

**Zeit- und winkelaufgelöste
Zweiphotonen-Photoemissionsspektroskopie: Aufbau und
Charakterisierung des Experiments anhand der Cu(111)- und
der D₂O/Cu(111)-Oberfläche**

Diplomarbeit

Jan-Christoph Deinert

Januar 2011

Diese Arbeit wurde betreut von Prof. Martin Wolf, Fachbereich Physik an der Freien Universität Berlin. Sie wurde durchgeführt in der Arbeitsgruppe von Dr. Julia Stähler am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Abkürzungen	vii
1 Einführung	1
2 Grundlagen zu den untersuchten Prozessen und Grenzflächen	5
2.1 D ₂ O und die Cu(111)-Oberfläche	5
2.1.1 Kupfer – vom Volumen zur (111)-Oberfläche	6
2.1.2 Wasser: Lösungsmittel für Elektronen	11
2.1.3 Die D ₂ O /Cu(111)-Grenzfläche	12
2.2 Lokalisierung und Solvatisierung von Elektronen	15
2.2.1 Solvatisierte Elektronen in Wasser	16
2.2.2 Solvatisierungsdynamik an Grenzschichten	18
2.3 Elektronentransfer an Grenzflächen	22
2.3.1 Tunneln durch eine veränderliche Potentialbarriere	23
2.3.2 Marcus-Theorie des Elektronentransfers	24
2.3.3 Die verallgemeinerte Darstellung des HET nach Truhlar	26
3 Methoden: 2PPE und TDS	29
3.1 Photoemissionsspektroskopie	29
3.1.1 Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie	32
3.2 Thermische Desorptionsspektroskopie	35
4 Aufbau des 2PPE-Experimentes	39
4.1 Das UHV-System	39
4.1.1 Die UHV-Kammer und Pumpsystem	40
4.1.2 Gassystem	43
4.1.3 Halterung der Probe	44
4.2 Die Lichtquelle – Erzeugung durchstimmbarer fs-Pulse	45
4.2.1 Titan-Saphir-Laser zur Erzeugung von Femtosekunden-Pulsen	46
4.2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik	48
4.2.3 Strahlverlauf im Experiment	51
4.2.4 Pulscharakterisierung	52
5 Eigenschaften und Charakterisierung des hemisphärischen Analysators	55
5.1 Die energiedispersive Achse	58
5.1.1 Die Energieauflösung des hemisphärischen Analysators	60
5.1.2 Die Kalibrierung der Energiedispersion	62

5.1.3	Linearität der Intensität	66
5.1.4	Die Energieskalen und die Bedeutung der Austrittsarbeit	67
5.2	Kalibrierung der Winkelabbildung	70
5.2.1	Winkelaufgelöste Messungen an Cu(111)	71
5.2.2	Die Wirkung der Biasspannung auf die Dispersion	73
6	Charakterisierung der Probenoberflächen	77
6.1	Präparation der Cu(111)-Oberfläche	77
6.2	Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit – LEED und Augeranalyse	78
6.3	Thermische Desorptionsspektroskopie von D ₂ O auf Cu(111)	79
7	Zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie an D₂O auf Cu(111)	85
8	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	95

Abbildungsverzeichnis

1.1	Künstlerische Darstellung der Elektronensolvatisierung an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche	2
1.2	Im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute UHV-Apparatur für 2PPE-Messungen	3
2.1	Kubische <i>fcc</i> -Einheitszelle des Kupferkristalls	6
2.2	Zustandsdichte und Bandstruktur von Kupfer	7
2.3	Bandstruktur der $Cu(111)$ -Oberfläche.	8
2.4	Bildpotential	10
2.5	Struktur des Wassermoleküls und der tetraedrischen Bindung über Wasserstoffbrücken.	11
2.6	STM-Aufnahmen poröser und kompakter amorpher Eis-Cluster auf der $Cu(111)$ -Oberfläche.	14
2.7	Cavity-Modell vs. Region erhöhter Wasserdichte.	17
2.8	Schrittweise Darstellung des 2PPE-Prozesses an einer eisbedeckten Kupferoberfläche im Energiediagramm	19
2.9	2D-Darstellung der Elektronendynamik in einer amorphen Eisschicht auf der $Cu(111)$ -Oberfläche.	20
2.10	Vereinfachte schematische Darstellung von amorphem und kristallinem Eis.	21
2.11	Vergleich zwischen Marcus-Bild und Tunneln durch eine Potentialbarriere.	24
2.12	2D-Darstellung des Elektronentransfers an der Metalloberfläche.	26
3.1	2PPE-Anregungsmechanismen	31
3.2	Schematisches zeit- und energieaufgelöstes 2PPE-Spektrum	33
3.3	Schema der Desorptionsordnungen	36
4.1	Schematische Darstellung der Präparationskammer	40
4.2	Schemazeichnung des Gassystems in Verbindung mit der UHV-Kammer.	42
4.3	Skizze des Lasersystems	45
4.4	Schematische Darstellung eines Prismenkompressors.	47
4.5	Energiediagramme nichtlinearer optischer Prozesse.	50
4.6	Schematische Darstellung der Einkopplung des Laserstrahls in die UHV-Kammer	51
4.7	Laserspektren von $h\nu_{uv} = 3,80$ eV und $h\nu_{vis} = 1,92$ eV.	52
4.8	Kreuzkorrelation von $h\nu_{uv} = 3,8$ eV und $h\nu_{vis} = 1,9$ eV	54
5.1	Querschnitt durch den hemisphärischen Analysator	56
5.2	Schematische Darstellung der Abbildung der Elektronen auf den Detektor.	57
5.3	Querschnitt durch das Linsensystem des Analysators.	57

5.4	Berechneter Strahlengang im Linsensystem des PHOIBOS.	59
5.5	Breite der niederenergetischen Kante als Maß für die Energieauflösung des Analysators.	61
5.6	1D-2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberflächenzustände bei $k_{ } = 0$	63
5.7	Positionen der Peaks für die $(n = 0, 1)$ -Zustände der Cu(111)-Oberfläche	65
5.8	Energetische Positionen E'_{kin} des $(n = 0)$ - und $(n = 1)$ -Peaks in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B	66
5.9	2PPE-Signalintensität und -breite in Abhängigkeit von der Laserleistung.	67
5.10	Energiediagramm für Photoelektronen im Feld von Probe und Analysator	68
5.11	2PPE-Spektren der bedeckten Oberfläche in Abhängigkeit von der Biasspannung	69
5.12	Winkelaufgelöstes 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberflächenzustände und transformierte Darstellung im \mathbf{k} -Raum.	72
5.13	Wirkung der Biasspannung auf die Winkelverteilung der Photoelektronen	74
5.14	Dispersion des $(n = 0)$ -Oberflächenzustands auf Cu(111) in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B	75
6.1	LEED-Bild der sauberen Cu(111)-Oberfläche	78
6.2	D ₂ O-Desorptionsspektren für verschiedene Bedeckungsstärken	80
6.3	Sublimationsenergie von D ₂ O in Abhängigkeit von der Bedeckungsstärke	81
6.4	Austrittsarbeit der Cu(111)/D ₂ O-Oberfläche in Abhängigkeit von der Bedeckungsstärke	82
7.1	Übersicht der ultraschnellen Elektronendynamik an der D ₂ O/Cu(111)-Grenzfläche.	86
7.2	Energiespektrum bei $\Delta t = 100$ fs.	88
7.3	Zeitabhängige Peak-Position des 2PPE-Signals der solvatisierten Elektronen in D ₂ O auf Cu(111)	88
7.4	Transienter Populationszerfall der solvatisierten Elektronen in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerung.	90
7.5	Winkel- und energieaufgelöste Darstellung des Signals vom 2D-Detektor für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungen Δt	91

Abkürzungen

AES Auger-Elektronen-Spektroskopie

ASW engl. *Amorphous Solid Water*

BBO β -Barium-Borat-(Kristall)

BL Bilage

BLZ Bildladungszustand

CCD engl. *Charge Coupled Device*

e_{CB} Elektron im Leitungsband des Eises

e_{aq} solvatisiertes Elektron

fcc engl. *Face-Centered Cubic*

FWHM engl. *Full Width at Half Maximum*

GVD engl. *Group Velocity Dispersion* (Gruppengeschwindigkeits-Dispersion)

HET heterogener Elektronentransfer

LCAO engl. *Linear Combination of Atomic Orbitals*

LEED engl. *Low Energy Electron Diffraction*

MCP engl. *Micro-Channel Plate* (Mikrokanalplatte)

OPA optisch parametrischer Verstärker

QMS Quadrupol-Massenspektrometer

RegA regenerativer Verstärker

STM engl. *Scanning Tunneling Microscopy*

SS engl. *Surface State* (Oberflächenzustand)

TDS Thermische Desorptionsspektroskopie/-spektrum

Ti:Sa Titan-Saphir(-Kristall) ($\text{Ti}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$)

UHV Ultrahoch-Vakuum

VB Valenzband

VBE vertikale Bindungsenergie

XC Kreuzkorrelation

2PPE Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie

1 Einführung

Elektronen erfüllen in der Natur die Aufgabe des äußerst mobilen Trägers von Information und Energie auf kleinster Ebene. Elektronentransfer – der Übergang eines Elektrons von einem molekularen Donor zu einem Akzeptor – ist die einfachste Klasse chemischer Reaktionen [Mar93]. Damit ist er aber auch elementarer Schritt bei so entscheidenden Prozessen wie der Energieumwandlung durch Photosynthese [OGMSA06, MSL⁺10] und organische Photovoltaik [Grä09]. Insbesondere der *heterogene* Elektronentransfer (HET) über Metall-Adsorbat-Grenzflächen ist für zukunftssträchtige Technologien, wie die molekulare Elektronik oder organische LEDs [Zhu04], als elementarer Schritt für die Funktionalität von höchster Bedeutung. Diese Arbeit beschreibt den Aufbau und die Charakterisierung eines Experimentes, mit dessen Hilfe solche elektronischen Prozesse an Grenzflächen „sichtbar“ gemacht werden können: Die Methode der winkel- und zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie (2PPE) in Verbindung mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator liefert Informationen über die Energie und den Impuls der Elektronen auf fs-Zeitskalen.

Elektronische Prozesse spielen sich in der Regel auf Femto- und Pikosekunden-Zeitskalen ab. Die 2PPE ist in der Lage, solche ultraschnellen Prozesse zeitlich aufzulösen. Gleichzeitig ist der Lokalisierungsgrad von Elektronen in vielen Systemen, z. B. polaren molekularen Medien, von großer Bedeutung. Die Dispersion $E(\mathbf{k})$ von elektronischen Zuständen, also ihre Energie in Abhängigkeit vom Impuls $\hbar\mathbf{k}$, bietet Aufschluss über den Lokalisierungsgrad und kann durch winkelaufgelöste Messungen ermittelt werden.

Der vollständige Neuaufbau eines solchen Experiments erfordert Kalibrierungsmessungen an gut bekannten Systemen: So wird in der vorliegenden Arbeit die elektronische Struktur der Cu(111)-Oberfläche zur Kalibrierung der energie- und impulsabhängigen Messungen benutzt; die D₂O/Cu(111)-Grenzfläche andererseits dient als Testsystem für die Beobachtung von ultraschneller Lokalisierungsdynamik und HET-Prozessen, wie im Folgenden beschrieben:

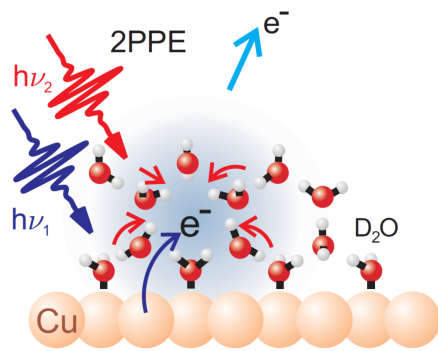


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der 2PPE und der Elektronendynamik bei der Anregung von Elektronen aus dem Substrat in die Eisschicht. Von einem Pump-Laserpuls der Energie $h\nu_1$ werden Elektronen aus besetzten Oberflächenzuständen des Substrates angeregt und transferieren in das polare Adsorbat. Dort werden sie an Orten günstiger potentieller Energie über Wechselwirkungen mit der molekularen Umgebung lokalisiert. Nach [BGW03].

Überschüssige Elektronen in Festkörpern halten sich dort auf, wo ihre Energie minimal ist. Dies führt dazu, dass sie in metallischen Festkörpern entsprechend der Näherung des freien Elektrons vergleichsweise delokalisiert sind (siehe auch Abschnitt 2.1.1). Betrachtet man überschüssige Elektronen in dielektrischen Medien, also in molekularer Umgebung wie Wasser, Ammoniak oder Alkane, zeigen sie eine Tendenz zur starken Lokalisierung durch die Bildung kleiner Polaronen [SS93]. Dieser Lokalisierungsprozess umfasst nicht nur die Koordinaten des Elektrons, sondern kann auch zur Veränderung von Molekülkoordinaten führen. Solche Prozesse lassen sich auch in ultradünnen Schichten polarer Moleküle auf Halbleiter- und Metalloberflächen beobachten [Ge98, LZO⁺06, SBMW08]. Hier werden durch einen ultrakurzen Lichtpuls Elektronen im Metall angeregt und ins Adsorbat transferiert. Dort werden sie durch Umorientierung der polaren Moleküle energetisch stabilisiert und lokalisiert, was man als *Solvatisierung* bezeichnet (siehe [Abbildung 1.1](#)). An der hier untersuchten D₂O/Cu(111)-Grenzfläche beispielsweise, findet innerhalb weniger 100 fs eine Stabilisierung der Überschusselektronen um mehrere 100 meV statt (siehe auch [GBFW02, BGW03]). Mit einem zweiten Lichtpuls lassen sich die Elektronen in ihrem momentanen Zustand abfragen. Diese sogenannte Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie liefert über die Verzögerung zwischen Anrege- und Abfragepuls zeitaufgelöste Informationen über die transiente Population der solvatisierten Elektronen und ihre Dispersion. Mit einem hemisphärischen Analysator werden Energie- und Richtungsverteilung der emittierten Elektronen ermittelt.

Die experimentelle Umsetzung erfordert neben einer Femtosekunden-Lichtquelle und dem Elektronenanalysator eine UHV-Apparatur. Diese wurde im Zuge meiner Arbeit vollständig neu aufgebaut und charakterisiert (siehe [Abbildung 1.2 auf der nächsten Seite](#)). Die UHV-Bedingungen sind Grundvoraussetzungen für Photoelektronenspektroskopie und ermöglichen insbesondere die präzise Präparation molekularer Adsorbatschichten. Zusätzlich zum Neuaufbau des Systems konnten schon erste vielversprechende Messungen an der D₂O/Cu(111)-Grenzfläche durchgeführt werden. Sie zeigen die ersten wenigen 100 fs der Solvatisierungsdynamik in hoher Zeitauflösung. Das verwendete kommerzielle Femtosekunden-Lasersystem liefert dazu spektral durchstimmbare Lichtpulse einer Dauer von weniger als 40 fs, was eine deutliche Verbesserung der Zeitauflösung gegenüber bisherigen Messungen darstellt.

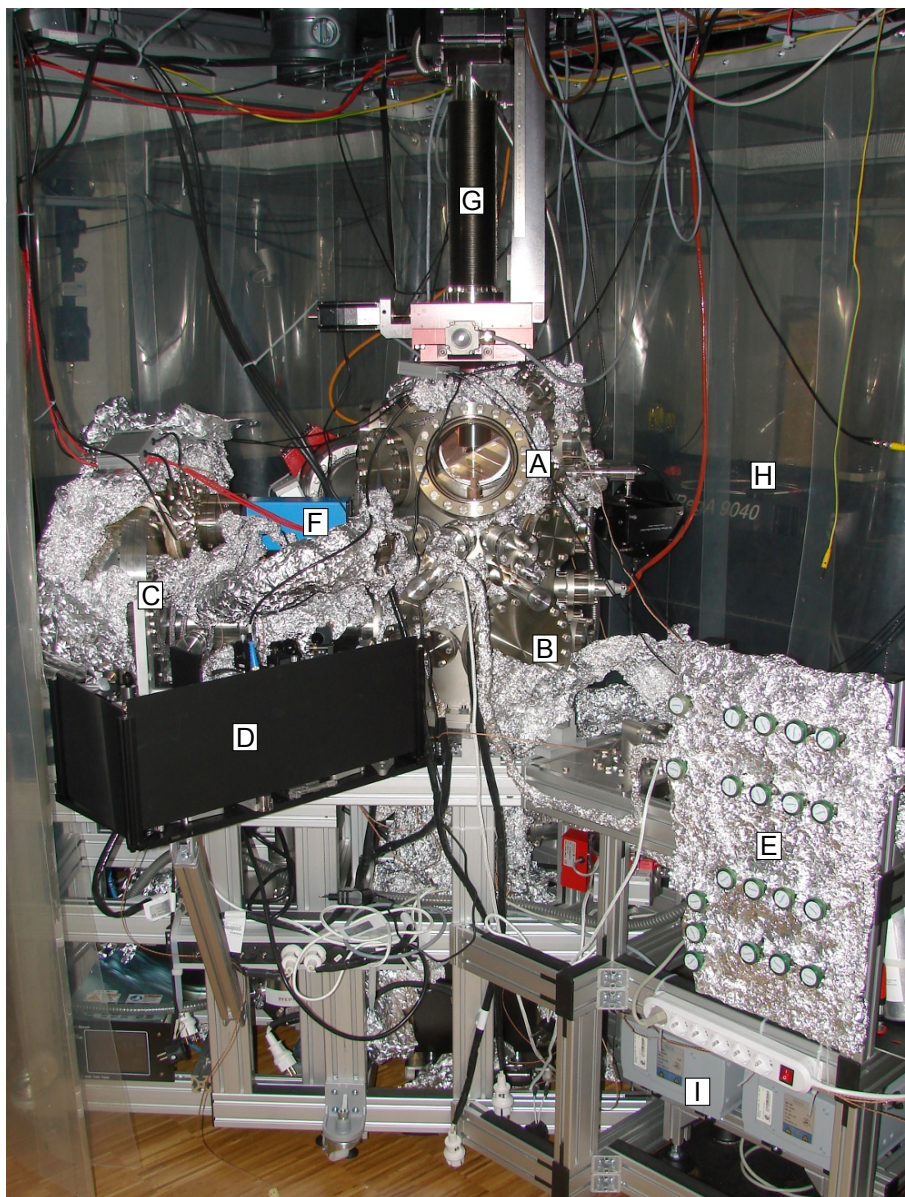


Abbildung 1.2: Im Rahmen dieser Arbeit neu aufgebaute UHV-Apparatur für 2PPE-Messungen (siehe Abschnitt 4.1). Die Hauptkammer besteht aus (A) Präparations- und (B) Spektrometerebene. Letztere ist mit dem hemisphärischen Analysator (C) verbunden, dessen Photoelektronenspektren über eine CCD-Kamera (F) aufgenommen werden. Die Einkopplung des Laserstrahls, der vom Lasersystem ((H) und im Hintergrund) generiert wird, geschieht über das *Breadboard* (D). Das Gassystem (E) dient zur Präparation von Adsorbatschichten; mit dem Manipulator (G) kann die Probe zu den verschiedenen Instrumenten verfahren werden. Neben diversen UHV-Pumpen direkt an der Kammer dienen Membranpumpen (I) als erste Stufe zur Erzeugung des Vorvakuums.

Die Analyse der Photoelektronen findet mit einem *hemisphärischen* Analysator statt. Diese Art von Analysator ermöglicht die direkte Abbildung der Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ der Photoelektronen. Ermöglicht wird dies durch ein komplexes elektrostatisches Linsensystem, dessen Charakterisierung und Überprüfung der Kalibrierung einen bedeutenden Anteil dieser Arbeit ausmacht (siehe Kapitel 5). Als Modellsystem dient hierzu die saubere Cu(111)-Oberfläche. Diese zeigt in 2PPE-Messungen charakteristische Oberflächenzustände, deren Eigenschaften auf die oberflächenprojizierte Bandstruktur der (111)-Oberfläche zurückzuführen sind. Eine anschauliche Erklärung liefert das Modell des Bildpotentials (siehe Abschnitt 2.1.1). Die Kalibrierung der Energieachse stellt sich dabei als unkompliziert heraus, während die Winkelverteilung sehr empfindlich auf elektrische Felder zwischen Probe und Analysator reagiert.

Zusammenfassend gesagt, beschreibt diese Arbeit den Aufbau und die Charakterisierung eines 2PPE-Experimentes mit ersten Messungen ultraschneller Elektronendynamik an Molekül-Metall-Grenzflächen. Als Voraussetzung für diese Messung wurde (i) die UHV-Apparatur mit Möglichkeiten der Präparation ultradünner Eisschichten entwickelt und aufgebaut, (ii) die Präparation und Charakterisierung solcher Eisschichten durchgeführt, (iii) der hemisphärische Energieanalysator mit elektrostatischem Linsensystem charakterisiert und (iv) zeitaufgelöste 2PPE mithilfe des Femtosekunden-Lasersystems durchgeführt. Die Ergebnisse früherer Messungen zur Solvatisierung an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche können mit verbesserter Zeitauflösung reproduziert werden und zeichnen bereits ein detailliertes Bild der ersten Solvatisierungsstadien.

2 Grundlagen zu den untersuchten Prozessen und Grenzflächen

Im Rahmen dieses Kapitels werden die bekannten Eigenschaften der betrachteten Testsysteme, die Cu(111)-Oberfläche und die D₂O/Cu(111)-Grenzfläche, dargestellt. Zunächst erfolgt in Abschnitt 2.1 eine Betrachtung der elektronischen Struktur der Cu(111)-Oberfläche. Diese dienen zum einen als energetische Referenz für die Energieskalierung des Analysators, zum anderen hat die Oberfläche als Elektronenquelle und -senke entscheidenden Einfluss auf die Rate der Transferprozesse.

Einen weiteren großen Anteil nimmt die Betrachtung der Eigenschaften von Wasser als Lösungsmittel für Elektronen ein (siehe Abschnitt 2.1.2). Als polares Medium ist es in der Lage, Überschusselektronen energetisch zu stabilisieren, wobei der genaue mikroskopische Ablauf dieses Prozesses noch nicht aufgeklärt ist. Der in dieser Arbeit verfolgte oberflächenphysikalische Ansatz zur Untersuchung der Solvatisierungsdynamik wird im Folgenden zusammen mit anderen Techniken und theoretischen Ergebnissen diskutiert. Daraus wird klar, dass insbesondere die geometrische Struktur des Wassers eine zentrale Rolle spielt, was Stabilisierungsrate und Lokalisierungsort betrifft.

Neben Informationen über die Solvatisierungsdynamik liefert das durchgeführte Experiment wie erwähnt Informationen über den heterogenen Elektronentransfer an der D₂O/Cu(111)-Oberfläche. Abschnitt 2.3 liefert einen kurzen Überblick über die Mechanismen und theoretische Beschreibung dieses Prozesses: Die Marcus-Theorie und die Beschreibung nach Truhlar.

2.1 D₂O und die Cu(111)-Oberfläche

Ein grundlegendes Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der gesamten Apparatur. Dies erfordert Referenzmessungen an einem schon hinreichend bekannten System. Die elektronische Struktur der (111)-Oberfläche von Kupfer ist sowohl theoretisch als auch experimentell umfassend untersucht und damit ein Modellsystem der Oberflächenphysik. Ihre relative Unempfindlichkeit bezüglich der Adsorption von Restgasen im UHV, wie z. B. H₂, erleichtert zusätzlich den experimentellen Umgang [Wei02].

In der Orientierungsbandlücke der Cu(111)-Oberfläche bilden sich Bloch-Zustände aus, die senkrecht zur Oberfläche stark lokalisiert sind, lateral aber das Verhalten quasi-freier Elektronen zeigen. Ihr Ladungsschwerpunkt liegt wenige Ångström entfernt von der Oberfläche sodass sie empfindlich auf Adsorbate reagieren. Je nach Bedeckung der Oberfläche werden folglich spektrale Signaturen sowohl des Substrates als auch des Adsorbates beobachtet. Eine genaue Zuordnung und Interpretation der Solvatisierungs- und Transferprozesse erfordert eine gute Kenntnis der elektronischen Struktur des Kupfers.

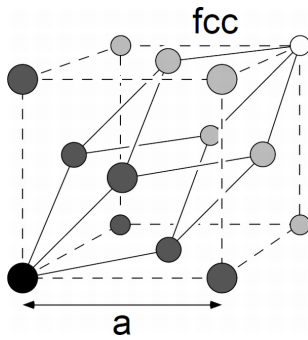


Abbildung 2.1: Kubische (*fcc*)-Einheitszelle des Kupferkristalls. Dicht gepackte Kristallebenen in $[111]$ -Richtung sind im gleichen Grauton dargestellt. Die primitive Einheitszelle ist mit durchgezogenen Linien angedeutet. Nach [Hot99].

Wasser in der kondensierten Phase bildet mannigfaltige Strukturen, da die Wasserstoffbrückenbindung zwischen den einzelnen Molekülen relativ schwach ist und so mit großer Empfindlichkeit auf Temperaturveränderungen reagiert. Bei den experimentellen Bedingungen in dieser Arbeit findet man praktisch ausschließlich amorphe Strukturen an. Deren Bindungswinkel im Mittel um 8 % von der idealen Tetraederstruktur abweichen [Stä07]. Auf der Cu(111)-Oberfläche führt dies auch aufgrund der schwachen Wasser-Kupfer-Bindung zur Bildung von amorphen Eis-Clustern, die erst bei größeren Bedeckungen zu einer völligen Benetzung der Oberfläche führen.

2.1.1 Kupfer – vom Volumen zur (111)-Oberfläche

Metalle sind durch ihre delokalisierte Elektronenverteilung charakterisiert. Dabei erstreckt sich die Wellenfunktion der Elektronen über den gesamten Festkörper. Der stabilste Zustand einem solchen „Riesenmolekül“ wird nicht durch Elektronen in lokalisierten Orbitalen hergestellt, sondern durch den Austausch und die größtmögliche räumliche Verteilung der Elektronen, insbesondere durch den Überlapp von *s*- und *p*-Orbitalen. Der relativ ungerichtete Charakter dieser Orbitale führt dazu, dass Metalle dichtgepackte Strukturen, insbesondere *hcp*- und *fcc*-Strukturen, bilden.

Kupfer kristallisiert im kubisch flächenzentrierten Gitter (*fcc*) mit einer Gitterkonstante von $a = 3,61 \text{ \AA}$ [Kit05] (siehe [Abbildung 2.1](#)). Das *fcc*-Gitter entspricht einer dichten Kugelpackung, das Oberflächengitter in $[111]$ -Richtung ist damit hexagonal. Der Ebenenabstand in $[111]$ -Richtung beträgt $a/\sqrt{3} \approx 2,08 \text{ \AA}$. Damit liegen die Ebenen dichter beieinander als die nächsten Nachbarn innerhalb einer Ebene mit $a/\sqrt{2} \approx 2,55 \text{ \AA}$.

Die elektronische Struktur $E(\mathbf{k})$ von Kupfer ergibt sich grob gesagt aus der reziproken Gitterstruktur und der Elektronenkonfiguration $[Ar]3d^{10}4s^1$. Je nach Lokalisierungsgrad des entsprechenden Orbitals wechselwirken die Elektronen unterschiedlich stark mit dem Potential der Atomrümpfe und mit anderen Elektronen. Die Elektronen in den vollständig besetzten und stark lokalisierten *d*-Orbitalen bilden die schwach dispergierenden *d*-Bänder, die 2–5 eV unterhalb des Fermi-niveaus liegen. Aus ihrer geringen Dispersion $\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})$ folgt weiterhin, dass die Zustandsdichte $D(E)$ der *d*-Elektronen ausgeprägte Maxima besitzt (siehe [Abbildung 2.2 auf der nächsten Seite](#)). Grund hierfür ist der Zusammenhang

$$D(E) \propto \int_{E(\mathbf{k})=\text{const.}} \frac{df_E}{|\nabla_{\mathbf{k}}E(\mathbf{k})|},$$

wobei die Integration im Phasenraum über eine Fläche konstanter Energie f_E durchgeführt wird [IL08]. Das halbbesetzte 4*s*-Band bildet mit dem unbesetzten 4*p*-Band das

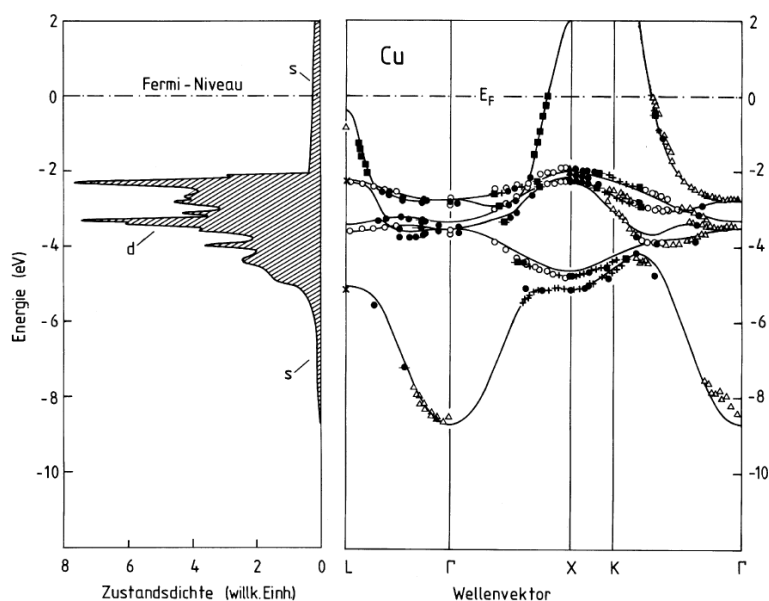


Abbildung 2.2: Zustandsdichte von Kupfer (links) und die Bandstruktur von Kupfer entlang von Kristallrichtungen hoher Symmetrie (rechts). Die flachen *d*-Bänder und das parabelförmige *sp*-Band sind gut zu erkennen. Die Zustandsdichte und die durchgezogenen Linien der Bandstruktur stammen aus Berechnungen von [EFN84]. Die Abbildung ist übernommen aus [IL08].

delokalisierte *sp*-Band, dessen parabolische Dispersionsrelation $E(\mathbf{k})$ annähernd der des quasi-freien Elektrons entspricht. Der Bandboden liegt am Γ -Punkt, 8,6 eV unterhalb von E_F , wobei das *sp*-Band im weiteren Verlauf das Fermi-niveau durchschneidet.

Die elektronische Struktur der (111)-Oberfläche

Betrachtet man die Projektion der Bandstruktur in die [111]-Richtung, indem man die Dispersionsrelation $E(\mathbf{k}_\perp)$ aufträgt (\mathbf{k}_\perp ist der reziproke Gittervektor, der senkrecht auf der (111)-Oberfläche steht), tritt bei den Edelmetallen eine Orientierungsbandlücke auf, die sich im Fall der Cu(111)-Oberfläche am $\bar{\Gamma}$ -Punkt¹ unter Normalbedingungen von 0,85 eV unterhalb des Fermi-niveaus bis 4,08 eV darüber erstreckt (siehe [Abbildung 2.3 auf der nächsten Seite](#)) [KHW98]. Die Austrittsarbeit Φ der (111)-Oberfläche, also die Energiedifferenz $E_{\text{vac}} - E_F$, beträgt 4,94(5) eV [Gah04].

Die Existenz der Oberfläche führt dazu, dass \mathbf{k}_\perp dort keine Erhaltungsgröße mehr darstellt, wohingegen \mathbf{k}_\parallel in dem jetzt zweidimensionalen System erhalten bleibt. Gleichzeitig wird durch den Symmetriebruch an der Metall-Vakuum-Grenzfläche eine neue Klasse von Lösungen der Eielektronen-Schrödingergleichung

$$\mathcal{H}\Psi(z) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} + V(z) \right] \Psi(z) = E\Psi(z)$$

¹Der $\bar{\Gamma}$ -Punkt ist der Mittelpunkt der Oberflächen-Brillouinzone, es gilt $\mathbf{k}_\parallel = 0$.

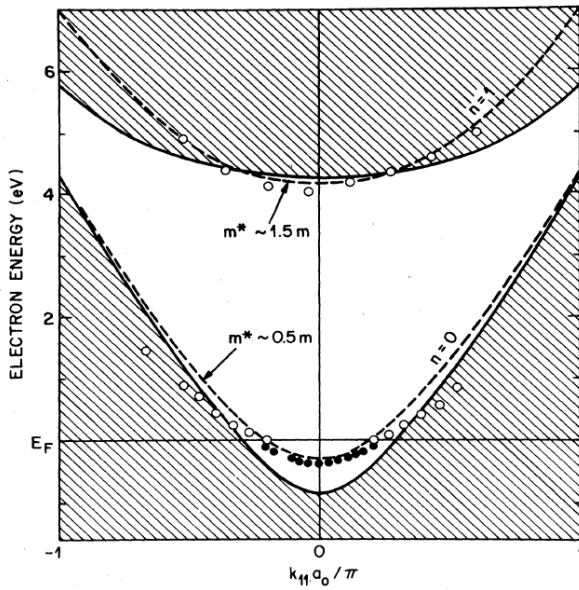


Abbildung 2.3: Bandstruktur der Cu(111)-Oberfläche mit eingezeichnetem, teilweise gefülltem, ($n = 0$)-Shockley-Oberflächenzustand und ($n = 1$)-Bildpotentialzustand um den $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Die ausgefüllten und leeren Kreise repräsentieren Photoemissions- bzw. inverse Photoemissionsmessungen. Die Abbildung ist übernommen aus [Smi85].

möglich. Eine umfassende Darstellung hierzu findet man in [Hot99]. Betrachtet man das System in der eindimensionalen sogenannten Zweibandnäherung entlang der [111]-Richtung bei $k_{\parallel} = 0$ und modelliert den Kristall durch das periodische Potential

$$V(z) = V_0 + 2V_g \cos(gz),$$

mit reziprokem Gittervektor $g = 2\pi/a$ und Atomrümpfen an den Positionen z , so sind nur Lösungen mit reellem $k = |\mathbf{k}_{\perp}|$ normierbar. Am Übergang vom Metall zum Vakuum² bei $z_0 = a/2$ existieren nun aber auch normierbare Lösungen für imaginäre Werte von k , deren Wellenfunktionen sich innerhalb der Bandlücke mit der Periode $4\pi/g$ oszillierend und exponentiell gedämpft in den Kristall fortsetzen:

$$\Psi^{(K)} \propto e^{\mu z} \cos\left(\frac{g}{2}z + \delta\right), \quad z < \frac{a}{2}.$$

Auf der Vakuumseite nehmen die Zustände mit der Dämpfungskonstante ρ ab:

$$\Psi^{(V)} \propto e^{-\rho z}, \quad z > \frac{a}{2}.$$

Die Stetigkeitsbedingung beim Übergang vom Kristallvolumen zum Vakuum verknüpft $\Psi^{(K)}$ und $\Psi^{(V)}$ entsprechend bei z_0 zu einer glatten Wellenfunktion. Die Phase δ ist hier abhängig von der energetischen Position des Zustandes. An der Oberkante der Bandlücke sind die Zustände s -artig, an der Unterkante p -artig.³ Aus diesem Grund spricht man bei Cu(111) von einer Shockley-invertierten Bandlücke [Sho39].

²Die Grenzfläche z_0 wird üblicherweise so gewählt, dass sie sich einen halben Gitterabstand entfernt von der obersten Atomlage befindet, sprich $z_0 = a/2$. Grund ist das reale Potential an der Oberfläche, das an der obersten Atomlage nicht abrupt ins Vakuumpotential übergeht [SCW89, CSE99].

³ s -artige Zustände besitzen eine erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit direkt an den Atomrümpfen, p -artige dazwischen.

Der Einfluss des Bildpotentials an der Oberfläche

Im Gegensatz zum teilweise besetzten ($n = 0$)-Shockley-Oberflächenzustand, der direkt an der obersten Atomlage des Festkörpers lokalisiert ist, sind die unbesetzten ($n \geq 1$)-Bildladungszustände mehrere Angström vor der Oberfläche lokalisiert (siehe [Abbildung 2.4 auf der nächsten Seite](#)). Letztere stehen unter dem Einfluss des Coulomb-artigen attraktiven Bildpotentials vor der Kristalloberfläche: Elektronen, die sich im Vakuum vor einer polarisierbaren Oberfläche befinden, induzieren im Medium eine Ladungsverteilung, die einer an der Grenzfläche gespiegelten Ladung positiven Vorzeichens entspricht. Werden Elektronen in BLZ angeregt, sind sie damit in einer Potentialmulde zwischen der Bandlücke und dem Bildpotential der Form

$$V_{\text{im}}(z) = E_{\text{vac}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{4(z - z_0)}$$

entlang der z -Achse wenige Angström vor der Oberfläche gefangen, lateral zur Oberfläche aber delokalisiert.⁴ Die Energien der entstehenden Zustände entsprechen einer Rydberg-Serie [Wei02]:

$$E_n - E_{\text{vac}} = -\frac{m}{32} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \right)^2 \frac{1}{(n + a)^2} = \frac{-0,85 \text{ eV}}{(n + a)^2}, \quad n = 1, 2, \dots,$$

die zum Vakuumniveau $E_{\text{vac}} = 0$ hin konvergiert. n gibt hierbei die Anzahl der Knoten der Wellenfunktion vor der Oberfläche an, a ist der sogenannte Quantendefekt, der den Überlapp der BLZ-Wellenfunktion mit dem Volumen berücksichtigt und stark von der Lage des BLZ in der Bandlücke abhängt. Mit wachsendem n wächst auch der Abstand der Ladungsdichteverteilung von der Oberfläche. In Cu(111) sind BLZ mit $n \geq 2$ aufgrund der Lage der Bandlücke bereits energetisch mit Volumenzuständen entartet. Ihre Wellenfunktion setzt sich unendlich ins Volumen fort. In [Abbildung 2.4 auf der nächsten Seite](#) sind die Wahrscheinlichkeitsdichten für den ($n = 0$) und ($n = 1$)-Zustand im Energiediagramm dargestellt.

Die Dispersion der Oberflächenzustände entspricht gemäß ihrer delokalisierten Natur weitgehend der des freien Elektrons mit effektiver Masse⁵ m_e^* :

$$E(\mathbf{k}_{\parallel}) = \frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_e^*}, \quad (2.1)$$

dabei besitzt der ($n = 0$)-Zustand mit $m_e^* = 0,41(2)m_e$ eine Dispersion, die den angrenzenden Volumenzuständen ähnelt [MMG96]. Der ($n = 1$)-BLZ besitzt hingegen wegen seiner maximalen Wahrscheinlichkeitsdichte etwa $2,3 \text{ \AA}$ vor der Metall-Vakuum-Grenzfläche eine effektive Masse, die der des freien Elektrons ähnelt. In der Literatur findet man Werte von $m_e^* = 1,0(1)m_e$ [FS95] bis $m_e^* = 1,3(1)m_e$ [Wei02].

⁴Diese in zwei Dimensionen delokalisierten Zustände werden im Folgenden generell als *delokalisiert* bezeichnet, während die Bezeichnung *lokalisiert* für die räumliche Beschränkung in allen drei Dimensionen steht.

⁵Die Elektronen in den Oberflächenzuständen zeigen die für freie Elektronen typische parabelförmige Dispersion. Im Einflussbereich des Kristall- bzw. Oberflächenpotentials wird die Dispersion derart verzerrt, dass sie durch ein freies Elektron mit der modifizierten effektiven Masse m_e^* beschrieben wird.

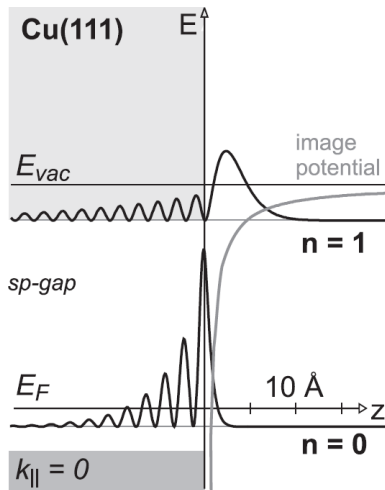


Abbildung 2.4: Ladungsdichten der Oberflächen-Zustände $n = 0$ und $n = 1$ von Cu(111) in der Bandlücke bei $k_{||} = 0$. Der Shockley-Zustand ist direkt an der letzten Atomlage lokalisiert, während die maximale Ladungsdichte des BLZ etwa 2.3 \AA vor der Oberfläche liegt. Höhere BLZ sind bereits mit den Volumenzuständen entartet. Abbildung aus [Wei02].

Die Lebensdauern τ der BLZ sind durch ihre Kopplung an *Volumenzustände* bestimmt. Angeregte Volumenzustände zerfallen durch Elektron-Loch-Paar-Bildung, und BLZ zerfallen über den selben Kanal, indem sie an Volumenzustände knapp unterhalb des Fermi-niveaus koppeln. [FS95] Die Kopplungsstärke ist näherungsweise durch den Anteil p der Wahrscheinlichkeitsdichte gegeben, der innerhalb des Kristallvolumens liegt

$$p = \int_{-\infty}^0 \Psi^* \Psi \, dz < 1.$$

Mit der Lebensdauer τ_b des angeregten Volumenzustandes bei der Energie des entsprechenden BLZ ergibt sich der umgekehrt proportionale Zusammenhang

$$\tau = \frac{\tau_b}{p},$$

wobei $p \propto n^3$ gilt, die Lebensdauer also für höhere BLZ drastisch zunehmen sollte. Bei Cu(111) gilt dies wegen der Entartung der BLZ mit Volumenzuständen und der resultierenden starken Kopplung für $n \geq 2$ nicht mehr. Außerdem ist der Shockley-Oberflächenzustand nach theoretischen Berechnungen in Cu(111) signifikant am Zerfall der BLZ beteiligt [CSS⁺98]. Das Bildladungspotential selbst spielt nicht nur bei der Bildung von Oberflächenzuständen eine Rolle, sondern auch bei der Stabilisierung und Bindung von Adsorbatmolekülen (siehe Abschnitt 2.1.3).

Anhand der intensiv untersuchten und gut verstandenen spektralen Signaturen der Cu(111)-Oberfläche findet in Abschnitt 5 die Charakterisierung des hemisphärischen Analysators statt.

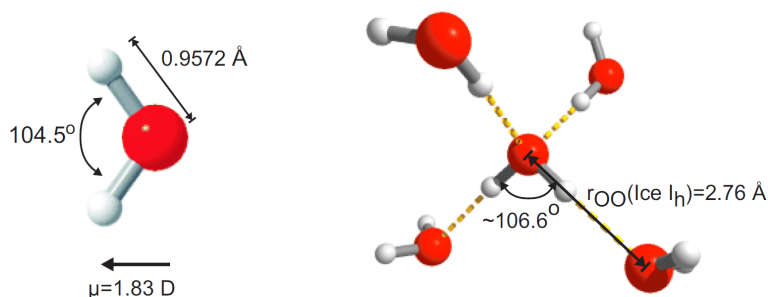


Abbildung 2.5: Struktur des Wassermoleküls (links) und der tetraedrischen Bindung über Wasserstoffbrücken (rechts), wie sie u. a. in Eis-I_h vorherrscht. Die H-Brücken besitzen gegenüber der kovalenten Bindung eine etwa verdreifachte Bindungslänge. Man beachte den veränderten kovalenten Bindungswinkel von 106,6°. Abbildung nach [Lud01].

