Freezing Hot Electrons

Electron Transfer and Solvation Dynamics at D_2O and NH_3 – Metal Interfaces

Im Fachbereich Physik der
Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Anne Julia Stähler

May 2007

An electronic version of this work (PDF) will be available on the dissertation server of the Freie Universität Berlin (http://www.diss.fu-berlin.de).

This work was done between July 2004 and May 2007 in the group of Professor Martin Wolf at the Physics Department of the Freie Universität Berlin.

Berlin, in May 2007

1st referee: Prof. Dr. Martin Wolf

2nd referee: Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

Date of defense: July 5, 2007

Wer spricht von siegen? Überstehn ist alles.
Rainer Maria Rilke

Abstract

Heterogeneous electron transfer is highly important for a variety of different fields, such as photochemistry, development of nanoscale molecular electronic devices, and solar cells. Understanding the fundamental processes of charge transfer is thus of vital significance for future applications. As excess electrons in polar environments, such as water or ammonia, dynamically localize and stabilize (solvate) by rearrangement of surrounding polar molecules, they are a model system for electron transfer (ET) phenomena if investigated in the vicinity of a metal surface: The transient degree of confinement of the solvated electrons subsequently changes the electronic coupling degree to unoccupied substrate states.

The present work investigates the electron transfer and solvation dynamics at the D_2O/Cu(111), D_2O/Ru(001), and NH_3/Cu(111) interfaces using femtosecond time-resolved two-photon photoelectron spectroscopy. Within this framework, the influence of the substrate, adsorbate structure and morphology, solvation site, coverage, temperature, and solvent on the electron dynamics are studied, yielding microscopic insight into the underlying fundamental processes. Transitions between different regimes of ET, substrate-dominated, barrier-determined, strong, and weak coupling are observed by systematic variation of the interfacial properties and development of empirical model descriptions. It is shown that the fundamental steps of the interfacial electron dynamics are similar for all investigated systems: Metal electrons are photoexcited to unoccupied metal states and transferred into the adlayer via the adsorbate's conduction band. The electrons localize at favorable sites and are stabilized by reorientations of the surrounding polar solvent molecules. Concurrently, they decay back two the metal substrate, as it offers a continuum of unoccupied states.

However, the detailed characteristics vary for the different investigated interfaces: For amorphous ice-metal interfaces, the electron transfer is initially, right after photoinjection, dominated by the substrate's electronic surface band structure. With increasing solvation, a transient barrier evolves at the interface that increasingly screens the electrons from the substrate. Tunneling through this barrier becomes the rate-limiting step for ET. The competition of electron decay and solvation leads to lifetimes of the solvated electrons in the order of 100 fs. Furthermore, it is shown that the electrons bind in the bulk of the ice *layers*, but on the edges of adsorbed D_2O *clusters* and that the ice morphology strongly influences the electron dynamics. For the amorphous NH_3/Cu(111) interface, two isomers of solvated electrons are found. One exhibits electron dynamics on femtosecond, the other one on picosecond timescales. A similar transition between ET regimes is observed as for ice, but, furthermore, it is shown that – depending on layer thickness – the weak coupling limit is reached, where ET is mediated by thermally activated rearrangement of the solvent. Upon crystallization, the electron dynamics change significantly. Instead of femto- or picoseconds, the electrons reside for minutes in the adlayer. The observation of their formation dynamics allows analysis of their energetic stabilization over 17 orders of magnitude in time. It is shown that their high degree of screening is achieved by localization at orientational defects at the adsorbate-vacuum interface.

Deutsche Kurzzusammenfassung

Heterogener Elektronentransfer spielt eine entscheidende Rolle in einer Vielzahl technologisch relevanter Bereiche wie beispiesweise der Photovoltaik oder Molekularelektronik, so dass ein tiefgehendes Verständnis der zugrundeliegenden Prozesse von großer Bedeutung ist. Die Solvatisierung von Überschusselektronen in polaren Lösungsmitteln, d.h. ihre Lokalisierung und Stabilisierung, reduziert zeitabhängig ihre räumliche Ausdehnung. Findet dies nahe einer Metallgrenzfläche statt, ändert sich demzufolge fortlaufend der Wellenfunktionsüberlapp mit dem Substrat. Da sich so die eletronische Ankopplung der Überschussladung sukzessiv verringert, stellen solvatisierte Elektronen ein Modellsystem für Ladungstransferprozesse dar.

