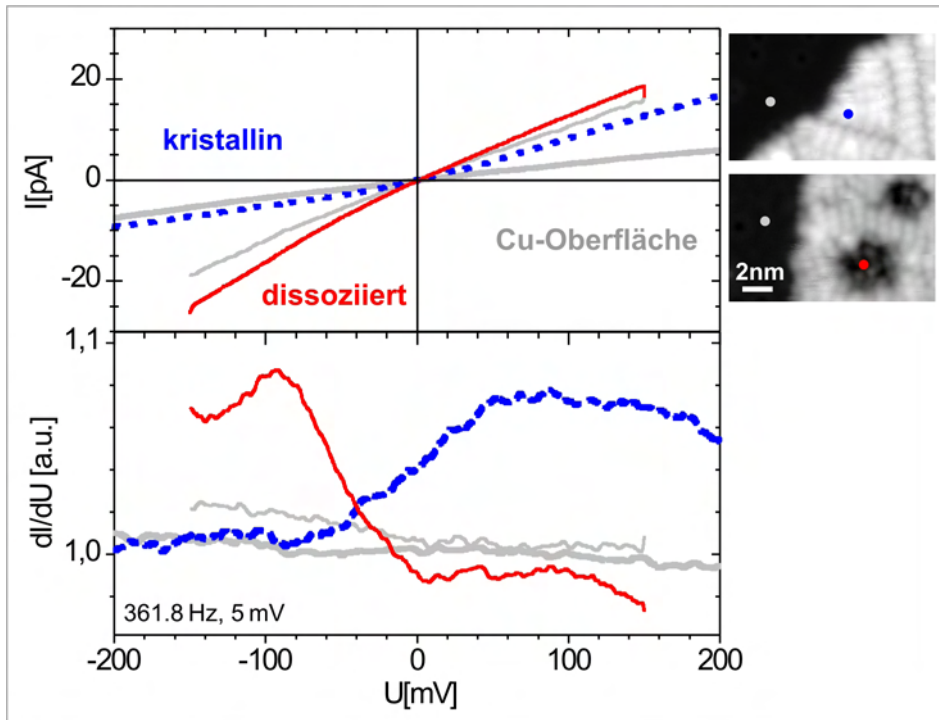


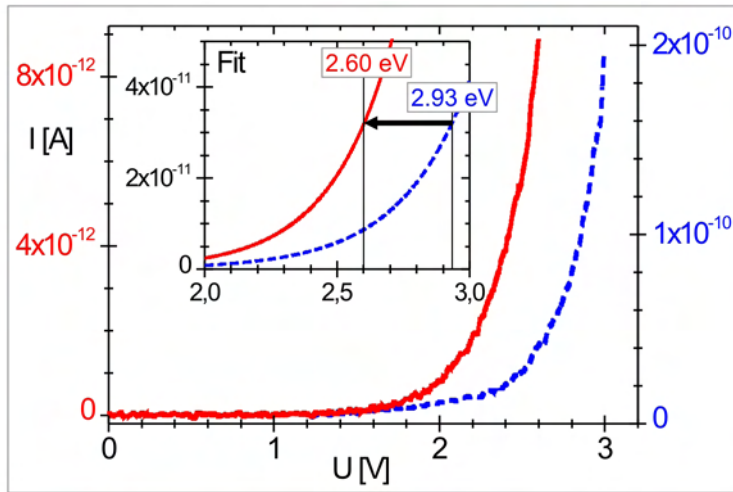
Abbildung 6.5: Strom-Spannungskurven zwischen -200 mV und $+200\text{ mV}$ und die dazugehörigen dI/dU -Kurven von kristallinen Bereichen (gestrichelt) und dissoziierten Bereichen (durchgezogen) mit Vergleichsspektren über sauberer Oberfläche (hell). Die Positionen der Spektren sind oben links in den Tunnelbildern angezeigt (0.38 V , 2 pA).

umgekehrt in erster Näherung ein Maß für den Tunnelstrom bei fester Spitzenhöhe sind, ergeben sich vollkommen unterschiedliche Ströme. So steigt die scheinbare Höhe der dissoziierten Bereiche bis 2.5 V um 0.5 nm . Die logarithmische Abhängigkeit der Spitzenhöhe vom Tunnelstrom führt dann in erster Näherung zu einem Anstieg des Stromes um 5 Größenordnungen, wohingegen bei den kristallinen Bereichen nur eine Größenordnung zu erwarten ist.