2.1.2 Wasser: Lösungsmittel für Elektronen

Wasser⁶ als Grundlage allen Lebens auf der Erde besitzt im Vergleich zu anderen einfachen molekularen Flüssigkeiten viele thermodynamische und kinetische Anomalien⁷ [PSG⁺94], die wiederum die besondere Rolle von Wasser in der Chemie und Biologie begründen. Der Schlüssel zum Verständnis der Eigenschaften von Wasser liegt hierbei vor allem im Verständnis der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen [HLJ07].

Das Wassermolekül besitzt vier lokalisierte Überschussladungen in tetraedrischer Anordnung um das zentrale Sauerstoffatom, zwei positive und zwei negative. Der Ursprung der zwei negativen Partialladungen folgt direkt aus der Elektronenkonfiguration [He] 2s²2p⁴ des Sauerstoffs: ein ungebundenes Elektronenpaar, welches das am Sauerstoff lokalisierte HOMO bildet. Die zwei positiven Partialladungen werden von den Rümpfen der Wasserstoffatome gebildet, deren Bindungselektron am äußerst elektronegativen Sauerstoff lokalisiert ist. Die tetraedrische Struktur erklärt sich durch die aus der LCAO-Näherung hervorgehende sp³-Hybridisierung der elektronischen Zustände. Das Ungleichgewicht der Elektronegativitäten sorgt allerdings für eine Verzerrung der Tetraederwinkel und damit einen verringerten H-O-H-Bindungswinkel von 104,5° (siehe linke Hälfte von [Abbildung 2.5](#)). Im Fernfeld führt diese Elektronenverteilung zu einem Dipolmoment von 1,855 D⁸ [Lov78], das den polaren Charakter des Lösungsmittels Wasser begründet.

Im Experiment wird ausschließlich D₂O (*schweres Wasser*) verwendet. Die Wasserstoffatome sind hier durch das schwerere Isotop Deuterium ersetzt. Für das Experiment relevante dynamische Isotopeneffekte sind nicht bekannt [Gah04], sodass im Folgenden allgemein von Wasser gesprochen wird. Die Verwendung von D₂O erleichtert die massenspektroskopische Analyse, da das Signal nicht durch H₂O aus dem Hintergrund gestört wird.

⁶ „Wasser“ bezeichnet immer die kondensierte Materie, während das einzelne Molekül immer als „Wassermolekül“ bezeichnet wird.

⁷ Es sei hier nur die bekannte Dichteanomalie bei 4 °C erwähnt.

⁸ 1 Debye entspricht $3,336 \cdot 10^{-30}$ C/m

Kondensiertes Wasser bei niedrigen Temperaturen

In der kondensierten Phase führen die Polarität des Wassermoleküls und die Partialladungen der Wasserstoff-Atomrümpfe und des freien Elektronenpaares zur sogenannten Wasserstoffbrückenbindung. Die Bindung ruft dabei eine Veränderung der Ladungsverteilung hervor, die dazu führt, dass die beteiligten Monomere noch stärkere Bindungen mit weiteren Monomeren eingehen können. Diese selbst-induzierte Stabilisierung erzeugt ein größeres effektives Dipolmoment. Theoretische und experimentelle Untersuchungen ergeben in der flüssigen Phase ein kollektives Dipolmoment von etwa 2,7 D für Wasser-Moleküle in einem Wasser-Hexamer [GC97]. Für die als kristallines Eis bekannte Eisphase I_h ergibt sich sogar ein Dipolmoment von etwa 3,0 D [Heg96].

Eis- I_h ist die bei Standardbedingungen dominierende feste Phase, im UHV kann sie jedoch nicht existieren (siehe unten). Die Wasserstoffbrückenbindungen bilden die angesprochenen Tetraederstruktur, die in größerem Maßstab einer hexagonalen Struktur entspricht (siehe rechte Hälfte von von [Abbildung 2.5 auf der vorherigen Seite](#)), es existiert allerdings keine langreichweitige Protonenordnung. Dieses Netzwerkes aus Wasserstoffbrückenbindungen folgt einer allgemeinen Formulierung, den sogenannten Bernal-Fowler-Pauli-Eisregeln [BF33]:

- ▷ Jedes Sauerstoffatom ist kovalent an zwei Wasserstoffatome gebunden.
- ▷ Jedes Wasserstoffatom sitzt zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen.

Eine Verletzung dieser Regeln stellt per Definition einen Defekt in der Eis- I_h -Struktur dar⁹. Defekte vermitteln u. a. die Phasenübergänge von Eis, spielen aber auch eine Rolle bei der Diffusion von Ladungsträgern und dem Einfangen und Lokalisieren von Überschusselektronen.

2.1.3 Die D_2O /Cu(111)-Grenzfläche

Bei den in dieser Arbeit vorherrschenden experimentellen Bedingungen – Drücke im UHV-Bereich und Temperaturen zwischen 100 und 300 K – tritt nur ein Teil der 13 bekannten kristallinen Phasen des Wassers auf [PW99]. Betrachtet man die existierenden Phasen von *Volumenkristallen* ausgehend vom Ablauf des durchgeführten Experiments (siehe Abschnitt 6.3), so kondensiert der Wasser-Molekularstrahl bei Temperaturen um 110 K zunächst zu amorphem festen Wasser (ASW), welches beim Erhitzen ab etwa 130 K zu *water A* übergeht. *Water A* besitzt alle Eigenschaften einer unterkühlten Flüssigkeit bzw. eines Glases, inklusive einer gegenüber amorphem und kristallinem Eis um sechs Größenordnungen erhöhten Diffusionsrate [SDK⁺00]. Bei 160 K erfolgt schließlich die Kristallisierung zu kubischem Eis I_c , das wiederum bei etwa 200 K in die hexagonale I_h -Struktur übergeht. Letztere ist im Experiment nicht zu beobachten, da bereits bei Temperaturen um 170 K das Wasser vollständig vom Substrat desorbiert ist.

⁹Für die detaillierte Beschreibung von Defekten in Eis siehe [PW99].

Die Wasser-Metall-Bindung und ihre Folgen für die Austrittsarbeit

Die Bindung der D₂O-Moleküle an die Kupferoberfläche bei Temperaturen unterhalb 170 K geschieht neben der dipol-induzierten van-der-Waals-Wechselwirkung über die „Lone-Pair“-Orbitale des Sauerstoffs. Damit verbunden ist ein Ladungstransfer aus diesen besetzten Orbitalen in unbesetzte Metallzustände nahe der Fermi-Kante, also definitionsgemäß eine chemische Bindung [MWG04]. Deren Stärke ist mit 0,24 eV bei Cu(111) relativ gering, wobei der Transfer von Ladung ins Substrat die Bindungsstärke der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erhöht [MRAK03]. Die Ausrichtung der O-H-Bindungen ist experimentell schwierig zu bestimmen, da gerade durch die Bildung von Clustern die Struktur der Grenzschicht maskiert wird. Theoretische Betrachtungen identifizieren die sogenannte *H-Up*-Konfiguration als energetisch günstigste Ausrichtung [MAK04]. In dieser Konfiguration weisen die OH-Bindungen von der Metalloberfläche fort.

Die mit der Adsorption von Wasser verbundenen Verschiebungen der Elektronenverteilung an der Grenzfläche wirkt sich deutlich auf die Austrittsarbeit der Probe aus: Die nach dem Jellium-Modell [LK70] aus der sauberen Metalloberfläche herausfließende Elektronenverteilung wird vom Adsorbat ins Volumen zurückgedrängt, sodass der Dipolcharakter der Metalloberfläche abnimmt. Damit einhergehend sorgt die Ausrichtung des Dipolmoments des Adsorbates für ein Oberflächenpotential, das die Differenz zwischen Fermi- und Vakuumniveau verringert, was im Experiment klar beobachtet wird.¹⁰

Des Weiteren nimmt die Veränderung der Austrittsarbeit Einfluss auf die energetische Position der BLZ relativ zur Bandlücke¹¹ und damit indirekt auf die Lebensdauer dieser Zustände. Eine Verschiebung des BLZ in Richtung der Mitte der Bandlücke bewirkt durch die stärkere Dämpfung der Wellenfunktion im Kristallvolumen schließlich eine Vergrößerung der Lebensdauer. Beobachtet wurde dies u. a. im System Xe/Cu(111) [WKH96].

¹⁰Die Austrittsarbeit der Oberfläche wird von 4,94(3) eV auf 3,96(4) eV herabgesetzt (siehe Abschnitt 6.3).

¹¹Bildladungszustände sind an das Vakuum-Niveau gepinnt und in ihrer energetischen Lage damit abhängig von der Austrittsarbeit [MSK⁺08].

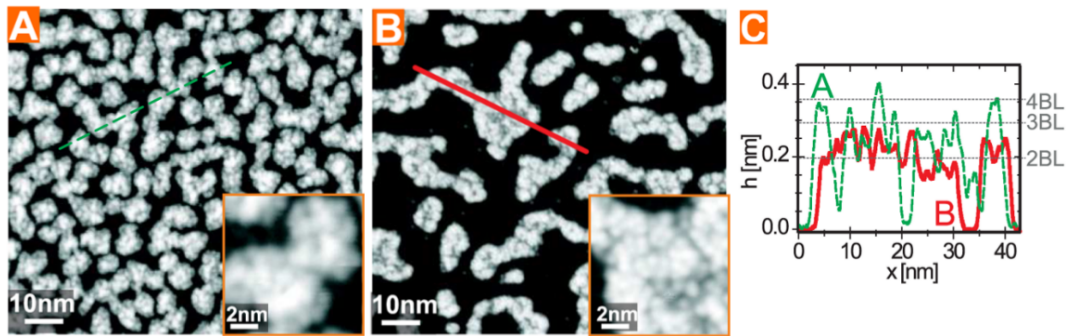


Abbildung 2.6: STM-Aufnahmen poröser und kompakter amorpher Eis-Cluster auf der Cu(111)-Oberfläche, wobei die nominelle Bedeckung in beiden Fällen 1 BL beträgt. Die Adsorption erfolgte bei 85 K, sodass in (A) die poröse amorphe Phase vorliegt. In (B) wurde die Probe auf 120 K erhitzt, was zu einem Übergang in die kompakte amorphe Phase führt. Die Linienscans in (C) zeigen das per STM ermittelte Höhenprofil in nm und in Bilagen. Abbildung modifiziert nach [SMB⁺07].

Die geometrische Struktur von adsorbiertem Eis

Die Cu(111)-Oberfläche besitzt wie Eis-I_h eine hexagonale Struktur. Die Gitterfehlpassung der beiden Strukturen beträgt hierbei weniger als 2 % [Gah04]. Trotzdem geschieht die Bedeckung der Cu(111)-Oberfläche nicht mit einer gleichmäßigen hexagonalen Schicht, da die Wassermoleküle derart schwach an die Kupferoberfläche gebunden sind, dass der Energiegewinn durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen größer ist als die Bindung ans Kupfer (dies wird auch durch die in Abschnitt 6.3 gezeigten Messungen bestätigt). Zusammen mit der sehr niedrigen Diffusionsbarriere von einigen 10 meV (bei 20–30 K) für Wassermoleküle auf Kupfer folgt daraus die Bildung dreidimensionaler Inseln bzw. Eis-Cluster [SMB⁺07]. Die amorphe (ASW)-Struktur der Cluster ist in [Abbildung 2.6](#) gut zu erkennen. In (A) liegen die Cluster in einer porösen amorphen Struktur vor. Die vorhandenen Poren kollabieren beim Erhitzen auf 120 K, sodass beim Übergang in die sogenannte kompakte Phase in (B) eine Reduktion des Volumens um 40(8) % stattfindet. Amorphes Eis lässt sich damit in zwei verschiedene Klassen, die poröse und kompakte Struktur, unterteilen, deren unterschiedliche Solvatisierungsdynamik in [SMB⁺07] dargestellt ist.

Auch wenn das Konzept der Bilage zumindest für geringe Bedeckungen die Struktur des Adsorbates nicht widerspiegelt, erlaubt es eine einfache Quantifizierung der Bedeckungsstärke der Oberfläche. So wird die Gesamtbedeckung bei den in Abschnitt 6.3 beschriebenen Desorptionsspektren immer als Vielfaches der Bilage angegeben. Nach Messungen von Gahl *et al.* [GBF⁺03] geschieht bei einer Bedeckung von etwa 2–3 BL außerdem eine vollständige Benetzung der Oberfläche. Das Wachstum weiterer Lagen erfolgt dann durch Stufenpropagation in Terrassen.

Aus den hier geschilderten Kenntnissen wird deutlich, wie stark die Präparationsbedingungen die Struktur des D₂O-Eises beeinflussen. Nach der Adsorption bei 110 K finden beim Aufheizen bis zur Desorption zwei Phasenübergänge statt. Die mikroskopische Betrachtung der resultierenden elektrischen Potentiale an der Grenzfläche und die Konsequenzen der Adsorbatstruktur für den Einfang und die Lokalisierung von Überschusselektronen werden im folgenden Abschnitt 2.2 betrachtet.

2.2 Lokalisierung und Solvatisierung von Elektronen

Gelangt ein zunächst freies Elektron in die Umgebung polarer Moleküle, geraten elektrisches Feld und Polarisierung in ein Ungleichgewicht und ein komplexer Äquilibrierungsprozess setzt ein. In diesem Abschnitt wird die Dynamik dieses Prozesses, der das Erreichen eines energetisch möglichst günstigen Zustandes zum Ziel hat, untersucht. Da sowohl das elektrische Feld, als auch die Polarisierung ortsabhängige Größen sind, und polare Medien gerade in Anwesenheit zusätzlicher Ladungen nicht isotrop sind, muss der Aufenthaltsort des Elektrons nun gewissen Einschränkungen unterliegen. In seiner neuen Umgebung geht es von seinem delokalisierten Anfangszustand in einen lokalisierten Zustand über, wobei prinzipiell zwei verschiedene Wege existieren:

- ▷ Die dynamische Lokalisierung erfolgt durch transiente Umorientierung der polaren Moleküle. Durch Kopplung des Elektrons an die Kernkoordinaten der Moleküle wird ein *kleines Polaron*¹² genanntes Quasiteilchen gebildet.
- ▷ Statische Lokalisierung erfordert von Anfang an existierende lokalisierte Zustände, z. B. an Defektstellen, die direkt von delokalisierten Elektronen besetzt werden können.

In beiden Fällen wird nicht nur die Wellenfunktion des Elektrons lokal eingegrenzt, es erhöht sich auch seine Bindungsenergie. Diese Kombination zweier Prozesse wird als *Solvatisierung* bezeichnet, wobei man bei der Verwendung von Wasser bzw. Eis als Lösungsmittel auch von Hydratisierung spricht.

Der Solvatisierungsprozess ist nicht auf Elektronen beschränkt, sondern betrifft alle Arten von Ladungsträgern in polaren Medien. Elektronen besitzen keine inneren Freiheitsgrade, sodass die dynamische Veränderung ihrer Eigenschaften sich daher ausschließlich auf die Reaktion des Mediums zurückführen lässt. Dabei ist es egal ob es sich um ein isotropes System oder um eine Grenzfläche handelt. Über die Wechselwirkung mit seiner Umgebung erfolgt damit eine selbstkonsistente Bestimmung von Form und Größe des solvatisierten Elektrons (e_{aq}).

¹²Das Polaron beschreibt die Kombination einer Ladung mit dem durch sie induzierten Polarisationsfeld. Es ist *klein*, wenn es an einem einzigen Gitterpunkt lokalisiert ist.

2.2.1 Solvatisierte Elektronen in Wasser

Solvatisierte Elektronen in flüssigem Wasser wurden erstmals 1962 von Hart beschrieben [Har62]. Sie zeigen in optischen Messungen ein charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 1,7 eV und einer Halbwertsbreite von 0,8 eV und ihre Lebensdauer liegt bei einigen Mikrosekunden. Eine grobe Beschreibung des Absorptionsverhaltens liefert das sogenannte *Cavity*-Modell, das einen annähernd sphärischen Hohlraum zwischen den Wassermolekülen als Lokalisierungsort des Elektrons annimmt. Dieses gängige Modell begrenzt das solvatisierte Elektron im Gleichgewichtszustand auf einen Hohlraum mit einem Radius von 3 Å.¹³ Diese sogenannte Solvathülle aus sechs oktaedrisch angeordneten Wassermolekülen schirmt die überschüssige Ladung effektiv von der Umgebung ab [KSKB01]. Das beobachtete Absorptionsspektrum entsteht dann durch einen *s-p*-Übergang innerhalb der *Cavity* (siehe [Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite](#)). Die breite Absorptionsflanke für hohe Energien lässt sich durch den Übergang aus einem Kontinuum ungebundener Zustände oberhalb des *p*-Zustandes erklären [ALL98].

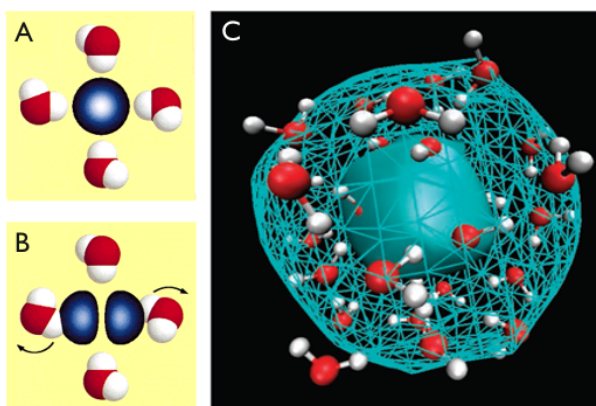
Das *Cavity*-Modell liefert durch seine vereinfachte Beschreibung der Wechselwirkung zwischen dem Elektron und seinen Nachbarmolekülen nur eine näherungsweise Beschreibung des solvatisierten Elektrons. Eine detailliertere Erklärung der spektralen Form der Absorption liefert das SAC-Modell (engl. *solvent anion complex*), das von der Solvatisierung eines geladenen Wasserclusters ausgeht. Der Lokalisierungsort des Elektrons ist auf eventuell mehrere Wassermoleküle erweitert, die in einem vergrößerten Hohlraum solvatisiert sind. [TG91]

Neueste Berechnungen von Larsen *et al.* [LGS10], basierend auf einem neu abgeleiteten Elektron-Wasser-Wechselwirkungspotential, zeigen allerdings einen noch wesentlich größeren Einflussbereich des Elektrons. Dieses besetzt hier eine Region von etwa 1 nm Durchmesser, in der die Dichte von Wassermolekülen gegenüber dem ungestörten Zustand sogar erhöht ist (siehe [Abbildung 2.7 auf der nächsten Seite](#)). Das verwendete Pseudopotential besitzt im Gegensatz zu einfacheren früheren Modellen stark repulsive Eigenschaften zwischen den zwei Wasserstoffatomen und attraktive Eigenschaften in der direkten Nähe des Sauerstoffs. Bei Berechnungen an $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern aus 2–35 Molekülen führte dieses Potential zuvor schon zu signifikant genaueren Ergebnissen der relativen Isomerenergien und der vertikalen Bindungsenergie¹⁴ (VBE) [JWH09].

¹³Die Größe der *Cavity* entspricht damit dem Gyroradius des Elektrons, der etwa 3,4 Å beträgt [BTC⁺05].

¹⁴Die vertikale Bindungsenergie ist die minimal benötigte Energie zur Entfernung eines Elektrons aus dem Anion-Cluster ohne molekulare Umordnung.

Abbildung 2.7: Cavity-Modell vs. Region erhöhter Wasserdichte. In (A) und (B) ist der Anregungsprozess vom sphärischen s -Grundzustand in den p -artigen Endzustand im Rahmen des Cavity-Modells dargestellt (nach [BEPW99]). Bei der Anregung werden durch die Veränderung der Ladungsverteilung Librationsmoden der Moleküle in der Solvathülle angeregt. Abbildung (C) zeigt die Verteilung von Wassermolekülen im Umkreis von etwa 6 \AA um den Schwerpunkt von e_{aq} . Das eingezeichnete Gitter umfasst 90 % der Ladungsdichte des Elektrons, die undurchsichtige Oberfläche umfasst 50 % (nach [LGS10]).



Auch für flüssiges Wasser werden viele experimentelle Befunde, wie beispielsweise die ultraschnelle Relaxation des angeregten e_{aq} auf der Femtosekunden-Zeitskala, wesentlich zufriedenstellender reproduziert als durch das Cavity-Modell. Allerdings versagt das neue Modell bei der Beschreibung der hochenergetischen Flanke des Absorptionsspektrums. Zusätzlich berücksichtigt dieses Modell nicht die Polarisierbarkeit der Wassermoleküle, sodass nicht von einer vollständigen Modellierung gesprochen werden kann.

Auch der genaue Mechanismus der Relaxation des angeregten e_{aq} wird kontrovers diskutiert. Auf der einen Seite steht die schnelle interne Konversion in den Grundzustand gefolgt von einer langsamen Äquilibration der umgebenden Wassermoleküle [KAWB94, BVK⁺04, LGS10], auf der anderen die langsame interne Konversion gefolgt von einer schnellen Äquilibration der Wassermoleküle [YSS⁺98]. Von einem konsistenten Bild des hydratisierten Elektrons ist man also noch deutlich entfernt.

Zur Aufklärung der dynamischen Lokalisierung und Solvatisierung werden seit der Verfügbarkeit von Femtosekunden-Lichtquellen Ultrakurzzeitspektroskopie-Experimente an flüssigem Wasser durchgeführt [SWYB98]. Zu potentiellen Störquellen führt hierbei allerdings in der Regel die Erzeugung des überschüssigen Elektrons: Photoionisation von Wassermolekülen oder das Dotieren, z. B. mit Alkaliatomen oder Salzen, erzeugen neben dem freiwerdenden Elektron auch einen positiven Ladungsträger. Dieser wechselwirkt mit dem Elektron und wird auf ähnlicher Zeitskala ebenfalls solvatisiert, womit er eine Störquelle darstellt. Außerdem ist eine direkte Bestimmung der vertikalen Bindungsenergie des e_{aq} in flüssigem Wasser erst kürzlich möglich. Diese neuen Experimente ergeben einen Wert von $3,3 \text{ eV}$ [TSS⁺10, SLL⁺10], der identisch mit dem an einem bestimmten Isomer von $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Clustern bei Extrapolation auf unendliche Clustergrößen gewonnenen Wert ist [CLE⁺90].

Wasser-Anion-Cluster

Die experimentell gut handhabbaren $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ -Cluster gelten als Modellsystem für die Untersuchung der Dynamik solvatisierter Elektronen, insbesondere unter Einfluss von Grenzschichten. Eine Frage, auf die trotz zahlreicher Untersuchungen nur langsame und kontroverse Erkenntnisgewinne folgen, ist die nach dem Solvatisierungsort des Elektrons [TSR05, VBK⁺05]. Nach theoretischen Überlegungen erfolgt für kleine Cluster die Solvatisierung an der Oberfläche, mit der Clustergröße nimmt dann die Wahrscheinlichkeit der Volumensolvatisierung zu. Eine Quantifizierung mit einem Übergang von Oberflächen- zu Volumensolvatisierung bei $n \geq 64$, wie sie von der Theorie vorausgesagt wird [BLCJ88], ist im Experiment nicht eindeutig zu beobachten. Dies liegt vor allem daran, dass die Präparationsbedingungen von Eis-Clustern großen Einfluss auf die Struktur des Eises und damit die Solvatisierungsdynamik besitzen. Verlet *et al.* [VBK⁺05] unterscheiden zwischen drei verschiedenen Isomeren mit unterschiedlichen VBEs, die keine *a priori*-Zuordnung für den Solvatisierungsort erlauben.

Die neuen Messungen an flüssigem Wasser durch Seifermann *et al.* [SLL⁺10] zeigen die Existenz von e_{aq} an der Oberfläche von flüssigem Wasser und erlauben damit auch eine Zuordnung der Bindungsenergien. Die VBE von 3,3 eV lässt sich den volumensolvatisierten Elektronen zuordnen, während oberflächensolvatisierte Elektronen eine VBE von 1,6 eV besitzen.

2.2.2 Solvatisierungsdynamik an Grenzschichten

Der oberflächenphysikalische Ansatz

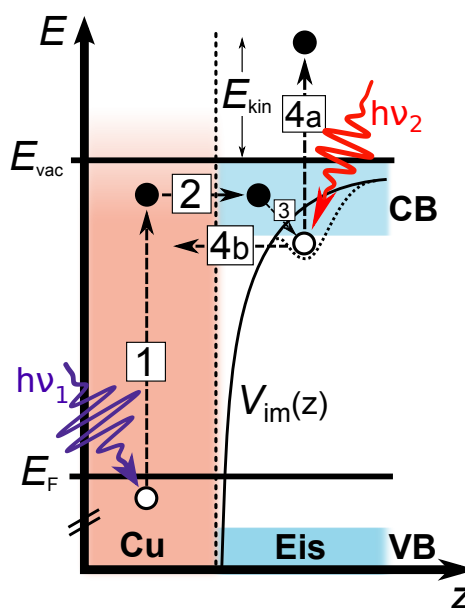
So aufschlussreich Messungen an flüssigem Wasser und Clustern auch sind, es gibt die oben erwähnten Probleme mit Störquellen und der Reproduzierbarkeit der Präparation. Dies wirft die Frage auf, ob es nicht eine komplementäre Methode gibt, die von einem anderen Blickwinkel aus zu neuen Erkenntnissen führt.

Adsorbiert man Wassermoleküle auf einer Metalloberfläche, lässt sich über die Bedeckungsstärke und die Temperatur eine gezielte Präparation von Molekülschichten durchführen, deren räumliche Struktur zusätzlich noch per STM untersucht werden kann (siehe Abschnitt 2.1.3). Außerdem dient die Metalloberfläche als Quelle für Überschusselektronen, die durch Photoemission in das Adsorbat transferiert werden.¹⁵ Das dabei entstehende Photoloch wird im Metall effektiv abgeschirmt, sodass die Solvatisierungsdynamik der Elektronen ungestört erfolgen kann. Diesen Vorteilen steht aber auch eine Erhöhung der Komplexität des gesamten Systems gegenüber. So bietet die Metalloberfläche ein Kontinuum elektronischer Zustände (siehe Abschnitt 2.3), die als Zerfallskanäle für das solvatisierte Elektron dienen. Abhängig von der Wahrscheinlichkeit des Rücktransfers durch elastische und inelastische Streuprozesse ist die Lebensdauer von e_{aq} somit auf wenige Pikosekunden reduziert.

Die Population der photonisch angeregten Elektronen unterliegt also zwei konkurrierenden Prozessen:

¹⁵Photoemission aus besetzten Zuständen im Eis wird durch die relativ große Bandlücke von 10,5 eV verhindert [SO77]. Eis verhält sich damit ähnlich wie ein Halbleiter.

Abbildung 2.8: Schrittweise Darstellung des 2PPE-Prozesses an einer eisbedeckten Kupferoberfläche im Energiediagramm. (1) Zunächst werden Elektronen von einem UV-Puls $h\nu_1$ aus besetzten Zuständen unterhalb von E_F in unbesetzte Oberflächenzustände angeregt. (2) Der Transfer ins Leitungsband (CB) des Adsorbats geht einher mit einer (3) Lokalisierung der Wellenfunktion des Elektrons und seiner energetischen Stabilisierung. (4b) Gleichzeitig findet der transiente Rücktransfer von Elektronen ins Metall statt. (4a) Elektronen, die noch nicht zurücktransferiert sind, werden zu verschiedenen Zeitpunkten von einem Puls im sichtbaren Spektralbereich $h\nu_2$ abgefragt und so ihr momentaner Zustand analysiert.



- ▷ Die dynamische Solvatisierung und Lokalisierung führt zur neuen Spezies e_{aq} , die sich – bildlich gesprochen – energetisch immer tiefer ins Adsorbat eingräbt.
- ▷ Der Transfer zurück ins Metallsubstrat erfolgt in Abhängigkeit der elektronischen Kopplung zwischen angeregten Elektronen und Substratzuständen.

Die elektronische Kopplung an der heterogenen Grenzschicht erfolgt wiederum dynamisch, da die Lokalisierung der Elektronen die Kopplung entscheidend beeinflusst. Schließlich wird ihre Ladungsverteilung durch die Umorientierung der Adsorbatmoleküle mit der Zeit immer stärker vom Metallsubstrat abgeschirmt. Damit schlägt die Untersuchung der Solvatisierung an Grenzschichten eine Brücke zum technologisch hochrelevanten Gebiet des heterogenen Elektronentransfers (siehe Abschnitt 2.3). Zweidimensionale Systeme, wie die Metall-Molekül-Grenzfläche, sind hierbei von besonderem Interesse, da ein Großteil der bedeutenden Ladungstransferprozesse in der Elektrochemie und der molekularen Elektronik in quasi-zweidimensionalen Systemen erfolgen [Zhu04].

Solvatisierungsdynamik an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche

Ein intensiv durch zeit- und winkelaufgelöste 2PPE untersuchtes Modellsystem für Solvatisierungs- und Transferprozesse ist die $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche [SBMW08]. Dieses System dient in dieser Arbeit als Referenz. Hier ist daher nur ein Überblick über das Ergebnis eines solchen Experiments dargestellt, eine umfassende Diskussion befindet sich in Kapitel 7.

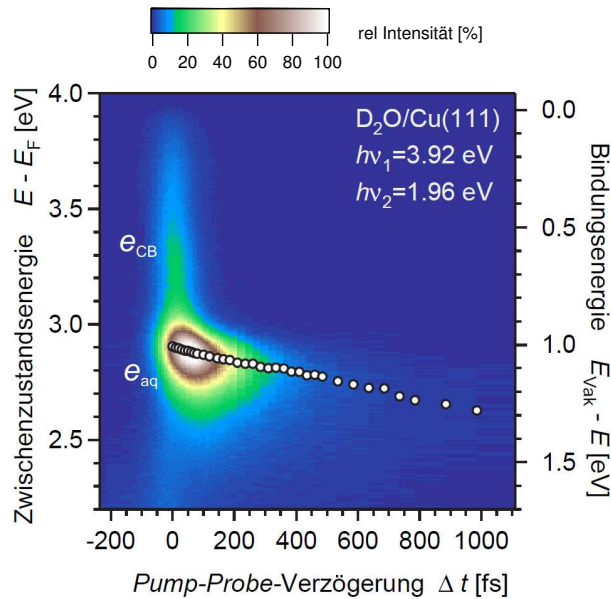


Abbildung 2.9: Elektronendynamik in einer 4 BL dicken amorphen Eisschicht auf der Cu(111)-Oberfläche. Der zweidimensionale Falschfarbenplot zeigt die Intensität des 2PPE-Signales in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerung Δt für verschiedene Zwischenzustandsenergien. Das kurzlebige Signal der Elektronen im Eis-Leitungsband e_{CB} wird vom Signal der langlebigen solvatisierten Elektronen e_{aq} überträgt. Dessen Peak verschiebt sich im Laufe der Zeit zu höheren Bindungsenergien, repräsentiert durch die Kreise (nach [BGW03]).

In [Abbildung 2.8](#) auf der vorherigen Seite ist der schematische Ablauf des 2PPE-Experimentes dargestellt: Elektronen aus dem Metall werden durch einen UV-Laserpuls $h\nu_1$ angeregt und transferieren in Zustände im D_2O -Leitungsband. Es folgt eine Lokalisierung der Elektronen in einem Potentialminimum, das an Orten günstiger molekularer Konfiguration entsteht, hervorgerufen durch Fluktuationen der Ladungsdichte oder ungesättigte Wasserstoffbrückenbindungen. Eine rein *statische* Lokalisierung, wie in [Abschnitt 2.2](#) erwähnt, ist wegen des geringen Überlapps der beteiligten Wellenfunktionen sehr unwahrscheinlich. Die Dauer der Lokalisierung in den Zustand e_{aq} beträgt dabei etwa 10 fs, wobei der dabei stattfindende Energietransfer in Librationsmoden der umgebenden Wassermoleküle erfolgen kann, die ähnliche Zeitkonstanten besitzen [EBK⁺98]. Der momentane Zustand der Elektronen wird durch einen zweiten Laserpuls der Energie $h\nu_2$ abgefragt. Die Intensität der dadurch emittierten Elektronen in Abhängigkeit von ihrer Energie und der Verzögerung der beiden Pulse ist in [Abbildung 2.9](#) gezeigt. Diese charakteristische 2D-Darstellung der ultraschnellen Solvatisierungsdynamik in einer *amorphen* mehrlagigen Eisschicht zeigt zwei wesentliche spektrale Signaturen: Zum einen der kurzlebige Zustand e_{CB} , der von delokalisierten Elektronen im Leitungsband des D_2O eingenommen wird. Deren extrem kurze Lebensdauer von < 20 fs deutet auf einen sehr effizienten Rücktransferprozess ins Substrat hin. Zum anderen die solvatisierten Elektronen e_{aq} bei einer Zwischenzustandsenergie von etwa 2,9 eV, die auch nach mehr als einer Pikosekunde noch nachgewiesen werden können [GBFW02].¹⁶ Diese Signatur ist verdeutlicht die Konkurrenz von heterogenem Elektronentransfer und der dynamischen Solvatisierung.

¹⁶Die Zunahme der Bindungsenergien findet auch darüber hinaus statt. Allerdings wird das Photoelektronensignal dann durch E_{vac} abgeschnitten.

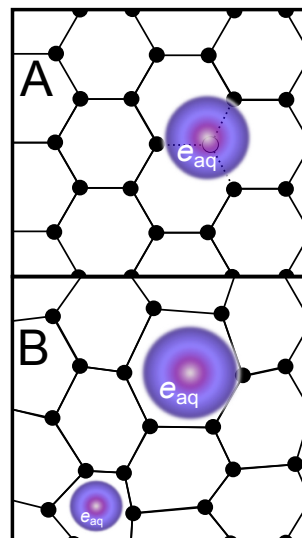


Abbildung 2.10: Vereinfachte schematische Darstellung von (A) kristallinem und (B) amorphem Eis. Die Kreise symbolisieren die Lage der Sauerstoffatome. In amorphem Eis besteht gegenüber der regelmäßigen kristallinen Struktur keine langreichweitige Ordnung. Delokalisierten Elektronen bieten sich in ersterem daher deutlich mehr molekulare Konfigurationen, die eine Lokalisierung begünstigen, während in kristallinem Eis Gitterdefekte als Lokalisierungsort dienen.

Die energetische Stabilisierung von e_{aq} erfolgt auf deutlich langsamerer Zeitskala als die initiale Besetzung des Zustands. Da die Pulsdauern im 2PPE-Experiment in einer Größenordnung von 40 fs liegen (siehe Abschnitt 4.2.4) lassen sich hier die Zeitkonstanten der Prozesse quantifizieren. Innerhalb der ersten 200 fs ergibt sich eine charakteristische Konstante von $\tau_1 = 110$ fs. Im weiteren zeitlichen Verlauf nimmt sie allerdings immer weiter zu, zeigt also ein nicht-exponentielles Verhalten [GBFW02]. Gleichzeitig erfolgt eine stetige Zunahme der Bindungsenergie des solvatisierten Elektrons, veranschaulicht durch Kreise in [Abbildung 2.9 auf der vorherigen Seite](#). Grund hierfür ist eine immer weiter voranschreitende Stabilisierung und Abschirmung des mit e_{aq} assoziierten Wellenpaketes durch die umgebenden Wassermoleküle.

Die Solvatisierungsdynamik besitzt außerdem eine Abhängigkeit von der Struktur der Adsorbatschicht. Für geringe Bedeckungen von bis zu 1,8 BL¹⁷ erfolgt die energetische Stabilisierung mit einer Rate von 1 eV/ps, während benetzende Multilagen eine deutlich langsamere Stabilisierungsrate von 270 meV/ps aufweisen [Bov05].

Eine Antwort auf die Frage nach dem Solvatisierungsort wurde von M. Meyer *et al.* [MSK⁺08] durch Titrationsexperimente mit einer zusätzlichen Xenonschicht auf dem D₂O/Cu(111)-System gefunden: Solvatisierung erfolgt mit erhöhter Wahrscheinlichkeit in einem Abstand von der Cu-Oberfläche, der einen hohen Energiegewinn im Bildpotential der Oberfläche ermöglicht. Bei der Anwesenheit von Clustern führt das zur präferenziellen Solvatisierung an der Oberfläche der Cluster und nicht im Volumen. Da die Oberseite der Cluster in der Regel weiter von der Kupferoberfläche entfernt ist als der energetisch günstigste Ort, erfolgt die Solvatisierung an der Clusterseite. Fließen die Cluster bei höheren Bedeckungen zusammen, erfolgt der Übergang des Solvatisierungsortes ins Volumen.

¹⁷Dies entspricht Eisclustern auf der Kupferoberfläche (siehe Abschnitt 2.1.3).

Ultralanglebige Zustände in kristallinem Eis

Im Gegensatz zu amorphem Eis ist die Mobilität der Wassermoleküle in kristallinem Eis deutlich eingeschränkt, was signifikante Auswirkungen auf die Lokalisierungsdynamik hat. Die ultraschnelle Lokalisierung in amorphem Eis zeichnet sich durch den sowohl statischen als auch dynamischen Charakter der Lokalisierung aus, mit dem resultierenden dynamischen Zustand e_{aq} . In *kristallinem* Eis lässt sich e_{aq} hingegen nicht beobachten, da eine wesentlich geringere Konzentration von lokalisierten Ausgangszuständen vorliegt [BGSW05]. Allerdings tritt eine neue ultralanglebige Spezies auf, die an vorhandenen Punktdefekten im Eis lokalisiert ist und auf einer Zeitskala von Minuten energetisch stabilisiert wird (siehe auch [Abbildung 2.10 auf der vorherigen Seite](#) [BGS⁺09]). Die lange Lebensdauer dieser sprichwörtlich eingefangenen Elektronen deutet auf eine vollständige Abschirmung ihrer Wellenfunktion von den Zuständen im Metall hin. Gegenüber dem amorphen Eis ist die Zahl der *a priori* lokalisierten deutlich verringert. Den Elektronen im kristallinem Eis bietet sich ausschließlich ein einzelner Defekt als Lokalisierungsart an, Fluktuationen zwischen verschiedenen günstigen Lokalisierungsarten, wie beim amorphen Eis, sind deutlich unwahrscheinlicher. Resultat ist ein höherer Solvatisierungsgrad, aber auch ein schwächeres Signal.

Die Dispersionsrelation lokalisierter Zustände

Welche Rolle spielt die Lokalisierung der Zustände für die Dispersionsrelation? Räumlich lokalisierte Zustände besitzen flache, nicht dispergierende Bänder. Die Energie des Zustands hängt also – im Gegensatz zu den quasi-freien Zuständen – nicht von k_{\parallel} ab. Nimmt man an, dass der lokalisierte Zustand im Basissatz der Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen dargestellt werden kann, so entspricht er der Superposition vieler ebener Wellen zu einem lokalisierten *Paket*. Elektronen werden also aus ein und demselben Zustand mit annähernd beliebigem k_{\parallel} emittiert. Die Intensität in Abhängigkeit vom Emissionswinkel ϑ spiegelt dann die Gewichtung der ebenen Welle mit Parallelimpuls $\hbar k_{\parallel}$ in der Superposition wider. Betrachtet man also die elektronischen Zustände im Eis, lässt sich über deren Dispersion eine Aussage über den Lokalisierungsgrad des entsprechenden Elektrons gewinnen.

2.3 Elektronentransfer an Grenzflächen

Die Population der Zustände im Adsorbat wird durch die Effektivität zweier Transferprozesse bestimmt:¹⁸

1. Den primäre Elektronentransfer durch Anregung im Metallsubstrat in den Zustand e_{CB} im Eis.
2. Den Rücktransfer sowohl vom delokalisierten Zustand e_{CB} als auch vom dynamisch lokalisierten und solvatisierten Zustand e_{aq} in das Kontinuum unbesetzter Zustände im Metall.

¹⁸siehe Energiediagramm in [Abbildung 2.11 auf Seite 24](#)

Wie kommt es zum Transfer über die Grenzfläche? Entscheidende Voraussetzung für den Transfer ist die *Kopplung* von Zuständen im Metall mit Zuständen im Adsorbat, einfacher gesprochen: der Überlapp von Donor- und Akzeptorzustand. Was den ersten Transferprozess betrifft, wissen wir, dass die optisch angeregten Bildladungszustände an der Cu(111)-Oberfläche eine signifikante Aufenthaltswahrscheinlichkeit innerhalb der Eisschicht aufweisen.¹⁹ Die Population des delokalisierten Zustandes e_{CB} im Adsorbat ist eine Konsequenz des Franck-Condon-Prinzips, d. h. der Transfer als Konsequenz der optischen Anregung erfolgt von delokalisierten Zuständen im Metall zu delokalisierten Zuständen im Adsorbat, ohne Verzerrung des Adsorbatgitters [Ge98].

Die Dynamik des Transfers vom Substrat zum Adsorbat liefert lediglich Aufschluss über den Überlapp von Substrat- und Adsorbatzuständen und hängt damit wesentlich von der elektronischen Struktur und der Zustandsdichte der Oberfläche ab. Im Gegensatz dazu bietet der Rücktransfer – der eines der zentralen Untersuchungsobjekte dieser Arbeit ist – eine deutlich komplexere Relaxationsdynamik. Grund ist der in Abschnitt 2.2.2 beschriebene transiente Solvatisierungs- und Lokalisierungsprozess, der zur Entstehung einer Potentialbarriere zwischen e_{aq} und dem Metallsubstrat führt. Die Dynamik des Systems umfasst damit nicht mehr nur die Koordinaten des Elektrons, das durch die neu entstandene Potentialbarriere tunneln muss, sondern auch die Konfiguration der Lösungsmittelmoleküle²⁰, deren Umordnung zu energetischen Restriktionen führt. Die theoretische Beschreibung des Prozesses folgt deshalb auch verschiedenen Ansätzen, die im Folgenden dargestellt werden: (i) Eine physikalische Herangehensweise, die den Tunnelprozess als Folge des Wellenfunktionsüberlapps in den Vordergrund stellt, (ii) die Betrachtung einer kollektiven Reaktionskoordinate beim Übergang eines Elektrons von einem molekularen Donor zu einem Akzeptor im Modell von Marcus und (iii) eine Vereinheitlichung der obigen Ansätze unter Betrachtung der Koordinaten sowohl des Elektrons als auch des Lösungsmittels durch Truhlar *et al.* Für die im Experiment beobachteten Transferraten existiert damit eine mikroskopische Erklärung.

2.3.1 Tunneln durch eine veränderliche Potentialbarriere

Der eigentliche heterogene Elektronentransfer entspricht in jedem Fall einem Tunnelprozess durch eine Potentialbarriere [Nit01, Zhu04]. Dabei bestimmen Größe und Gestalt der Potentialbarriere die Transferrate. Nimmt man an, dass der Tunnelprozess adiabatisch, d. h. ohne Veränderung der Kernkoordinaten des Adsorbates erfolgt, kann man solche Umordnungseffekte bei der Berechnung der Transferrate außer Acht lassen. Dieses einfache Modell findet beispielsweise Anwendung bei der Beschreibung der Relaxation von Bildpotentialzuständen auf alkanbedeckten Metalloberflächen [LGJ⁺96].