In der vorliegenden Arbeit wird die Elektronentransfer- (ET) und Solvatisierungsdynamik an den D_2O/Cu(111), D_2O/Ru(001) und NH_3/Cu(111) Grenzflächen mit Hilfe zeitaufgelöster Zwei-Photonen Photoemissionsspektroskopie untersucht. Die Erforschung des Einflusses von Substrat, Adsorbatstruktur, Solvatisierungsort, Bedeckung, Temperatur und Lösungsmittel auf die Elektronendynamik ermöglicht Einsicht in die beteiligten Prozesse. Mit Hilfe dieser systematischen Veränderung der Molekül-Metall Grenzflächen und durch die Neuentwicklung von empirischen Modellen zur Beschreibung der Elektronendynamik, wird der Übergang zwischen substrat- und barrierenbestimmtem ET sowie zwischen den Grenzfällen starker und schwacher Kopplung beobachtet. Die grundlegenden Prozesse der Grenzflächendynamik sind hierbei für alle untersuchten Systeme vergleichbar: Angeregt durch einen ultrakurzen Laserpuls werden Metallelektronen über das Leitungsband in die Adsorbatschicht transferiert. Dort lokalisieren sie in Potentialminima und werden durch Umorientierung der polaren Moleküle energetisch stabilisiert. In Konkurrenz dazu zerfällt die Population gleichzeitig aufgrund des Kontinuums an unbesetzten elektronischen Zuständen in das Substrat zurück.

Trotz dieser Gemeinsamkeiten unterscheidet sich die Elektronendynamik an den verschiedenen Grenzflächen: Im Fall von amorphen Eisschichten ist der ET direkt nach der Anregung alleine durch die Oberflächenbandstruktur des Metalls bestimmt. Im Laufe der Solvatisierung entwickelt sich allerdings eine Tunnelbarriere zwischen Elektron und Substrat, die im Folgenden die Transferrate in der Größenordnung von 100 fs bestimmt. Desweiteren wird gezeigt, dass die Solvatisierung im Volumen der Eis*schichten* und an der Oberfläche adsorbierter Eis*cluster* stattfindet, deren Morphologie die Elektronendynamik stark beeinflusst. An der NH_3/Cu(111) Grenzfläche findet Solvatisierung in zwei verschiedenen Isomeren statt, von denen das eine fs- und das andere ps-Dynamik aufweist. Ein zu Eis vergleichbarer Übergang zwischen substrat- und barrierenbestimmtem ET findet statt, jedoch ermöglicht die hohe Lebensdauer im Ammoniak – je nach Bedeckung – die Beobachtung des Überganges zum Grenzfall schwacher Kopplung, wo der ET durch thermisch aktivierte Umordnung des Lösungsmittels vermittelt wird. Die Kristallisierung der Adsorbatschichten verändert die Elektronendynamik drastisch, denn selbst nach mehreren Minuten können noch Überschusselektronen nachgewiesen werden. Durch die Beobachtung ihrer Bildung kann schließlich die Stabilisierungsdynamik über 17 Größenordnungen der Zeit verfolgt werden. Der hierfür nötige hohe Grad an Abschirmung wird durch Lokalisierung an Defekten an der Vakkumgrenzfläche erreicht.

Abbreviations

2PPE	Two-Photon Photoelectron
ASW	Amorphous Solid Water
BBO	β-Barium Borate
BL	Bilayer
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
CB	Conduction Band
CCD	Charge-Coupled Device
CFC	Chlorofluorocarbon
CSS	Conformational Substates
CTTS	Charge Transfer to Solvent
cw	Continuous Wave
DAQ	Data Acquisition Time
DFG	Difference Frequency Generation
DFT	Density Functional Theory
DNA	Deoxyribonucleic Acid
DOS	Density of States
e^-	Electron
e_{CB}	(Spectral Feature of) Conduction Band Electrons
e_S	(Spectral Feature of) Solvated Electrons
e_T	(Spectral Feature of) Trapped Electrons
ET	Electron Transfer
fcc	Face-Centered Cubic
H-bond	Hydrogen Bond
hcp	Hexagonal Closed Packed
HET	Heterogeneous Electron Transfer
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HT	High-Temperature
IPS	Image Potential State
IR	Infrared
KDP	Potassium Dihydrogen Phosphate
LEED	Low Energy Electron Diffraction
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCP	Micro Channel Plate
ML	Monolayer
OPA	Optical Parametric Amplifier

QMS	Quadrupole Mass Spectrometer
RegA	Regenerative Amplifier
SAC	Solvent Anion Complex
SB	Switch Box
SFG	Sum Frequency Generation
SHG	Second Harmonic Generation
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TD	Thermal Desorption
TDS	Thermal Desorption Spectroscopy
TOF	Time of Flight
UHV	Ultrahigh Vacuum
UV	Ultraviolet
VB	Valence Band
VBE	Vertical Binding Energy
VIS	Visible
XC	Cross-Correlation

Table of Contents

Table of Figures

Chapter 4

Chapter 5

Appendix

Table of Tables