Durch Veränderung der Spitzenhöhe nach dem Ausschalten der Regelung lassen sich diese Unterschiede in Grenzen ausgleichen. Zum direkten Vergleich wurden beiden Kurven exponentielle Verläufe angepaßt. Um nun den energetischen Unterschied der Lage der Bandkante zu ermitteln, wurde die in Abschnitt 6.1 bestimmte Unterkante von $\sim 2.93\text{ eV}$ für die kristallinen Bereiche als Referenz benutzt. Die Unterkante des Leitungsbandes des dissoziierten Bereiches ergibt sich dann aus der Differenz der angepaßten Exponentialfunktionen am Referenzwert zu $(2.60 \pm 0.06)\text{ eV}$ (Inset in Abbildung 6.6).

6.3 Modell der elektroneninduzierten Dissoziation

In Abschnitt 6.1 wurden für die Dissoziation von kristallinen Eislustern auf zwei unterschiedlichen Wegen spannungsabhängige Dissoziationsraten ermittelt. Die eine Rate R_{vol}

**Abbildung 6.6:**

I-U-Kurven über kristallinen Bereichen (- -) und dissoziierten Bereichen (-) im Bereich der Unterkante des Leitungsbandes; Inset: Abschätzung der Unterkante für die dissoziierten Bereiche.

wurde aus dem dissoziierten Volumen und der bei der Anregung durch den Cluster getunnelten Elektronen ermittelt (Abb. 6.1 b, Inset). Die andere Rate R_{zeit} ergibt sich aus den Zeiten bis zum Einsetzen der Dissoziation und ist in Abbildung 6.2 dargestellt. Der Prozess, der sich mit R_{zeit} beschreiben läßt, kann mit der Anlagerung eines Elektrons in ein antibindendes Orbital des Wassermoleküls verstanden werden. Die Ausbildung einer dafür notwendigen Lokalisierung im kristallinen Eis ergibt sich aus den Messungen von Cavalleri et al. [118]. Dort wird diese Lokalisierung an Wasser gezeigt und aus der Erniedrigung der Koordination im Vergleich zu Festkörpereis geschlossen. Alle Wassermoleküle auf der Oberfläche der Eiscluster haben ebenfalls eine erniedrigte Koordination. Die Moleküle auf dem Kamm einer Facette und in den Randbereichen sind sogar nur über eine statt vier Wasserstoffbrücken an den Cluster gebunden (Abschn. 5.2.4).

Vergleicht man allerdings die Spannungsabhängigkeit von R_{vol} und R_{zeit} , so ergeben sich zwei wesentliche Unterschiede. Abbildung 6.7 a zeigt nochmals R_{vol} . Es wurden weitere Messpunkte aus anderen Anregungsreihen eingefügt, die den Verlauf bestätigen. In b sind beide Raten gezeigt. Der Übersicht wegen ist der Verlauf R_{vol} als gestrichelte Kurve dargestellt. Der erste Unterschied ist der zu niedrigeren Spannungen verschobene Anstieg von R_{vol} , der zweite ist die Sättigung, während R_{zeit} nicht sättigt. Um das zu verstehen, wird der in Abschnitt 6.2 ermittelte energetische Unterschied der Unterkante der Leitungsbänder von ~ 300 meV benutzt. Nähert man an R_{zeit} eine Exponentialfunktion und verschiebt diese um ~ 300 mV zu niedrigeren Spannungen, so kann dadurch der Anstieg von R_{vol} beschrieben werden (Abb. 6.7). R_{vol} wird demzufolge von Prozessen bestimmt, die über die dissoziierten Bereiche vermittelt werden. Die Sättigung von R_{vol} läßt sich mit der unterschiedlichen Bestimmung der Rate verstehen. Wie in Abbildung 6.1 b für eine Anregungsspannung von 3.5 V gezeigt, läßt sich dort R_{zeit} nicht bestimmen, da der Schwellstrom simultan zum Setzen der Anregungsspannung erreicht wird. Ab Spannungen von ~ 3.5 V ist somit keine Aussage über eine mögliche Sättigung mehr möglich. Unabhängig von diesen Anregungszeiten läßt sich R_{vol} aus den dissoziierten Volumina auch für größere Spannungen bestimmen.