¹⁹siehe Abschnitt 2.1.1

²⁰im Folgenden auch Solvat genannt

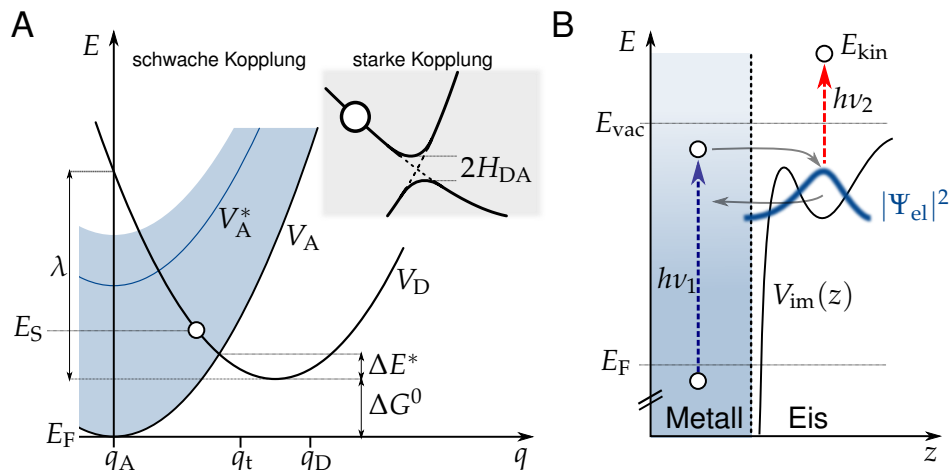


Abbildung 2.11: (A) Im Marcus-Bild sind die harmonischen Potentiale eines molekularen Donors V_D und die mannigfaltigen Akzeptorzustände, u. a. V_A , V_A^* , im Metall abhängig von der kollektiven Koordinate q (siehe Text). Nach der Anregung ins Adsorbat wandert das System, angedeutet durch einen Kreis, in Richtung des Potentialminimums. Je nach Stärke der Kopplung besteht währenddessen an den Schnittpunkten der Parabeln eine endliche Transferwahrscheinlichkeit. Die Aufspaltung der Parabeln an den Schnittpunkten bei starker Kopplung H_{DA} ist als Einfügung gezeigt. In (B) ist der Tunnelprozess eines Elektrons im Realraum gezeigt, das in einer Potentialmulde im Eis lokalisiert ist. Die Transferrate κ_{ET} ist abhängig vom Oberflächenabstand z und der Gestalt der Potentialbarriere.

Ist das Überschusselektron nicht oder nur schwach solvatisiert, hat die Barriere noch keinen großen Einfluss auf die Transferrate κ_{ET} . Ähnlich wie bei der Bevölkung des Zustandes e_{CB} , ist auch beim Rücktransfer entscheidend, ob auf der anderen Seite der Grenzfläche Zustände zur Verfügung stehen, die effiziente Zerfallskanäle bieten. Die Zerfallsrate κ_{ET} wird daher für kleine Potentialbarrieren durch die elektronische Struktur des Metallsubstrates bestimmt. Vergrößert sich die Barriere durch Umordnung der Adsorbatmoleküle, wird ihr Einfluss größer. Die Transferrate ist dann im wesentlichen proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit

$$\kappa_{ET} \propto \exp(-\beta d),$$

wobei der Parameter β die Gestalt der Barriere beschreibt und d der Tunneldistanz entspricht. Die dynamische Lokalisierung von e_{aq} führt über den Parameter β zu einem Übergang von einer substratbestimmten zu einer durch die Barriere bestimmten Transferrate κ_{ET} .

2.3.2 Marcus-Theorie des Elektronentransfers

Die von Rudolph A. Marcus entwickelte Theorie [Mar64] beschreibt den Elektronentransfer in Abhängigkeit der Molekülkoordinaten unter dem Einfluss thermischer Fluktuationen. Ursprünglich für homogene Systeme entwickelt, lässt sie sich auch auf den heterogenen Transfer an Grenzflächen anwenden [Zhu04]. Der eigentliche Transferprozess ist auch hier das quantenmechanische Tunneln, die Rate wird aber durch die klassische Betrachtung der Solvatkoordinaten und die daraus resultierende Veränderung der freien Energie des Systems bestimmt.

Nach Marcus' Annahme folgt die Bewegung der Solvatmoleküle einem linearen Kraftgesetz mit resultierenden harmonischen Potentialen. Zur Vereinfachung wird eine generalisierte Solvatkoordinate q eingeführt und Schnitte durch die multidimensionalen Potentialflächen betrachtet (siehe [Abbildung 2.11 auf der vorherigen Seite](#)). Das Kontinuum der Zustände im Metall ist durch ein Kontinuum von Parabeln dargestellt, wobei V_A die unbesetzten Zustände nahe des Fermi-Niveaus symbolisiert. V_D beschreibt das Potential des Donorzustandes im Adsorbat, wobei der Abstand zwischen Donor und Akzeptor im Realraum als konstant angenommen wird. An den Koordinaten q_D und q_A befinden sich Donor bzw. Akzeptorzustand im energetischen Gleichgewicht, der Transfer findet am Punkt q_t statt, wenn beide Zustände durch thermische Fluktuationen in Resonanz gebracht werden können. Besteht nur eine *schwache Kopplung* zwischen Donor- und Akzeptorzustand, ergibt sich gemäß Fermis Goldener Regel eine Transferrate

$$\kappa_{\text{ET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \langle H_{\text{DA}} \rangle^2 \text{FC}, \quad (2.2)$$

wobei H_{DA} die als konstant angenommene Kopplungsstärke zwischen Donor- und Akzeptorzustand ist, die proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist:

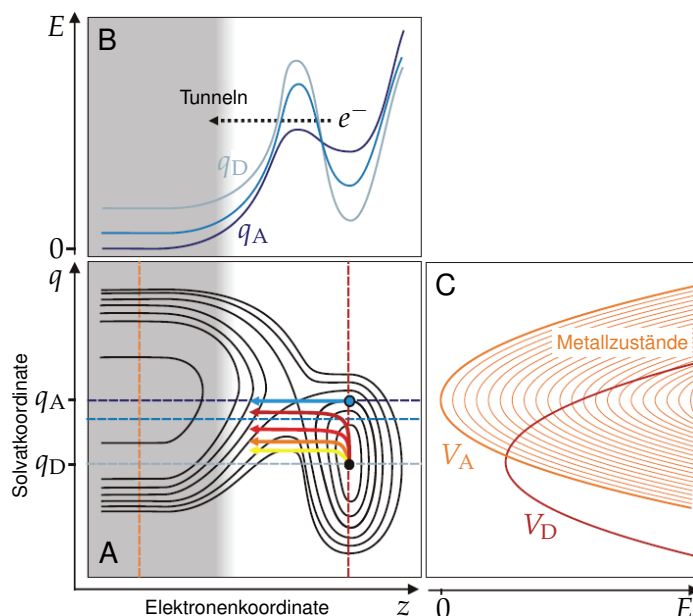
$$\langle H_{\text{DA}} \rangle^2 \propto \exp(-\beta d). \quad (2.3)$$

FC ist ein thermisch gemittelter Franck-Condon-Faktor, der den Einfluss der Temperatur auf die Transferrate beschreibt, wobei die vibronischen Energieniveaus des Donorzustandes in dessen harmonischem Potential einer Boltzmann-Verteilung folgen. Damit ein Transfer erfolgt, muss die Potentialbarriere $\Delta E^*(E) = (E + \lambda + \Delta G^0)^2 / 4\lambda$ durch thermische Aktivierung überwunden werden (siehe linke Hälfte von [Abbildung 2.11 auf der vorherigen Seite](#)). ΔE^* hängt dabei von der Reorganisationsenergie λ und der freien Energie des Transfers ΔG^0 ab.

Wie in der Abbildung angedeutet besitzt die Metalloberfläche als Akzeptor ein Kontinuum möglicher Akzeptorzustände. Die Transferrate für den HET ergibt sich damit aus Gl. (2.2), integriert über alle möglichen Zustände und gewichtet durch die Zustandsdichte $\rho(E)$ und die Fermi-Dirac-Verteilung $f(E)$ um E_{F} [SMZ⁺07]:

$$\kappa_{\text{HET}} = \frac{2\pi}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dE (1 - f(E)) \rho(E) \langle H_{\text{DA}} \rangle^2 \left(\frac{1}{4\pi\lambda k_{\text{B}}T} \right)^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{(E + \lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T} \right]. \quad (2.4)$$

Die in Gl. (2.4) dargestellte Transferrate gilt für ein System, das sich im Gleichgewicht und damit im Minimum von V_D befindet. Dies erfordert aber, dass die Solvatisierung auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala stattfindet als der HET, was für die Relaxation kleiner Polaronen in Alkanen auf Ag(111) zutrifft [Ge98]. Für einige Systeme, wie $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ ist dies nicht der Fall. Hier konkurrieren beide Prozesse auf ähnlicher Skala. Der Integrand in Gl. (2.4) muss daher um einen weiteren Exponentialfaktor ergänzt werden, da die Potentialbarriere ΔE^* im Fall des Transfers eines nicht äquilibrierten Elektrons um den Betrag $\Delta E_{\text{S}} + \Delta G^0$ verringert wird. Der Solvatisierungsprozess sorgt durch die Einschnürung der elektronischen Wellenfunktion zusätzlich dafür, dass H_{DA} und $\rho(E)$ keine Konstanten darstellen, sondern von der momentanen Energie von e_{aq} abhängen, was die Temperaturabhängigkeit von κ_{HET} noch weiter verstärkt.

**Abbildung 2.12:** 2D-

Darstellung des Elektronentransfers an der Metalloberfläche. In (a) sind Transferprozesse für verschiedene Solvatisierungszustände des Systems eingezeichnet. Im Fall der starken Kopplung erfolgt der HET ohne Veränderung der Solvatkoordinate q (blauer Pfeil). Nimmt mit stärkerem Solvatisierungsgrad die elektronische Kopplung ab, kann der Transfer durch eine Umorientierung der Solvatmoleküle (gelber bis roter Pfeil) beschleunigt werden. Nach [SMZ⁺07].

Im Grenzfall der *starken Kopplung* findet eine Aufspaltung von Donor- und Akzeptorzuständen an den Schnittpunkten der Parabeln statt, deren Größe von H_{DA} abhängt (siehe [Abbildung 2.11 auf Seite 24](#)). Nach der vertikalen Anregung der Elektronen wandert das System – bildlich gesprochen – im Laufe der Solvatisierung die Parabel des Donorzustandes hinab und überquert diese Schnittpunkte. Die Konkurrenz von HET und Solvatisierung führt zu einer endlichen Transferwahrscheinlichkeit, deren Größe mit der Kopplungsstärke zunimmt.

2.3.3 Die verallgemeinerte Darstellung des HET nach Truhlar

Der dynamische Lokalisierungs- und Solvatisierungsprozess verwischt die Grenzen zwischen starker und schwacher Kopplung. Entscheidend für die Zuordnung ist die Responsgeschwindigkeit der Solvatmoleküle auf die Überschussladung. Erfolgt die Abschirmung des Elektrons im Vergleich zum Rücktransfer ausreichend schnell, wird die Kopplung deutlich reduziert. Das System bewegt sich damit ab einem gewissen Solvatisierungsgrad im Grenzfall der schwachen Kopplung.

Solche dynamischen Systeme erfordern eine Verbindung der oben betrachteten Konzepte des HET. Tatsächlich gehen sie komplementär in ein umfassendes Modell ein. Eine zweidimensionale Beschreibung, die sowohl die Elektronenkoordinate z , als auch die Solvatkoordinate q miteinbezieht, wurde von Truhlar *et al.* [SGT01] entwickelt (allerdings zunächst für die Beschreibung des homogenen Elektronentransfers). [Abbildung 2.12 auf der vorherigen Seite](#) zeigt in Teil (A) diese zweidimensionale Potentialfläche. Schnitte entlang z bzw. q , angedeutet durch gestrichelte Linien, führen zu den bekannten Darstellungen des Tunnelns, bzw. der Parabeln von Donor- und Akzeptorzustand. Der Transferprozess ist durch Pfeile in (A) dargestellt. Der Tunnelprozess ist dann am wahrscheinlichsten, das System weit von q_D entfernt ist. In diesem Fall ist die Tunnelbarriere klein (blauer Pfeil), was mit einer geringen Lokalisierung einhergeht. Ist das System nahe dem Gleichgewicht bei q_D , ist die elektrische Kopplung so sehr verringert, dass der HET in größerem Maße durch Umordnung der Solvatmoleküle stattfindet (gelber bis roter Pfeil). In diesem Fall ist der Tunnelprozess thermisch aktiviert. Der tatsächlich verfolgte Pfad entlang der in [Abbildung 2.12 auf der vorherigen Seite](#) gezeigten zweidimensionalen Sattelfläche ergibt sich durch die Minimierung der Reaktionsenergie. Diese hängt im Wesentlichen von der Masse des gelösten Stoffes ab [SGT01].

HET an der Eis/Kupfer-Grenzfläche

Die Darstellung nach Truhlar ermöglicht eine allgemeine Betrachtung des HET unabhängig davon, ob das System sich im Grenzfall der starken oder schwachen Kopplung bewegt. Eine Zuordnung der Kopplung für reale Systeme ist möglich, wenn man untersucht, ob der Tunnelprozess thermisch aktiviert ist, d. h. ob eine Abhängigkeit der Transferrate κ_{HET} von der Temperatur besteht. Bei *amorphem* Eis auf Cu(111) zeigt die Transferrate trotz der Lokalisierung von e_{aq} keine Temperaturabhängigkeit innerhalb der ersten 500 fs nach Anregung [SMZ⁺07].²¹ Die Abschirmung des Elektrons vom Metall reicht also nicht aus, um eine signifikante Entkopplung seiner Wellenfunktion von den Zuständen im Metall zu erreichen. Der Transfer geschieht adiabatisch durch direktes Tunneln, ohne dass eine Umordnung der Solvatmoleküle erfolgt.

In *kristallinem* Eis werden wesentlich längere Lebensdauern bis in den Minutenbereich beobachtet.²² Die Kopplungsstärke H_{DA} ist hier durch die effiziente Abschirmung der solvatisierten deutlich herabgesetzt. Der HET erfolgt hier im Grenzfall der schwachen Kopplung.

²¹siehe Abschnitt 2.2.2

²²siehe Abschnitt 2.2.2 und [BGS⁺09]

3 Methoden: 2PPE und TDS

3.1 Photoemissionsspektroskopie

Der Photoeffekt

Photoelektronenspektroskopie kann nicht ohne den Photoeffekt, d. h. die Emission von Elektronen aus dem betrachteten System, funktionieren. Der Entdeckung des Effekts durch Becquerel [Bec39] im Jahr 1839 folgte 1905 durch Einstein [Ein05] seine Erklärung: Photoemission durch den vollständigen Transfer der Energie eines Lichtquants auf ein Elektron ausgelöst. Ist diese Energie groß genug, um die Potentialdifferenz zwischen dem Fermi-Niveau E_F und der Vakuumenergie E_{vac} , die sogenannte Austrittsarbeit Φ , zu überwinden, wird das Elektron mit einer kinetischen Energie

$$E_{\text{kin}} = h\nu - (E_{\text{vac}} - E_F) - E_i = h\nu - \Phi - E_i$$

emittiert, wobei E_i die Bindungsenergie des Elektrons relativ zum Fermi-Niveau ist. Dieser Strom von Photoelektronen kann *winkel aufgelöst* detektiert werden. Solch eine winkelabhängige Messung der kinetischen Energie liefert ein Bild der elektronischen Zustände unterhalb von E_F im Energie- und Impulsraum $E(\mathbf{k})$ (siehe unten). Für die Oberflächenphysik von großer Bedeutung ist hierbei, dass die Photoelektronen im Festkörper nur eine geringe mittlere freie Weglänge besitzen [SD79] und die Spektren damit oberflächensensitiv sind.¹ Misst man zusätzlich noch die Polarisationsabhängigkeit der Spektren, lassen sich Informationen über die Symmetrie der untersuchten Zustände und die Lage der Übergangsdipolmomente gewinnen [WHKV99].

Theoretische Grundlagen: Das Drei-Stufen-Modell

Einen anschauliches, aber gleichzeitig unvollständiges Modell der theoretischen Beschreibung ist das semiklassische Drei-Stufen-Modell, das den Photoemissionsprozess in drei Schritte aufteilt:

1. Die Anregung des Elektrons durch ein Photon im Volumen des Metalls.
2. Die Bewegung des Elektrons durch das Volumen an die Oberfläche, verbunden mit Streuprozessen.
3. Das Überwinden der Potentialbarriere an der Oberfläche.

¹Für 2PPE-Experimente mit sehr kleinen Elektronenenergien < 10 eV liegt die mittlere freie Weglänge im Bereich von weniger als 30 Å [KHH⁺96]. Der Ursprung des 2PPE-Signals liegt damit vorwiegend an der Oberfläche *und* den ersten Atomlagen im Volumen.

Die Absorption des Photons im ersten Schritt führt zu einer Energieübertragung ohne Veränderung des Elektronenimpulses. Dessen Impuls $\hbar\mathbf{q}$ bleibt erhalten, sodass für den Wellenvektor \mathbf{q} nach der Absorption gilt:

$$\mathbf{q}_f = \mathbf{q}_i + \mathbf{G}, \quad (3.1)$$

mit \mathbf{q}_i bzw. \mathbf{q}_f dem Anfangs- bzw. Endzustand. Ein Sprung des Impulses um einen reziproken Gittervektor \mathbf{G} besitzt keine Auswirkung auf die Messung. Aus der Energieerhaltung folgt

$$E(\mathbf{q}_f) = E(\mathbf{q}_i) + h\nu,$$

was essentiell für Untersuchungen der Bandstruktur des Festkörpers ist, da die Energie des Systems einfach um die Photonenenergie $h\nu$ angehoben wird. Beim Verlassen des Festkörpers ist die Überwindung der Austrittsarbeit mit einem Impulsverlust verbunden. Teilt man \mathbf{q}_f in seine Komponenten parallel und senkrecht zur Oberfläche auf, $\mathbf{q}_{f\parallel}$ und $\mathbf{q}_{f\perp}$, dann gilt für die parallele Komponente ähnlich wie im Volumen (siehe Gl. (3.1))

$$\mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{q}_{f\parallel} + \mathbf{g}_{\parallel},$$

wobei \mathbf{k}_{\parallel} der Wellenvektor außerhalb des Festkörpers und \mathbf{g}_{\parallel} ein reziproker Gittervektor der Oberfläche ist. Die Impulskomponente senkrecht zur Oberfläche ist bei der Photoemission *keine* Erhaltungsgröße.

Nach der Emission befindet sich das Photoelektron in einem der kontinuierlichen freien Zustände. Die gemessene kinetische Energie hängt also mit dem Impuls des Elektrons über die Dispersionsrelation des freien Elektrons

$$E_{\text{kin}}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar\mathbf{k}^2}{2m_e} \quad (3.2)$$

zusammen. Detektiert man die Photoelektronen unter einem Winkel ϑ gilt $|\mathbf{k}| = \frac{|\mathbf{k}_{\parallel}|}{\sin\vartheta}$, und mit Gl. (3.2) folgt für die Transformation von der Winkeldarstellung in den k -Raum

$$|\mathbf{k}_{\parallel}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} \sin\vartheta \approx 0,5123 \sqrt{E_{\text{kin}} [\text{eV}]} \sin\vartheta [\text{\AA}^{-1}]. \quad (3.3)$$

Untersucht man Photoelektronen aus Oberflächen- und Bildladungszuständen, sind diese definitionsgemäß zweidimensionalen Ausgangszustände durch kinetische Energie, Austrittswinkel ϑ und Anregungsmechanismus (siehe unten) bestimmt. Mithilfe von Gl. (3.3) lassen sich folglich alle im Rahmen des Bandstrukturmodells relevanten Größen der elektronischen Struktur der Oberfläche gewinnen. Für Volumenzustände gilt dies nicht, da deren *dreidimensionale* Bandstruktur zusätzlich die Bestimmung von \mathbf{k}_{\perp} erfordert, welches wie erwähnt keine Erhaltungsgröße im Photoemissionsprozess darstellt.

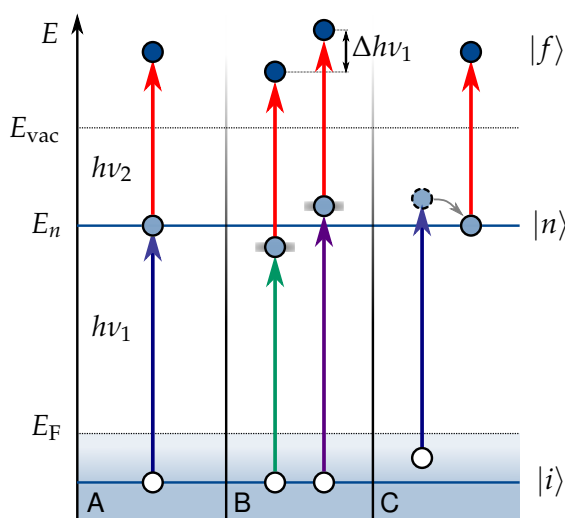


Abbildung 3.1: Anregungsmechanismen der 2PPE in einem System mit diskrettem Ausgangs- und Zwischenzustand $|i\rangle$ bzw. $|n\rangle$. Die Anregung erfolgt (A) direkt resonant mit einem realen Zwischenzustand, (B) nicht-resonant über virtuelle Zwischenzustände oder (C) indirekt über inelastische Streuprozesse in einen realen Zwischenzustand.

Das Ein-Stufen-Modell

Die artifizielle Zerlegung des Photoemissionsprozesses im oben beschriebenen dreistufigen Modell vernachlässigt Details wie Quasiteilchen-Wechselwirkung und den Impuls des Photons. Eine integrale quantenmechanische Beschreibung, die diese Effekte berücksichtigt, wurde von Pendry [Pen76] entwickelt. In diesem Modell werden Blochwellen im Metall optisch an freie Elektronenzustände im Vakuum gekoppelt. Dies entspricht einem zeitlich rückwärts verlaufenden eines LEED-Prozess, bei dem Elektronen aus dem Vakuum ins Metall eindringen und ihre Wellenfunktion dort exponentiell gedämpft wird. Der Endzustand der Photoemission Ψ_f wird daher auch als inverser LEED-Zustand bezeichnet. Nach Fermis goldener Regel ist die Übergangswahrscheinlichkeit w eines Elektrons von einem Ausgangszustand Ψ_i in den Endzustand Ψ_f bei Einwirkung einer kleinen Störung Δ gegeben durch [Hüf95]

$$w \propto \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_f | \Delta | \Psi_i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - h\nu). \quad (3.4)$$

Der Wechselwirkungsoperator Δ vereinfacht sich bei Annahme der Dipolnäherung auf $\Delta = A_0 \mathbf{e} \cdot \mathbf{r}$, mit der Amplitude A_0 des elektrischen Feldes und der Polarisationsrichtung \mathbf{e} . Die Anregungswahrscheinlichkeit hängt damit vom Übergangsdipolmoment und der elektrischen Feldstärke an der Oberfläche des Festkörpers ab. Nachteil dieser Beschreibung ist der hohe Aufwand, der zur Lösung von Gl. (3.4) notwendig ist. Die für diese Arbeit relevanten Effekte lassen sich im Rahmen des Drei-Stufen-Modells ausreichend genau erklären.

3.1.1 Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie

Die unbesetzten Zustände oberhalb von E_F sind für Ein-Photonen-Photoemission nicht zugänglich.² Insbesondere Bildladungszustände³ und generell alle angeregten Nichtgleichgewichts-Zustände befinden sich in diesem Bereich. Um hier Informationen zu extrahieren, müssen diese Zustände zunächst mit einem sogenannten *Pump*-Photon bevölkert und dann mit einem *Probe*-Photon über das Vakuumniveau angeregt und emittiert werden. Die Intensität der emittierten Photoelektronen ergibt sich als Produkt der Intensität von Pump- und Probe-Puls (lässt man die unterschiedlichen Anrege- und Abfragewahrscheinlichkeiten für die verschiedenen Zustände außer Acht). Es handelt sich damit um einen nichtlinearen Prozess zweiter Ordnung, der hohe Lichtintensitäten erfordert.

Zur Erzeugung nichtlinearer Zwei-Photonen-Prozesse wird in dieser Arbeit ein kommerzielles System verwendet, das Pulse mit einer Dauer von etwa 40 fs erzeugt.⁴ Damit ist eine direkte Untersuchung der zeitlichen Dynamik der angeregten Elektronen möglich.

Das zugängliche Energieintervall für diese Methode ist durch die Beziehung $h\nu < \Phi$ beschränkt. Photonenenergien, die oberhalb der Austrittsarbeit liegen, führen wie oben gezeigt zur direkten Photoemission, deren hohe Intensität jeden 2PPE-Prozess überdeckt.

Anregungsmechanismen

Die schrittweise Anregung des Elektrons im *Pump-Probe*-Prozess über einen Zwischenzustand kann über verschiedene Mechanismen erfolgen, die in [Abbildung 3.1 auf der vorherigen Seite](#) dargestellt sind.

A Resonante Anregung: Hier sind die Pump-Photonenenergie $h\nu_1$ und der Niveauabstand zwischen $|i\rangle$ und $|n\rangle$ in Resonanz. Diese sogenannte direkte Anregung führt zu einem relativ intensiven Signal.

B Nicht-Resonante Anregung: Ist kein Zwischenzustand verfügbar, erfolgt die Emission über virtuelle Zustände. Diese sind eine Konsequenz der nichtlinearen Effekte im starken Laserfeld, die eine gleichzeitige Absorption von zwei Photonen ermöglichen.

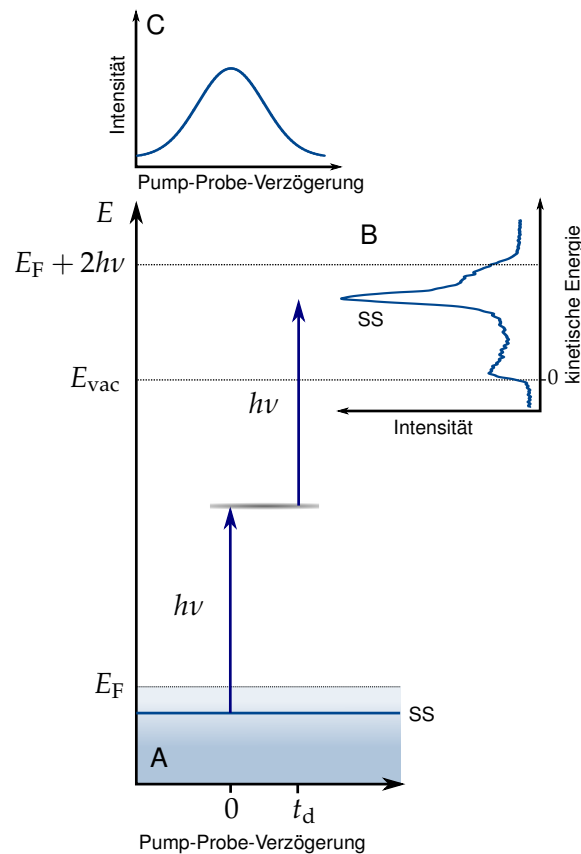
C Indirekte Anregung: Die Resonanzbedingung zwischen Ausgangs- und Zwischenzustand ist nicht erfüllt. Durch inelastische Elektron-Elektron- oder Elektron-Phonon-Streuung des angeregten Elektrons wird der Zwischenzustand $|n\rangle$ indirekt bevölkert und mit dem Probe-Puls abgefragt. Besonders in Festkörpern mit einem Kontinuum an Ausgangszuständen tritt dieser Prozess auf.

²Untersuchungen dieser Zustände sind durch resonante Anregung oder inverse Photoemission [Smi88] möglich, allerdings mit limitierter Auflösung.

³siehe Abschnitt 2.1

⁴Zu nichtlinearen Effekten und dem verwendeten Femtosekunden-Lasersystem, siehe Abschnitt 4.2.

Abbildung 3.2: Schematisches zeit- und energieaufgelöstes 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche mit $h\nu_{\text{pump}} = h\nu_{\text{probe}} = h\nu$. (A) Elektronen aus dem besetzten Oberflächenzustand (SS) werden durch monochromatische 2PPE angeregt und emittiert. Der Anregungsprozess geschieht über einen virtuellen Zwischenzustand. (B) Das Photoelektronenspektrum in Abhängigkeit der kinetischen Energie ohne zeitliche Verzögerung von Pump- und Probe-Puls. Die sekundäre Kante entspricht dem Nullpunkt der kinetischen Energie. (C) sech^2 -förmige Autokorrelation bei fester kinetischer Energie in Abhängigkeit von Pump- und Probe-Puls-Verzögerung.



Um die Bindungsenergie eines Zustandes aus dem 2PPE-Spektrum zu ermitteln muss bekannt sein, ob es sich um einen Anfangs- oder Zwischenzustand handelt, und welcher der Pulse einen eventuellen Zwischenzustand populierte. Die Zuordnung ist über die Variation der Photonenenergien möglich. Stammen die emittierten Elektronen aus einem Ausgangszustand $|i\rangle$, der über einen virtuellen Zwischenzustand emittiert wird, skaliert die kinetische Energie des Endzustands linear mit der Pump- und Probe-Energie. Ist ein realer Zwischenzustand $|n\rangle$ beteiligt, ist die kinetische Energie des Endzustands unabhängig von der Energie des Pump-Pulses. Die lineare Abhängigkeit vom Probe-Puls bleibt erhalten.

2PPE-Spektren

Der *Pump-Probe*-Mechanismus in Verbindung mit ultrakurzen Pulsen ermöglicht die zeitaufgelöste Untersuchung von Zwischenzuständen, wenn zwei Pulse zeitlich und räumlich auf der Probe überlappt werden. Dabei werden zweidimensionale Spektren erzeugt:

1. Die Energiespektren zeigen die Verteilung der kinetischen Energie der Photoelektronen für eine feste Pump-Probe-Verzögerung
2. Die zeitaufgelöste Darstellung zeigt das korrelierte Signal als Funktion des Zeitversatzes zwischen Pump- und Probepuls bei fester Energie der Photoelektronen.

In [Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite](#) sind beide Darstellungsmodi anhand einer monochromatischen 2PPE-Messung der Cu(111)-Oberfläche⁵ dargestellt. Das Energieschema in (A) zeigt die Anregung des Shockley-Oberflächenzustandes (SS) über einen virtuellen Zwischenzustand mit Photonen der Energie $h\nu = 3,09$ eV. Bei den für 2PPE typischen niedrigen Anregungsenergien liefert dieser Zustand den dominierenden Beitrag im Spektrum (B). Diese Dominanz der Oberflächen- und Bildladungszustände ist in den 2PPE-Spektren fast aller Metalle zu beobachten[FS95]. Elektronen aus besetzten Volumenzuständen bzw. heiße Elektronen bilden den Hintergrund. Dabei zeigt sich für Elektronen mit hoher Energie die erwartete Fermi-Verteilung um E_F . Langsame Sekundärelektronen bilden die niederenergetische (sekundäre) Kante. Ihre Breite ist bestimmt durch die Energieauflösung des Analysators.⁶

Die Breite des gesamten Spektrums ist direkt abhängig von der Austrittsarbeit Φ . Die Energiedifferenz zwischen den Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen an der Fermikante und den langsamen Elektronen, die E_{vac} gerade noch überwinden, ist

$$E_F + 2h\nu - E_{\text{vac}} = 2h\nu - \Phi.$$

Eine direkte Bestimmung von Φ ist also bei Kenntnis der Photonenenergie möglich. Die Emissionsrichtung spielt dabei keine Rolle, da die Kanten des Spektrums nicht dispergieren. Das in [Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite](#) gezeigte Spektrum ist in Normalenrichtung aufgenommen, d. h. $k_{\parallel} = 0$.

Zeitaufgelöste Messungen

Betrachtet man die Signalintensität in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerung, lassen sich die Lebensdauer und Energiedynamik des Zwischenzustands untersuchen. Teil (C) in [Abbildung 3.2 auf der vorherigen Seite](#) zeigt die Autokorrelation des Shockley-Zustandes über den virtuellen Zwischenzustand. Da dieser Zwischenzustand gemäß der Unschärferelation ein verschwindende Lebensdauer besitzt, ergibt die zeitliche Breite des korrelierten Signals die Dauer des Laserpulses (siehe Abschnitt 4.2.4). Weil bei monochromatischer 2PPE keine Unterscheidung zwischen Pump- und Probe-Puls möglich ist, sind die Spektren hier immer symmetrisch um den Zeitnullpunkt.

Bichromatische 2PPE erlaubt zusätzlich die Unterscheidung zwischen Pump- und Probe-Prozessen, wenn ein entsprechend langlebiger Zwischenzustand $|n\rangle$ existiert. Je nachdem ob die Anregung dieses Zwischenzustandes mit dem Pump- oder Probe-Puls stattfindet ist die Flanke des korrelierten Signals zu positiver bzw. negativer Pump-Probe-Verzögerung verbreitert. Die Form der Flanke ergibt aus der Faltung der Laserpulse mit der transienten Population des Zwischenzustands. Aus dem korrelierten Signal lassen sich so die charakteristischen Zeitkonstanten des Zwischenzustands $|n\rangle$ berechnen.

⁵zur elektronischen Struktur von Cu(111) siehe Abschnitt 2.1.1

⁶siehe Abschnitt 5

Die Verwendung unterschiedlicher Pulsenergien schränkt das per 2PPE zugängliche Energieintervall zusätzlich gegenüber der monochromatischen 2PPE ein, da für die maximale Photonenenergie eine obere Grenze von $h\nu < \Phi$ besteht (siehe oben). Ist die Austrittsarbeit nur wenig größer als die Energie der benutzten Photonen, so tragen bei entsprechender Temperatur thermisch angeregte Elektronen oberhalb von E_F wesentlich zum Signal an der sekundären Kante bei, da diese durch Ein-Photonen-Prozesse emittiert werden.

3.2 Thermische Desorptionsspektroskopie

Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) ist eine seit den 1950er Jahren (erste Beschreibung in [Apk48]) verwendete Standardmethode um Adsorbate auf Einkristalloberflächen zu charakterisieren. Das Prinzip der TDS beruht auf der massenspektroskopischen Beobachtung der thermisch induzierten Desorption von Adsorbaten. Nach erforderlicher Kalibrierung können Bedeckungsmenge und Aktivierungsenergie der Desorption ermittelt werden. Da Adsorption auf sauberen Metalloberflächen als spontaner Prozess ohne Aktivierungsbarriere beschrieben wird [Kin75], entspricht die Aktivierungsenergie der Desorption direkt der Bindungsenergie des Adsorbates. Im aufgenommenen Spektrum zeigt sich die Dynamik der Desorption, insbesondere lassen sich aus Messreihen mit variabler Bedeckung Rückschlüsse auf die Desorptionsordnung ziehen.

Die theoretische Beschreibung erfolgt in der Regel über eine Form der Arrhenius-Gleichung, die Polanyi-Wigner-Gleichung:

$$r(\theta) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu(\theta)\theta^n \exp\left[-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right], \quad (3.5)$$

hierbei ist r die Desorptionsrate, θ die Bedeckung der Substratoberfläche, ν der sogenannte Frequenzfaktor⁷, n die Desorptionsordnung, E die Aktivierungsenergie und T die Temperatur. Im Experiment ist das Verhältnis zwischen Pumpleistung und Volumen derart hoch, dass der Druck p bei den verwendeten Heizraten⁸ proportional zur Desorptionsrate r ist: [Kin75]

$$p \propto r(\theta).$$

Das Heizen der Probe erfolgt mit linearer Rate $\beta = dT/dt$, sodass Gleichung 3.5, angepasst an die experimentellen Bedingungen, nun wie folgt lautet:

$$p \propto -\frac{d\theta}{dT} = \beta^{-1}\nu(\theta)\theta^n \exp\left[-\frac{E(\theta)}{k_B T}\right]. \quad (3.6)$$

Damit ergibt sich für den Druck als Funktion der Temperatur eine Kurve mit einem charakteristischen Maximum bei T_{\max} , wobei die ansteigende Flanke vom exponentiellen Faktor in Gl. 3.6 bestimmt wird. Der Faktor θ^n , sprich die Desorptionsordnung, bestimmt die Form des Druckabfalls (siehe [Abbildung 3.3 auf der nächsten Seite](#)). Auch wenn

⁷Der Frequenzfaktor ist eine nicht direkt zu messende Größe in der Einheit einer Frequenz, die mit der Dynamik des Oberflächenpotentials assoziiert wird und typischerweise Werte der Größenordnung $10^{12}/\text{s}$ annimmt.

⁸Typische Heizraten liegen im Bereich zwischen $0,5$ bis 10 Ks^{-1} .

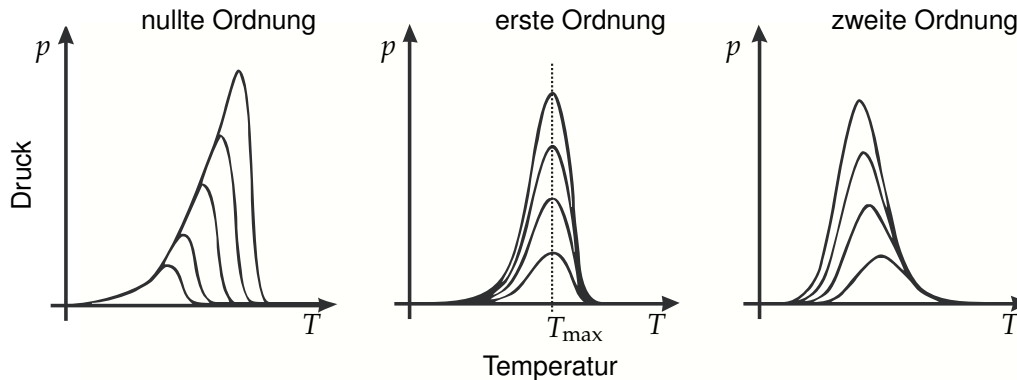


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der ersten drei Desorptionsordnungen für verschiedene Bedeckungen θ (nach [Lüt01]). Desorption nullter Ordnung zeichnet sich durch den gemeinsamen exponentiellen Verlauf der ansteigenden Flanken und einen steilen Abfall nach dem Druckmaximum aus. Die Lage von T_{\max} ist für Spektren erster Ordnung unabhängig von θ , wohingegen bei Prozessen zweiter Desorptionsordnung mit wachsendem θ eine kontinuierliche Verschiebung von T_{\max} zu kleineren Temperaturen erfolgt.

die Desorptionsordnung keine völlig eindeutige Interpretation zulässt und es Prozesse gibt, die durch nichtganzzahlige Ordnungen beschrieben werden müssen [VT87], gilt allgemein folgende Beschreibung:

Nullte Ordnung: Die Desorptionsrate ist unabhängig von der Bedeckung. Die Verdampfung eines sauberen Festkörpers entspricht damit streng der nullten Ordnung, da nach Verdampfung einer Monolage die Oberfläche keine Veränderung aufweist [VB76]. Daraus resultiert weiter, dass homogene Multilagenn in nullter Ordnung desorbieren. Die Spektren weisen eine gemeinsame exponentiell ansteigende Flanke auf, wobei das Signal nach Erreichen des bedeckungsabhängigen Maximums bei T_{\max} sprunghaft abfällt.

Erste Ordnung: Diese Ordnung entspricht in der Regel der Desorption einzelner Atome oder Moleküle von Metall- oder Halbleiteroberflächen bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage. Der Zusammenhang zwischen Desorptionsrate und Bedeckung ist hier linear. Desorbieren einzelne Atome oder Moleküle ohne laterale Wechselwirkungen mit Nachbaratomen bzw. -molekülen, liegt das Maximum der Desorptionsrate immer bei derselben Temperatur.

Zweite Ordnung: Ähnlich wie die erste Ordnung beschreibt $n = 2$ die Desorption bei Sub-Monolagen-Bedeckungen. Allerdings geht hier der Desorption die Bildung einer diatomischen bzw. bimolekularen Verbindung voraus, sodass die Desorption in zwei Schritten erfolgt. Bei höherer Bedeckung verschiebt sich die Lage des Desorptionsmaximums zu niedrigeren Temperaturen, bei insgesamt symmetrischer Peakform.

Um eine bestimmte Spezies auf der Oberfläche zu beobachten, erfolgt die Druckmessung per QMS, welches zur Bestimmung des Partialdruckes des entsprechenden Moleküls benutzt wird. Im Experiment treten dabei verschiedene Störfaktoren auf, die zu einer Verbreiterung des Desorptionsspektrums und zur Verfälschung der Linienform führen können: Inhomogene Temperaturverteilung auf der Probenoberfläche, verursacht vor allem durch den kühlenden Effekt der Halterung, Desorption von der Probenhalterung selbst und Readsorption bei zu langsamen Heizraten.

4 Aufbau des 2PPE-Experimentes

Dieses Kapitel widmet sich der Beschreibung des experimentellen Aufbaus, der nötig ist um 2PPE-Messungen an wohldefinierten Oberflächen durchzuführen. Praktisch alle geschilderten Aufbauten und Apparaturen wurden während der Dauer meiner Diplomarbeit erstmals eingebaut und in Betrieb genommen, was mir einen tiefen Einblick in die UHV-Technologie und die Herausforderungen der hochaufgelösten Ultrakurzzeit-spektroskopie ermöglichte. Dabei wurden einige Bestandteile, wie beispielsweise das Gassystem (siehe 4.1.2), von mir entwickelt und in Betrieb genommen. Der Schwerpunkt meiner Arbeit lag dabei im Aufbau des UHV-Systems und damit einhergehend der Präparation und Charakterisierung der Proben und des Photoelektronen-Analysators. Ein Foto des Aufbaus ist in [Abbildung 1.2 auf Seite 3](#) gezeigt.

Experimente mit zeitaufgelöster 2PPE an Oberflächen erfordern drei wesentliche Elemente: Eine hochreine Probenumgebung, realisiert durch eine Ultrahochvakuum-Apparatur, eine Licht- bzw. Energiequelle zur Erzeugung von Photoelektronen, hier in Form eines Femtosekunden-Lasersystems, und einen Analysator, der die hochaufgelöste Untersuchung der Energie- und Richtungsverteilung der Photoelektronen ermöglicht.

Dieses Kapitel widmet sich zunächst der Beschreibung des UHV-Aufbaus und der zur Präparation der Probe nötigen Apparaturen. Es folgt eine Beschreibung des Femtosekunden-Lasersystems, wobei zusätzlich grundlegende theoretische Hintergründe zur nichtlinearen Optik dargestellt werden.

Die Charakterisierung des zentralen Analysegerätes – dem hemisphärischen Analysator *Phoibos 100* – wird aufgrund der Möglichkeiten und Komplexität der Apparatur in einem eigenen Kapitel dargestellt (siehe Kapitel 5). Das Gerät ist das erste seiner Art in der Arbeitsgruppe, sodass hier von Anfang an neue Erfahrungen und Erkenntnisse gewonnen wurden. Das Testen und Charakterisieren seiner Elektronenoptik geschah über die in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse.

4.1 Das UHV-System

Die elektronischen Eigenschaften und die dynamischen Prozesse an Grenzflächen werden empfindlich von der Struktur der Probenoberfläche beeinflusst. Eine systematische Untersuchung der Eigenschaften der Grenzfläche erfordert also immer eine größtmögliche Kontrolle der Oberflächenbeschaffenheit. Um die Probe von Umwelteinflüssen abzuschirmen, und insbesondere Störungen durch Adsorption von Fremdatomen zu vermeiden, befindet sie sich permanent im Vakuum. Dabei kann die Sauberkeit der Probenoberfläche durch Drücke unterhalb von 10^{-10} mbar über mehrere Stunden aufrechterhalten werden. Dieser ultraniedrige Druckbereich nennt sich Ultrahochvakuum.

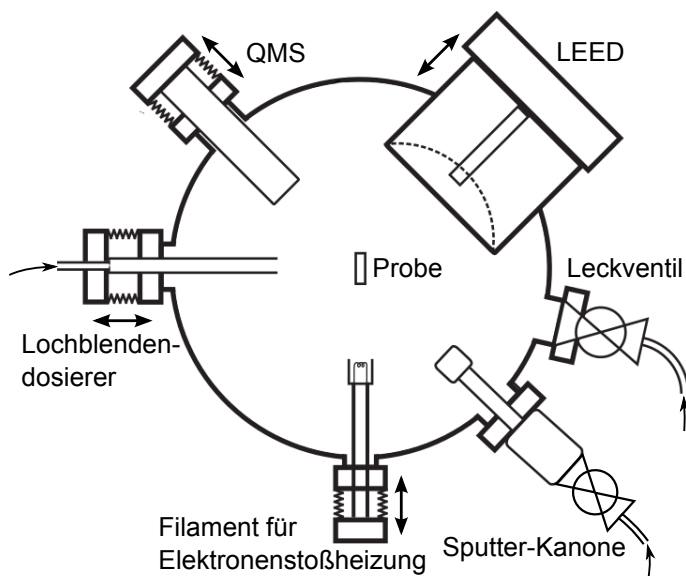


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Präparationskammer im Querschnitt. Die hier gezeigte obere Hälfte der UHV-Kammer ermöglicht die Präparation und Kontrolle der Probenoberfläche (siehe Text).

4.1.1 Die UHV-Kammer und Pumpsystem

Der technische Aufwand zur Erzeugung eines derart teilchenfreien Raums ist groß, jedoch sind die Mittel in Form der UHV-Kammer und entsprechender Pumpen weitgehend standardisiert. Unsere UHV-Kammer ist mit dem üblichen Repertoire verschiedener Pumparten ausgerüstet, die im Verbund Minimaldrücke von etwa $1 \cdot 10^{-11}$ mbar herstellen können (Details siehe unten, eine Schemazeichnung des Pumpsystems ist in [Abbildung 4.2 auf Seite 42](#) gezeigt).

Die Orte von Präparation und Analyse der Probe sind in der UHV-Kammer zur Verringerung von Kontaminationen räumlich getrennt, wobei die Probe bzw. der Manipulator durch ein Schleusenventil auf beide Kammerebenen gefahren werden kann. Die obere Ebene (siehe [Abbildung 4.1](#)), in der die Präparation der Probenoberfläche stattfindet,¹ wird von einer Turbomolekularpumpe (*HiPace 700*, Pfeiffer Vacuum AG) gepumpt und erreicht Drücke unterhalb von $1 \cdot 10^{-10}$ mbar. Diese Pumpe stellt das „Arbeitspferd“ des UHV-Systems dar und sorgt dafür, dass hohe Teilchenkonzentrationen, wie beispielsweise beim Sputtern der Probe vorhanden sind, schnell abgepumpt werden.

¹siehe Abschnitt 6.1

Zur Präparation der Oberfläche befindet sich hier die schon angesprochene Sputter-Kanone². Adsorbatschichten können gezielt mit dem Lochblendendosierer (siehe Abschnitt 4.1.2) aufgebracht oder via Leckventil über den Hintergrunddruck adsorbiert werden. Als Probenheizung speziell zum Erreichen sehr hoher Temperaturen über 1000 K befindet sich hier eine von mir konstruierte Elektronenstoß-Heizung. Das Filament einer 50 W Halogenlampe wird gegenüber der Probe auf eine Hochspannung gesetzt, sodass die Glühelektronen stark auf die Probe beschleunigt werden und diese durch Stöße aufheizen. Der Partialdruck verschiedener Gase kann mit dem eingebauten QMS untersucht werden, was die anfängliche Lecksuche mit Helium sehr erleichterte. Noch entscheidender ist das QMS bei der Charakterisierung von Adsorbatschichten durch thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) (siehe Abschnitte 3.2 und 6.3). Zusätzlich verfügt die Präparationskammer über eine LEED-Apparatur, die Informationen über die Oberflächenstruktur und -qualität der Probe liefert (siehe Abschnitt 6.2).

Die untere Spektrometer-Ebene ist mit deutlich weniger Anbauten ausgestattet. Hier befinden sich die Eintrittsöffnung des hemisphärischen Analysators und Fenster zur Ein- und Auskopplung des Laserstrahls. Sie ist im Inneren fast vollständig mit einer μ -Metall-Abschirmung ausgekleidet, die die Einwirkung externer Felder auf die Flugbahn der Photoelektronen verhindert. Als zusätzliche Elektronenquelle, beispielsweise für Auger-Elektronen-Spektroskopie, befindet sich hier eine Elektronenkanone.

Um Restgase wie H_2 , die von der Turbopumpe nur sehr langsam gepumpt werden, zu entfernen, verfügt die Kammer an ihren unteren Ende zusätzlich über eine Ionengetter-Pumpe (*TiTan 200L*, Gamma Vacuum, LLC) und eine Titan-Sublimationspumpe (Vacom GmbH). Diese Kombination sorgt dafür, dass alle Arten von Gasen, sowohl reaktive als auch inerte, effektiv gepumpt werden und damit dauerhaft Drücke unterhalb von $5 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht werden können.

Zusätzlich verfügt die UHV-Apparatur über eine Turbopumpe, die die Drehdurchführung des Manipulators differenziell pumpt und als Vorpumpe der oben beschriebenen Haupt-Turbopumpe dient. Da Turbopumpen nicht gegen Atmosphärendruck arbeiten können, werden zwei Membranpumpen (*MV 2 NT*, Vacuubrand GmbH) als erste Pumpstufe eingesetzt.

Die Druckmessung innerhalb der Kammer erfolgt über je ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert-Röhre) in jedem Kammerteil, der Vordruck im Bereich der Membranpumpen wird über ein Pirani-Manometer überwacht.

²Als Sputter-Gas wird Argon verwendet.

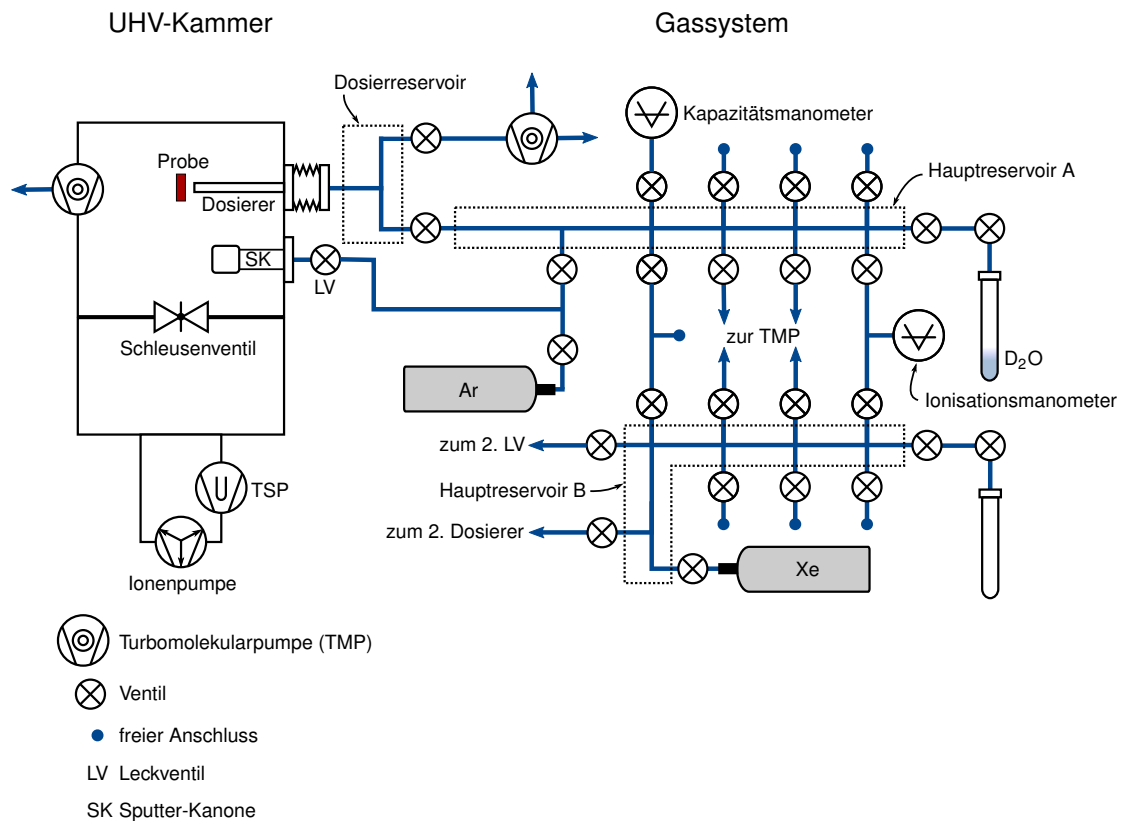


Abbildung 4.2: Leicht vereinfachte Schemazeichnung des Gassystems in Verbindung mit der UHV-Kammer. Die zwei Hauptreservoirs sind über Leckventile (LV) und Lochblendendosierer mit der Präparationsebene der Kammer verbunden, wobei eines der Leckventile direkt an die Sputter-Kanone (SG) angeschlossen ist. Die Lochblendendosierer verfügen über ein Dosierreservoir, das separat gepumpt werden kann. Um den erreichbaren Minimaldruck zu ermitteln und die Dichtigkeit zu testen, ist ein Ionisationsmanometer an das Gassystem angeschlossen.

4.1.2 Gassystem

Die Präparation wenige Atomlagen messender Adsorbatschichten auf der Probenoberfläche stellt hohe Anforderungen an Reproduzierbarkeit und die Vermeidung von Kontaminationen. Da das Gassystem für eine Vielzahl verschiedener Experimente nutzbar sein muss, ist eine große Flexibilität im Hinblick auf die verwendeten Adsorbate wünschenswert.

Das von mir konstruierte, modular aufgebaute Gassystem ermöglicht das simultane, unabhängige Dosieren mehrerer Gase. [Abbildung 4.2 auf der vorherigen Seite](#) zeigt das Gassystem in der für diese Arbeit verwendeten frühen Ausbaustufe, bei der nur ein kleiner Teil der Anschlüsse belegt ist. Es lassen sich prinzipiell zehn verschiedene Gase zur gleichen Zeit an das System anschließen. Dabei besitzt es zwei symmetrisch aufgebaute Hauptreservoirs, die jeweils über ein Leckventil und einen Lochblendendosierer mit der UHV-Kammer verbunden sind. Dies ermöglicht es, beispielsweise reaktive Gase simultan, aber ohne gegenseitigen Kontakt innerhalb des Gassystems, zu dosieren. Außerdem ist somit nicht bei jedem Wechsel des Adsorbates ein Ausheizen des gesamten Gassystems nötig.

Wie auch UHV-Kammern besteht das Gassystem nur aus Edelstahl- und Glaskomponenten, die verwendeten Rohrverbinder und Ventile stammen von *Swagelok*. Die Ventile sind faltenbalggedichtet und, wie das gesamte System, ausheizbar. Zusammen mit den beiden Hauptreservoirs sind sie auf eine Metallplatte montiert und über thermisch isolierende Abstandhalter am Kammergestell befestigt. Es ergibt sich eine kompakte Konstruktion, die mit Heizkabeln und thermischer Isolation umwickelt ist, sodass das Ausheizen größtenteils automatisiert erfolgen kann. Dadurch wird die Wartezeit bei Verwendung verschiedener Adsorbate verringert und die Kontamination minimiert.

Gepumpt wird das System über eine eigene Turbomolekularpumpe. Diese ist zweifach an jedes der Hauptreservoirs des Gassystems angeschlossen, um den Pumpquerschnitt der mit 6 mm Innendurchmesser relativ dünnen Edelstahlrohre zu vergrößern. Der minimal erreichbare Druck liegt im unteren 10^{-7} mbar-Bereich. Die Druckmessung erfolgt im Experiment per Kapazitätsmanometer (*Ceravac CTR 100*, Oerlikon Leybold Vakuum GmbH). Dieses ist in der Lage, den Druck unabhängig von der Gasart zu bestimmen, außerdem gibt es im Gegensatz zu Ionisationsmanometern nicht die Gefahr, chemische Reaktionen im verwendeten Gas auszulösen.

Der Lochblendendosierer – Erzeugung ultradünner Adsorbatschichten

Um D₂O-Eis auf der Kupferoberfläche – und zwar nur dort – zu adsorbieren, wird der Lochblendendosierer genutzt. Dosieren über den Hintergrunddruck würde die Qualität des Vakuums zu sehr verschlechtern, da eine wesentlich höhere Zahl an Molekülen nötig wäre. An den gekühlten Flächen von Kryostat und Probenhalter würden zusätzlich größere Mengen Wasser adsorbieren und damit unerwünschterweise in der Kammer verbleiben.

Die Konstruktion des Dosierers ist vergleichsweise schlicht: Er besteht im wesentlichen aus einer Lochblende³ mit 5 μm Durchmesser und einem auf der Vakuumseite angebrachten 22 cm langen Rohr, wobei kurz hinter der Blende ein ins Rohr geklemmtes Tantalblech den direkten Molekularstrahl abblockt. Die Probe befindet sich während des Dosierens wenige Millimeter vor dem Ende des Dosierrohres. Diese geometrische Anordnung sorgt für einen möglichst homogenen Molekularstrahl und damit eine gleichmäßige Verteilung des Adsorbates auf der Probenoberfläche, was indirekt über 2PPE-Messungen bestätigt werden kann: Die adsorbatinduzierte Verringerung der Austrittsarbeit ist unabhängig von der Position des Laserstrahls auf der Probe (siehe auch Abschnitt 6.3).

4.1.3 Halterung der Probe

Der in dieser Arbeit verwendete Probenhalter stammt von der FU Berlin und wurde nur geringfügig modifiziert.⁴ Das Heizen der Probe erfolgt über Tantaldrähte, die gleichzeitig als Halterung dienen. Mit Strömen von bis zu 20 A lassen sich über den elektrischen Widerstand des Tantals Proben temperaturen von etwa 900 K erreichen. Die Temperaturmessung erfolgt über ein Typ K-Thermoelement (Omega Newport GmbH), dessen Kontaktstelle innerhalb einer Bohrung in der Probe platziert ist.

Adsorptionstemperaturen im Vakuum liegen in der Regel deutlich unter denen bei Atmosphärendruck. So adsorbiert D_2O erst bei $T \lesssim 160\text{ K}$ auf der Cu(111)-Oberfläche, für Edelgase wie Xenon liegen die Temperaturen noch geringer. Um die Adsorption von Molekülen auf der Probenoberfläche zu ermöglichen, muss die Probe also auf entsprechend niedrige Temperaturen gekühlt werden. Dies geschieht durch einen von mir konstruierten Kryostaten, der flüssigen Stickstoff als Kühlmittel nutzt und prinzipiell einem Rohr mit zum Vakuum abgeschlossenem Ende gleicht.

Um eine gute thermische Ankopplung zwischen Probe und dem Boden des Kryostaten zu erreichen, ist der Probenhalter fast vollständig aus Kupfer gefertigt. Die elektrische Isolation zwischen Probe und Kryostat erfolgt über Saphirplatten, die trotz ihrer Eigenschaft als elektrischer Isolator gute Wärmeleiter sind. Mit Stickstoff als Kühlmittel beträgt die minimal erreichbare Proben temperature etwa 100 K. Die Präparation von Adsorbatschichten erfolgte allerdings in der Regel bei etwas höheren Temperaturen, um Wartezeiten zwischen Mess- und Präparationszyklen zu verkürzen. Ein Helium-Durchflusskryostat, der die Probe auf niedrige zweistellige Temperaturen herunterkühlen kann, ist allerdings bereits bestellt.

Der Kryostat ist auf einem UHV-Manipulator montiert, der die Probe entlang der (x, y, z) -Achsen bewegen und sie um die z -Achse drehen kann. Dabei ist der Probenhalter so konstruiert, dass die z -Achse gleichzeitig Symmetrieachse der Probenoberfläche ist. Dies erleichtert winkelabhängige 2PPE-Messungen, da der auf der Probe zentrierte Laserstrahl so bei Drehungen der Probe seinen Aufpunkt nicht verschiebt.

³Das Pinhole ist eigentlich eine Blende für Elektronenoptiken (Plano GmbH, Wetzlar).

⁴Detaillierte Beschreibungen finden sich beispielsweise bei [Stä07, Hag09].

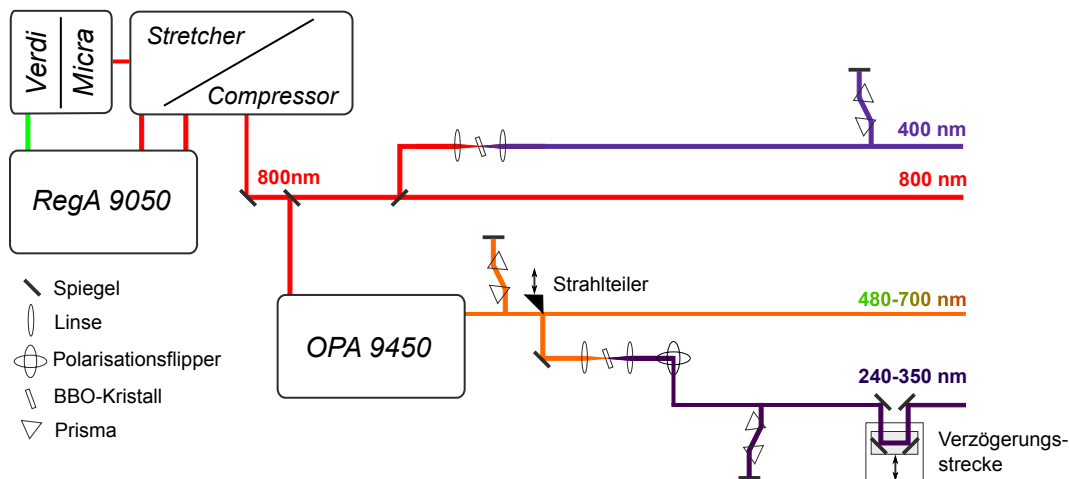


Abbildung 4.3: Vereinfachte Skizze des Lasersystems. Abgebildet sind alle Komponenten, die für die Durchführung dieser Arbeit relevant sind. Die Parameter des Systems sind im Text angegeben.

4.2 Die Lichtquelle – Erzeugung durchstimmbarer fs-Pulse

Um Licht variabler Wellenlänge mit Pulsdauern von weniger als 40 fs zu generieren, wird ein kommerzielles Lasersystem (Coherent, Inc.) verwendet (siehe [Abbildung 4.3](#)). In seiner aktuellen frühen Ausbaustufe gleicht es in vielen Teilen dem an der Freien Universität für 2PPE-Experimente verwendeten System, das in [[Gah04](#)] ausführlich beschrieben ist. Ein Titan-Saphir-Oszillator (*Micra*) erzeugt Femtosekunden-Pulse im nJ-Bereich, die von einem regenerativen Verstärker (*RegA*) etwa um drei Größenordnungen verstärkt werden. Die resultierenden Pulse mit einer Dauer von weniger als 40 fs bei einer Wellenlänge von 800 nm lassen sich direkt für das Experiment nutzen oder im optisch-parametrischen Verstärker (*OPA*) in Licht im Wellenlängenbereich von 480–700 nm konvertieren. Dieser sichtbare sogenannte *Signal*-Strahl des *OPA* liefert in der Regel die Abfrage-Energie (*Probe*), seine zweite Harmonische dient als initiale Anregung (*Pump*) des 2PPE-Prozesses (siehe Abschnitt [3.1.1](#)).

Als Pumplaser wird ein *Verdi-V18* Dauerstrich-Laser eingesetzt, der zur Verbesserung der thermischen Stabilität im Gehäuse des *Micra*-Oszillators untergebracht ist. Von seinen 18 W Gesamtleistung bei einer Wellenlänge von 532 nm dienen 5 W zum Pumpen des Oszillators und 13 W zur Verstärkung der *Micra*-Ausgangsleistung im regenerativen Verstärker.

In diesem Abschnitt werden die oben erwähnten Hauptbestandteile des Lasersystems näher erläutert. Der Fokus liegt hierbei auf den nichtlinearen optischen Effekten, die die Erzeugung durchstimmbarer Femtosekundenpulse erst möglich machen.

4.2.1 Titan-Saphir-Laser zur Erzeugung von Femtosekunden-Pulsen

Die zeitliche Dauer des Lichtpulses bestimmt die Zeitauflösung des 2PPE-Experimentes. Da der beobachtete Transferprozess über Elektron-Elektron-Streuung vermittelt stattfindet, ist die Dauer dieses Prozesses im Bereich einiger Femtosekunden [PO97] als Zielwert für die Pulsdauer im Experiment anzusehen.

Derart kurze Pulse entstehen in einem mit Titan-Ionen dotierten Saphirkristall (Ti:Sa) innerhalb des Oszillators (*Micra*) durch sogenannte passive Modenkopplung. In einem Laserresonator der Länge L entsteht eine große Zahl longitudinale Moden der Wellenlängen $\lambda_i = 2L/i$, ($i = 1, 2, \dots$), die *a priori* keine feste Phasenbeziehung besitzen. Erzeugt man jedoch kleine Variationen der Resonatorlänge, ergibt sich unter den entsprechenden Bedingungen irgendwann eine Phasenbeziehung, die zu einem kurzen intensiven Lichtpuls führt: Ist die Phase fast aller Moden zu einem bestimmten Zeitpunkt dieselbe, kommt es an bestimmten Zeitpunkten zu konstruktiver Überlagerung und damit zu sehr intensiven kurzen Pulsen. Diesen sogenannten gekoppelten Zustand der Moden gilt es zu verstärken und dabei eine weitere zeitliche Verkürzung der Pulse zu erreichen.

Dazu wird der optische Kerr-Effekt im Ti:Sa-Kristall ausgenutzt: Der Brechungsindex n des Lasermediums ist gemäß

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(\omega, t)$$

abhängig von der Lichtintensität I . Die hohe Intensität im Zentrum des Lichtstrahls führt damit im Ti:Sa-Kristall zu einer *räumlichen* Inhomogenität von n und damit zur Selbstfokussierung der Strahlanteile maximaler Intensität. Unerwünschte kontinuierliche Strahlanteile, die weniger stark fokussiert sind, werden durch eine Blende geblockt und damit nicht weiter verstärkt. Die zur Erzeugung eines zeitlich extrem kurzen Pulses notwendige Bandbreite $\Delta\lambda$ wird durch die sogenannte Selbstphasenmodulation erzeugt. Analog zum Kerr-Effekt sorgt die Nichtlinearität des Brechungsindex für *zeitliche* Intensitätsmodulationen, die zur Entstehung neuer Frequenzen führt. Die so entstandenen Pulse stabilisieren sich selbst, indem sie die zu ihrer Erhaltung notwendigen Intensitätsschwankungen erzeugen.

Die Pulsdauer ist theoretisch durch das Zeit-Bandbreiten-Produkt⁵ mit

$$\frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} = c \cdot \Delta t$$

begrenzt, das bei der Annahme von Wellenpaketen mit gaußförmiger Frequenzverteilung die folgende Form annimmt [Rul04]:

$$\Delta t \Delta \nu = 0,4413 \quad (4.1)$$

Damit sind besonders kurze Pulsdauern nur mit spektral breiten Pulsen zu erreichen. Im Experiment muss folglich ein Kompromiss zwischen besonders hoher Zeit- oder Energieauflösung gefunden werden. Durch einen doppelbrechenden Filter wird die spektrale Bandbreite im *Micra* auf 30–40 nm begrenzt, was eine Variation der Zentralwellenlänge von 750 nm bis 850 nm ermöglicht. Eine Bandbreite von mehr als 30 nm kann darüber hinaus nicht vom *RegA* verstärkt werden.

⁵Dieses folgt aus den Eigenschaften der Fouriertransformation und ist Ausdruck der Heisenbergschen Unschärferelation.

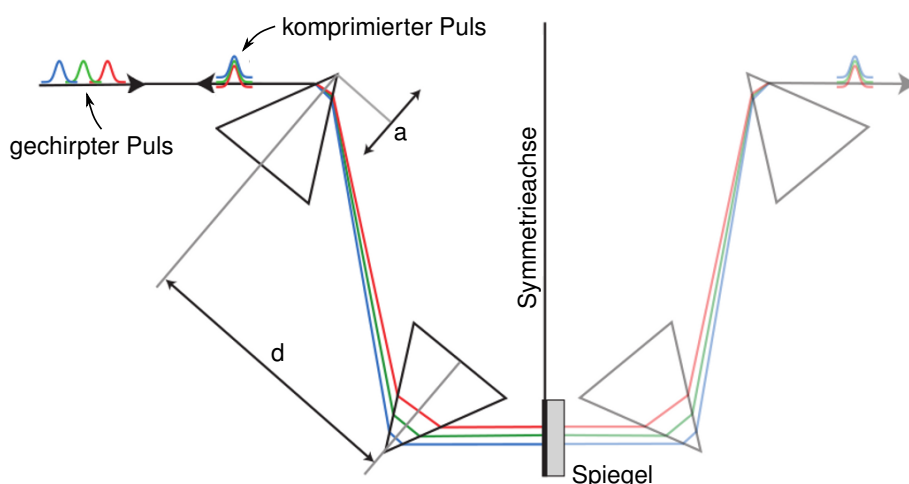


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines Prismenkompressors in der Aufsicht. Dessen negative GVD, bedingt durch den längeren optischen Weg des langwelligeren Teilstrahls, kompensiert den *Chirp* des Pulses. Anstatt vier Prismen zu verwenden, was einen relativ hohen Justageaufwand erfordert, wird ein Spiegel auf der Symmetrieachse positioniert. Ein- und auslaufender Strahl werden durch vertikalen Versatz voneinander getrennt. Die Stärke der negativen GVD kann grob über den Prismenabstand d und fein über die Position der einzelnen Prismen im Strahl a variiert werden. Abbildung modifiziert nach [Weg09].

Durchläuft ein Lichtpuls optische Elemente, wie z. B. Linsen, führt dieser Übergang in ein anderes optisches Medium zur Dispersion der Gruppengeschwindigkeit v_g der einzelnen spektralen Anteile des Strahls. Er läuft zeitlich und spektral auseinander. Um den somit *gechirpten* Puls wieder zu komprimieren, durchläuft er ein optisches Bauteil anormaler GVD (engl. *Group Velocity Dispersion*): Einen Prismenkompressor, der den Puls bei jedem Umlauf im Resonator komprimiert. In einem Prismenkompressor müssen die roten Anteile des Pulses einen längeren optischen Weg zurücklegen als die blauen, was den *Chirp* bei entsprechend lang gewählter Wegstrecke kompensiert (siehe [Abbildung 4.4](#)). Prismenkompressoren werden, wie die Skizze des optischen Aufbaus zeigt ([Abbildung 4.3 auf Seite 45](#)), allgemein benutzt, um den an allen optischen Elementen mit normaler GVD entstehenden *Chirp* zu kompensieren.

Der Oszillator liefert schließlich 4 nJ-Pulse mit einer Dauer von < 40 fs bei einer Repetitionsrate von 76 MHz.

Regenerative Verstärkung des Pulses

Um höhere Signalintensitäten zu erreichen, die zum Betrieb des optisch parametrischen Verstärkers erforderlich sind, wird der Ausgangspuls des Kompressors im *RegA* um mehrere Größenordnungen in einem weiteren Ti:Sa-Kristall verstärkt. Da die zu erreichende Pulsenergie oberhalb der Zerstörungsschwelle des Kristalls liegt, wird der Puls zunächst im *Stretcher* auf 50–100 ps verlängert und nach der Verstärkung im *Compressor* wieder auf etwa 40 fs komprimiert. Sowohl die Streckung, als auch die Kompression geschehen an einem optischen Gitter, das neben der GVD auch Dispersionseffekte höherer Ordnung kompensiert.

Der vom *Verdi* gepumpte Ti:Sa-Kristall wird durch Herabsetzen der Resonatorgüte (*Q-Switch*) am spontanen Lasen gehindert. Erst wenn über einen opto-akustischen Modulator (*Cavity Dumper*) ein sog. *Seed-Puls* aus dem *Stretcher* eingekoppelt wird, räumt dieser über 24 Durchläufe im Resonator die Besetzungsinversion ab und wird damit maximal verstärkt. Die Güte des Resonators wird währenddessen über den *Q-Switch* heraufgesetzt. Der verstärkte Puls wird über den *Cavity Dumper* ausgekoppelt und die Güte des Resonators danach wieder herabgesetzt. Damit regeneriert sich die Besetzungsinversion im Lasermedium wieder. Dieser Prozess wird mit einer Repetitionsrate von 300 kHz durchgeführt, und damit der zeitliche Abstand zwischen den Pulsen im Experiment definiert. Die verstärkten Laserpulse am Ausgang des *Compressors* besitzen bei einer Leistung von 820 mW eine Energie von etwa 2,7 μJ .

4.2.2 Grundlagen der nichtlinearen Optik

Der im Experiment verwendete optisch parametrische Verstärker (*OPA 9450*) nutzt die nichtlinearen Effekte im Laserfeld zur Erzeugung von Pulsen in einem breiten Wellenlängenbereich. Diese Effekte beruhen auf der Reaktion optischer Medien auf elektromagnetische Felder. Die Reaktion des Mediums wird durch die Polarisation $\mathbf{P}(t)$ beschrieben, die daher entscheidend für die optischen Eigenschaften ist. Bei natürlichen Lichtquellen mit vergleichsweise geringen Feldstärken im Bereich von wenigen Hundert V/m folgt die Polarisation dem elektrischen Feld $\mathbf{E}(t)$ linear, d. h.

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \mathbf{E}(t),$$

wobei $\chi^{(1)}$ die lineare Suszeptibilität⁶ und ε_0 die Permittivität des Vakuums darstellt.

Die von gepulsten Lasern erzeugten Feldstärken können dagegen wegen ihrer ultrakurzen Dauer und der guten Fokussierbarkeit im Bereich von 10^9 V/m liegen. Dies entspricht der Stärke lokaler Felder im Medium, beispielsweise dem Kristallfeld in einem β -Barium-Borat-Kristall (BBO). Das Laserfeld induziert damit Veränderungen der optischen Eigenschaften des Mediums, dessen Polarisation nun durch einen Potenzreihenansatz beschrieben werden muss, da Terme höherer Ordnung nun eine bedeutende Rolle spielen:

$$\mathbf{P}(t) = \varepsilon_0 \left\{ \chi^{(1)} \mathbf{E}(t) + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2(t) + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3(t) + \dots \right\}, \quad (4.2)$$

⁶Im Allgemeinen besitzt die Suszeptibilität χ die Form eines Tensors, der nur für isotrope Medien in eine skalare Größe übergeht.

wobei $\chi^{(2)}$ bzw. $\chi^{(3)}$ die nichtlinearen Suszeptibilitäten zweiter- und dritter Ordnung darstellen. Zerlegt man die Polarisation in Gl. (4.2) in einen linearen und einen nichtlinearen Term

$$\mathbf{P}_n(t) = \mathbf{P}_n^{(1)}(t) + \mathbf{P}_n^{\text{nl}}(t),$$

erhält man unter Annahme harmonischer Zeitabhängigkeit des Feldes ($\propto e^{-i\omega_n t}$) die folgende vereinfachte Wellengleichung [Boy08]:

$$-\nabla^2 \mathbf{E}_n - \frac{\omega_n^2}{c^2} \varepsilon^{(1)}(\omega_n) \mathbf{E}_n = \mu_0 \omega_n^2 \mathbf{P}_n^{\text{nl}}. \quad (4.3)$$

Die harmonischen Schwingungen mit den Frequenzen ω_n werden durch n indiziert, sodass $n + 1$ Wellengleichungen zu lösen sind. Die rechte Seite von Gl. (4.3) ist für die nichtlinearen Effekte verantwortlich, die zur Modifikation der Frequenzen der einfallenden elektromagnetischen Strahlung $\mathbf{E}(t)$ führen. Besteht diese einfallende Welle aus verschiedenen Frequenzanteilen, z. B.

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_1 e^{-i\omega_1 t} + \mathbf{E}_2 e^{-i\omega_2 t} + \text{c.c.}, \quad (4.4)$$

wobei c.c. für das komplex Konjugierte des vorhergehenden Ausdrucks steht, so folgt bei Betrachtung des Terms zweiter Ordnung in Gl. (4.2):⁷

$$\begin{aligned} \frac{P^{(2)}}{\varepsilon_0 \chi^{(2)}} &= E^2 \\ &= E_1^2 e^{-2\omega_1 t} + E_2^2 e^{-2\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} \\ &\quad + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + \text{c.c.} \\ &\quad + 2[E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Die Polarisation zweiter Ordnung ist lediglich in optischen Medien *ohne Inversionssymmetrie* verschieden von Null. Trifft in solch einem Medium eine elektromagnetische Welle in der Form von Gl. (4.4) mit ausreichend hoher Intensität ein, führt dies zur Erzeugung von

- ▷ frequenzverdoppeltem Licht (erste zwei Terme der rechten Seite von Gl. (4.5)),
- ▷ sowie der Summe *und* Differenz der beiden Ausgangsfrequenzen (dritter bzw. vierter Term).⁸

Die drei erwähnten Prozesse werden allgemein auch als SHG (engl. *Second Harmonic Generation*), SFG (*Sum Frequency Generation*) und DFG (*Difference Frequency Generation*) bezeichnet. Wie [Abbildung 4.5 auf der nächsten Seite](#) zeigt, ist die Energieerhaltung bei jedem der Prozesse gewahrt.

Die Erhaltung des Lichtimpulses $\hbar \mathbf{k}$ ergibt die zusätzliche sogenannte Phasenanpassungsbedingung

$$\mathbf{k}(\omega_1 \pm \omega_2) = \mathbf{k}(\omega_1) \pm \mathbf{k}(\omega_2), \quad (4.6)$$

⁷Zur Vereinfachung, werden hier alle Größen als Skalare behandelt.

⁸Für eine tiefere Diskussion nichtlinearer optischer Phänomene sei auf [Boy08] verwiesen.

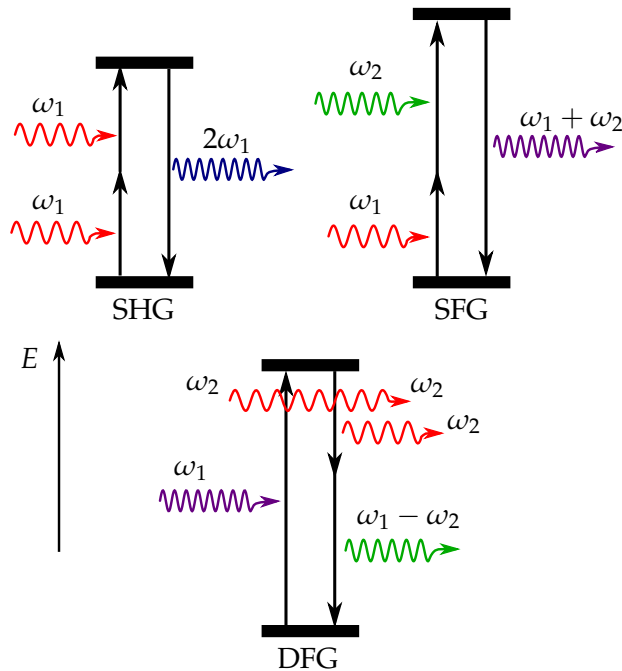


Abbildung 4.5: Energiediagramme nichtlinearer optischer Prozesse zweiter Ordnung. Frequenzverdopplung (SHG), Summenfrequenz-Erzeugung (SFG) und Differenzfrequenz-Erzeugung (DFG) getrieben durch ω_2 .

die sicherstellt, dass die neu entstehende Strahlung konstruktiv mit sich selbst interferiert. Für die Phasengeschwindigkeit v_{ph} gilt in Abhängigkeit vom Brechungsindex $n(\omega)$

$$v_{\text{ph}} = \frac{\omega}{k} = \frac{c_0}{n(\omega)}.$$

Zusammen mit Gl. (4.6) folgt daraus die Bedingung

$$n(\omega) = n(2\omega),$$

die nur von doppelbrechenden Medien, wie dem BBO-Kristall, erfüllt werden kann. Die Anpassung der Phase geschieht hier durch Variation des Einfallswinkels des Laserlichtes und ist abhängig von der Wellenlänge und der Art des nichtlinearen Prozesses.

Erzeugung durchstimmbarer Pulse im OPA

Im optisch parametrischen Verstärker wird der 800 nm-Eingangspuls in zwei Anteile aufgespalten. Der schwächere Anteil wird in einem Saphirkristall über Selbstphasenmodulation in zeitlich verlängerte Weißlichtpulse hoher Bandbreite umgewandelt. Der andere Teil wird in einen BBO-Kristall fokussiert und somit über SHG teilweise in Pulse einer Wellenlänge von $\lambda_p = 400$ nm frequenzverdoppelt (*Pump*-Puls ω_p). In einem weiteren BBO werden beide Anteile räumlich kollinear überlagert. Da das Weißlicht einen starken positiven *Chirp* aufweist, kann über eine Verzögerungsstrecke eine bestimmte Frequenz ω_s des Weißlichtspektrums selektiert werden, die zeitlich mit dem *Pump*-Puls im BBO überlagert wird. Ist die Phasenanpassung richtig gewählt, wird zunächst über Differenzfrequenzerzeugung Licht der Wellenlänge $\omega_i = \omega_p - \omega_s$ erzeugt (*Idler*-Puls ω_i). Im nächsten Schritt wird wiederum auf Kosten des *Pump*-Pulses durch DFG der *Signal*-Puls verstärkt: $\omega_s = \omega_p - \omega_i$. Sowohl *Idler*- als auch *Signal*-Puls können für zeitaufgelöste Experimente genutzt werden. Wobei ersterer für keines der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente genutzt wurde.

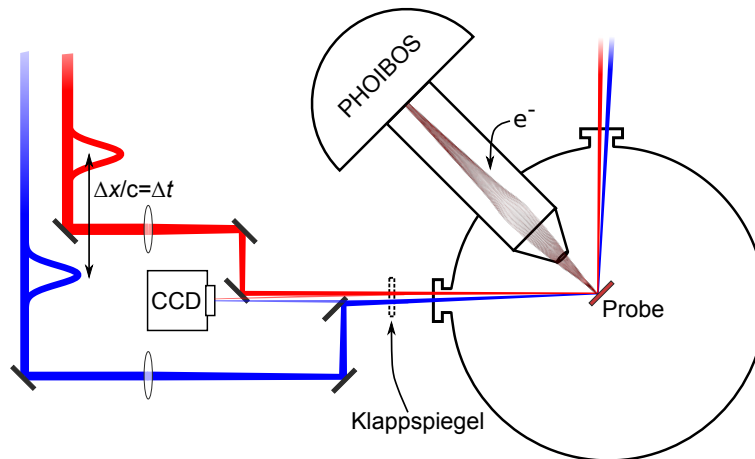


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Einkopplung des Laserstrahls in die UHV-Kammer. Die zwei Strahlen mit zeitlichem Versatz Δt werden über zwei Linsen auf die Probe fokussiert. Ein Klappspiegel ermöglicht zusätzlich die Fokussierung auf einen CCD-Chip, der zur Kontrolle des räumlichen Überlapps benutzt wird.

4.2.3 Strahlverlauf im Experiment

Der Signalpuls wird nach Durchlaufen eines Prismenkompressors an der Kante eines fahrbaren, prismenförmigen Spiegels geteilt (siehe [Abbildung 4.3 auf Seite 45](#)).⁹ Eine Komponente wird auf die Probe fokussiert und diente als Abfrage-(*Probe*)-Puls, während der andere Teil nach Frequenzverdopplung in einem BBO über einen Prismenkompressor und eine Verzögerungsstrecke (Newport Corporation) zur Probe gelenkt wird. Dieser *Pump*-Puls lässt sich mit einer Genauigkeit von unter einer Femtosekunde zeitlich zum *Probe*-Puls verfahren, was das Grundprinzip der zeitlich aufgelösten Laserspektroskopie darstellt.

Um die Polarisationsrichtung des elektrischen Feldes der beiden Strahlen parallel auszurichten, wird hinter der Verdopplung im BBO mithilfe eines Periskops die Polarisation der zweiten Harmonischen um 90° gedreht (siehe [Abbildung 4.3 auf Seite 45](#)). Dies kompensiert die Drehung der Polarisation, die durch die Frequenzverdopplung verursacht wird.

Einkopplung in die UHV-Kammer

2PPE erfordert als nichtlinearer Prozess hohe Feldstärken bzw. Intensitäten und räumlichen Überlapp der beteiligten Strahlen. Die notwendige Fokussierung und Positionierung der beiden Strahlen findet unmittelbar vor ihrer Einkopplung in die Kammer statt (siehe [Abbildung 4.6](#)). Die erforderlichen Optiken sind über eine Metallplatte (ein sogenanntes *Breadboard*) am Kammergestell befestigt. Beide Strahlen werden dabei auf derselben Höhe geführt. Um die Abweichung von der Kollinearität möglichst gering zu halten, werden die Strahlen über die Randbereiche der Einkoppelspiegel in die Kammer gelenkt.

⁹Dies erlaubte eine kontinuierliche Variation des Intensitätsverhältnisses zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls.

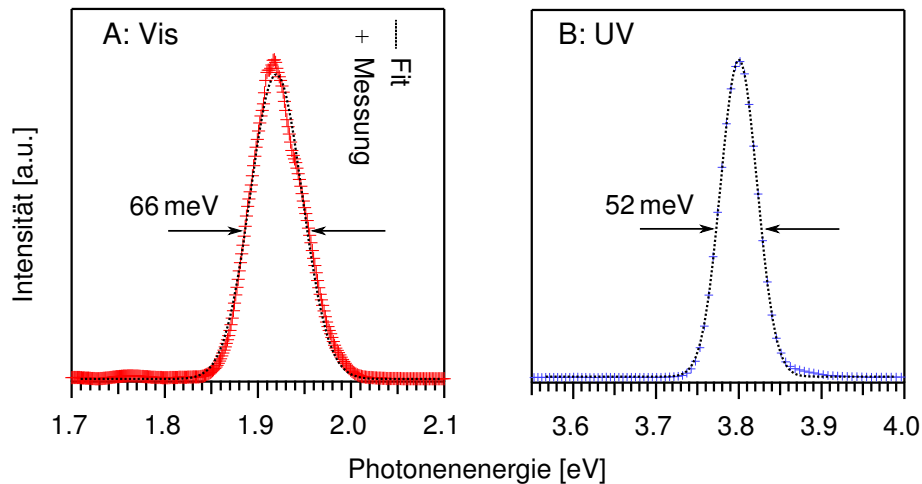


Abbildung 4.7: Exemplarische Laserspektren von (A) $h\nu_{\text{vis}} = 1,92 \text{ eV}$ und (B) $h\nu_{\text{uv}} = 3,80 \text{ eV}$. Ihr Spektrum lässt sich am besten durch eine Gauß-Verteilung fitten. Diese Näherung liefert die Werte der spektralen Bandbreite (FWHM) und der zentralen Wellenlänge.

Nach der Justage des räumlichen Überlapps über die Kamera folgt zunächst eine grobe Suche des zeitlichen Überlapps mithilfe einer schnellen Photodiode.¹⁰ Diese kann die Zeitdifferenz zwischen den Pulsen auf weniger als 50 ps genau bestimmen, sodass die Verzögerungsstrecke entsprechend angeglichen werden kann. Das Finden des sogenannten Zeitnullpunkts erfolgt dann über die Aufzeichnung der 2PPE-Signalstärke in Abhängigkeit von der *Pump-Probe*-Verzögerung.

Ist der zeitliche Überlapp gefunden, lässt sich der räumliche Überlapp erneut über die Einkoppelspiegel optimieren.