Für die hier vorgestellte elektroneninduzierte Dissoziation ergeben sich somit zwei Pro-

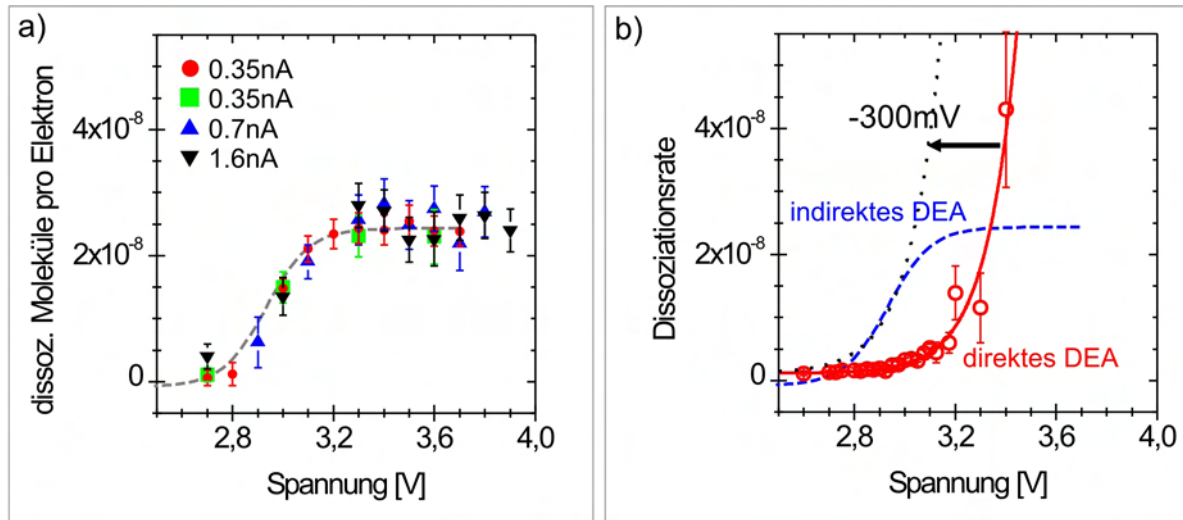


Abbildung 6.7: Vergleich der spannungsabhängigen Dissoziationsraten. a) Aus dem dissoziierten Volumen bestimmte Dissoziationsrate R_{vol} aus Abbildung 6.1 b) mit zusätzlichen Meßpunkten; b) R_{vol} repräsentiert durch Kurve (- -) im Vergleich zur Dissoziationsrate aus den Anregungszeiten R_{zeit} . Der Anstieg von R_{vol} wird durch eine um 300 mV verschobene an R_{zeit} angepaßte Exponentialfunktion beschrieben.

zesse. Der eine ist die Dissoziation von Einzelmolekülen an der Oberfläche der Cluster durch die Anlagerung in ein antibindendes Orbital (DEA). Der andere ist die Dissoziation an der Grenzfläche zwischen bereits dissoziierten Molekülen/Bereichen und kristallinen Bereichen, die durch Injektion ins Leitungsband der dissoziierten Bereiche erfolgt.

6.4 Zusammenfassung

Die elektroneninduzierte Dissoziation von Wassermolekülen in kristallinen Eisclustern auf Cu(111) wurde hier mit dem RTM untersucht.

Durch die Auswertung der Dissoziationsraten und der elektronischen Struktur konnten die dabei ablaufenden Prozesse verstanden werden. Der erste ist die Dissoziation von einzelnen Wassermolekülen an der Oberfläche der Cluster durch Anlagerung an ein antibindendes Orbital. Als Unterkante des Leitungsbandes bzw. Orbitals wurde (2.93 ± 0.06) eV ermittelt. Der zweite Prozesse wird über die erzeugte dissoziierte Spezies ebenfalls über Injektion ins Leitungsband vermittelt und ist die Dissoziation an der Grenzfläche zum kristallinen Bereich. Das Leitungsband der dissoziierten Spezies beginnt bereits bei ~ 2.6 eV oberhalb der Fermienergie.

Die dissoziative Elektronenanlagerung von $D_2O/Cu(111)$ ist damit ein Beispiel für einen Verknüpfungspunkt zwischen den mit dem RTM ausgelösten Oberflächenprozessen und denen, die durch laserangeregte Substratelektronen ausgelöst werden, und kann mit dem MGR-Modell beschrieben werden.