4.2.4 Pulscharakterisierung

Die zeitliche und energetische Struktur der anregenden bzw. abfragenden Laserpulse gibt die maximal erreichbare Zeit- und Energieauflösung der Elektronenspektren vor. Die Photonenenergie muss außerdem genau bekannt sein, um spektrale Signaturen energetisch zuordnen zu können (siehe Abschnitt 3.1). Die 2PPE-Messungen an der $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ -Grenzfläche wurden typischerweise mit Photonenenergien von $h\nu_{\text{uv}} = 3,8 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{vis}} = 1,9 \text{ eV}$ durchgeführt.¹¹ Exemplarische Spektren mit Photonenenergien $h\nu_{\text{uv}} = 3,80 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{vis}} = 1,92 \text{ eV}$ sind in [Abbildung 4.7](#) dargestellt, wobei die spektrale Breite des sichtbaren Strahls 66 meV beträgt und der UV-Strahl eine Breite von 52 meV aufweist. Die Erfassung der Spektren geschieht über ein Objektiv, das das Laserlicht durch einen Lichtleiter in ein Gitterspektrometer leitet, welches über ein *LabView*-Programm ausgelesen wird.

¹⁰Diese war anstelle der Kamera auf dem *Breadboard* angebracht.

¹¹Um direkte Photoemission zu vermeiden, muss die Photonenenergie unterhalb der Austrittsarbeit der Probenoberfläche $\Phi = 3,9 \text{ eV}$ liegen.

Die Dauer von Femtosekundenpulsen lässt sich *nicht* mit elektronischen Geräten, wie beispielsweise Photodioden, bestimmen. Die Dynamik der untersuchten ultraschnellen Prozesse bietet jedoch selbst einen Maßstab zur Charakterisierung der Laserpulse: Zeitaufgelöste 2PPE-Signale sind in ihrer Intensität stark abhängig vom zeitlichen Überlapp zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls. Ist die Lebensdauer des Zwischenzustands, der beim 2PPE-Prozess besetzt wird, deutlich kürzer als die Dauer der Lichtpulse, stellt das zeitaufgelöste Signal ein Maß für die Dauer der beteiligten Pulse dar. Diese Bedingung ist für *virtuelle* Zwischenzustände immer erfüllt. Misst man die Signalintensität in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen *Pump*- und *Probe*-Puls, erhält man die sogenannte Kreuzkorrelation (XC) der Pulse. Die hier zur Bestimmung der Pulsdauern verwendete XC-Messung ist in [Abbildung 4.8 auf der nächsten Seite](#) dargestellt.

Die Analyse der XC-Messung erfordert die Kenntnis der Form des zeitlichen Profils der zugrunde liegenden Pulse. Das zeitliche Pulsprofil unseres passiv modengekoppelten Lasers entspricht näherungsweise der quadrierten Sekans Hyperbolicus-Funktion [Rul04]

$$\operatorname{sech}^2 \frac{t}{\tau} = \frac{4}{(e^{t/\tau} + e^{-t/\tau})^2}$$

und eine Korrelation einer derartigen Funktion mit sich selbst ist durch die Autokorrelationsfunktion

$$I_{AC}(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t)f(t - \tau)dt \quad (4.7)$$

gegeben. Im Experiment findet streng genommen keine Autokorrelation statt, da es sich um Fundamentale und zweite Harmonische, also zwei spektral unterschiedliche Pulse handelt. Geht man von näherungsweise gleichem zeitlichen Profil und Intensität der Pulse beider Wellenlängen aus, behält Gl. (4.7) Gültigkeit und man erhält die Intensitäts-Autokorrelations- bzw. Kreuzkorrelationsfunktion des Sekans Hyperbolicus in Abhängigkeit von der Zeit τ [Rul04]:

$$I_{AC}(\tau) = 3 \frac{\tau \cosh \tau - \sinh \tau}{\sinh^3 \tau}. \quad (4.8)$$

Aus deren Halbwertsbreite $\Delta\tau$ lässt sich über die Beziehung

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta t} = 1,543 \quad (4.9)$$

die Halbwertsbreite des Einzelpulses Δt bestimmen.

Wie oben erwähnt lässt sich bei Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand die Pulsdauer aus der XC-Messung ermitteln. Die in [Abbildung 4.7 auf der vorherigen Seite](#) spektral dargestellten Pulse werden vor der Präparation mit D₂O auf der sauberen Cu(111)-Oberfläche überlagert. Als Ausgangszustand dient der Shockley-Oberflächenzustand, der über einen virtuellen Zwischenzustand angeregt und abgefragt wird.¹² An das in [Abbildung 4.8 auf der nächsten Seite](#) dargestellte XC-Signal wird die Kreuzkorrelationsfunktion Gl. (4.8) angepasst, die eine Halbwertsbreite von 59,(1) fs besitzt. Mit Gl. (4.9) folgt daraus eine Pulsdauer von 38(1) fs.

¹²In [Abbildung 3.2 auf Seite 33](#) ist das entsprechende Energiediagramm, allerdings für *monochromatische* 2PPE, gezeigt.

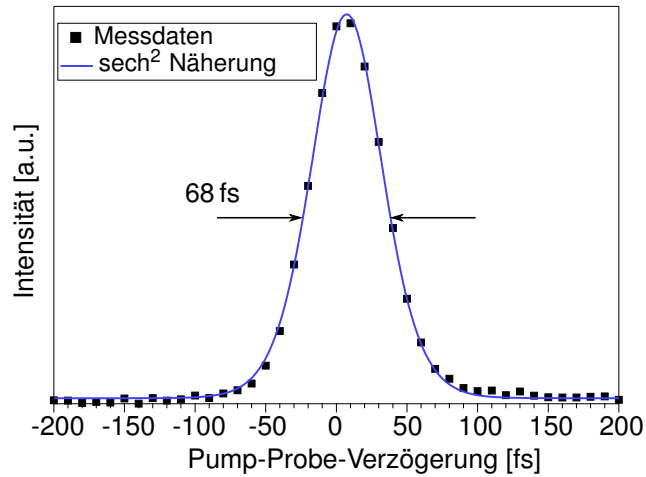


Abbildung 4.8: Kreuzkorrelation von $h\nu_{\text{uv}} = 3,8 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{vis}} = 1,9 \text{ eV}$. Der Fit entspricht Gl. (4.8) und besitzt eine Halbwertsbreite von $59(1) \text{ fs}$. Die Dauer der einzelnen Pulse ergibt sich daraus mit Gl. (4.9) zu $38(1) \text{ fs}$.

Die Optimierung der Pulsdauer geschieht zu Beginn jeder Messung durch Justage des Prismenkompressors (siehe Abschnitt 4.2.1). Dabei wird die Pulsdauer vor der Präparation der D_2O -Schicht durch XC-Messungen an der sauberen Oberfläche bestimmt, wobei die gemessenen Pulsdauern von $h\nu_{\text{uv}} = 3,8 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{vis}} = 1,9 \text{ eV}$ immer im Bereich von $38\text{--}40 \text{ fs}$ lagen. Dies ermöglicht eine Zeitauflösung von wenigen Femtosekunden im Experiment.

5 Eigenschaften und Charakterisierung des hemisphärischen Analysators

Ein hemisphärischer Analysator mit 2D-Detektor – wie der *Phoibos 100* (Specs GmbH) – ermöglicht es, Photoelektronen gleichzeitig energie- und winkelaufgelöst zu detektieren. Damit ist eine direkte Abbildung der elektronischen Bandstruktur $E(\mathbf{k})$ der untersuchten Oberfläche möglich (siehe auch Abschnitt 3.1.1). Die Photoelektronen werden dazu durch elektrische Felder räumlich selektiert, bevor sie von einer Micro-Channel Plate (MCP) vervielfacht auf einem Phosphorschirm abgebildet werden. Die Erfassung dieses Bildes erfolgt *ex situ* mit einer CCD-Kamera (*sensicam qe*, PCO AG). Eine Schnittzeichnung des Analysators findet sich in [Abbildung 5.1 auf der nächsten Seite](#). Die Charakterisierung des Analysators stellt einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar. Auch wenn Analysatoren dieses Typs schon seit längerem eingesetzt werden, ist ihre richtige Handhabung alles andere als trivial. Dies gilt besonders für die Analyse von Elektronen mit kinetischer Energie von nur wenigen Elektronenvolt. Hier üben die Felder zwischen Probe und Analysator einen deutlich messbaren Einfluss auf die Winkelverteilung der Photoelektronen aus.

Hemisphärische Elektronenanalysatoren werden seit einigen Jahrzehnten zur Detektion von Photoelektronen verwendet. Erwähnt seien hier die bahnbrechenden ESCA- bzw. XPS-Experimente von Siegbahn *et al.* [[GAB⁺84](#)].

Der von uns verwendete Analysator mit 2D-Detektorsystem besitzt gegenüber den klassischen Analysatoren den Vorteil einer zweidimensionalen Abbildung der untersuchten Elektronen. Ein MCP in Chevron-Bauweise¹ mit 40 mm Durchmesser dient als *Bildschirm*, der ein variables Energie- und Winkelintervall der eintreffenden Elektronen abbilden kann. Die Wahl dieser Intervalle geschieht über die, neben dem 2D-Detektor, wesentlichen Elemente des Analysators, das Linsensystem und die Hemisphären:

- ▷ Das elektrostatische Linsensystem (siehe auch [Abbildung 5.3 auf Seite 57](#)) ermöglicht durch variable elektrische Felder eine modifizierbare Abbildung der Probenoberfläche auf den 2D-Detektor. Es kann entweder ein bestimmter *räumlicher* Bereich der Oberfläche direkt abgebildet werden oder der *Austrittswinkel* der Photoelektronen selektiert werden. Außerdem findet eine Beschleunigung der Elektronen statt. Diese Beschleunigung innerhalb des Linsensystems bestimmt den abgebildeten Energiebereich.
- ▷ Die Hemisphären bilden einen Halbkugelkondensator, in dessen radialem elektrischen Feld die Elektronen auf elliptische Trajektorien mit unterschiedlichen Radien gelenkt, und darüber energetisch selektiert werden.

¹Diese Bauweise beschreibt zwei übereinander liegende MCPs, deren Kanäle in entgegengesetztem Winkel um wenige Grad zu ihrer Oberflächennormalen verkippt sind.

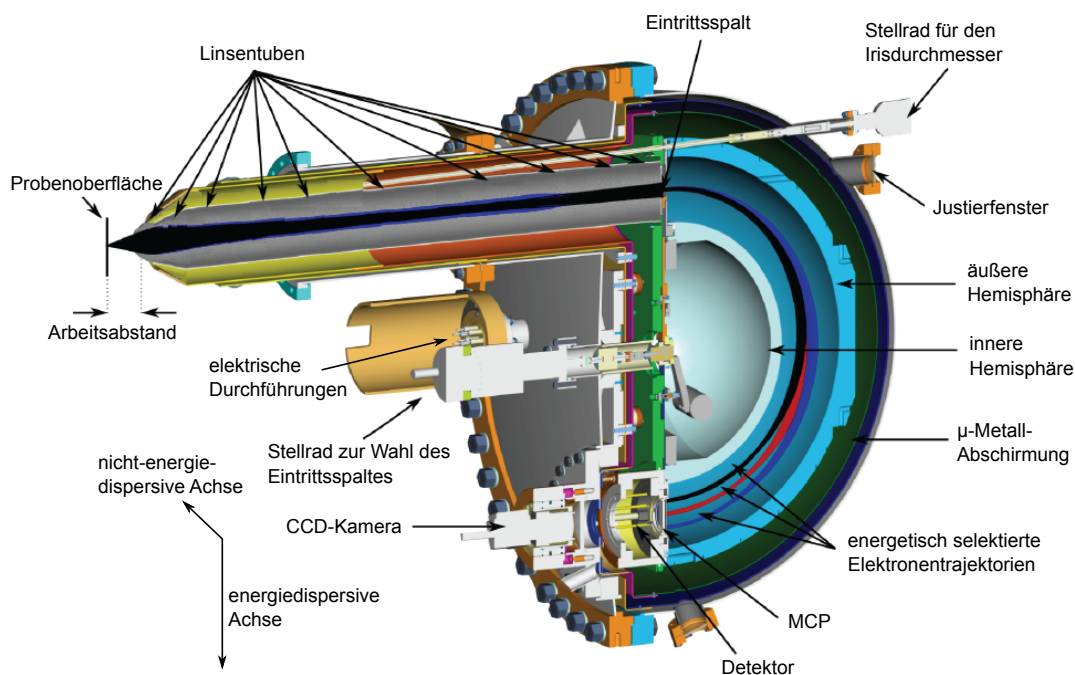


Abbildung 5.1: Querschnitt durch den hemisphärischen Analysator. Gezeigt wird die Trajektorie der Photoelektronen und ihre Dispersion entlang der energiedispersiven Achse. Der Arbeitsabstand für die verwendeten Linsenmodi beträgt 40 mm. Abbildung modifiziert nach [Bra09].

Als Konsequenz dieses zweiteiligen Aufbaus besitzt die zweidimensionale Abbildung der Elektronen eine *energie-dispersive* und eine *nicht-energie-dispersive* Achse, die senkrecht zueinander stehen (siehe [Abbildung 5.2 auf der nächsten Seite](#)): Entlang der *energie-dispersiven* Achse werden die Elektronen ausschließlich energetisch selektiert. Elektronen, die mit der selben Energie unter verschiedenen Winkeln aus der Probe austreten, werden damit immer entlang einer Linie senkrecht zur energiedispersiven Achse abgebildet.² Die Untersuchung der energiedispersiven Eigenschaften des Analysators findet sich in [Abschnitt 5.1](#).

²Dies ist insbesondere für die Fermi-Kante und die niederenergetische Kante der Fall und lässt sich in allen entsprechenden Spektren beobachten.

Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Abbildung der Elektronen auf den Detektor. Für die Elektronen auf der energetisch zentralen Trajektorie (rote Linie) gilt $E'_{kin} = E_{kin}^{\odot}$. Die Breite des Spektrums entlang der energiedispersiven Achse ist durch E_{pass} gegeben (siehe Text). Das abgebildete Spektrum der Cu(111)-Oberfläche wird im Folgenden quantitativ untersucht.

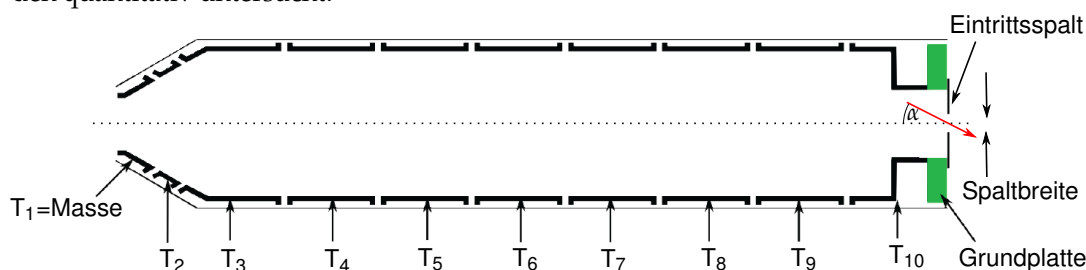
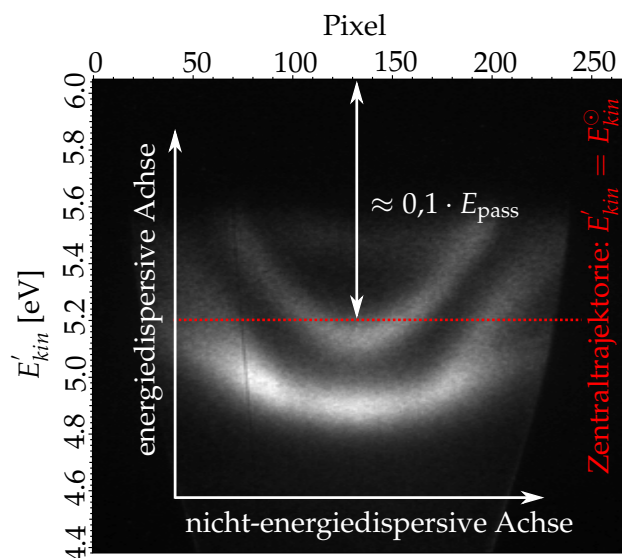


Abbildung 5.3: Querschnitt durch das Linsensystem des Analysators. Die Abbildungseigenschaften werden durch die Potentiale an den tubusförmigen Elektroden T_1 bis T_{10} festgelegt. Die Breite des Eintrittsspalt geht dabei zusammen mit dem maximalen Eintrittswinkel α in die Energieauflösung des Analysators ein (siehe Abschnitt 5.1.1). T_1 befindet sich auf Erdpotential; T_{10} befindet sich auf dem Potential der Grundplatte der Hemisphären. T_4 bis T_7 liegen auf einem gemeinsamen Potential. Zwischen T_1 und T_{10} liegt die Spannung $U^{\odot} = E_{pass} - E_{kin}^{\odot}$ an (siehe Text). Modifiziert nach [Bra09].

Die *nicht-energie dispersive* Achse liefert eindimensionale räumliche Informationen und damit auch die in dieser Arbeit untersuchte Selektion der Elektronen nach ihren Austrittswinkeln. Die Abbildung der Elektronen entlang dieser Achse ist jedoch wesentlich komplizierter als die *lineare* energetische Abbildung. Dies wird in Abschnitt 5.2 untersucht.

Das Linsensystem des Analysators besteht im Wesentlichen aus einem zylindrischen Flugrohr mit zehn tubusförmigen Elektroden (siehe [Abbildung 5.3](#)). Um eine bestimmte Abbildungseigenschaft und damit einen bestimmten Linsenmodus zu erhalten, müssen genau definierte Spannungen an die Elektroden angelegt werden. Die entsprechenden Werte werden durch Simulationen der Elektronentrajektorien ermittelt und werden vom Hersteller des Systems angegeben.³

Der *Phoibos 100* bietet verschiedene winkelaufgelöste Linsenmodi, die sich primär durch ihren Akzeptanzwinkel und damit auch durch die Winkelauflösung unterscheiden (siehe [Tabelle 5.1](#)). Da die von uns beobachteten Zustände relativ schwache Dispersionen

³Die Entwicklung eines winkelaufgelösten Linsenmodus, und viele Details zum hemisphärischen Analysator, sind bei Braun [Bra09] dargestellt.

Tabelle 5.1: Vergleich der aktuell verfügbaren winkelaufgelösten Linsenmodi des *Phoibos*. Der Akzeptanzwinkel wird relativ zur Analysatorachse (siehe [Abbildung 5.13 auf Seite 74](#) gemessen). Er gibt den Winkelbereich wieder, der vom Linsensystem ohne kritische Verzerrungen abgebildet werden kann. [Spe08b]

Modus	Akzeptanzwinkel
High Angular Dispersion (HAD)	$\pm 3^\circ$
Medium Angular Dispersion (MAD)	$\pm 4^\circ$
Low Angular Dispersion (LAD)	$\pm 7^\circ$
Wide Angle Mode (WAM)	$\pm 13^\circ$

aufweisen, wurden sie größtenteils im LAD- und WAM-Modus durchgeführt. Diese Modi könne einen relativ großen Austrittswinkelbereich von $\pm 7^\circ$ bzw. $\pm 15^\circ$ abbilden.

Um den Einfluss externer Felder auf die Flugbahn der Elektronen zu minimieren, ist das Linsensystem mit einer speziell angepassten μ -Metall-Abschirmung umgeben. Mit der Abschirmung der Spektrometerkammer ist sie über eine Klemme verbunden. Die Verbindung des gesamten Detektors zur Kammer erfolgt über einen DN100CF-Flansch. Zusätzlich ist der Hohlraum zwischen den Hemisphären, in dem die Selektion der Elektronenenergien stattfindet, mit einer Turbo-Pumpe verbunden. Ohne diese Verbindung wäre das Pumpen des Analysators nur über die Elektronen-Eintrittsöffnung möglich, sodass die – zumeist gekühlte – Probe während der Messungen einer erhöhten Kontamination ausgesetzt wäre.

Die verwendete Kamera ist speziell zu Aufnahmen bei geringer Lichtintensität geeignet. Ihre Quantenausbeute beträgt maximal 48% bei einer Lichtwellenlänge von 525 nm [AEO05]. Der Dynamikumfang beträgt 12 bit und der 2/3"-CCD-Sensor besitzt eine Auflösung von 1376×1040 Pixel. Um Rauschen und sogenannte *heiße Pixel* zu minimieren, wird der CCD-Sensor über den Peltier-Effekt auf -12°C gekühlt.

5.1 Die energiedispersive Achse

Bevor die eigentliche Selektion der Elektronenenergien im elektrischen Feld zwischen den Hemisphären stattfindet, wird, wie oben erwähnt, durch eine Beschleunigungsspannung $U^\ominus = E_{\text{pass}} - E_{\text{kin}}^\ominus$ (siehe auch [Abbildung 5.3 auf der vorherigen Seite](#)), das auf dem Schirm abgebildete Energieintervall ausgewählt. Elektronen deren kinetische Energie am Eingangspalt der Hemisphären der Passenergie E_{pass} entspricht, werden auf der Zentraltrajektorie durch die Hemisphären gelenkt (rote Trajektorie in [Abbildung 5.1 auf Seite 56](#)) und damit auf die Mitte des Schirms abgebildet. Dies sind wegen der zuvor stattfindenden Beschleunigung mit der Spannung U^\ominus alle Elektronen, die beim Eintritt ins Linsensystem die sogenannte nominelle zentrale kinetische Energie E_{kin}^\ominus besitzen. Langsamere Elektronen werden in der Hemisphäre nach innen (schwarze Trajektorie), schnellere nach außen abgelenkt (blaue Trajektorie). E_{pass} ist dabei proportional zur Feldstärke zwischen den Hemisphärenelektroden. Erhöht man E_{pass} , werden wegen der stärkeren Vorbeschleunigung U^\ominus noch immer die Elektronen mit ursprünglicher kinetischer Energie E_{kin}^\ominus auf der Zentraltrajektorie geführt. Diese sind zwischen den Hemisphären aber schneller. Insgesamt vergrößert sich dadurch der abgebildete Energiebereich (siehe unten und [Abbildung 5.2 auf der vorherigen Seite](#)).

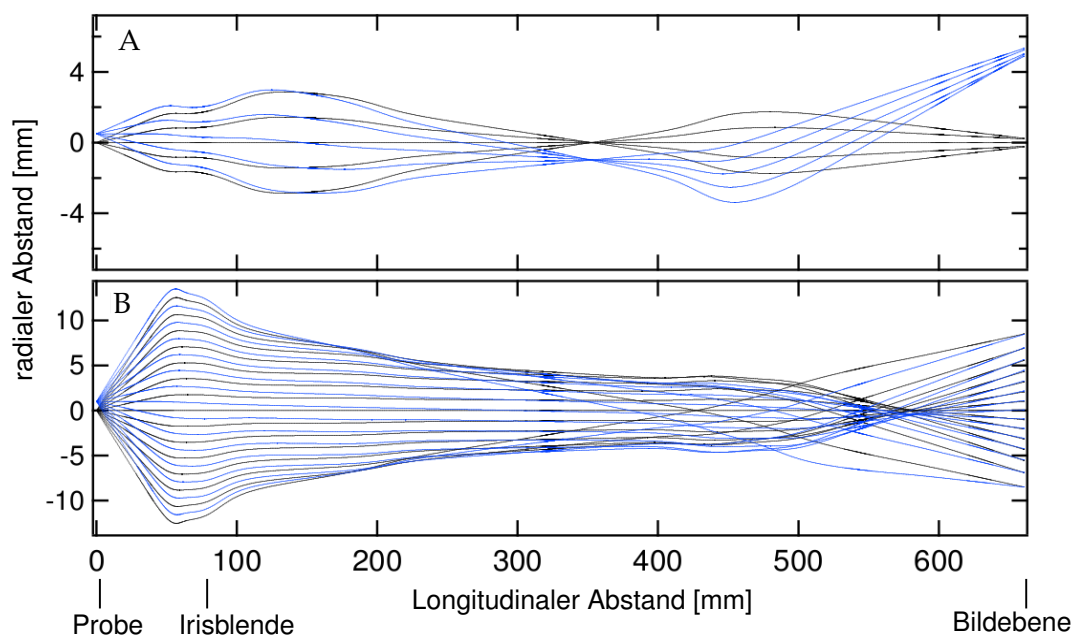


Abbildung 5.4: Berechneter Strahlengang im Linsensystem des PHOIBOS 100 bei (A) *räumlich* aufgelöster und (B) *winkelaufgelöster* Detektion. Alle Maße gehen von der Probenmitte aus. Der räumliche Modus mit dem Namen *High Magnification 2* bildet Elektronen, die von verschiedenen Punkten auf der Probenoberfläche ausgehen, auf verschiedenen Punkten auf dem Schirm ab. Dieser Modus eignet sich zur Zentrierung des Laserstrahls auf der Probe. Der winkelaufgelöste *Wide Angle Mode* bildet dagegen Elektronen, die unter einem bestimmten Winkel aus der Probe austreten, auf den gleichen Punkt auf dem MCP ab. Das eigentliche Linsensystem erstreckt sich von 40 mm bis 350 mm, wo sich der Eintrittsspalt in die Hemisphäre befindet. Bei 150 mm sitzt zusätzlich eine variable Irisblende, die Randstrahlen und Elektronen auf undefinierten Bahnen, sogenannte *Bad Rays*, abblockt. Nach Durchfliegen der Hemisphäre werden die Elektronen bei 660 mm auf dem Schirm abgebildet.

5.1.1 Die Energieauflösung des hemisphärischen Analysators

Die Hemisphäre besteht aus zwei konzentrischen Halbkugelschalen der Radien R_{in} und R_{out} , wobei Eingangss- und Ausgangsspalt auf dem mittleren Radius

$$R_0 = \frac{R_{\text{in}} + R_{\text{out}}}{2} = 100 \text{ mm}$$

zentriert sind.⁴ Das Feld innerhalb der Hemisphäre ist radialsymmetrisch und bei angelegten Potentialen V_{in} und V_{out} von der Form

$$E(r) = (V_{\text{in}} - V_{\text{out}}) \frac{R_{\text{in}} R_{\text{out}}}{R_{\text{out}} - R_{\text{in}}} \frac{1}{r^2},$$

sodass die Elektronentrajektorien der klassischen Keplerbewegung entsprechen [Bra09]. Um die Hemisphäre vom Eintrittspalt zum Detektor vollständig zu passieren, müssen die Elektronen kinetische Energien in einem bestimmten Energieintervall besitzen, sodass sie nicht mit den Wänden der Hemisphäre kollidieren. Die Selektion dieses Intervalls geschieht über die Parameter E_{pass} und E_{kin}^{\odot} , die explizit über die Steuerungssoftware ausgewählt werden können. Die Passenergie entspricht der kinetischen Energie eines Elektrons, das bei senkrechtem Eintreffen auf die Mitte des Eingangsspalt die Hemisphäre auf der Zentraltrajektorie mit $r = R_0$ durchfliegt. Sie wird über V_{in} und V_{out} definiert. E_{kin}^{\odot} kann als sogenannte zentrale kinetische Energie bezeichnet werden. Elektronen, für die $E_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^{\odot}$ gilt, werden auf die gewählte Passenergie beschleunigt und damit auf das Zentrum des Bildschirms abgebildet. Die Beschleunigungsspannung

$$U^{\odot} = E_{\text{pass}} - E_{\text{kin}}^{\odot},$$

die damit im Linsensystem auf die Elektronen wirkt, bestimmt gleichzeitig die Breite des abgebildeten Energieintervalls.⁵ Je größer E_{pass} ist, desto größer ist die kinetische Energie beim Eintritt in die Hemisphären. Das Energieintervall um E_{kin}^{\odot} wird entsprechend gestaucht. Mit anderen Worten: Will man einen großen Energiebereich auf dem Bildschirm betrachten, muss eine hohe Passenergie gewählt werden und umgekehrt.

Die Passenergie hat folglich einen maßgeblichen Einfluss auf die Energieauflösung ΔE eines hemisphärischen Analysators. Sie ist gegeben durch [Spe08b]

$$\frac{\Delta E}{E_{\text{pass}}} = \frac{1}{4} \left(\frac{s_{\text{in}} + s_{\text{out}}}{R_0} + \alpha^2 \right), \quad (5.1)$$

mit den Breiten von Ein- und Austrittsspalt der Hemisphäre s_{in} und s_{out} , wobei ΔE sich auf die volle Breite bei halben Maximum (FWHM) bezieht.⁶ Der Akzeptanzwinkel α ergibt sich aus der Winkelverteilung der Elektronen am Eintrittsspalt und der Breite des Spaltes (siehe [Abbildung 5.3 auf Seite 57](#)). Für eine genaue Abschätzung müssen die Abbildungseigenschaften des Linsenmodus bekannt sein (siehe auch [Abbildung 5.4 auf der vorherigen Seite](#)). Durch die relativ kleinen Dimensionen des Eintrittsspalt und die große Entfernung zur Probenoberfläche ist der Einfluss von α auf die Energieauflösung zu vernachlässigen.

⁴Für den *Phoibos 100* gilt: $R_{\text{in}} = 75 \text{ mm}$, $R_{\text{out}} = 125 \text{ mm}$. Die Modellbezeichnung spiegelt den mittleren Radius wider.

⁵Die auf dem Schirm abgebildete Breite beträgt etwa 20 % von E_{pass} , zentriert um E_{kin}^{\odot} .

⁶Für detailliertere Betrachtungen der Eigenschaften hemisphärischer Analysatoren siehe [IAK76, Spe08b].

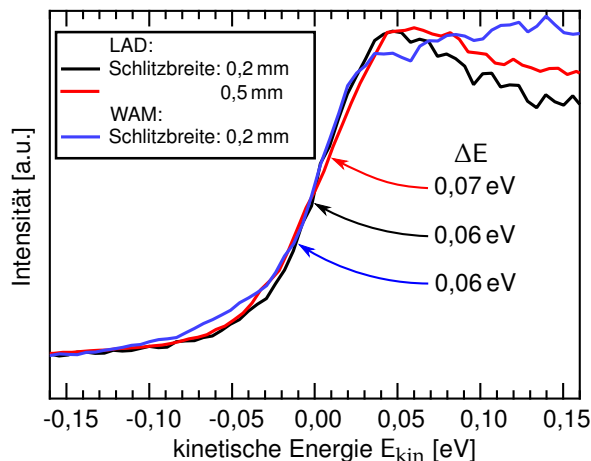


Abbildung 5.5: Breite der niederenergetischen Kante als Maß für die Energieauflösung. Die Passenergie beträgt 12 eV, und es werden die Linsenmodi WAM und LAD betrachtet. Typische Werte der Energieauflösung ΔE liegen bei 0,6 eV.

Die Breite des Austrittsspalt ist durch die Dichte der Kanäle des MCP (typischerweise 15 μm) und die Abbildungseigenschaften des Phosphorschirms und der Kamera bestimmt. Unter Idealbedingungen ist s_{out} durch die Pixeldichte der Kamera begrenzt, auf deren CCD-Sensor (688 Pixel bei zweifachem Binning) der Phosphorschirm mit 40 mm Durchmesser abgebildet wird. Daraus resultiert eine theoretische minimale Breite von $s_{\text{out}}^{\text{min}} = 0,06$ mm. Mit Gl. (5.1) folgt bei einer typischen Passenergie von $E_{\text{pass}} = 20$ eV und dem schmalsten Eintrittsspalt $s_{\text{in}} = 0,2$ mm eine theoretische Energieauflösung von 13 meV. Durch Verringerung von Schlitzbreite und Passenergie sind Auflösungen von deutlich unter 10 meV möglich, allerdings geschieht dies auf Kosten der Transmission. Um bei hoher Energieauflösung eine genügende Zählrate zu erhalten, wurden Messungen nicht nur mit dem kleinsten Eintrittsspalt mit 0,2 mm Breite, sondern auch mit einem 0,5 mm breiten Spalt durchgeführt.

Messung der Energieauflösung

Eine experimentelle Bestimmung der Energieauflösung ΔE erfordert im Idealfall ein unendlich schmales Signal. Dies wird näherungsweise durch die sekundäre Kante des Spektrums erfüllt, da nur Elektronen mit kinetischen Energien $E_{\text{kin}} > E_{\text{vac}}$ zum Signal beitragen können. Die spektrale Breite des anregenden Pulses kann daher keine Rolle spielen. Lediglich Inhomogenitäten der Austrittsarbeit, wie sie bei unzureichend präparierten Oberflächen auftauchen können, sorgen über eine Verschiebung von E_{vac} für eine Verbreiterung. Die Breite der sekundären Kante wird deshalb i. Allg. als Maß für die Energieauflösung des hemisphärischen Analysators verwendet [SFFS90, Eic10].

Die in **Abbildung 5.5** dargestellte Messung zeigt die niederenergetische Kante des 2PPE-Spektrums der sauberen Cu(111)-Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt $h\nu = 3,09$ eV, die Passenergie ist $E_{\text{pass}} = 12$ eV und $E_{\text{kin}}^{\ominus} = 1,5$ eV. Es werden die zwei kleinsten verfügbaren Schlitzbreiten $s_{\text{in}} = 0,2$ mm und $s_{\text{in}} = 0,5$ mm gewählt. Für Messungen mit hoher Energieauflösung, d. h. einer Passenergie $E_{\text{pass}} \approx 10$ eV und einer Schlitzbreite $s_{\text{in}} = 0,2$ mm, folgt aus der Breite der niederenergetischen Kante des Spektrums eine typische Energieauflösung von $\Delta E \approx 60$ meV. Dies liegt deutlich über dem theoretischen Wert von etwa 10 meV und leicht über dem von Eickhoff ermittelten Wert von $\Delta E \approx 40$ meV [Eic10].

Eine Erklärung dieser Diskrepanz könnte die unten gezeigte starke Beeinflussung der langsamsten Elektronen durch das Feld zwischen Probenoberfläche und der Eintrittsöffnung des Analysators liefern. Hier besteht offenbar noch Optimierungspotential in Bezug auf die Verringerung von Störeinflüssen, wobei zu erwarten ist, dass spektrale Signaturen bei höheren Energien auch beim derzeitigen Stand besser aufgelöst werden (siehe hierzu auch Abschnitt 2.1.1).

Für die durchgeführten 2PPE-Experimente an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche ist die ermittelte Energieauflösung des Analysators ausreichend. Durch die relativ große energetische Breite der Laserspektren von deutlich über 50 meV (siehe [Abbildung 4.7 auf Seite 52](#)) ist die Anregungsenergie hier der limitierende Faktor. Die große Bandbreite besitzt jedoch einen Vorteil: Nach dem Zeit-Bandbreiten-Produkt Gl. (4.1) sind die Pulse zeitlich stark komprimierbar, sodass eine hohe Zeitauflösung möglich ist.

5.1.2 Die Kalibrierung der Energiedispersion

Ziel der Energiekalibrierung ist es, jedem Pixel des 2D-Spektrums eine Elektronenenergie zuzuordnen. Diese Zuordnung ist durch zwei Arten von Referenzen möglich:

- ▷ Als *intrinsische* Referenz wird die Eigenschaft des Analysators genutzt, die Elektronenenergie E_{kin}^{\odot} immer auf der Mitte des Schirmes abzubilden. Mithilfe der Linsenparameter und insbesondere der Passenergie ergibt sich damit eine rechnerische Zuordnung.
- ▷ Als *extrinsische* Referenz werden die bekannten Oberflächenzustände der Cu(111)-Oberfläche, sowie die sekundäre Kante des Spektrums genutzt.

Das Kamerabild wird als Matrix mit Intensitätswerten für jeden Pixel an das Auswertprogramm übergeben. Die energiedispersive Achse wird vom Programm direkt in Energiewerte umgerechnet. Dies geschieht über die affine Transformation [[Spe08a](#)]

$$E'_{\text{kin}} = E_{\text{kin}}^{\odot} + \text{De1} \cdot E_{\text{pass}} \cdot M \cdot \text{Ps} \left(m - \frac{m_{\text{total}}}{2} \right). \quad (5.2)$$

Hierbei ist m die Koordinate der Pixelzeile in energiedispersiver Richtung. Ps ist die Pixelgröße, De1 eine vom Hemisphärenradius abhängige Konstante und M der Vergrößerungsfaktor des Kameraobjektivs (siehe [Tabelle 5.2](#)). Die gemessene Energie E'_{kin} ist die kinetische Energie der Photoelektronen unter Einfluss der Austrittsarbeit des Analysators (siehe [Abschnitt 2.1.1](#)). Die resultierende Skalierung der Energieachse bezieht sich, wie beschrieben, auf die Austrittsarbeit des Analysators und wird nur durch die Analysatorparameter bestimmt. Eine funktionierende Kalibrierung ist dann erfolgt, wenn gezeigt werden kann, dass eine spektrale Signatur mit Veränderung von E_{kin}^{\odot} um $\Delta E_{\text{kin}}^{\odot}$ auf dem gesamten Schirm *linear* um $\Delta E_{\text{kin}}^{\odot}$ verschoben wird, bzw. nach der Transformation gemäß Gl. (5.2) immer an derselben energetischen Position sitzt.

Tabelle 5.2: Übersicht der Parameter, die nach Gl. (5.2) die Energiedispersion bestimmen.

Beschreibung	Symbol	Wert
zentrale kinetische Energie	E_{kin}^{\odot}	freier Parameter
Passenergie	E_{pass}	freier Parameter
Lineare Energiedispersion	De1	$0,00495 \text{ mm}^{-1}$
Vergrößerung	M	7,1
Pixelgröße	Ps	$6,45 \mu\text{m}$
Pixelzahl	m_{total}	1376

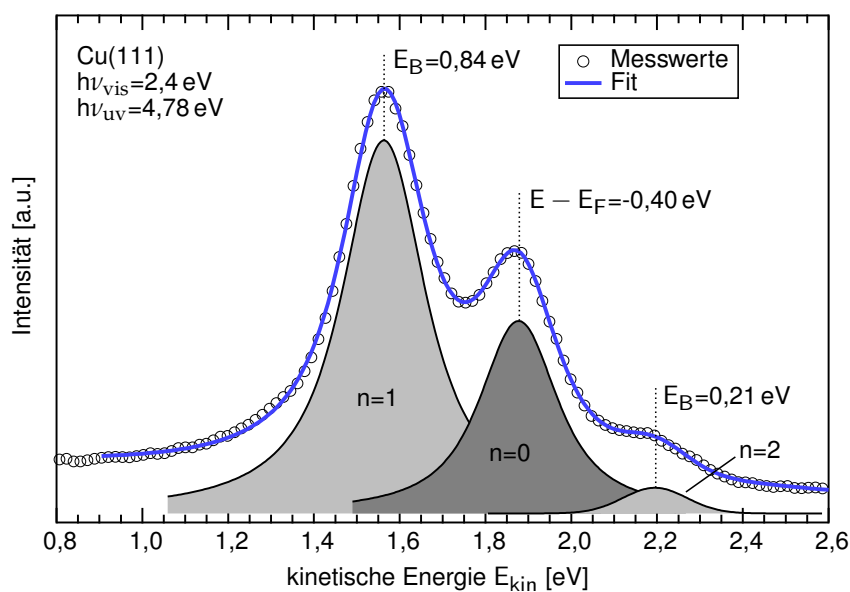


Abbildung 5.6: 1D-2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberflächenzustände bei $k_{\parallel} = 0$. Gezeigt ist das Signal bei zeitlich koinzidenter Anregung mit $h\nu_{\text{vis}} = 2,40 \text{ eV}$ und $h\nu_{\text{uv}} = 4,78 \text{ eV}$. Die Peaks sind durch Voigt-Profile angenähert. Um die Energie der entsprechenden Zustände leichter zu ermitteln, ist die Energieachse in Bezug auf das Vakuum-Niveau der Probe skaliert. Sie zeigt also die *ursprüngliche* kinetische Energie. Die Probentemperatur beträgt 102 K.

Um dies experimentell zu zeigen, kann prinzipiell die energetische Position jeder 2PPE-Signatur als Funktion von E_{kin}^{\odot} aufgetragen werden. Der in [Abbildung 5.6 auf der vorherigen Seite](#) dargestellte Ausschnitt eines exemplarischen 2PPE-Spektrums zeigt den Cu(111)-Shockley-Zustand und die ersten beiden Bildladungszustände. Dieses Spektrum stellt einen Schnitt entlang der energiedispersiven Achse am Γ -Punkt durch ein 2D-Spektrum dar. Das Photoelektronen-Signal wird durch zeitlich koinzidente Pulse mit Photonenenergien von $h\nu_{\text{vis}} = 2,40$ eV und $h\nu_{\text{uv}} = 4,78$ eV erzeugt, was für alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen gilt. Da bei der abgebildeten Messung eine mit 36 eV relativ hohe Passenergie gewählt wurde, liegt die Genauigkeit der eingezeichneten Energien bei etwa 60 meV. Allerdings war es wegen des dadurch großen abgebildeten Energieintervalls möglich, auch die niederenergetische Kante als *extrinsischen* Referenzpunkt zu verwenden (nicht abgebildet).⁷

Um die Linearität der Abbildung zu zeigen und damit die Transformation Gl. (5.2) zu verifizieren, wurde das in [Abbildung 5.6 auf der vorherigen Seite](#) gezeigte Spektrum mit Variation von E_{kin}^{\odot} und E_{pass} im LAD-Linsenmodus aufgenommen. Die entsprechenden Peakpositionen sind in [Abbildung 5.7 auf der nächsten Seite](#) dargestellt. Die geforderte Linearität zeigt sich insbesondere für die zentralen Bereiche des Schirms, die durch die mittleren Messwerte bei jeder der drei Messreihen repräsentiert werden. Hier entspricht die Energiedifferenz zwischen dem ($n = 0$)- und dem ($n = 1$)-Zustand dem theoretisch erwarteten Wert, der aus der gemessenen Austrittsarbeit und den Literaturwerten für die Positionen der Peaks berechnet wurde (siehe Tabelle 5.3). Die Abweichungen liegen hier im Rahmen der energetischen Auflösungsgenauigkeit des Analysators.

Um den Einfluss der Biasspannung auf die Energieskalierung zu ermitteln, wurde analog zur oben beschriebenen Messung die Position der spektralen Signaturen in Abhängigkeit der Spannung zwischen Analysator und Probe untersucht. Hier kommt es, anders als bei der vorigen Messung, zu einer Verschiebung von E'_{kin} , da die Bias-Spannung die kinetische Energie der Photoelektronen direkt beeinflusst. Die zentrale kinetische Energie E_{kin}^{\odot} wurde während der Messung konstant bei 6,5 eV gehalten. [Abbildung 5.8 auf Seite 66](#) zeigt den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen Biasspannung und U_{B} und kinetischer Energie E'_{kin} . Die Ausgleichsgerade mit festgelegter Steigung von 1 gibt die Verschiebung entlang der energiedispersiven Achse bis auf minimale Abweichungen wieder - der Fehler in der Steigung liegt bei 2,5%.⁸ Dies zeigt, dass die Energiedifferenz pro Pixel, wie sie von der Transformation Gl. (5.2) vorgegeben ist, ausreichend genau ist.

Die Bestimmung der Bindungsenergien für die Oberflächen- bzw. Bildladungszustände auf Cu(111) liefert die in Tabelle 5.3 dargestellten Werte. Dabei wurden die Messwerte sowohl direkt auf der Energieskala abgelesen, als auch über ihre Lage relativ zu sekundärer Kante und Fermi-Kante bestimmt. Die Übereinstimmung der Werte im Rahmen des Messfehlers bestätigt die erfolgreiche und konsistente Kalibrierung der energiedispersive Achse.

⁷Nach vollständiger Auswertung der aufgenommenen Spektren ergeben sich die in Tabelle 5.3 gezeigten Energien der Zustände.

⁸Die Steigung von 1 bedeutet, dass das Spektrum bei 1 V Biasspannung um 1 eV verschoben wird.

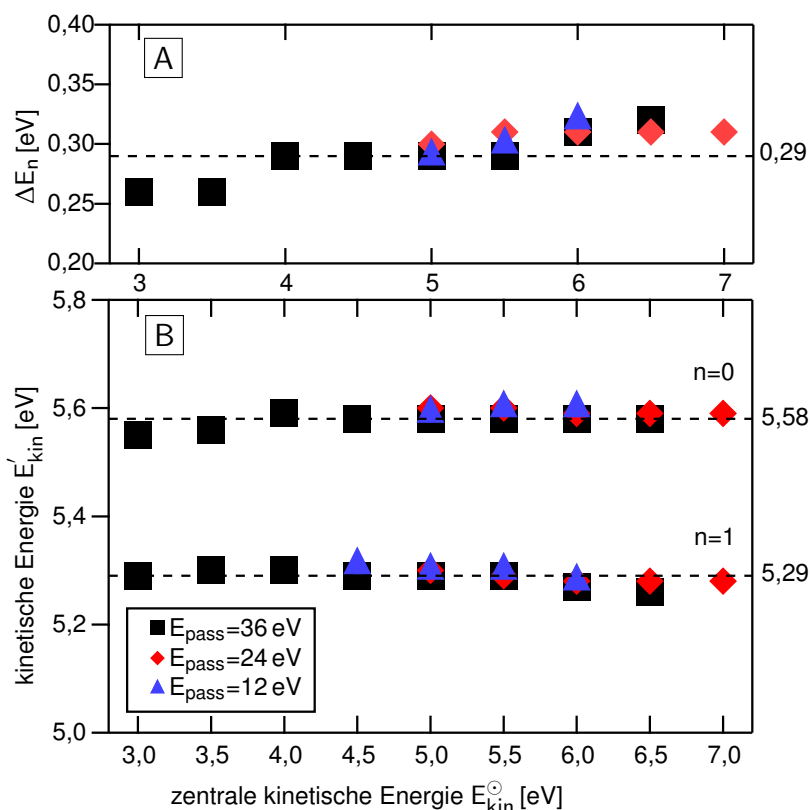


Abbildung 5.7: Positionen der Peaks für die ($n = 0, 1$)-Zustände der Cu(111)-Oberfläche bei Anregung mit $h\nu_{\text{vis}} = 2,40$ eV und $h\nu_{\text{uv}} = 4,78$ eV. (B) zeigt die energetische Lage der Peaks in Abhängigkeit von der gewählten zentralen kinetischen Energie E_{kin}^{\odot} , wobei die Energien den aus den Literaturangaben berechneten Werten von $E'_{\text{kin}} = 5,29$ eV bzw. 5,58 eV entsprechen und durch gestrichelte Linien angedeutet sind. (A) zeigt die Energiedifferenz ΔE_n zwischen dem ($n = 0$)- und dem ($n = 1$)-Peak. Die horizontale Linie bei 0,29 eV zeigt die theoretisch erwartete Energiedifferenz. Abweichungen treten besonders stark in den Randbereichen des untersuchten Energieintervalls auf. Die Biasspannung betrug 3 V für alle Messungen; der Messfehler liegt innerhalb der Symbolgrößen.

Tabelle 5.3: Gemessene Bindungsenergien E_n der Oberflächen- bzw. Bildladungszustände ($n = 0, 1, 2$) bei $T \approx 100$ K im Vergleich mit Literaturwerten.

n	E_n [eV] bei $T = 102$ K	Literaturwert [eV] bei $T = 100$ K
0	$E - E_{\text{F}} = -0,41(4)$	-0,41 [PMMG95, KHW98]
1	$E - E_{\text{vac}} = -0,82(4)$	-0,81 [KHW98, Wei02]
2	$E - E_{\text{vac}} = -0,23(4)$	-0,22 [KHW98, Wei02]

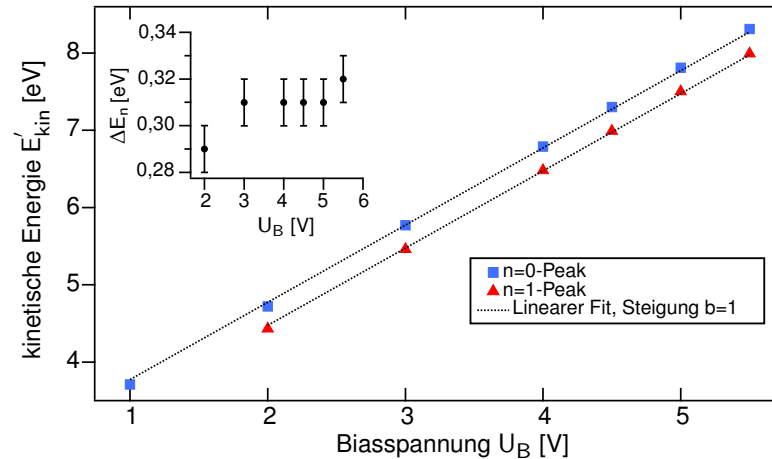


Abbildung 5.8: Energetische Positionen E'_{kin} des ($n = 0$)- und ($n = 1$)-Peaks in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B . Der Fehler liegt innerhalb der Symbolgrößen. Die Einfügung zeigt die Abstände ΔE_n zwischen beiden Peaks. Die eingezeichneten Geraden besitzen eine festgelegte Steigung von 1, wobei diese um 2,5 % von der gemessenen Steigung abweicht. Der Abstand ΔE_n zwischen den Peaks nimmt für große Biasspannungen geringfügig zu.

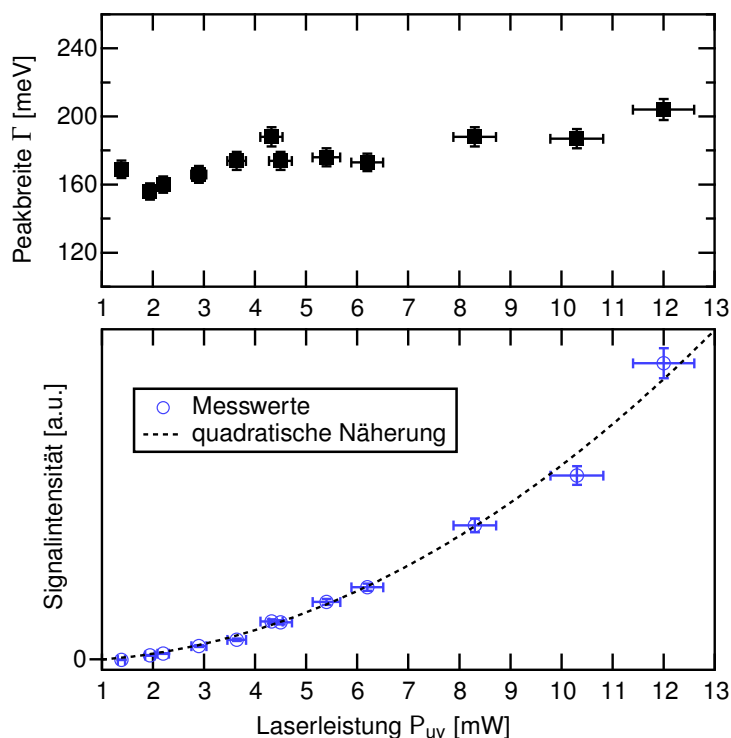
5.1.3 Linearität der Intensität

Um die Intensitäten spektraler Signaturen untereinander vergleichbar zu machen, ist ein linearer Zusammenhang zwischen der Zahl der Photoelektronen und der Signalintensität notwendig. Das verwendete zweidimensionale Detektorsystem detektiert die Photoelektronen in einem mehrstufigen Prozess. Die indirekte Erfassung der Elektronen über MCP, Phosphorschirm und CCD-Kamera stellt erhöhte Anforderungen an die Messgenauigkeit der verwendeten Komponenten.

Um die lineare Abhängigkeit zwischen der Zahl der Photoelektronen und der Signalintensität zu überprüfen, wird das 2PPE-Signal der sauberen Cu(111)-Oberfläche über den gesamten Bereich zwischen niederenergetischer Kante und Fermi-Kante integriert. Die Anregung erfolgt über Photonen der Energie $h\nu = 3,09$ eV. [Abbildung 5.9 auf der nächsten Seite](#) zeigt die für Zwei-Photonen-Prozesse erwartete quadratische Abhängigkeit zwischen Lichtintensität und dem Photoelektronensignal.⁹ Die Signalintensität wird hier durch Integration des gesamten Spektrums zwischen niederenergetischer Kante und Fermi-Kante nach Abzug des Hintergrundes ermittelt. Die Messung der Leistung erfolgt mit einem Thermosäulen-Sensor auf dem Lasertisch. Da der Strahl auf dem *Breadboard* noch weitere optische Bauteile passiert (siehe [Abbildung 4.6 auf Seite 51](#)), ist die Laserleistung auf der Probenoberfläche geringer als der angegebene Messwert.

⁹siehe auch Abschnitt 3.1.1

Abbildung 5.9: Signalintensität und -breite in Abhängigkeit von der Laserleistung P_{uv} . Der untere Teil zeigt die erwartete quadratische Abhängigkeit eines Zwei-Photonen-Prozesses von der Laserleistung. Im oberen Teil ist die Lorentz-Breite Γ (FWHM) des $n = 0$ -Peaks als Funktion der Laserleistung dargestellt. Die Zunahme von Γ mit der Leistung deutet auf Raumladungseffekte hin.



Zusätzlich zur Gesamtintensität wird die Halbwertsbreite des ($n = 0$)-Zustandes als Funktion der Intensität untersucht (siehe oberer Teil von [Abbildung 5.9](#)). Der Peak wurde zu dem Zweck als Lorentz-Kurve genähert, deren Halbwertsbreite im Bereich von 170 meV liegt. Auffällig ist hier eine deutliche Zunahme der Breite mit der Laserintensität von etwa 160 meV auf 200 meV. Ursache ist der Raumladungseffekt¹⁰, der zu einer Verbreiterung der Spektren in Bereichen hoher Signalintensitäten führt.

5.1.4 Die Energieskalen und die Bedeutung der Austrittsarbeit

Die Fermi-Niveaus von Probe und Analysator sind im Normalfall durch Erdung angeglichen, sodass ein energetisches Referenzniveau vorhanden ist. Der Analysator kann deshalb die kinetische Energie der Elektronen nur relativ zu seiner Austrittsarbeit messen. Der Wert der Austrittsarbeit beträgt $\Phi_{An} = 4,20(4)$ eV.¹¹ Sind Probe und Analysator geerdet, sind ihre Fermi-Niveaus angeglichen und es folgt:

$$E_{kin} + \Phi_{Probe} = E'_{kin} + \Phi_{An} \quad (5.3)$$

¹⁰Die Verbreiterung der spektralen Signaturen entsteht durch die repulsiven Coulomb-Kräfte innerhalb der Photoelektronenwolke. Ist die Dichte dieser Elektronenwolke zu hoch, führt dies zu einem Auseinanderlaufen der Trajektorien innerhalb des Analysators.

¹¹Der gesamte Innenraum des Analysators ist mit einer Graphitschicht überzogen um Inhomogenitäten von Φ_{An} zu minimieren.

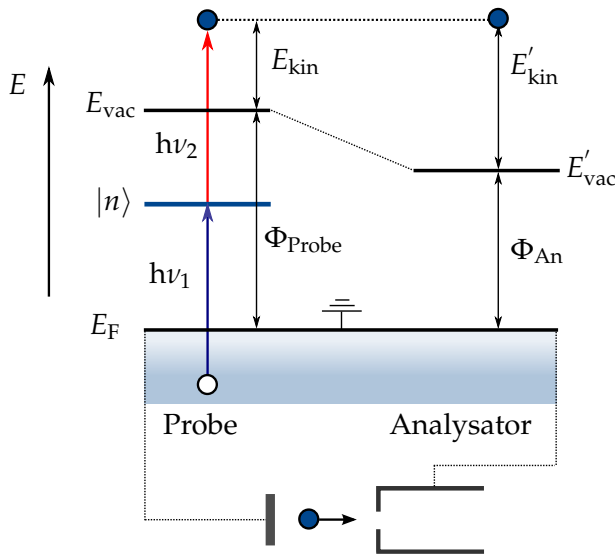


Abbildung 5.10: Energiediagramm für Photoelektronen im Feld von Probe und Analysator. Im abgebildeten Fall gilt $\Phi_{\text{Probe}} > \Phi_{\text{An}}$, sodass Photoelektronen immer eine positive kinetische Energie relativ zum Analysator besitzen. Verringert man Φ_{Probe} bspw. durch aufbringen eines Adsorbates, kann E'_{kin} für sehr langsame Photoelektronen negative Werte annehmen. Damit wird das Signal im Bereich der niederenergetischen Kante abgeschnitten.

wobei E_{kin} der ursprünglichen kinetischen Energie des Elektrons bei Austritt aus der Probe und E'_{kin} der kinetischen Energie im Einflussbereich des Analysators entspricht. [Abbildung 5.10](#) zeigt die dann herrschenden grundlegenden energetischen Verhältnisse zwischen Probe und Analysator. Solange die Austrittsarbeit der Probe oberhalb der des Analysators liegt, gilt $E'_{\text{kin}} > E_{\text{kin}}$. Gleichen sich die Austrittsarbeiten und damit die Vakuumniveaus an oder kehren ihr Verhältnis um, gibt es nach Gl. (5.3) einen immer größer werdenden Anteil an Elektronen, die relativ zum Vakuumniveau des Analysator eine sehr geringe oder sogar negative kinetische Energie besitzen. Bei Messungen an der $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ -Grenzfläche ist dies bei Bedeckungen ab etwa 1 BL der Fall (siehe [Abbildung 6.4 auf Seite 82](#)).

Welche Konsequenz besitzt dies für die Spektren? Da Elektronen mit kinetischen Energien $E_{\text{kin}} < 0 \text{ eV}$ keine wohldefinierten Trajektorien im Analysator durchlaufen, wird die energetische Breite der Spektren gestaucht, indem das Signal an der niederenergetischen Kante abgeschnitten wird. Dies kann ausgeglichen werden, indem man statt der Erdung eine Biasspannung U_B zwischen Probe und Analysator anlegt. Diese hebt die Energieniveaus der Probe an, sodass für alle Elektronen $E'_{\text{kin}} > E_{\text{kin}}$ gilt. Eine systematische Messung der Spektrenbreite in Abhängigkeit von der Biasspannung ist in [Abbildung 5.11 auf der nächsten Seite](#) dargestellt. Um die erwartete Breite des Spektrums zu erhalten, die in diesem Fall

$$2 \cdot h\nu - \Phi_{\text{Probe}} = 2,15 \text{ eV}$$

beträgt, ist im Experiment ein Bias-Potential von mindestens 3 V notwendig. Die angelegte Spannung hat aber gleichzeitig zur Folge, dass vermehrt langsame Elektronen in den Analysator gelenkt werden. Die Intensität an der niederenergetischen Kante nimmt daher überproportional zu.

Zusätzlich tritt ein Phänomen auf, das bisher nicht dokumentiert ist: Wenn Φ_{Probe} nur etwa 200 meV unter Φ_{An} liegt, sind trotzdem 3 V nötig, um ein Spektrum mit sinnvoll erscheinender Breite zu erhalten.¹² Diese Inkonsistenz tritt nur bei der Messung an

¹²Die Tatsache ist dem Hersteller bekannt, dieser hat jedoch auch keine Erklärung.

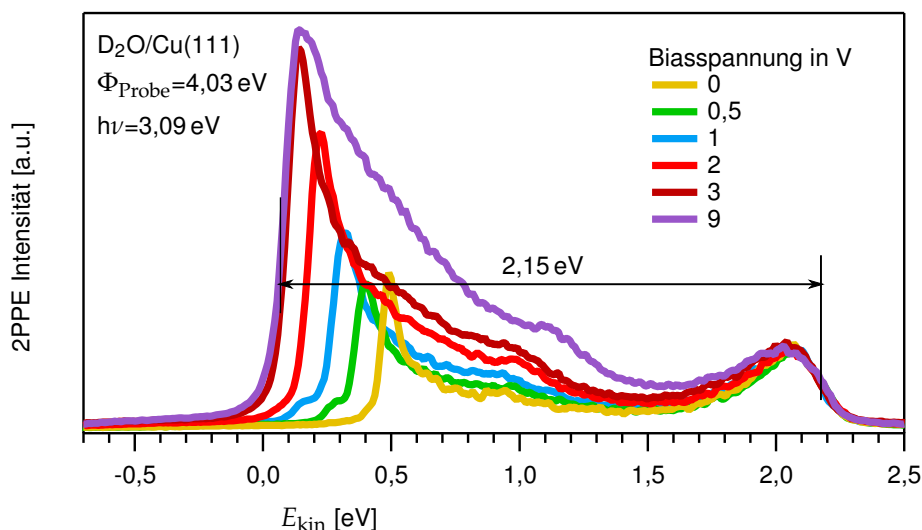


Abbildung 5.11: 2PPE-Spektren der bedeckten Oberfläche in Abhängigkeit von der Biasspannung. Die Spektren wurden nachträglich so angeordnet, dass die theoretisch erwartete niederenergetische Kante am Nullpunkt der Energie liegt. Bei einer Bedeckung von 2,5 BL wird bei keiner bzw. geringen Biasspannungen ein Teil der Sekundärelektronen abgeschnitten. Ab einer Spannung von 3 V bleibt die Breite des Spektrums konstant und entspricht dem erwarteten Wert. Mit der Spannung steigt die Intensität des Signals für kleine Energien an, während die Fermi-Kante keine Veränderungen aufweist.

Oberflächen mit $\Phi_{\text{Probe}} < \Phi_{\text{An}}$ auf, für die saubere Cu(111)-Oberfläche entspricht die Breite der Spektren auch für $U_B = 0$ dem theoretischen erwarteten Wert (siehe oben). Eine entscheidende Rolle bei der Erklärung dieser Beobachtung könnten die Felder im Raum zwischen Probe und der Eintrittsöffnung spielen. Selbst wenn die Vakuumniveaus von Probe und Analysator angeglichen sind, „sehen“ die emittierten Elektronen hier inhomogene Felder zwischen Probenhalter und Analysator, die gerade bei den langsamsten Elektronen leichte Veränderungen ihrer Trajektorie hervorrufen können. Diese Veränderungen könnten wiederum dazu führen, dass sie das Linsensystem des Analysators nicht mehr wie in den elektronenoptischen Simulationen vorgesehen passieren und damit auch nicht detektiert werden. Um den vollen Energiebereich abbilden zu können und gleichzeitig Effekte, die durch die Biasspannung hervorgerufen werden, so klein wie möglich zu halten, wird bei den in Kapitel 7 gezeigten Messungen an der adsorbatbedeckten Oberfläche die dazu minimal erforderliche Spannung von 3 V verwendet.

5.2 Kalibrierung der Winkelabbildung

Entlang der energiedispersiven Achse ermöglicht der Analysator, wie oben gezeigt, reproduzierbare Messungen mit guter Genauigkeit und Auflösung. Das Linsensystem erweitert diesen Funktionsbereich um die Darstellung von Winkelinformation. Deren quantitative Erfassung ist prinzipiell deutlich komplizierter als die der Energieinformation. In diesem Abschnitt wird eine Überprüfung der Kalibrierung der nicht-energie dispersiven Achse über die Oberflächenzustände auf Cu(111) durchgeführt. Diese zeigen das Verhalten quasi-freier Elektronenzustände mit parabolischer Dispersion $E(\mathbf{k})$. Die Krümmung der Parabeln bietet Aufschluss über die effektiven Elektronenmassen m_e^* und damit auch über den Lokalisierungsort des Zustandes relativ zur Oberfläche.

Um unverzerrte Spektren zu erhalten, ist eine Angleichung der Vakuumniveaus von Probe und Analysator erforderlich, die den Unterschied beider Austrittsarbeiten kompensiert. Dieser Effekt wird im in Abschnitt 5.2.2 diskutiert.

Ausrichtung der Probenoberfläche

Die Oberflächennormale der Probe muss in einem definierten Winkel zur Mittelachse des Linsensystems des Phoibos stehen, um aussagekräftige winkelabhängige Messungen zu ermöglichen. Die Justage des Probenwinkels wurde über den Rückreflex des Strahls eines Helium-Neon-Lasers durchgeführt, der durch das Justierfenster (siehe [Abbildung 5.1 auf Seite 56](#)) auf die Probe gerichtet wurde.

Um den gepulsten Strahl während der Messungen zentral auf der Probenoberfläche zu positionieren, wird das Photoelektronensignal im *High Magnification 2*-Modus (siehe [Abbildung 5.4 auf Seite 59](#)) betrachtet. Dieser räumlich aufgelöste Modus ermöglicht eine Zentrierung des Signals auf der nicht-energie dispersiven Achse des Linsensystems. Eine Zentrierung parallel zur energiedispersiven Achse, bei diesem Experiment die Vertikale, erfolgt über ein Kamerabild, welches durch das Justierfenster aufgenommen wird.

Der Arbeitsabstand zwischen Probe und Eintrittsöffnung des Analysators (siehe [Abbildung 5.1 auf Seite 56](#)) entscheidet über den prinzipiell zugänglichen Winkelbereich. Alle verwendeten Linsenmodi erfordern gemäß elektronenoptischer Simulationen einen Abstand von 40 mm.¹³ Um diesen Abstand einzustellen, wurden Probe und Analysatoröffnung per Kamera beobachtet. Über die definierte Bewegung der Probe mit dem Manipulator konnte eine Zuordnung von Pixel zu Distanz durchgeführt werden, die eine Bestimmung des Arbeitsabstandes auf 40 mm erlaubt, wobei der Fehler bei weniger als 1 mm liegt.

¹³ Modi mit geringerem Arbeitsabstand und folglich größerem Akzeptanzwinkel wurden bereits untersucht. [Bra09]

5.2.1 Winkelaufgelöste Messungen an Cu(111)

Die Darstellung von Winkelinformationen entlang der nicht-energie dispersiven Achse ist eine der wesentlichen Eigenschaften des Analysators. Um eine quantitative Analyse der Messungen zu ermöglichen, wird eine Kalibrierung über die bekannten Dispersionsrelationen der Oberflächenzustände auf Cu(111) durchgeführt.¹⁴ Dabei werden Photoelektronen durch monochromatische 2PPE mit $h\nu = 4,68$ eV erzeugt. Die Biasspannung ist so gewählt, dass die Vakuumniveaus von Probe und Analysator angeglichen sind, d. h. $U_B = -0,7$ V und die Proben temperatur beträgt 102 K. Die somit aufgenommenen 2D-Spektren (siehe [Abbildung 5.12 auf der nächsten Seite](#) links) stellen eine Abbildung der kinetischen Energie der Photoelektronen in Abhängigkeit vom Austrittswinkel ϑ dar. Dieses $E(\vartheta)$ lässt sich prinzipiell über Gl. (3.3)

$$|\mathbf{k}_{||}| = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m_e E_{\text{kin}}} \sin \vartheta \approx 0,5123 \text{ \AA}^{-1} \sin \vartheta \sqrt{E_{\text{kin}}[\text{eV}]} \quad (5.4)$$

in die Dispersionsrelation $E(k_{||})$ umrechnen. Mit den verwendeten Photonenenergien und dem auf maximal 15° begrenzten Akzeptanzwinkel des Analysators kann die elektronische Struktur der Oberfläche in der Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes abgebildet werden: $k_{||}$ nimmt hier nach Gl. (5.4) maximal Werte im Bereich von $0,2 \text{ \AA}^{-1}$ an. Durch Drehung der Probe ist ein erweiterter Winkelbereich zugänglich. Die in [Abbildung 5.12 auf der nächsten Seite](#) gezeigte Dispersionsrelation, die eine Überlagerung von Messungen bei verschiedenen Drehwinkeln darstellt, umfasst einen $k_{||}$ -Bereich von etwa $\pm 0,4 \text{ \AA}^{-1}$.

Um die oben beschriebene Umrechnung vom Austrittswinkel in $k_{||}$ -Werte durchzuführen, müssen erst Verzerrungen des Bildes, bedingt durch die Abbildungseigenschaften von Linsensystem und Hemisphäre, kompensiert werden. Die Abbildung auf den Detektor geschieht nämlich in einem krummlinigen Koordinatensystem, das je nach Linsenmodus eine andere Verzerrung aufweist. Die Transformation des Bildes wird durch sogenanntes *Mesh-Warping* erreicht: Ein Polynom 7. Grades sorgt für eine Entzerrung des Bildes entlang der nicht-energie dispersiven Achse, wobei die entsprechenden Parameter durch elektronenoptische Simulationen ermittelt wurden [[Spe08a](#)].¹⁵

Der Effekt dieser Transformation und der Umrechnung vom Austrittswinkel zum $k_{||}$ -Wert ist in [Abbildung 5.12 auf der nächsten Seite](#) dargestellt. Auf der linken Seite befindet sich das untransformierte Kamerabild, wobei die energie dispersive Achse bereits korrekt skaliert ist.¹⁶ Die rechte Seite zeigt die Überlagerung transformierter Spektren für verschiedene Probenwinkel. Die Bandstruktur im \mathbf{k} -Raum und damit die Dispersionsrelation $E(\mathbf{k}_{||})$ wird direkt dargestellt, sodass eine Bestimmung der effektiven Massen¹⁷ m_e^* der Oberflächenzustände möglich ist. Um m_e^* zu bestimmen, wird in der transformierten Darstellung von $E(k_{||})$ eine Parabel mit Krümmung b an den Zustand angenähert, der damit durch

$$E(k_{||}) = E_0 + bk_{||}^2 \quad (5.5)$$

¹⁴siehe auch Abschnitt 2.1.1

¹⁵Es wurde eine direkte Implementierung dieser Transformation in das Auswerteprogramm durchgeführt und diese mithilfe der Software des Herstellers verglichen.

¹⁶zur Kalibrierung der energie dispersiven Achse siehe Abschnitt 5.1

¹⁷siehe auch Abschnitt 2.1.1

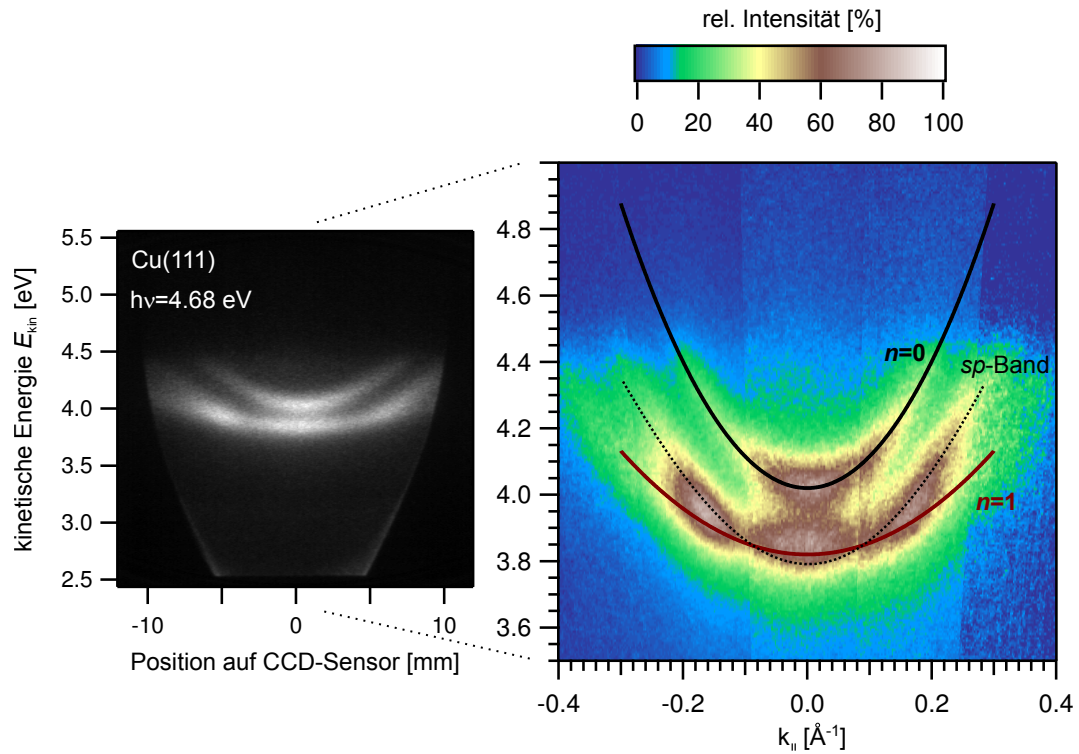


Abbildung 5.12: (A) Winkelaufgelöstes 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberflächenzustände und (B) transformierte Darstellung im k -Raum. Die Anregungsenergie beträgt $h\nu = 4,68$ eV und eine Biasspannung von $U_B = -0,7$ eV liegt zwischen Probe und Analysator an. (A) zeigt das untransformierte winkelaufgelöste 2PPE-Spektrum der Cu(111)-Oberflächenzustände. Das Kamerabild zeigt den ($n = 0$)-Shockley-Zustand und den ($n = 1$)-Oberflächenzustand. Letzterer wird durch die stärker dispergierende Signatur des sp -Bandes überlagert. Die Messung wurde im WAM-Modus aufgenommen und deckt daher einen Winkelbereich von etwa 15° ab. (B) Das transformierte Bild liefert durch Anpassung von Parabeln die Werte für die effektiven Massen der Oberflächenzustände (siehe Text). Durch Betrachtung des Spektrums bei großem $k_{||}$ kann auch die effektive Masse des ($n = 1$)-Zustandes abgeschätzt werden, deren Bestimmung durch das überlagernde sp -Band erschwert ist.

Tabelle 5.4: Aus der Messung abgeschätzte effektive Massen der ($n = 0$)- bzw. ($n = 1$)-Oberflächen-Zustände auf Cu(111) im Vergleich mit Literaturwerten.

n	m_e^*/m_e	Literaturwert
0	0,40(6)	0,41(2) [MMG96]
1	1,1(1)	1,3(1)[Wei02], 1,0(1) [FS95]

gegeben ist, wobei E_0 die Energie des Parabelminimums ist. Da die Dispersionsrelation der quasi-freien zweidimensionalen Oberflächenzustände nach Gl. (2.1)

$$E(k_{||}) = \frac{\hbar^2 k_{||}^2}{2m_e^*}$$

lautet, folgt mit Gl. (5.5) für die effektive Masse m_e^* in Einheiten der Elektronenmasse m_e :

$$b = \frac{\hbar^2}{2m_e^*} \Rightarrow \frac{m_e^*}{m_e} = \frac{\hbar^2}{2m_e b} = \frac{3,810}{b[\text{eV \AA}^2]}.$$

Die durch Gl. (5.5) gegebenen Parabeln werden direkt in das in Teil B gezeigte Spektrum eingepasst und ihre Krümmung b manuell so variiert, dass eine optimale Übereinstimmung zu den Messwerten hergestellt wird. Diese Methode liefert lediglich eine Abschätzung für die effektiven Massen. Ihre Genauigkeit ist wegen des großen abgebildeten Winkelbereichs aber ausreichend gut. Die in [Abbildung 5.12 auf der vorherigen Seite](#) gezeigten Parabeln entsprechen effektiven Massen von $m_e^*(n = 0) = 0,40(6) m_e$ und $m_e^*(n = 1) = 1,1(1) m_e$.

Ein Vergleich der aus den Messungen abgeschätzten effektiven Massen mit Literaturwerten ist in [Tabelle 5.4](#) dargestellt. Abgesehen vom großen Fehler, der durch die semi-quantitative Auswertung bedingt ist, stimmen die gemessenen Werte gut mit den Literaturwerten überein. Der Wert des ($n = 1$)-Zustandes liegt nahe dem Wert des freien Elektrons. Dies ist zu erwarten, da seine Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte wenige Ångström vor der Oberfläche maximal ist (siehe [Abbildung 2.4 auf Seite 10](#)). Die Analyse wird hier durch die Überlagerung mit dem sp -Band erschwert. Messungen bei veränderter Photonenenergie können hier zu genaueren Ergebnissen führen.

5.2.2 Die Wirkung der Biasspannung auf die Dispersion

Die ersten Messungen, die an der sauberen Cu(111)-Oberfläche durchgeführt wurden, ergaben eine gegenüber dem Literaturwert signifikant erhöhte Dispersion des ($n = 0$)-Oberflächenzustands, wobei Probe und Analysator geerdet waren. D.h. die Fermi-Niveaus waren angeglichen, die Vakuumniveaus aber (aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten von Probe und Analysator nicht. Anstelle des Literaturwertes $m_e^*(n = 0) = 0,41 m_e$ ergab sich in den hier durchgeführten Messungen ein Wert von $m_e^*(n = 0) = 0,32(6) m_e$. Dieser zu niedrige Wert wurde bereits von anderen Gruppen am hier verwendeten Analysatortyp gemessen (siehe [\[Eic10\]](#), S. 142).

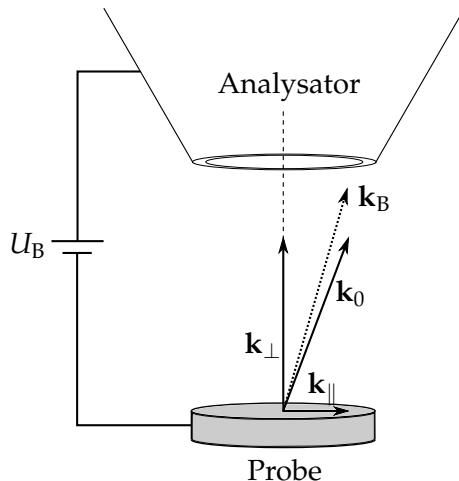


Abbildung 5.13: Wirkung der Biasspannung auf die Winkelverteilung der Photoelektronen. Probennormale und Analysatorachse (gestrichelt) sind hier parallel. Ist eine Spannung U_B zwischen Probe und Analysator angelegt, werden die Photoelektronen im Zwischenraum beschleunigt. In diesem Beispiel sorgt das Feld durch die Verzerrung von \mathbf{k}_0 nach \mathbf{k}_B (gepunktet) für eine scheinbar stärkere Dispersion.

Wie im Folgenden gezeigt, stellt sich heraus, dass das durch Austrittsarbeitdifferenzen hervorgerufene Feld Auswirkungen auf die gemessene Dispersion hat. Selbst bei Erdung von Probe und Analysator *kann* wegen der unterschiedlichen Austrittsarbeiten ein Feld existieren (siehe [Abbildung 5.10 auf Seite 68](#)). Wie in [Abbildung 5.13](#) illustriert, beeinflusst ein solches Feld den Austrittswinkel der Photoelektronen und somit die Zuordnung des jeweiligen \mathbf{k} -Wertes. Abweichungen in der Dispersionsbestimmung sind die Folge. Dieser Effekt ist mittels winkelabhängiger Messungen am ($n = 0$)-Oberflächenzustand für verschiedene Biasspannungen belegt (siehe [Abbildung 5.14 auf der nächsten Seite](#)). Bei den gezeigten Messungen, die mit monochromatischer 2PPE und einer Photonenenergie von $h\nu = 4,78 \text{ eV}$ durchgeführt wurden, wurde die Probe nach verschiedenen Winkeln gedreht und die Spektren nachträglich übereinander gelegt. So kann gezeigt werden, dass Elektronen, die parallel zur *Analysatorachse*, also parallel zum elektrischen Feld emittiert werden, *nicht* von der Potentialdifferenz beeinflusst werden. Treten sie unter einem Winkel zur Analysatorachse aus, wird deutlich sichtbar, dass für $U_B = 0$ und $U_B = 2 \text{ V}$ eine Verzerrung der Dispersion auftritt. Die Verzerrung nimmt dabei mit der Biasspannung zu. Wählt man die Spannung mit $U_B = -0,7 \text{ V}$ so, dass die Differenz der Austrittsarbeiten $\Phi_{\text{probe}} - \Phi_{\text{An}} = 0,7 \text{ eV}$ ausgeglichen wird, ist die Dispersion entzerrt und entspricht dem Literaturwert (siehe [Abschnitt 5.2.1](#)).

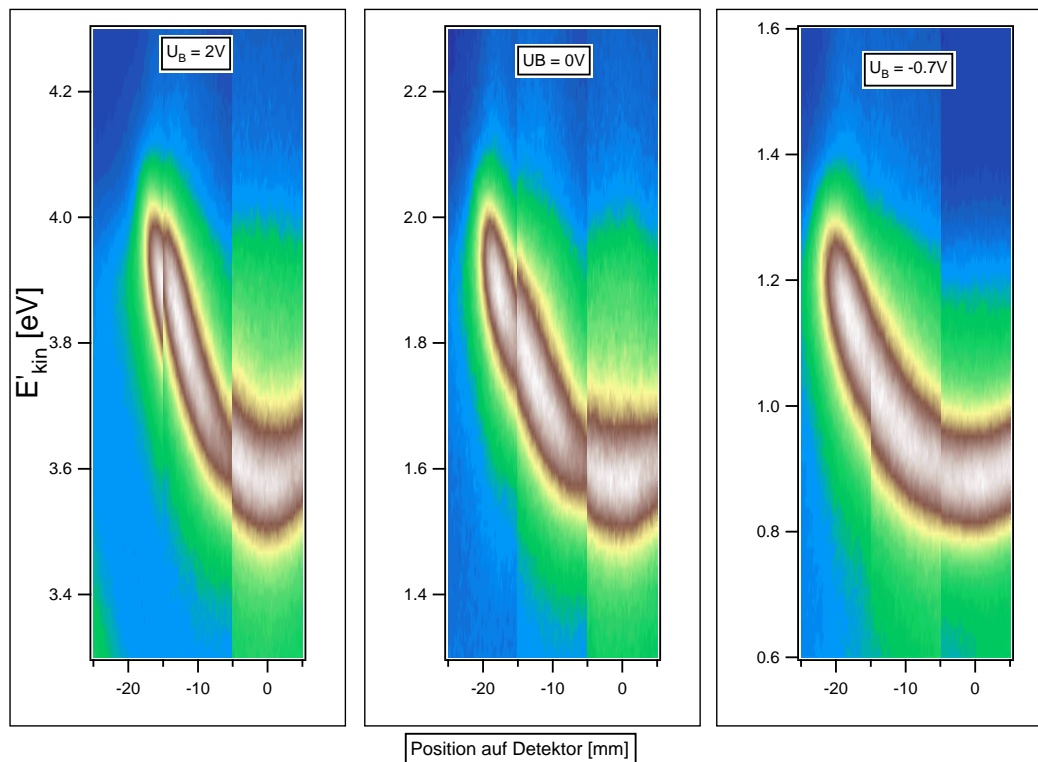


Abbildung 5.14: Dispersion des ($n = 0$)-Oberflächenzustands auf Cu(111) in Abhängigkeit von der Biasspannung U_B (siehe Abschnitt 5.2.1). Die Probe ist dabei zu verschiedenen Winkeln gedreht und die Bilder sind überlagert. Ist $U_B \neq -0,7V$, werden die Photoelektronen im Bereich zwischen Probe und Analysator beschleunigt. Damit verändert sich für Elektronen, die unter einem Winkel zur Analysatorachse austreten, die Impulskomponente k_{\perp} (siehe oben). Für eine Biasspannung von $U_B = -0,7eV$, die die Differenz der Austrittsarbeiten zwischen Probe und Analysator kompensiert, entspricht die Dispersion dem Literaturwert.

6 Charakterisierung der Probenoberflächen

Auf atomarer Skala definierte Oberflächen sind eine Grundvoraussetzung für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen. Die UHV-Apparatur muss daher neben der Erzeugung des Vakuums auch Möglichkeiten zur Präparation ultradünner Adsorbatschichten und zur Analyse ihrer Beschaffenheit bieten. Letzteres wird durch eine LEED-Apparatur, eine Elektronenkanone zur Erzeugung von Auger-Elektronen und ein QMS ermöglicht. Zusätzlich liefert die 2PPE-Spektroskopie die Austrittsarbeit der $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ -Oberfläche. Als Maß für die Bedeckungsstärke des Adsorbates lässt sich aus der Austrittsarbeit in Zusammenhang mit thermischer Desorptionsspektroskopie eine Kalibrierung des Dosiervorganges durchführen. Außerdem kann gezeigt werden, dass D_2O nur schwach an $\text{Cu}(111)$ bindet, was Rückschlüsse auf die Wachstumsdynamik des Adsorbates zulässt.

Vor der Präparation von Adsorbatschichten erfolgt die Präparation und Charakterisierung des Substrates.

6.1 Präparation der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche

Handelsübliche Metall-Einkristalle sind nicht frei von Verunreinigungen. Kupfer enthält insbesondere Reste von Schwefel und Kohlenstoff im Kristallvolumen, die Oberfläche ist zusätzlich durch den langen Luftkontakt verunreinigt. Präpariert wurde die $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche im UHV durch wiederholtes Sputtern und Tempern¹. Es wurden zu Beginn mehr als 30 Präparationszyklen durchgeführt, nach jedem Luftkontakt der Probe durch das Öffnen der Kammer waren es wiederum etwa 15 Zyklen bis zur sauberen Oberfläche. Die Energie der Argon-Ionen wurde bei jeder der Präparationsserien sukzessive von 700 eV auf 500 eV reduziert.²

Die Mobilität von Verunreinigungen und Defekten im Kupfervolumen ist abhängig von der Temperatur – je heißer die Probe, desto schneller diffundieren Verunreinigungen an die Oberfläche und desto größer ist damit die Reinigungswirkung des Sputterns. Um eine relativ zum Volumen geringe Konzentration von Verunreinigungen an der Oberflächen zu erhalten, wurde die Temperatur zum Ausheilen von zunächst 950 K sukzessive auf 800 K reduziert. Das Absenken der Temperatur bei aufeinander folgenden Zyklen erzeugt schließlich einen Konzentrationsgradienten und damit eine entsprechend sauberere Oberfläche.

¹Sputtern i. d. R. über sechs, Tempern über 30 Minuten.

²Bei einem Argon-Hintergrunddruck von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ mbar und 700 eV Ionenenergie betrug der Ionenstrom etwa 8 μA .



Abbildung 6.1: LEED-Bild der sauberen Cu(111)-Oberfläche mit $E_{\text{kin}} = 144 \text{ eV}$ und $T = 115 \text{ K}$. Klar zu erkennen ist die hexagonale Struktur des Oberflächengitters.

Eine Kontrolle der Oberflächenqualität erfolgte durch LEED, Auger-Elektronen-Spektroskopie und durch die Aufnahme von 2PPE-Spektren. In den 2PPE-Spektren zeigt sich eine Abhängigkeit der Austrittsarbeit der Probenoberfläche von deren Sauberkeit und Ebenheit. Die Qualität der Oberfläche spiegelt sich außerdem in der Intensität des Signals der heißen Elektronen an der sekundären Kante wider.

6.2 Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit – LEED und Augeranalyse

Die verwendete LEED-Apparatur ist ein *ErLEED 1000-A* (Specs GmbH) mit variabler Eintauchtiefe in die Kammer. Die neue Apparatur erforderte wiederholte, äußerst lange Ausgaszyklen.³ Die verschiedenen Parameter wurden so gewählt, dass bei Betrachtung der Einheitszelle des Oberflächengitters, ein möglichst scharfes und kontrastreiches Bild entsteht, wie es in [Abbildung 6.1](#) gezeigt ist. Zusätzlich zur LEED-Apparatur wurde eine Elektronenkanone in Betrieb genommen, die die Aufzeichnung von Auger-Spektren ermöglicht. Diese zeigten, neben den charakteristischen Kupfer-Peaks, zu Beginn der Präparationszyklen eine Kohlenstoff-Signatur, die nach einigen Sputter- und Ausheil-Zyklen nicht mehr messbar war.

³Nach dem Ausheizen der Kammer wurde die Elektronenkanone des LEED-Apparates jeweils über mehrere Stunden ausgegast. Trotzdem zeigte die Probe nach den ersten LEED-Messungen starke Verunreinigungen, d. h. ein sehr kontrastarmes LEED-Signal. Nach mehreren Ausgaszyklen tritt dieser Effekt mittlerweile nicht mehr auf.

Als Maß für die Sauberkeit der Oberfläche im täglichen Messbetrieb wurde die Austrittsarbeit der Cu(111)-Oberfläche genutzt. Diese ist, wie insbesondere die Messungen in Abschnitt 6.3 zeigen, empfindlich auf Adsorption, sprich Verunreinigung. Dies liegt daran, dass Adsorbate und Unebenheiten an der Oberfläche zu Veränderungen und Inhomogenitäten des Oberflächen-Dipolmoments der Probe führen. Unser gemessener Referenzwert von $\Phi_{\text{Cu}(111)} = 4,94(4)$ eV, der mit dem Literaturwert übereinstimmt, wurde in der Regel nach zwei Präparationszyklen erreicht. Bei einer Messung der Austrittsarbeit nach zwei Wochen ohne jegliche Präparation, wurde ein Wert von $\Phi_{\text{Cu}(111)} \approx 4,9$ eV gemessen, was die äußerst geringe Restgaskonzentration in der UHV-Kammer belegt.

6.3 Thermische Desorptionsspektroskopie von D₂O auf Cu(111)

Die Dicke der Adsorbatschicht wird im Experiment durch die Dosierdauer festgelegt. Um eine gewünschte Bedeckungsstärke zu erreichen, ist also eine Kalibrierung der Dosiergeschwindigkeit erforderlich. Dazu wird in dieser Arbeit auf bekannte Eigenschaften des D₂O-Adsorbates (siehe Abschnitt 2.1.3) zurückgegriffen: D₂O bildet aufgrund seiner schwachen Bindung an die Kupferoberfläche Cluster,⁴ sodass bis zu einem Massenäquivalent von 2,5 Bilagen eine Metall-Vakuum-Grenzfläche bestehen bleibt. Da adsorbiertes D₂O die Austrittsarbeit der Kupferoberfläche um 1 eV herabsetzt (siehe Abschnitt 2.1.3), lässt sich über die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit eine zuverlässige Kalibrierung durchführen. Als Referenz dienen hierbei Desorptionsspektren, die an einer vergleichbaren Apparatur durchgeführt wurden [BGW03, Gah04].⁵

Zunächst soll in diesem Abschnitt die Methodik der Präparation der Eisschichten erläutert werden. Thermische Desorptionsspektroskopie dient dann zur Bestimmung der Bedeckungsstärke und monochromatische 2PPE-Messungen mit einer Photonenenergie von 3,1 eV liefern die entsprechenden Austrittsarbeiten. Eine genaue Auswertung der Spektren lässt dabei Schlüsse auf die Bindungsenergien der D₂O-Moleküle zu.

Dosieren und Desorbieren

Das verwendete D₂O (Sigma-Aldrich Chemie GmbH) besitzt eine Isotopenreinheit von mindestens 99.990% und wird in Ampullen von 0,5 ml geliefert. Zur Verringerung von Verunreinigungen werden diese Ampullen unter Vakuum ausgeheizt und geöffnet. Das ausgelassene D₂O wird vor seiner Verwendung durch wiederholte Gefrier-Tau-Pump-Zyklen⁶ von flüchtigen Verbindungen befreit.

⁴siehe auch [Abbildung 2.6 auf Seite 14](#)

⁵Die Bestimmung des Massenäquivalents in Bilagen erfolgte auch hier nur indirekt und ein geschätzter Fehler von 10% wird angegeben. Entscheidend ist allerdings die Unterscheidung zwischen einer mit Clustern bzw. einer vollständig benetzend bedeckten Oberfläche, die durch Betrachtung der Austrittsarbeit eindeutig möglich ist.

⁶engl. *freeze-pump-thaw-cycle*, dabei wird das D₂O mit flüssigem Stickstoff gekühlt und während des Auftauvorgangs abgepumpt, bis ein starker Druckanstieg die vermehrte Verdampfung von D₂O signalisiert. Sobald der Druck im Gassystem etwa 0,1 mbar erreicht, wird das Ventil zum Gassystem geschlossen.

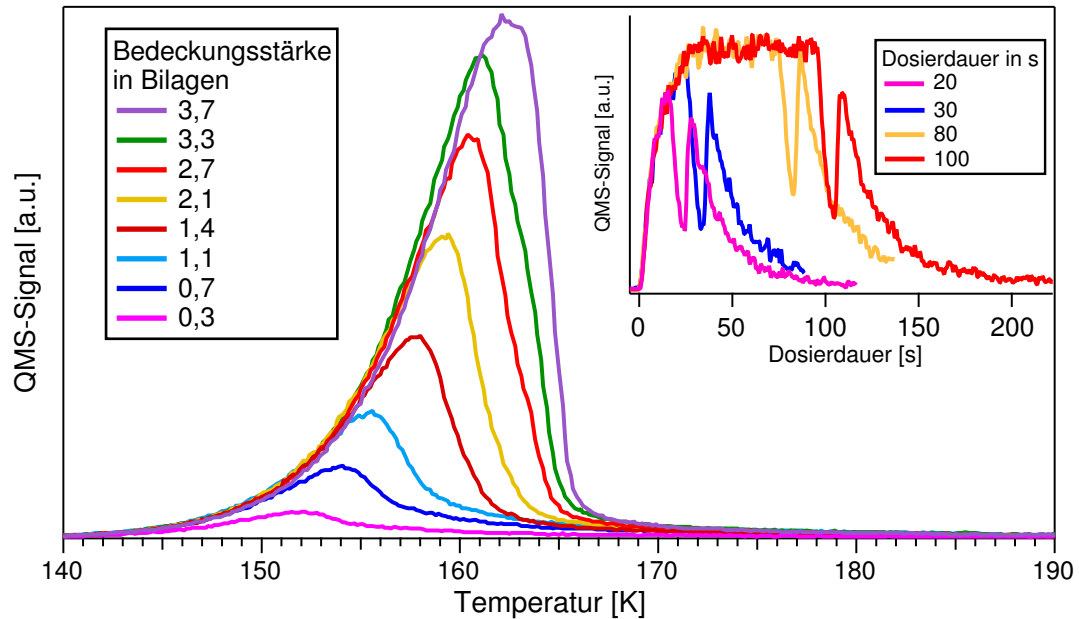


Abbildung 6.2: D₂O-Desorptionsspektren für verschiedene Bedeckungsstärken, aufgenommen mit einer Heizrate von $0,5 \text{ K s}^{-1}$. Die Spektren zeigen Desorption nullter Ordnung mit gemeinsamer ansteigender Flanke und einer Verschiebung des Maximums zu höheren Temperaturen bei zunehmender Bedeckung. Die Einfügung zeigt exemplarische Verlaufskurven des D₂O-Hintergrunddruckes während des Dosiervorganges. Der Peak am Ende des Dosiervorganges geht auf das Hochfahren der Probe aus dem Molekülstrahl des Lochblendendosierers zurück.

Das Dosieren selbst geschieht nach einem standardisierten Ablauf, der eine hohe Reproduzierbarkeit der Bedeckungen ermöglicht: Vor dem ersten Dosieren wird das Gassystem (im speziellen das Hauptreservoir A, siehe [Abbildung 4.2 auf Seite 42](#)) mit D₂O geflutet, um die Rohrwände mit Molekülen zu sättigen. Der Druck im Gassystem wird dann langsam auf 0,30 mbar reduziert und der Dosiervorgang durch das Öffnen des Ventils zum Lochblendendosierer gestartet. Da dem D₂O jetzt mit dem Hauptreservoir A und dem Dosierreservoir ein größeres Volumen zur Verfügung steht, sinkt der Druck von 0,30 mbar auf 0,20 mbar ab. Ab diesem Zeitpunkt läuft die Messung des D₂O-Hintergrunddruckes mit dem QMS (siehe Einfügung in [Abbildung 6.2](#)), wobei das Ventil zwischen Gassystem und Dosierer nach 30 s geschlossen wird (bei kürzeren Dosierdauern bleibt es über die gesamte Dosierdauer geöffnet). Der Gesamtdruck in der Kammer steigt währenddessen nur um wenige 10^{-11} mbar an. Der Dosiervorgang wird beendet, indem die Verbindung zwischen Dosierer und Pumpe geöffnet wird – der Partialdruckabfall ist sofort sichtbar. Außerdem wird die Probe 10 s nach Öffnen des Pumpventils aus dem Strahl des Dosierers herausgefahren, was in einer kurzzeitigen Zunahme des Partialdruckes in [Abbildung 6.2](#) sichtbar wird. Die Temperatur der Probe beträgt während des Dosiervorganges $112(3) \text{ K}$.

Nach Bestimmung der Austrittsarbeit wird die Probe auf etwa 2 cm an die Eintrittsöffnung des QMS herangefahren. Über die Widerstandsheizung wird die Probe mit linearer Heizrate von $0,5 \text{ K/s}$ erwärmt. Dies induziert die Desorption, die ab etwa 135 K messbare Größenordnungen annimmt. Nach Beendigung der Desorption wird die Probe kurzzeitig auf 700 K geheizt, um die Probenoberfläche von jeglichen Koadsorbaten zu befreien. Um die Sauberkeit der Probe nach diesem Vorgang zu überprüfen, werden nach mehreren Messzyklen 2PPE-Spektren der sauberen Oberfläche gemessen und mit den Referenzspektren verglichen.

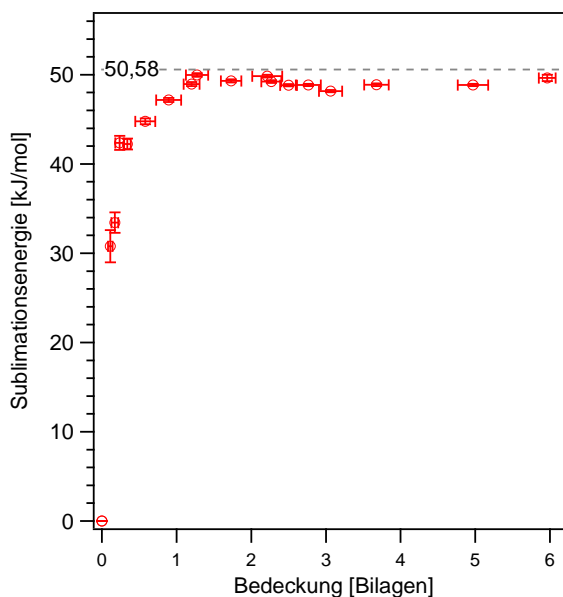


Abbildung 6.3: Sublimationsenergie von D₂O in Abhängigkeit von der Bedeckungsstärke. Der Literaturwert von 50,58 kJ/mol für D₂O-Eis am Tripelpunkt ist durch eine gestrichelte Linie gekennzeichnet. Für kleine Bedeckungen ist die Energie signifikant herabgesetzt; die Bindungsenergie zur Kupferoberfläche beträgt 23,2 kJ/mol. Die Sublimationsenergie erreicht noch vor der benetzenden Bedeckung der Oberfläche den Wert für Volumenkristalle.

Bedeckungskalibrierung

Als Referenzgröße für die absolute Bedeckungsstärke des D₂O dient das Integral der in [Abbildung 6.2 auf der vorherigen Seite](#) gezeigten Desorptionsspektren. Der abgebildete Fehler ergibt sich aus den relativen Variationen der Integrale für verschiedene Temperaturintervalle. Dabei wächst die Bedeckung ab Erreichen des Endpartialdruckes nach etwa 30 s linear mit der Zeit. Aus dieser konstanten Dosiergeschwindigkeit folgt eine Dosierdauer pro Bilage von 36(4) s. Um die absolute Bedeckung auf das Massenäquivalent in Bilagen zurückzuführen wird das in [Abbildung 6.4 auf der nächsten Seite](#) gezeigte bedeckungsabhängige Verhalten der Austrittsarbeit mit Messungen in [Gah04] (S. 57) verglichen. Dort erfolgte die Kalibrierung über das separat sichtbare Bilagen-Signal des D₂O auf der Ru(001) Oberfläche und ist mit einem Fehler von etwa 10% behaftet. Die in dieser Arbeit vorgenommene Zuordnung von absoluter Bedeckung zur Bedeckungsstärke in BL besitzt daher ebenfalls einen Fehler dieser Größenordnung.

Vergleicht man die Integrale der TDS-Signale für identische Dosierzeiten, liegen die Abweichungen der Bedeckung im einstelligen Prozentbereich. Die D₂O-Schichten lassen sich also mit einer hohen Reproduzierbarkeit über die Dosierdauer präparieren.

Desorptionsspektren und bedeckungsabhängige Bindungsenergie

Die in [Abbildung 6.2 auf der vorherigen Seite](#) gezeigten Spektren zeigen ein typisches Desorptionsverhalten nullter Ordnung,⁷ was mit früheren Untersuchungen übereinstimmt [HD91, BGW03]. Dies deutet zum einen auf eine schwache Bindung zwischen D₂O-Molekülen und der Kupferoberfläche hin, zum anderen ermöglicht es eine relativ einfache Untersuchung dieser Bindungs- bzw. Sublimationsenergie E über die exponentielle Flanke der Spektren. Gl. 3.6 wird bei Annahme nullter Ordnung ($n = 0$) zu

$$p \propto \beta^{-1} \nu \exp \left[-\frac{E}{k_B T} \right].$$

⁷siehe Abschnitt 3.2

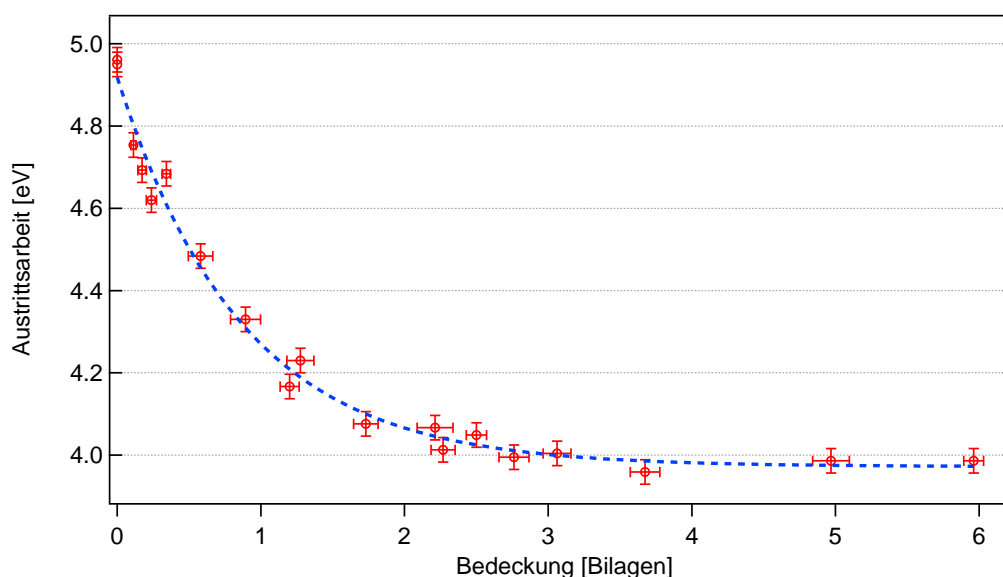


Abbildung 6.4: Die Austrittsarbeit der Cu(111)/D₂O-Oberfläche in Abhängigkeit von der Bedeckungsstärke. Der Wert der sauberen Oberfläche von $\Phi = 4,94(3)$ eV nähert sich exponentiell (gestrichelte Kurve) dem Wert von $3,97(2)$ eV an. Eine Sättigung erfolgt bei einer Bedeckung von mehr als 2 zwei Bilagen, was auf die Bildung von D₂O-Clustern schließen lässt (siehe Text). Dieses Verhalten dient der Kalibrierung der Bedeckungsstärke im Vergleich mit früheren Arbeiten.

Trägt man die Desorptionsspektren logarithmisch über $1/T$ auf, erhält man wegen des Zusammenhanges

$$\ln p \propto \ln(\beta^{-1}\nu) - \frac{1}{T} \frac{E}{k_B}$$

eine lineare Flanke, deren Steigung der Sublimationsenergie E des D₂O entspricht. In Abhängigkeit von der Bedeckung ergibt sich das in [Abbildung 6.3 auf der vorherigen Seite](#) dargestellte Verhalten: Bei Bedeckungen unterhalb einer BL sind die Moleküle schwach an die Oberfläche gebunden. Die Bindungsenergie zwischen D₂O und Cu(111) beträgt 23,2 kJ/mol [MAK04], sodass die höheren gemessenen Werte durch immer zahlreichere D₂O-D₂O-Bindungen zu erklären sind. Für Bedeckungsstärken von mehr als 1 BL entspricht die Sublimationsenergie dem Literaturwert von 50,58 kJ/mol (bei Sublimation am Tripelpunkt) [NS64]. Eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung besitzt eine Bindungsenergie von etwa 23 kJ/mol [Sti80] und damit fast identisch zur Stärke der D₂O-Cu(111)-Bindung. Die D₂O-Moleküle bilden also eine Bindung, die zwei Wasserstoffbrückenbindungen entspricht. Diese Messung bestätigt also die relative Schwäche der D₂O-Metall-Wechselwirkung gegenüber der D₂O-D₂O-Wechselwirkung.

Die Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit

Die in [Abbildung 6.3 auf der vorherigen Seite](#) gezeigte Abhängigkeit der Sublimationsenergie von der Bedeckungsstärke liefert allein wenig Hinweise auf die Struktur des adsorbierten D₂O. Betrachtet man die Austrittsarbeit der Oberfläche, lässt sich zeigen, dass selbst bei nominellen Bedeckungen von mehr als 1 BL keine vollständige Bedeckung der Oberfläche erfolgt.

In [Abbildung 6.4 auf der vorherigen Seite](#) ist der Verlauf der Austrittsarbeit Φ in Abhängigkeit der Bedeckungsstärke dargestellt. Es zeigt sich ein exponentielles Verhalten, das eine stetige Herabsetzung der Austrittsarbeit von $\Phi = 4,94(4)$ eV auf $\Phi = 3,97(4)$ eV beschreibt. Dabei tritt die Sättigung, die mit einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche gleichgesetzt werden kann, erst bei einem Massenäquivalent von etwa 2,5 BL ein. Der Grund für die Verringerung der Austrittsarbeit ist, wie in [Abschnitt 2.1.3](#) gezeigt, die Veränderung des Oberflächendipolmoments durch die D₂O-Moleküle. Sobald ein Gitterplatz mit einem Adsorbatmolekül besetzt ist, zeigt er die veränderte Austrittsarbeit. Dickere D₂O-Schichten fügen kein weiteres Nettodipolmoment hinzu, sodass mit zunehmender Bedeckung ein Endwert der Austrittsarbeit erreicht wird.

In einem Modell, das die laterale Diffusion der D₂O-Moleküle zulässt, wie es bei Temperaturen oberhalb von 16 K auch beobachtet wird [[MR02](#)], führt das Verhältnis der Bindungsstärken bei sehr geringen Bedeckungen zur Bildung von zusammenhängenden D₂O-Inseln. Weiteres D₂O trifft also entweder auf eine Insel, sodass die Bildung eines Clusters einsetzt, oder auf noch freie Stellen der Cu(111)-Oberfläche. Bei einem gleichmäßigen Molekülstrom lässt sich die verbliebene freie Kupfer-Oberfläche $A(t)$ also durch

$$\frac{dA(t)}{dt} = -\lambda A(t)$$

beschreiben, wobei λ eine dosiergeschwindigkeits-abhängige Konstante ist. Dies führt zu einer exponentiellen zeitlichen Verlauf gemäß

$$A(t) = A_0 e^{-\lambda t}.$$

Die Bedeckungsstärke ist wegen der konstanten Dosiergeschwindigkeit des Lochblendendosierers (siehe oben) proportional zur Dosierdauer. Damit ist das geschilderte Modell auf dieses Experiment anwendbar. In [Abbildung 6.4 auf der vorherigen Seite](#) ist ein Fit einer Exponentialfunktion an die Messwerte gezeigt, der dies bestätigt.

Nimmt man nun die Informationen aus beiden Messungen zusammen, ergibt sich das folgende Bild des adsorbierten D₂O auf dem Kupfer: Bei Bedeckungsstärken unterhalb 1 BL sind die D₂O-Moleküle überwiegend an Kupfer-Atome koordiniert. Der Anteil der D₂O-D₂O-Bindungen nimmt auch durch die Bildung von Clustern sehr schnell zu und dominiert, schon bevor die Kupfer-Oberfläche vollständig bedeckt ist. Desorption findet vorwiegend an der Oberfläche der Cluster statt und unterliegt nicht mehr dem Einfluss der Kupferoberfläche. Diese Interpretation wird durch die in [Abbildung 2.6 auf Seite 14](#) gezeigten STM-Messungen unterstützt.

7 Zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie an D₂O auf Cu(111)

In diesem Kapitel werden die ersten zeitaufgelösten 2PPE-Messungen an einem Molekül-Metall-System vorgestellt, die mit der neuen Apparatur durchgeführt wurden. Sie zeigen die Elektronendynamik in ultradünnen amorphen D₂O-Filmen auf der Cu(111)-Oberfläche. Der Fokus liegt hierbei auf der ultraschnellen Relaxationsdynamik innerhalb der ersten 400 fs nach der Anregung (*Pump*) mit einem Laserpuls der Energie $h\nu_{uv} = 3,83$ eV. Diese Anregung von Elektronen aus dem Metallkontinuum in Zustände über E_F führt zu einem elektronischen Nichtgleichgewichts-Zustand dessen Population mit einem zweiten Puls (*Probe*) der Energie $h\nu_{vis} = 1,92$ eV abgefragt wird. Dieser zweite Puls regt die Elektronen über das Vakuumniveau an, sodass sie vom hemisphärischen Analysator energie- und winkelaufgelöst detektiert werden können (siehe [Abbildung 2.8 auf Seite 19](#)).

Die hier gezeigten Ergebnisse wurden durch eine Messung an einer 5 BL dicken D₂O-Schicht gewonnen. Durch die Präparationstemperatur von etwa 110 K besitzt diese Eisschicht eine kompakte amorphe Struktur (siehe [Abschnitt 2.1.3](#)). Die zwischen Probe und Analysator angelegte Biasspannung beträgt bei der hier gezeigten Messung 3 V. Dies stellt sicher, dass das Spektrum entlang der energiedispersiven Achse vollständig aufgenommen wird (siehe [Abschnitt 5.1.4](#)).¹

In [Abbildung 7.1 auf der nächsten Seite](#) ist ein Überblick der in diesem Kapitel diskutierten Messung gezeigt. Der in Teil (A) dargestellte Falschfarbenplot zeigt die 2PPE-Intensität über einen weiten Energiebereich zu verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungen Δt . Die Energien sind relativ zum Fermi-Niveau E_F angegeben und das Signal ist über einen Winkelbereich von $\pm 1^\circ$ um die Oberflächennormale gemittelt. Schnitte entlang der (B) Energie- und der (C) Δt -Achse zeigen Energiespektren für festes Δt bzw. die Populationsdynamik bei fester Zwischenzustandsenergie.

¹Gleichzeitig führt dies zu einer Verzerrung der Dispersion, was unten diskutiert wird.

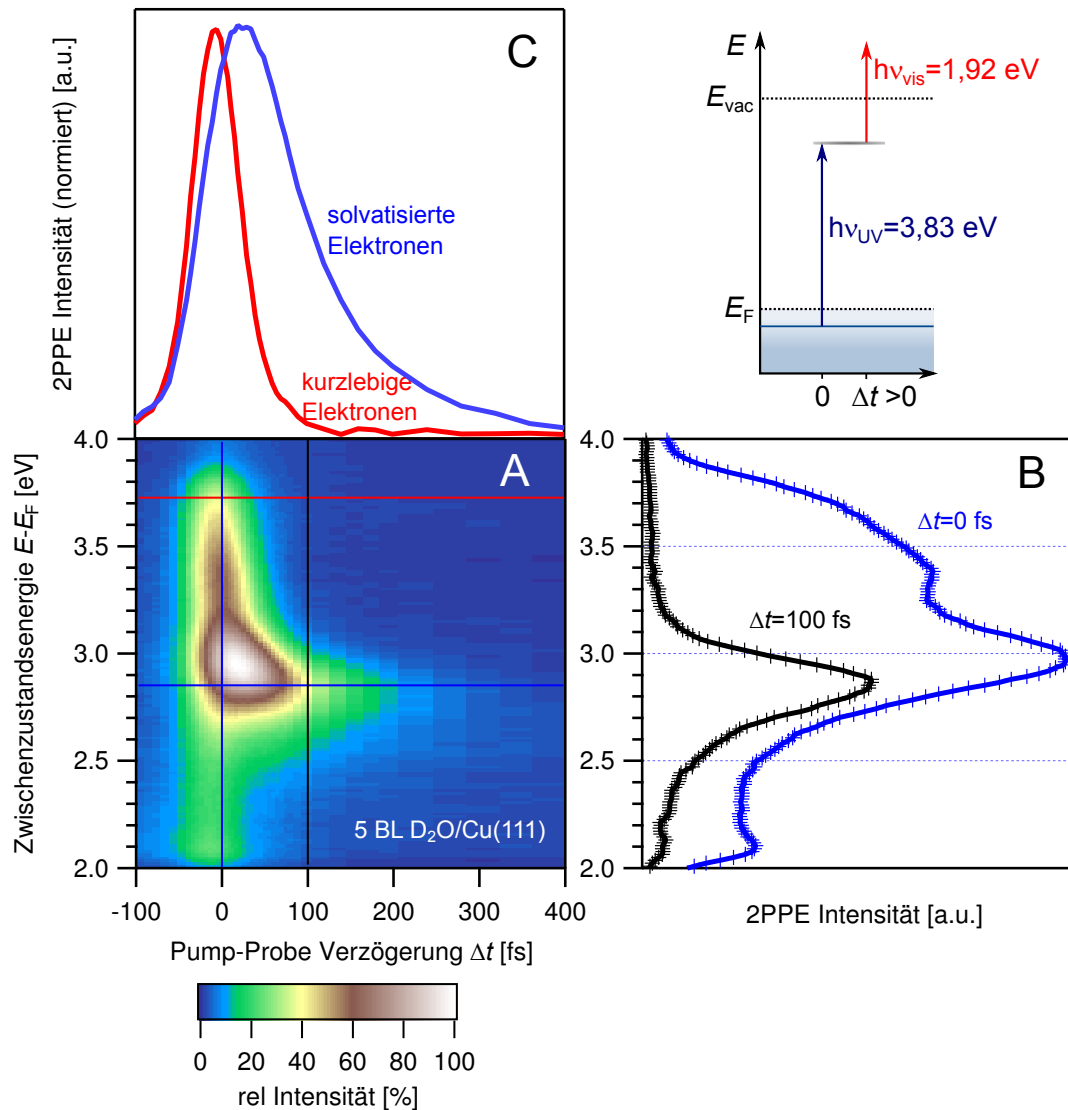


Abbildung 7.1: Übersicht der ultraschnellen Elektronendynamik an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche. Die Schichtdicke des D_2O beträgt 5 BL und der betrachtete Winkelbereich beträgt $\pm 1^\circ$ um die Oberflächennormale. Teil (A) zeigt in zweidimensionaler Falschfarbendarstellung die energieabhängige Signalintensität zu verschiedenen Pump-Probe-Verzögerungen Δt . Positive Verzögerungen bedeuten, dass der Pump-Puls $h\nu_{UV}$ vor dem Probe-Puls $h\nu_{vis}$ auf der Probenoberfläche eintrifft. Schnitte entlang der Energieachse sind in Teil (B) dargestellt. Hier sind zwei exemplarische Spektren bei $\Delta t = 0$ fs und $\Delta t = 100$ fs gezeigt. Der dominierende Peak stellt das Signal der solvatisierten Elektronen (e_{aq}) dar. Teil (C) zeigt Schnitte entlang der Vertikalen, die das 2PPE-Signal und damit die Population des entsprechenden Zwischenzustands für feste Energien in Abhängigkeit von Δt zeigen. Die Populationsdynamik bei 3,72 eV zeigt das Signal hochangeregter kurzlebiger Elektronen, das als Referenz für die Dauer der Laserpulse dient (siehe Text). Die Populationsdynamik bei einer Zwischenzustandsenergie von etwa 2,85 eV gibt Aufschluss über die Zerfallsdauer des Zwischenzustands e_{aq} .

Teil (A) zeigt zum Zeitnullpunkt bei etwa 3,0 eV ein Intensitätsmaximum, das eine deutliche Asymmetrie und Verschiebung in Richtung zunehmender Pump-Probe-Verzögerung zeigt.² Dabei verschiebt sich das Intensitätsmaximum mit zunehmendem Δt zu niedrigeren Energien. Man sieht also einen relativ langlebigen Zustand, der sich über einige 100 fs nachweisen lässt, und der während dieses Zeitraums permanent energetisch stabilisiert wird: Dies ist die typische Signatur der *solvatisierten Elektronen*. Für kurzlebige Zustände mit Energien oberhalb von 3 eV (siehe Energiespektrum in Teil (B) für $\Delta t = 0$ fs) ist die Intensität im Vergleich zu den früheren Messungen (vgl. [Abbildung 2.9 auf Seite 20](#)) signifikant erhöht. Grund könnten Mehrphotonen-Anregungsprozesse sein, deren Intensität durch die deutlich kürzeren Pulsdauern bei diesem Experiment erst messbar wird. Im Folgenden ist eine erste quantitative Auswertung der Energiespektren (B) dargestellt, die Analyse der Populationsdynamik (C) erfolgt im Anschluss daran.

Zeitliche Entwicklung des Peakmaximums

Die Position des Peakmaximums von e_{aq} in Abhängigkeit der Pump-Probe-Verzögerung ist in [Abbildung 7.3 auf der nächsten Seite](#) gezeigt. Das Maximum des Signals der solvatisierten Elektronen wurde durch einen Fit ermittelt, der für die niederenergetische Flanke des Peaks eine Lorentz-artige und für die hochenergetische Kante eine Gauß-artige Peakform annimmt, wie exemplarisch in [Abbildung 7.2 auf der nächsten Seite](#) gezeigt.³ Sichtbar wird eine energetische Stabilisierung, die durch zwei lineare Prozesse genähert werden kann: Während der ersten 100 fs findet eine Absenkung der Energie mit einer Rate von 1,4(1) eV/ps statt, wohingegen die Stabilisierung zu späteren Zeiten mit einer geringeren Rate von 0,4(1) eV/ps geschieht. Dieses Verhalten für spätere Zeiten ist mit früheren Messungen an der D₂O/Cu(111)-Grenzfläche vergleichbar, die über einen Zeitraum von 800 fs eine lineare Verschiebung um 0,27 eV/ps zeigen. Der in dieser Arbeit beobachtete sehr schnelle Zerfall bei kleinen Δt wird bei den früheren Messungen zeitlich nicht aufgelöst [[SGBW06](#)].

²Damit ist gezeigt, dass der entsprechende Zustand durch einen UV-Puls $h\nu_{uv} = 3,83$ eV angeregt und durch einen sichtbaren Puls $h\nu_{vis} = 1,92$ eV abgefragt wurde, was die Zuordnung der Zwischenzustandsenergie erst ermöglicht.

³Dies ist eine empirische Näherung, die bereits bei der Analyse früherer Messungen angewendet wurde [[BGW03](#)].

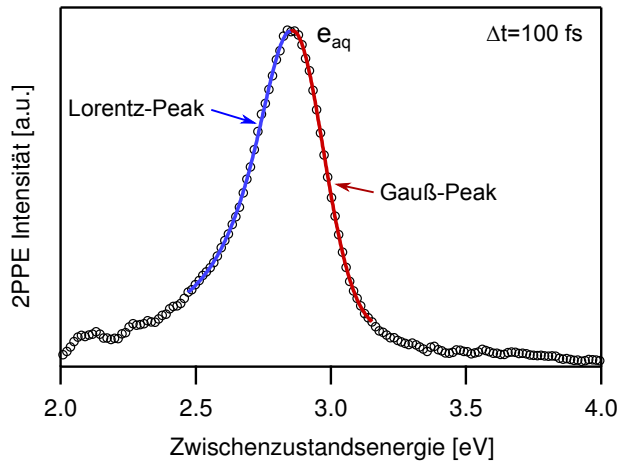


Abbildung 7.2: Energiespektrum bei $\Delta t = 100$ fs. Die niederenergetische (hochenergetische) Flanke des Signals der solvatisierten Elektronen ist mit einem Lorentz-Peak (Gauß-Peak) gefittet (siehe Text).

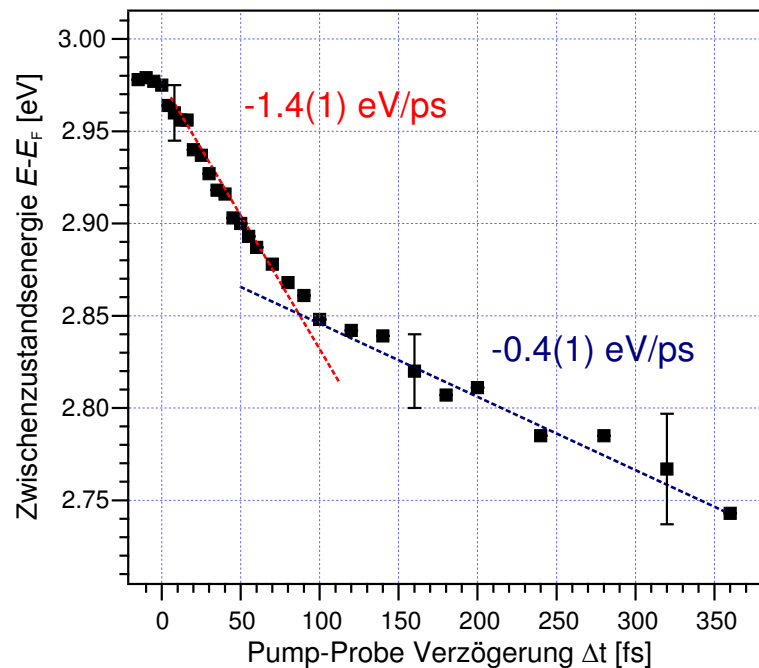


Abbildung 7.3: Zeitabhängige Peak-Position des 2PPE-Signals der solvatisierten Elektronen in D_2O auf Cu(111). Die eingezeichneten Linien entsprechen linearen Fits der Messwerte und zeigen die Verschiebung des Peakmaximums mit zunehmendem Δt . Es ergeben sich zwei Regimes: Für $\Delta t < 100$ fs wird eine Verschiebung mit $1,4(1)$ eV/ps beobachtet. Darüber verringert sich die Rate auf zunächst $0,4$ eV/ps.

Populationsdynamik des Zustandes e_{aq}

Die in Teil (C) von [Abbildung 7.1 auf Seite 86](#) abgebildeten Schnitte zeigen das Verhalten der 2PPE-Intensität in Abhängigkeit von Δt . Eine erste quantitative Analyse ist in [Abbildung 7.4 auf der nächsten Seite](#) gezeigt. Dargestellt ist die Intensität des 2PPE-Signals gemittelt über einen Energiebereich von $E - E_{\text{F}} = 2,72$ eV bis 3,14 eV. Zusätzlich dient die Dynamik der Population hochangeregter, extrem kurzlebiger Zwischenzustände als Referenz für die Dauer der einzelnen Laserpulse. Sie wird durch einen Fit mit der sech^2 -Funktion repräsentiert (XC). Die Populationsdynamik des Zustandes e_{aq} wird durch ein vorläufiges Modell genähert, das eine Faltung der sech^2 -Funktion mit zwei exponentiellen Zerfällen umfasst. Die Dynamik wird also durch zwei charakteristische Zeitkonstanten beschrieben. Die beste Näherung ergibt sich als Kombination zweier Zerfälle mit Zeitkonstante $\tau_1 = 22(5)$ fs und $\tau_2 = 78(5)$ fs. Dies ist signifikant schneller als die aus früheren Messungen bestimmte Konstante von $\tau = 110$ fs [[GBFW02](#)]. Allerdings muss betont werden, dass das in dieser Arbeit verwendete Modell nur vorläufigen Charakter besitzt und auch das gewählte Energieintervall nicht optimal die energetische Verteilung von e_{aq} widerspiegelt. Da Elektronen in Leitungsbandzuständen energetisch mit solvatisierten Elektronen überlappen (siehe unten; der Boden des Leitungsbandes befindet sich bei einer Zwischenzustandsenergie von etwa 2,9 eV), kann hier ein Übergewicht von e_{CB} bestehen. Ein erweitertes Modell, das auch die heißen Elektronen bei negativem Δt berücksichtigt, und die Auswertung weiterer Messungen können hier in Zukunft umfassendere Antworten ermöglichen.

Die hier gezeigten relativ schnellen Zerfälle auf der Femtosekunden-Zeitskala deuten auf eine starke elektronische Kopplung zwischen den Zuständen im Adsorbat und im Substrat hin, wie in [Abschnitt 2.3.3](#) beschrieben.

Dispersion und Lokalisierungsdynamik

Die Dispersion eines elektronischen Zustands ermöglicht, wie schon beschrieben, eine Aussage über den Grad seiner Lokalisierung. Da der verwendete hemisphärische Analysator eine direkte Abbildung der Energien in Abhängigkeit des Austrittswinkels erzeugt, lässt sich aus den „Rohdaten“ bereits ein Großteil der Informationen über die Elektronendynamik gewinnen.

Da zwischen Probe und Analysator eine Biasspannung von 3 V angelegt wurde, entsteht der Nachteil, dass die Dispersionsrelation $E(\theta)$ eine Verzerrung aufweist,⁴ sodass eine quantitative Auswertung der Winkelabhängigkeiten in den vorliegenden Messungen nicht sinnvoll ist. Wie in [Abschnitt 5.2](#) diskutiert wurde, weisen Photoelektronen, die nicht senkrecht zur Analysatorachse austreten, eine verzerrte Winkelverteilung auf. Dies stellte sich erst nach der hier gezeigten Messung heraus; neue Messungen mit Fokus auf die Dispersion sind in Vorbereitung. Qualitative Aussagen über den Lokalisierungsgrad lassen sich mithilfe der in [Abbildung 7.5 auf Seite 91](#) gezeigten zeitlichen Entwicklung der Dispersion jedoch machen, da die Abweichungen im betrachteten Winkelbereich von $\pm 7^\circ$ um die Oberflächennormale relativ klein sind.⁵

⁴siehe Anhang 5.2.2

⁵Die dargestellte Messung wurde im LAD-Linsenmodus aufgenommen, der nur geringe Verzerrungen in Abhängigkeit von der Biasspannung zeigt. Probennormale und Analysatorachse sind parallel ausgerichtet.

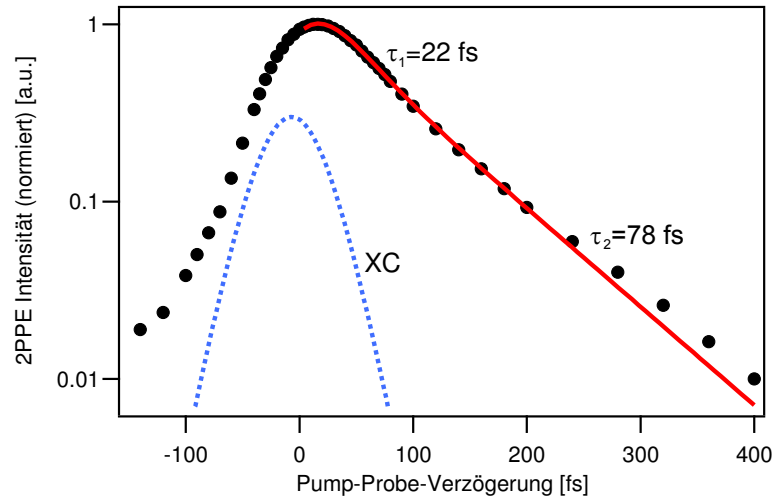


Abbildung 7.4: Transienter Populationszerfall der solvatisierten Elektronen in Abhängigkeit von der Pump-Probe-Verzögerung. Die 2PPE Intensität ist über einen Energiebereich von $E - E_F = 2,72$ eV bis 3,14 eV integriert (●) und normiert dargestellt. Die gestrichelte Linie (XC) zeigt das zeitliche Profil der Kreuzkorrelation der Laserpulse, das aus dem Signal hochangeregter Elektronen ermittelt wird. Die Dauer der Einzelpulse beträgt 40(2) fs. Der eingezeichnete Fit (rote Linie) besteht aus einer Faltung der Laserpulse mit zwei exponentiellen Zerfallsvorgängen verschiedener Zeitkonstanten. Als beste Näherung an die Messwerte ergibt sich für Verzögerungen unter 200 fs eine Zeitkonstante von $\tau_1 = 22(5)$ fs. Für größere Zeiten liegt die Zeitkonstante bei $\tau_2 = 78(5)$ fs.

Abbildung 7.5 auf der nächsten Seite zeigt die Winkeldispersion $E(\theta)$ (und damit praktisch die Rohdaten des 2D-Detektorsystems) als Schnappschüsse für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungen Δt . Es sind bei $\Delta t = 0$ zunächst zwei spektrale Signaturen mit positiver Dispersion zu sehen. Die niederenergetische Signatur mit maximaler Intensität um $E - E_F \approx 3$ eV wird der Überlagerung des Signals der solvatisierten Elektronen (e_{aq}) und der Elektronen in Leitungsbandzuständen (e_{CB}) zugeschrieben [GBFW02]. Aus der Überlagerung von e_{CB} und e_{aq} treten die einzelnen Zustände mit zunehmendem Δt klar hervor. Das Gewicht der Intensität verschiebt sich dabei vom positiv dispergierenden e_{CB} zu e_{aq} mit flacher Dispersion. Die Signatur des delokalisierten Leitungsbandzustandes ist dabei sehr kurzlebig und könnte dem Zerfall mit einer charakteristischen Zeit von $\tau = 22(5)$ fs entsprechen, die bei der Analyse der Populationsdynamik auftritt.

Betrachtet man die Dispersion der solvatisierten Elektronen, verläuft diese zunächst flach und nimmt nach einer Verzögerung von etwa 40 fs deutlich negative Werte an. Der Lokalisierungsgrad nimmt also mit der Zeit kontinuierlich zu, sprich die Wellenfunktion der solvatisierten Elektronen wird räumlich immer weiter eingeschnürt. Die negative Dispersion ist dabei ein Effekt der endlichen Bandbreite $\Delta k_{||}$ der Elektronen im Impulsraum und der Tatsache, dass für die Darstellung im Impulsraum erst eine Umrechnung der Spektren gemäß Gl. (5.4) erfolgt (eine Diskussion hierzu findet sich in [BGW03]).

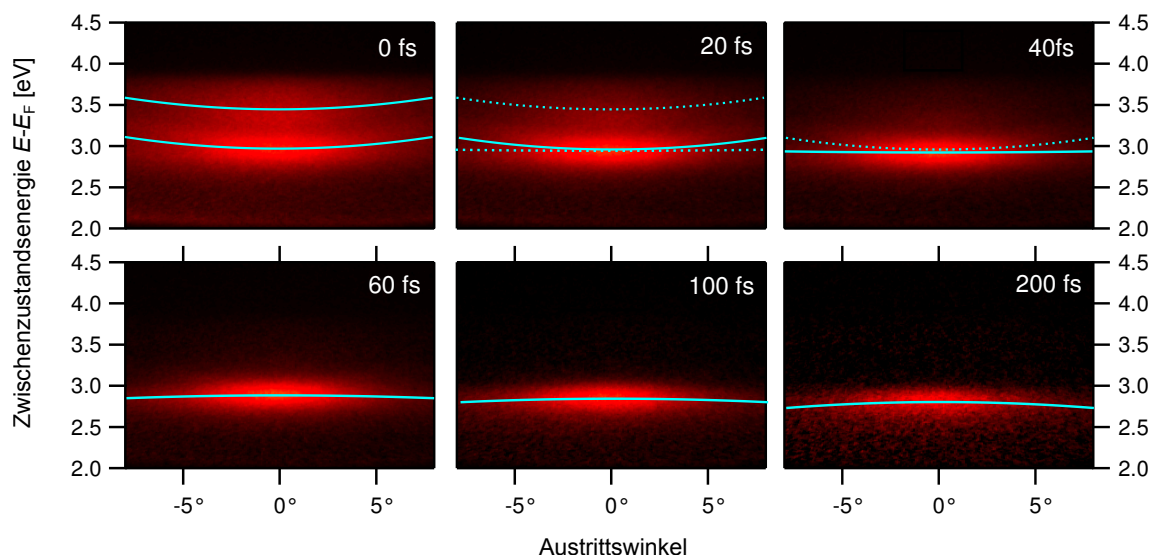


Abbildung 7.5: Winkel- und energieaufgelöste Darstellung des Signals vom 2D-Detektor für verschiedene Pump-Probe-Verzögerungen Δt . Diese Übersicht zeigt die zeitaufgelöste Entwicklung der Dispersion $E(\vartheta)$ in einem Winkelbereich von $\pm 7^\circ$ um die Oberflächennormale, die Energien sind relativ zum Fermi-Niveau angegeben. Es ist der LAD-Linsenmodus gewählt (siehe Kapitel 5). Die eingezeichneten Parabeln dienen lediglich der Verdeutlichung der Dispersion der einzelnen Zustände und sind nicht Ergebnis einer quantitativen Auswertung. Durchgezogene Linien repräsentieren dominante und gestrichelte relativ schwach ausgeprägte Signaturen. Bei zeitlicher Koinzidenz von Pump- und Probe-Puls ($\Delta t = 0$ fs) dominieren zwei energetisch getrennte spektrale Signaturen mit positiver Dispersion. Die niederenergetische Signatur geht nach früheren Erkenntnissen auf die Überlagerung der Signale der Leitungsbandzustände im Eis (e_{CB}) mit der Signatur der solvatisierten Elektronen (e_{aq}) zurück. Diese Signatur ist deutlich langlebiger als das hochenergetische Signal, das auf derselben Zeitskala wie die Kreuzkorrelation der Laserpulse zerfällt. Die niederenergetische Signatur zeigt eine dynamisch veränderliche Dispersion: Neben der Signatur positiver Dispersion, die nach früheren Messungen auf e_{CB} zurückgeht, tritt hier während der ersten 40 fs die Signatur e_{aq} als flach dispergierender Zustand hervor. Dessen Dispersion nimmt im weiteren zeitlichen Verlauf negative Werte an, wobei sich das Intensitätsmaximum zu niedrigeren Energien verschiebt. Die Signatur der Leitungsbandelektronen ist nach 60 fs hingegen nicht mehr sichtbar.

Die hier dargestellte Messung enthält also prinzipiell einen Großteil der Information, die für eine Analyse der Solvatisierungsdynamik an der D_2O /Cu(111)-Oberfläche erforderlich ist. Eine tiefergehende quantitative Analyse erfordert allerdings die Aufnahme von Spektren über einen erweiterten Winkelbereich von etwa 20° . Dabei sollte eine Biasspannung von 0,2 V statt 3 V zwischen Probe und Analysator angelegt werden.

Die weitere Auswertung und zusätzliche Messungen könnten neue Erkenntnisse zur initialen Besetzung der lokalisierten Elektronenzustände liefern.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Diplomarbeit war der Aufbau und die grundlegende Charakterisierung eines zeit- und winkelaufgelösten 2PPE-Experimentes. Als Testsysteme dienten hierzu die Cu(111)-Oberfläche und die D₂O/Cu(111)-Grenzfläche. Die Charakterisierung des hemisphärischen Elektronenanalysators hatte einen besonders großen Stellenwert.

Angefangen mit den Einzelteilen der UHV-Kammer wurde eine experimentelle Apparatur entwickelt und aufgebaut, die mit einer Vielzahl oberflächenanalytischer Methoden (LEED, Auger-Spektroskopie, TDS, etc.) ausgestattet ist und damit die Charakterisierung verschiedenartigster Proben ermöglicht. Über das angeschlossene Gassystem können die Oberflächen zusätzlich mit Adsorbatschichten bedeckt werden.

Mit dem hemisphärischen Analysator ist eine direkte Abbildung der Dispersionsrelation $E(\theta)$ der Photoelektronen möglich. Die komplexen elektronenoptischen Eigenschaften erfordern für die Untersuchung der relativ langsamen Photoelektronen im 2PPE-Experiment jedoch einen erhöhten Aufwand: Für Proben, deren Austrittsarbeit unterhalb der Austrittsarbeit des Analysators liegt, ist eine Aufnahme des vollständigen Energiespektrums nur mit angelegter Biasspannung zwischen Probe und Analysator möglich (siehe Abschnitt 5.1.4). Um quantitativ richtige Messungen der Dispersion elektronischer Zustände durchzuführen, ist die Angleichung der Vakuumniveaus zwischen Probe und Analysator erforderlich (siehe Abschnitt 5.2.2). Dabei wurde der Effekt einer Verzerrung der Dispersion, der auch von anderen Arbeitsgruppen gemessen wurde, durch das Feld zwischen Probe und Analysator erklärt und kompensiert. Die Skalierung der Energie- und Winkelachse des Analysators ist mithilfe dieser Erkenntnisse erfolgreich durchgeführt worden: 2PPE-Messungen an der sauberen Cu(111)-Oberfläche geben die energetische Lage des Shockley- ($n = 0$)-Oberflächenzustands und der ($n = 1$)- und ($n = 2$)-Bildladungszustände entsprechend den Literaturwerten wieder (siehe Abschnitt 5.1.2). Die Dispersion des ($n = 0$)- und des ($n = 1$)-Zustandes dienten zur Kalibrierung der Winkelachse. Mit angelegter Biasspannung von $U_B = -0,7\text{ V}$ ergeben sich aus der Dispersion der Zustände Werte für deren effektive Massen, die ebenfalls mit den Literaturwerten übereinstimmen.

Ein erster experimenteller Teil dieser Arbeit, der sich mit Molekül-Metall-Grenzflächen befasst, besteht in der Präparation ultradünner D₂O-Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche. Die nur wenige Atomlagen dünnen Schichten lassen sich mit hoher Genauigkeit reproduzieren: Die Abweichung von der erwarteten Bedeckungsstärke beträgt in der Regel wenige Prozent (siehe 6.3). Aus den Desorptionsspektren wird in Verbindung mit einer Messung der bedeckungsabhängigen Austrittsarbeiten ein einfaches Modell entwickelt, das das Wachstum der Adsorbatschicht in Form von Clustern wiedergibt.

Die Leistungsstärke des Experimentes wurden in ersten Messungen zeit- und winkelauflöser 2PPE an der $D_2O/Cu(111)$ -Grenzfläche überprüft. Durch die mit 40 fs, relativ zu früheren Experimenten, sehr kurze Pulsdauer des Femtosekunden-Lasersystems konnten Messungen der ultraschnellen Solvatisierungsdynamik an der Grenzfläche mit hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden (siehe Kapitel 7). Die typische Signatur der solvatisierten Elektronen e_{aq} , die auf Femtosekunden-Zeitskala an Orten energetisch günstiger molekularer Konfiguration im Adsorbat lokalisiert werden, konnte zweifelsfrei reproduziert werden.

Gleichzeitig wurde gezeigt, dass mit dem experimentellen Aufbau in seiner jetzigen Form bereits zeitlich hochauflösende Messungen möglich sind. Diese können neue Kenntnisse zu den ersten Schritten der Solvatisierungsdynamik von Elektronen liefern. Zusätzlich wird sich die erzielbare Zeitauflösung durch die Verwendung eines in Kürze verfügbaren nichtkollinearen optisch-parametrischen Verstärkers (NOPA) noch einmal deutlich verbessern. Dieser kann Pulse mit Dauern unterhalb von 20 fs erzeugen. Mit dem ebenfalls in naher Zukunft verfügbaren Helium-Durchflusskryostaten werden Experimente in einem deutlich erweiterten Temperaturbereich möglich sein. Damit sind durchaus hohe Erwartungen an zukünftige Messungen gerechtfertigt.

Literaturverzeichnis

- [AEO05] AEON GMBH (Hrsg.): *sensicam qe – 1288 data*. AEON GmbH, 10 2005. http://www.pco.de/fileadmin/user_upload/db/products/datasheet/sensicam_qe_lgd1m_1288sheet_0510.pdf 58
- [ALL98] ASSEL, M.; LAENEN, R.; LAUBEREAU, A.: Dynamics of Excited Solvated Electrons in Aqueous Solution Monitored with Femtosecond-Time and Polarization Resolution. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), Nr. 13, 2256-2262. <http://dx.doi.org/10.1021/jp972499y>. – DOI 10.1021/jp972499y 16
- [Apk48] APKER, Le R.: Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 40 (1948), Nr. 5, 846-847. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50461a016>. – DOI 10.1021/ie50461a016 35
- [Bec39] BECQUEREL, A. E.: Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. In: *Comptes Rendus des Séances Hebdomadaires* 9 (1839), S. 561–567 29
- [BEPW99] BALTUŠKA, Andrius ; EMDE, Michel F. ; PSHENICHNIKOV, Maxim S. ; WIERSMA, Douwe a.: Early-Time Dynamics of the Photoexcited Hydrated Electron. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 103 (1999), Dezember, Nr. 49, 10065–10082. <http://dx.doi.org/10.1021/jp992482a>. – DOI 10.1021/jp992482a. – ISSN 1089–5639 17
- [BF33] BERNAL, J. D. ; FOWLER, R. H.: A Theory of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions. In: *The Journal of Chemical Physics* 1 (1933), Nr. 8, 515. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1749327>. – DOI 10.1063/1.1749327. – ISSN 00219606 12
- [BGS⁺09] BOVENSIEPEN, U. ; GAHL, C. ; STÄHLER, J. ; BOCKSTEDTE, M. ; MEYER, M. ; BALETTO, F. ; SCANDOLO, S. ; ZHU, X.-Y. ; RUBIO, A. ; WOLF, M.: A Dynamic Landscape from Femtoseconds to Minutes for Excess Electrons at Ice-Metal Interfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Januar, Nr. 3, 979–988. <http://dx.doi.org/10.1021/jp806997d>. – DOI 10.1021/jp806997d. – ISSN 1932–7447 22, 27
- [BGSW05] BOVENSIEPEN, U. ; GAHL, C. ; STAHLER, J. ; WOLF, M.: Ultrafast electron dynamics in amorphous and crystalline DO layers on Ru(001). In: *Surface Science* 584 (2005), Juni, Nr. 1, 90–97. <http://dx.doi.org/10.1016/j.susc.2004.11.046>. – DOI 10.1016/j.susc.2004.11.046. – ISSN 00396028 22
- [BGW03] BOVENSIEPEN, Uwe ; GAHL, Cornelius ; WOLF, Martin: Solvation Dynamics and Evolution of the Spatial Extent of Photoinjected Electrons in D2O/Cu(111). In: *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), Nr. 33, 8706-8715. <http://dx.doi.org/10.1021/jp034654g>. – DOI 10.1021/jp034654g 2, 20, 79, 81, 87, 90
- [BLCJ88] BARNETT, R. N. ; LANDMAN, Uzi ; CLEVELAND, C. L. ; JORTNER, Joshua: Electron localization in water clusters. II. Surface and internal states. In: *The Journal of Chemical Physics* 88 (1988), Nr. 7, 4429-4447. <http://dx.doi.org/10.1063/1.453801>. – DOI 10.1063/1.453801 18
- [Bov05] BOVENSIEPEN, U.: Ultrafast electron transfer, localization and solvation at ice–metal interfaces: Correlation of structure and dynamics. In: *Progress in Surface Science* 78 (2005), Nr. 3-4, 87–100. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progsurf.2005.06.001>. – DOI 10.1016/j.progsurf.2005.06.001. – ISSN 00796816 21
- [Boy08] BOYD, Robert W.: *Nonlinear Optics, Third Edition*. Academic Press, 2008. – ISBN 0123694701 49
- [Bra09] BRAUN, Thomas: *Entwicklung und Charakterisierung einer Elektronenlinse für abbildende Photoelektronenspektroskopie*, Freie Universität Berlin, Diss., 2009. <http://edoc.mpg.de/430520> 56, 57, 60, 70

- [BTC⁺05] BARTELS, David M. ; TAKAHASHI, Kenji ; CLINE, Jason a. ; MARIN, Timothy W. ; JONAH, Charles D.: Pulse radiolysis of supercritical water. 3. Spectrum and thermodynamics of the hydrated electron. In: *The journal of physical chemistry. A* 109 (2005), Februar, Nr. 7, 1299–307. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0457141>. – DOI 10.1021/jp0457141. – ISSN 1089–5639 16
- [BVK⁺04] BRAGG, A. E. ; VERLET, J. R. R. ; KAMMRATH, A. ; CHESHNOVSKY, O. ; NEUMARK, D. M.: Hydrated Electron Dynamics: From Clusters to Bulk. In: *Science* 306 (2004), Nr. 5696, 669–671. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1103527>. – DOI 10.1126/science.1103527 17
- [CLE⁺90] COE, J. V. ; LEE, G. H. ; EATON, J. G. ; ARNOLD, S. T. ; SARKAS, H. W. ; BOWEN, K. H. ; LUDEWIGT, C. ; HABERLAND, H. ; WORSNOP, D. R.: Photoelectron spectroscopy of hydrated electron cluster anions. In: *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990), Nr. 6, 3980. <http://dx.doi.org/10.1063/1.457805>. – DOI 10.1063/1.457805. – ISSN 00219606 17
- [CSE99] CHULKOV, E. V. ; SILKIN, V. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Image potential states on metal surfaces: binding energies and wave functions. In: *Surface Science* 437 (1999), Nr. 3, 330 - 352. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(99\)00668-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(99)00668-8). – DOI 10.1016/S0039-6028(99)00668-8. – ISSN 0039-6028 8
- [CSS⁺98] CHULKOV, E. V. ; SARRÍA, I. ; SILKIN, V. M. ; PITARKE, J. M. ; ECHENIQUE, P. M.: Lifetimes of Image-Potential States on Copper Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Jun, Nr. 22, S. 4947–4950. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4947>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.4947 10
- [EBK⁺98] EMDE, Michel F. ; BALTUŠKA, Andrius ; KUMMROW, Andreas ; PSHENICHNIKOV, Maxim S. ; WIERSMA, Douwe A.: Ultrafast Librational Dynamics of the Hydrated Electron. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), May, Nr. 21, S. 4645–4648. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.4645>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.4645 20
- [EFN84] ECKARDT, H. ; FRITSCHKE, L. ; NOFFKE, J.: Self-consistent relativistic band structure of the noble metals. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 14 (1984), Nr. 1, 97. <http://stacks.iop.org/0305-4608/14/i=1/a=0137>
- [Eic10] EICKHOFF, Christian: *Zeitaufgelöste Zweiphotonen-Photoemission an der Si(001)-Oberfläche*, Freie Universität Berlin, Diss., 2010 61, 73
- [Ein05] EINSTEIN, A.: Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. In: *Annalen der Physik* (1905), 132–148. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19053220607/abstract> 29
- [FS95] FAUSTER, Thomas ; STEINMANN, Wulf: Two-photon photoemission spectroscopy of image states. In: *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research* Volume 2: (1995), S. 347–411 9, 10, 34, 73
- [GAB⁺84] GELIUS, U. ; ASPLUND, L. ; BASILIER, E. ; HEDMAN, S. ; HELENELUND, K. ; SIEGBAHN, K.: A high resolution multipurpose ESCA instrument with X-ray monochromator. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 1 (1984), Nr. 1, 85 - 117. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0168-583X\(84\)90482-8](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0168-583X(84)90482-8). – DOI DOI: 10.1016/0168-583X(84)90482-8. – ISSN 0168-583X 55
- [Gah04] GAHL, Cornelius: *Elektronentransfer- und Solvatisierungsdynamik in Eis adsorbiert auf Metalloberflächen*, Freie Universität Berlin, Diss., 2004 7, 11, 14, 45, 79, 81
- [GBF⁺03] GAHL, C. ; BOVENSIEPEN, U. ; FRISCHKORN, C. ; MORGENSTERN, K. ; RIEDER, K. H. ; WOLF, M.: Ultrafast electron solvation dynamics in D₂O/Cu(1 1 1): influence of coverage and structure. In: *Surface Science* 532-535 (2003), 108 - 112. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028\(03\)00186-9](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028(03)00186-9). – DOI DOI: 10.1016/S0039-6028(03)00186-9. – ISSN 0039-6028. – Proceedings of the 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology and the 21st European Conference on Surface Science 14
- [GBFW02] GAHL, C. ; BOVENSIEPEN, U. ; FRISCHKORN, C. ; WOLF, M.: Ultrafast Dynamics of Electron Localization and Solvation in Ice Layers on Cu(111). In: *Physical Review Letters* 89 (2002), August, Nr. 10, 1–4. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.107402>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.89.107402. – ISSN 0031-9007 2, 20, 21, 89, 90

- [GC97] GREGORY, J. K. ; CLARY, D. C.: The Water Dipole Moment in Water Clusters. In: *Science* 275 (1997), Februar, Nr. 5301, 814–817. <http://dx.doi.org/10.1126/science.275.5301.814>. – DOI 10.1126/science.275.5301.814. – ISSN 00368075 12
- [Ge98] GE, N.: Femtosecond Dynamics of Electron Localization at Interfaces. In: *Science* 279 (1998), Januar, Nr. 5348, 202–205. <http://dx.doi.org/10.1126/science.279.5348.202>. – DOI 10.1126/science.279.5348.202. – ISSN 00368075 2, 23, 25
- [Grä09] GRÄTZEL, Michael: Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells. In: *Accounts of Chemical Research* 42 (2009), Nr. 11, 1788–1798. <http://dx.doi.org/10.1021/ar900141y>. – DOI 10.1021/ar900141y 1
- [Hag09] HAGEN, Sebastian: *Isomerization behavior of photochromic molecules in direct contact with noble metal surfaces*, Freie Universität Berlin, Diss., 2009 44
- [Har62] HART, EJ: Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. In: *Journal of the American Chemical Society* 437 (1962), Nr. 16. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja00880a025> 16
- [HD91] HINCH, B J. ; DUBOIS, L H.: Water adsorption on Cu (111): evidence for Volmer-Weber film growth. In: *Chemical Physics Letters* 18 (1991), Nr. I 81
- [Heg96] HEGGIE, M: Cooperative polarisation in ice Ih and the unusual strength of the hydrogen bond. In: *Chemical Physics Letters* 249 (1996), Februar, Nr. 5-6, 485–490. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01427-6](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(95)01427-6). – DOI 10.1016/0009-2614(95)01427-6. – ISSN 00092614 12
- [Hüf95] HÜFNER, S.: *Photoelectron Spectroscopy*. Springer, Heidelberg, 1995 31
- [HLJ07] HE, C. ; LIAN, J.S. ; JIANG, Q.: Electronic structures and hydrogen bond network of ambient water and amorphous ices. In: *Chemical Physics Letters* 437 (2007), März, Nr. 1-3, 45–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2007.02.004>. – DOI 10.1016/j.cplett.2007.02.004. – ISSN 00092614 11
- [Hot99] HOTZEL, Arthur: *Femtosekunden-Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche*, Freie Universität Berlin, Diss., 1999 6, 8
- [IAK76] IMHOF, RE ; ADAMS, A. ; KING, GC: Energy and time resolution of the 180 degrees hemispherical electrostatic analyser. In: *Journal of Physics E: Scientific Instruments* 9 (1976), 138. <http://iopscience.iop.org/0022-3735/9/2/024> 60
- [IL08] IBACH, Harald ; LÜTH, Hans: *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen (Springer-Lehrbuch)*. Springer, 2008. – ISBN 354085794X 6, 7
- [JWH09] JACOBSON, Leif D. ; WILLIAMS, Christopher F. ; HERBERT, John M.: The static-exchange electron-water pseudopotential, in conjunction with a polarizable water model: a new Hamiltonian for hydrated-electron simulations. In: *The Journal of chemical physics* 130 (2009), März, Nr. 12, 124115. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3089425>. – DOI 10.1063/1.3089425. – ISSN 1089-7690 16
- [KAWB94] KIMURA, Y. ; ALFANO, Joseph C. ; WALHOUT, P. K. ; BARBARA, Paul F.: Ultrafast Transient Absorption Spectroscopy of the Solvated Electron in Water. In: *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994), Nr. 13, 3450–3458. <http://dx.doi.org/10.1021/j100064a029>. – DOI 10.1021/j100064a029 17
- [KHH⁺96] KNOESEL, E. ; HOTZEL, A. ; HERTEL, T. ; WOLF, M. ; ERTL, G.: Dynamics of photoexcited electrons in metals studied with time-resolved two-photon photoemission. In: *Surface Science* 368 (1996), Nr. 1-3, 76 - 81. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028\(96\)01032-1](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/S0039-6028(96)01032-1). – DOI DOI: 10.1016/S0039-6028(96)01032-1. – ISSN 0039-6028. – *Vibrations at Surfaces* 29
- [KHW98] KNOESEL, E. ; HOTZEL, A. ; WOLF, M.: Temperature dependence of surface state lifetimes, dephasing rates and binding energies on Cu(111) studied with time-resolved photoemission. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 88-91 (1998), 577 - 584. [http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048\(97\)00178-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0368-2048(97)00178-3). – DOI 10.1016/S0368-2048(97)00178-3. – *Proceedings of the Seventh International Conference on Electron Spectroscopy* 7, 65
- [Kin75] KING, David A.: Thermal desorption from metal surfaces: A review. In: *Surface Science* 47 (1975), Nr. 1, 384 - 402. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(75\)90302-7](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(75)90302-7). – DOI 10.1016/0039-6028(75)90302-7. – ISSN 0039-6028. – *Proceedings of the Third Symposium on Surface Physics University of Utrecht, The Netherlands 26-28 June 1974* 35

- [Kit05] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissensch.Vlg, 2005. – ISBN 3486577239 6
- [KSKB01] KEE, Tak W. ; SON, Dong H. ; KAMBHAMPATI, Patanjali ; BARBARA, Paul F.: A Unified Electron Transfer Model for the Different Precursors and Excited States of the Hydrated Electron. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001), September, Nr. 37, 8434–8439. <http://dx.doi.org/10.1021/jp004516g>. – DOI 10.1021/jp004516g. – ISSN 1089–5639 16
- [LGJ⁺96] LINGLE, R. L. ; GE, N. H. ; JORDAN, R. E. ; MCNEILL, J. D. ; HARRIS, C. B.: Femtosecond studies of electron tunneling at metal-dielectric interfaces. In: *Chemical Physics* 205 (1996), Nr. 1-2, 191 - 203. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0301-0104\(95\)00375-4](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0301-0104(95)00375-4). – DOI DOI: 10.1016/0301-0104(95)00375-4. – ISSN 0301-0104. – Surface Reaction Dynamics 23
- [LGS10] LARSEN, R. E. ; GLOVER, W. J. ; SCHWARTZ, B. J.: Does the Hydrated Electron Occupy a Cavity? In: *Science* 329 (2010), Juli, Nr. 5987, 65–69. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1189588>. – DOI 10.1126/science.1189588. – ISSN 0036–8075 16, 17
- [LK70] LANG, N. D. ; KOHN, W.: Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy. In: *Phys. Rev. B* 1 (1970), Juni, Nr. 12, S. 4555–4568. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.1.4555>. – DOI 10.1103/PhysRevB.1.4555 13
- [Lov78] LOVAS, Frank J.: Microwave spectral tables II. Triatomic molecules. In: *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7 (1978), S. 1445. <http://dx.doi.org/doi:10.1063/1.555588>. – DOI doi:10.1063/1.555588 11
- [Lüt01] LÜTH, Hans: *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001 36
- [Lud01] LUDWIG, Ralf: Water: From Clusters to the Bulk. In: *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 40 (2001), Mai, Nr. 10, 1808–1827. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11385651>. – ISSN 1521–3773 11
- [LZO⁺06] LI, Bin ; ZHAO, Jin ; ONDA, Ken ; JORDAN, Kenneth D. ; YANG, Jinlong ; PETEK, Hrvoje: Ultrafast interfacial proton-coupled electron transfer. In: *Science (New York, N.Y.)* 311 (2006), März, Nr. 5766, 1436–40. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1122190>. – DOI 10.1126/science.1122190. – ISSN 1095–9203 2
- [MAK04] MICHAELIDES, Angelos ; ALAVI, Ali ; KING, David A.: Insight into H₂O-ice adsorption and dissociation on metal surfaces from first-principles simulations. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), Mar, Nr. 11, S. 113404. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.113404>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.113404 13, 82
- [Mar64] MARCUS, R A.: Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 15 (1964), Nr. 1, 155-196. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.pc.15.100164.001103>. – DOI 10.1146/annurev.pc.15.100164.001103 24
- [Mar93] MARCUS, Rudolph A.: Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. In: *Rev. Mod. Phys.* 65 (1993), Jul, Nr. 3, S. 599–610. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.65.599>. – DOI 10.1103/RevModPhys.65.599 1
- [MMG96] MATZDORF, R. ; MEISTER, G. ; GOLDMANN, A.: Phonon contributions to photohole linewidths observed for surface states on copper. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nov, Nr. 20, S. 14807–14811. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.14807>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.14807 9, 73
- [MR02] MORGENSTERN, Karina ; RIEDER, K.H.: Formation of the cyclic ice hexamer via excitation of vibrational molecular modes by the scanning tunneling microscope. In: *The Journal of Chemical Physics* 116 (2002), Nr. 13, 5746. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1453965>. – DOI 10.1063/1.1453965 83
- [MRAK03] MICHAELIDES, A. ; RANEA, V. A. ; ANDRES, P. L. ; KING, D. A.: General Model for Water Monomer Adsorption on Close-Packed Transition and Noble Metal Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003), May, Nr. 21, S. 216102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.216102>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.90.216102 13

- [MSK⁺08] MEYER, Michael ; STÄHLER, Julia ; KUSMIEREK, Daniela O. ; WOLF, Martin ; BOVENSIEPEN, Uwe: Determination of the electron's solvation site on D₂O/Cu(111) using Xe overlayers and femtosecond photoelectron spectroscopy. In: *Physical chemistry chemical physics : PCCP* 10 (2008), August, Nr. 32, 4932–8. <http://dx.doi.org/10.1039/b807314g>. – DOI 10.1039/b807314g. – ISSN 1463–9076 13, 21
- [MSL⁺10] MÜLLER, Marc G. ; SLAVOV, Chavdar ; LUTHRA, Rajiv ; REDDING, Kevin E. ; HOLZWARTH, Alfred R.: Independent initiation of primary electron transfer in the two branches of the photosystem I reaction center. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), Nr. 9, 4123–4128. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0905407107>. – DOI 10.1073/pnas.0905407107 1
- [MWG04] MENG, Sheng ; WANG, E. G. ; GAO, Shiwu: Water adsorption on metal surfaces: A general picture from density functional theory studies. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), May, Nr. 19, S. 195404. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195404>. – DOI 10.1103/PhysRevB.69.195404 13
- [Nit01] NITZAN, Abraham: Electron Transmission Through Molecules and Molecular Interfaces. In: *Annual Review of Physical Chemistry* 52 (2001), Nr. 1, 681–750. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.physchem.52.1.681>. – DOI 10.1146/annurev.physchem.52.1.681 23
- [NS64] NEMETHY, G. ; SCHERAGA, H.A.: Structure of water and hydrophobic bonding in proteins. IV. The thermodynamic properties of liquid deuterium oxide. In: *The Journal of Chemical Physics* 41 (1964), Nr. 3, 680. <http://link.aip.org/link/?JCPSA6/41/680/1> 82
- [OGMSA06] OLASO-GONZÁLEZ, Gloria ; MERCHÁN, Manuela ; SERRANO-ANDRÉS, Luis: Ultrafast Electron Transfer in Photosynthesis: Reduced Pheophytin and Quinone Interaction Mediated by Conical Intersections. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006), Nr. 48, 24734–24739. <http://dx.doi.org/10.1021/jp063915u>. – DOI 10.1021/jp063915u 1
- [Pen76] PENDRY, J.B.: Theory of photoemission. In: *Surface Science* 57 (1976), Nr. 2, 679 – 705. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028\(76\)90355-1](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028(76)90355-1). – DOI DOI: 10.1016/0039-6028(76)90355-1 31
- [PMMG95] PANIAGO, R. ; MATZDORF, R. ; MEISTER, G. ; GOLDMANN, A.: Temperature dependence of Shockley-type surface energy bands on Cu(111), Ag(111) and Au(111). In: *Surface Science* 336 (1995), Nr. 1-2, 113 – 122. [http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028\(95\)00509-9](http://dx.doi.org/DOI:10.1016/0039-6028(95)00509-9). – DOI DOI: 10.1016/0039-6028(95)00509-9 65
- [PO97] PETEK, H. ; OGAWA, S.: Femtosecond time-resolved two-photon photoemission studies of electron dynamics in metals. In: *Progress in surface science* 56 (1997), Nr. 4, 239–310. <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079681698000021> 46
- [PSG⁺94] POOLE, Peter H. ; SCIORTINO, Francesco ; GRANDE, Tor ; STANLEY, H. E. ; ANGELL, C. A.: Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic Behavior of Liquid Water. In: *Phys. Rev. Lett.* 73 (1994), Sep, Nr. 12, S. 1632–1635. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.73.1632>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.73.1632 11
- [PW99] PETRENKO, Victor F. ; WHITWORTH, Robert W.: *Physics of Ice*. Oxford University Press, 1999 12
- [Rul04] RULLIÈRE, Claude: *Femtosecond Laser Pulses: Principles and Experiments (Advanced Texts in Physics)*. Springer, 2004. – ISBN 0387017690 46, 53
- [SBMW08] STÄHLER, Julia ; BOVENSIEPEN, Uwe ; MEYER, Michael ; WOLF, Martin: A surface science approach to ultrafast electron transfer and solvation dynamics at interfaces. In: *Chemical Society reviews* 37 (2008), Oktober, Nr. 10, 2180–90. <http://dx.doi.org/10.1039/b800257f>. – DOI 10.1039/b800257f. – ISSN 0306–0012 2, 19
- [SCW89] SMITH, N. V. ; CHEN, C. T. ; WEINERT, M.: Distance of the image plane from metal surfaces. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Oct, Nr. 11, S. 7565–7573. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.40.7565>. – DOI 10.1103/PhysRevB.40.7565 8
- [SD79] SEAH, M. P. ; DENCH, W. A.: Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), February, Nr. 1, 12–11. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740010103>. – DOI 10.1002/sia.740010103 29

- [SDK⁺00] SMITH, R. S. ; DOHNÁLEK, Z. ; KIMMEL, Greg A. ; STEVENSON, K. P. ; KAY, Bruce D.: The self-diffusivity of amorphous solid water near 150 K. In: *Chemical Physics* 258 (2000), Nr. 2-3, 291 - 305. [http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104\(00\)00130-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00130-0). – DOI 10.1016/S0301-0104(00)00130-0. – ISSN 0301-0104 12
- [SFFS90] SCHUPPLER, S. ; FISCHER, N. ; FAUSTER, Th. ; STEINMANN, W.: Bichromatic two-photon photoemission spectroscopy of image potential states on Ag(100). In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 51 (1990), 322-326. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00324312>. – ISSN 0947-8396. – 10.1007/BF00324312 61
- [SGBW06] STÄHLER, Julia ; GAHL, Cornelius ; BOVENSIEPEN, Uwe ; WOLF, Martin: Ultrafast electron dynamics at ice-metal interfaces: competition between heterogeneous electron transfer and solvation. In: *The journal of physical chemistry. B* 110 (2006), Mai, Nr. 19, 9637-44. <http://dx.doi.org/10.1021/jp060538c>. – DOI 10.1021/jp060538c. – ISSN 1520-6106 87
- [SGT01] SCHENTER, Gregory K. ; GARRETT, Bruce C. ; TRUHLAR, Donald G.: The Role of Collective Solvent Coordinates and Nonequilibrium Solvation in Charge-Transfer Reactions. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001), Nr. 40, 9672-9685. <http://dx.doi.org/10.1021/jp011981k>. – DOI 10.1021/jp011981k 27
- [Sho39] SHOCKLEY, William: On the Surface States Associated with a Periodic Potential. In: *Physical Review* 56 (1939), August, Nr. 4, 317-323. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.56.317>. – DOI 10.1103/PhysRev.56.317. – ISSN 0031-899X 8
- [SLL⁺10] SIEFERMANN, Katrin R. ; LIU, Yaxing ; LUGOVOY, Evgeny ; LINK, Oliver ; FAUBEL, Manfred ; BUCK, Udo ; WINTER, Bernd ; ABEL, Bernd: Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water. In: *Nature Chemistry* 2 (2010), März, Nr. 4, 274-279. <http://dx.doi.org/10.1038/nchem.580>. – DOI 10.1038/nchem.580. – ISSN 1755-4330 17, 18
- [SMB⁺07] STÄHLER, J. ; MEHLHORN, M. ; BOVENSIEPEN, U. ; MEYER, M. ; KUSMIEREK, D. O. ; MORGENSTERN, K. ; WOLF, M.: Impact of Ice Structure on Ultrafast Electron Dynamics in D₂O Clusters on Cu(111). In: *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007), May, Nr. 20, S. 206105. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.206105>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.98.206105 14
- [Smi85] SMITH, N. V.: Phase analysis of image states and surface states associated with nearly-free-electron band gaps. In: *Physical Review B* 32 (1985), September, Nr. 6, 3549-3555. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.3549>. – DOI 10.1103/PhysRevB.32.3549. – ISSN 0163-1829 8
- [Smi88] SMITH, N V.: Inverse photoemission. In: *Reports on Progress in Physics* 51 (1988), Nr. 9, 1227. <http://stacks.iop.org/0034-4885/51/i=9/a=003> 32
- [SMZ⁺07] STÄHLER, J ; MEYER, M ; ZHU, X Y. ; BOVENSIEPEN, U ; WOLF, M: Dynamics of electron transfer at polar molecule-metal interfaces: the role of thermally activated tunnelling. In: *New Journal of Physics* 9 (2007), Oktober, Nr. 10, 394-394. <http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/9/10/394>. – DOI 10.1088/1367-2630/9/10/394. – ISSN 1367-2630 25, 26, 27
- [SO77] SHIBAGUCHI, T ; ONUKI, H: Electronic Structures of Water and Ice. In: *Journal of the Physical Society of Japan* 42 (1977), Nr. 1, 152-158. <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/42/152/> 18
- [Spe08a] SPECS GMBH (Hrsg.): *2D Software Manual*. Specs GmbH, 2008 62, 71
- [Spe08b] SPECS GMBH (Hrsg.): *PHOIBOS Hemispherical Energy Analyzer Series*. Version 2.2. Specs GmbH, August 2008 58, 60
- [SS93] SHLUGER, A L. ; STONEHAM, A M.: Small polarons in real crystals: concepts and problems. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 5 (1993), Nr. 19, 3049. <http://stacks.iop.org/0953-8984/5/i=19/a=007> 2
- [Stä07] STÄHLER, Julia: *Freezing Hot Electrons – Electron Transfer and Solvation Dynamics at D₂O and NH₃-Metal Interfaces*, Freie Universität Berlin, Diss., 2007 6, 44
- [Sti80] STILLINGER, Frank H.: Water Revisited. In: *Science* 209 (1980), Nr. 4455, 451-457. <http://dx.doi.org/10.1126/science.209.4455.451>. – DOI 10.1126/science.209.4455.451 82

- [SWYB98] SILVA, Carlos ; WALHOUT, Peter K. ; YOKOYAMA, Kazushige ; BARBARA, Paul F.: Femtosecond Solvation Dynamics of the Hydrated Electron. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Feb, Nr. 5, S. 1086–1089. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.1086>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.1086 17
- [TG91] TUTTLE, Thomas R. ; GOLDEN, Sidney: Solvated electrons: what is solvated? In: *The Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), Juli, Nr. 15, 5725–5736. <http://dx.doi.org/10.1021/j100168a006>. – DOI 10.1021/j100168a006. – ISSN 0022–3654 16
- [TSR05] TURI, László ; SHEU, Wen-Shyan ; ROSSKY, Peter J.: Characterization of excess electrons in water-cluster anions by quantum simulations. In: *Science* 309 (2005), August, Nr. 5736, 914–7. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1115808>. – DOI 10.1126/science.1115808. – ISSN 1095–9203 18
- [TSS⁺10] TANG, Ying ; SHEN, Huan ; SEKIGUCHI, Kentaro ; KURAHASHI, Naoya ; MIZUNO, Tomoya ; SUZUKI, Yoshi-Ichi ; SUZUKI, Toshinori: Direct measurement of vertical binding energy of a hydrated electron. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), 3653–3655. <http://dx.doi.org/10.1039/B925741A>. – DOI 10.1039/B925741A 17
- [VB76] VENABLES, J.A ; BIENFAIT, M.: On the reaction order in thermal desorption spectroscopy. In: *Surface Science* 61 (1976), Nr. 2, 667 - 672. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90076-5](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(76)90076-5). – DOI 10.1016/0039-6028(76)90076-5. – ISSN 0039–6028 36
- [VBK⁺05] VERLET, J R R. ; BRAGG, a E. ; KAMMRATH, a ; CHESHNOVSKY, O ; NEUMARK, D M.: Observation of large water-cluster anions with surface-bound excess electrons. In: *Science (New York, N.Y.)* 307 (2005), Januar, Nr. 5706, 93–6. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1106719>. – DOI 10.1126/science.1106719. – ISSN 1095–9203 18
- [VT87] VOLLMER, Michael ; TRÄGER, Frank: Analysis of fractional order thermal desorption. In: *Surface Science* 187 (1987), Nr. 2-3, 445 - 462. [http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028\(87\)80067-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0039-6028(87)80067-5). – DOI 10.1016/S0039-6028(87)80067-5. – ISSN 0039–6028 36
- [Weg09] WEGKAMP, Daniel: *Schnelle Elektronendynamiken an Grenzflächen untersucht mit einerNOPA-basierenden Femtosekunden-Lichtquelle*, Freie Universität Berlin, Diplomarbeit, 2009 47
- [Wei02] WEINELT, Martin: Time-resolved two-photon photoemission from metal surfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), November, Nr. 43, R1099–R1141. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/14/43/202>. – DOI 10.1088/0953-8984/14/43/202. – ISSN 0953–8984 5, 9, 10, 65, 73
- [WHKV99] WOLF, M. ; HOTZEL, a. ; KNOESEL, E. ; VELIC, D.: Direct and indirect excitation mechanisms in two-photon photoemission spectroscopy of Cu(111) and CO/Cu(111). In: *Physical Review B* 59 (1999), Februar, Nr. 8, 5926–5935. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5926>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.5926. – ISSN 0163–1829 29
- [WKH96] WOLF, M. ; KNOESEL, E. ; HERTEL, T.: Ultrafast dynamics of electrons in image-potential states on clean and Xe-covered Cu(111). In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Aug, Nr. 8, S. R5295–R5298. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.R5295>. – DOI 10.1103/PhysRevB.54.R5295 13
- [YSS⁺98] YOKOYAMA, Kazushige ; SILVA, Carlos ; SON, Dong H. ; WALHOUT, Peter K. ; BARBARA, Paul F.: Detailed Investigation of the Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy of the Hydrated Electron. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 102 (1998), August, Nr. 35, 6957–6966. <http://dx.doi.org/10.1021/jp981809p>. – DOI 10.1021/jp981809p. – ISSN 1089–5639 17
- [Zhu04] ZHU, X.-Y.: Charge Transport at Metal–Molecule Interfaces: A Spectroscopic View. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Juli, Nr. 26, 8778–8793. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0370876>. – DOI 10.1021/jp0370876. – ISSN 1520–6106 1, 19, 23, 24

Danksagung

Viele kleine Dinge ergeben richtig zusammengesetzt etwas Größeres. Im Falle dieser Diplomarbeit waren das enorm viele Teile, die zum Teil in schiefen, verwinkelten Formen zusammengesetzt und verschraubt werden mussten. Das betrifft nicht nur die Apparatur, sondern gleichermaßen meinen Zuwachs an Wissen und Erfahrung. Am Ende steht eine Bereicherung, für die ich dankbar bin.

Dass ich dazu die Möglichkeit hatte, verdanke ich zuerst Prof. Martin Wolf, Direktor der Abteilung Physikalische Chemie am FHI, der exzellente wissenschaftliche Rahmenbedingungen für diese Arbeit bereitstellte. Dr. Julia Stähler danke ich für das große Vertrauen, die vielen ausnahmslos hilfreichen Anregungen und das enorme Interesse an meiner Arbeit. Eine bessere Betreuung kann man sich nicht wünschen. Dr. Sebastian Hagen gilt größter Dank für die Lehre fast aller essenziellen Handgriffe der 2PPE in einer maximal angenehmen Arbeitsatmosphäre. Zu dieser trugen die weiteren Mitglieder der Arbeitsgruppe in hohem Maße bei: Daniel Wegkamp, Dr. Simon Wall, Laura Foglia, Marcel Krenz, Joachim Lehnert und Rainer Putzke.

Felix Leyßner, Michael Meyer und Laurenz Rettig gebührt Dank für wertvolle Tipps und Wolframfilamente, Lea Bogner für die Hilfe bei den ersten Tests des Gassystems. Philipp Giese danke ich für die spontane Bereitstellung des Kapazitätsmanometers. Ohne das Elektroniklabor unter Georg Heyne und die Feinwerktechnik unter Horst Schwärike wäre der Aufbau nicht zu realisieren gewesen.

Auf der anderen Seite steht meine Familie, die nie den geringsten Zweifel daran aufkommen ließ, dass sie an mich glaubt. Ich bedanke mich für die Unterstützung bei meinen Eltern, Evelyn und Holmer Deinert und bei meinen Großeltern. Ohne meine Freunde wäre die Zeit der Diplomarbeit sicherlich nur der halbe Spaß gewesen. Danke dafür, aber vor allem Entschuldigung für die wenige Zeit in der Schlussphase der Arbeit. Zuletzt gilt Isabell Bretschneider mein ganz besonderer Dank.

Eidesstattliche Erklärung gemäß § 17 Abs. 7 DPO

Ich versichere hiermit an Eides Statt, dass diese Arbeit von niemand anderem als meiner Person verfasst worden ist. Alle verwendeten Zitate sind als solche kenntlich gemacht und die entsprechenden Quellen sind im Literaturverzeichnis angegeben. Die Arbeit wurde bisher in gleicher oder ähnlicher Form keiner anderen Prüfungskommission vorgelegt und auch nicht veröffentlicht.