

# **Reaktionen durch heiße und solvatisierte Elektronen bei kryogenen Temperaturen**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der Fakultät für Chemie und Biochemie  
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von  
**Cord Bertram**  
aus Hannover

Lehrstuhl für Physikalische Chemie I  
Ruhr-Universität Bochum  
Oktober 2017

„Ich kann, weil ich will, was ich muss“ (*evtl. Emanuel Kant*)

Referent: Prof. Dr. K. Morgenstern

Koreferent: Prof. Dr. U. Bovensiepen

Disputation: 15.12.2017

---

# Kurzzusammenfassung

---

Wolken haben in der Atmosphärenchemie einen großen Einfluss auf das Klima, die molekularen Prozesse an den Eispartikeln innerhalb der Wolken sind aber noch nicht verstanden. Die Wechselwirkung und die Dissoziation von Chlor- und Brombenzol auf Cu(111) und auf Eisstrukturen wird mit der Kombination aus spektroskopischen und theoretischen Methoden mit Realraumbildgebung untersucht, um mögliche Prozesse für die Atmosphärenchemie aufzudecken. Bei Bedeckungen von unter 0,5 ML auf Cu(111) bilden die halogensubstituierten Benzolmoleküle wasserstoffbrückengebundene, magische Cluster. Brombenzolmoleküle innerhalb solcher Cluster auf Cu(111) dissoziieren photo-induziert. Adsorbiert auf Eisoberflächen interagieren Chlor- und Brombenzolmoleküle mit koordinativ ungesättigten Wassermolekülen in Defekten.

Die Untersuchung der Auswirkung der Elektronensolvatation auf diese Eisstrukturen auf Cu(111) enthüllt, dass durch UV-Licht angeregte Elektronen aus dem Metall in diesen Defekten an koordinativ ungesättigten Wassermolekülen lokalisieren. Der Solvatationsprozess führt unerwartet zu dauerhaften Umordnungen von Wassermolekülen an der Oberfläche von beiden Eisstrukturen. Der Vergleich von berechneten und experimentell beobachteten kristallinen Strukturen macht molekulare Details dieser Umordnungen deutlich - eine Bewegung von Wassermolekülen zu benachbarten Adsorptionsplätzen. Die Ergebnisse legen nahe, dass die starke Energiedissipation während der Elektronensolvatation die Umordnungen über Molekülschwingungen induziert.

Die direkte Elektronenanlagerung innerhalb des Leitungsbandes der Eisstrukturen wird ebenfalls mit Laserbestrahlung initiiert. Dabei führt die bevorzugte Adsorption von Chlor- und Brombenzolmolekülen in den Elektronenfallen dazu, dass die Chlorbenzolmoleküle auf der Eisoberfläche reagieren, während auf Cu(111) unter den gleichen Bedingungen noch keine Veränderungen beobachtet werden.

---

---

## Abstract

---

In atmospheric chemistry, clouds have a large influence on climate, but the underlying molecular processes at the ice particles within the clouds remain unknown. The interaction as well as dissociation of chlorine and bromine substituted benzene molecules on Cu(111) and on ice structures are investigated by combining spectroscopic and theoretical methods with real-space imaging to unveil possible reaction processes suitable for atmospheric chemistry. The molecular plane is parallel to the surface at coverages below 0.5 ML on Cu(111) facilitating hydrogen-bonded magic cluster formation. Photolytic dissociation of bromobenzene molecules within such clusters on Cu(111) is observed. On the ice surface, the hydrogen bonds are formed in defect sites with dangling OH bonds. The investigation of the impact of electron solvation in both amorphous and crystalline ice supported on Cu(111) reveals that light in the ultraviolet spectral range excites electrons from the metal into pre-existing electron traps close to dangling OH bonds in defects. Unexpectedly, the solvation process leads to permanent rearrangements of water molecules on the surface of both ice structures. The comparison of calculated to experimentally observed crystalline superstructures reveals molecular details of these rearrangements - a motion of water molecules to neighboring adsorption sites. The results suggest, that large energy dissipation during solvation triggers molecular motion via vibrational excitation.

The direct electron attachment of electrons within the conduction band of ice to halogen-substituted benzene molecules is induced by laser irradiation. The catalytic nature of the ice structures is revealed by comparing the vanishing reaction yield on the surface with the observation of dissociation products on the ice surface. The revealed dissociation process on the ice surface at cryogenic temperatures might be transferred to atmospheric chemistry.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>Abstract</b>	<b>3</b>
<b>Einleitung</b>	<b>9</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>11</b>
1.1 Substrat . . . . .	11
1.2 Adsorbate . . . . .	12
1.2.1 Wasser . . . . .	12
1.2.2 Halogensubstituierte Benzole . . . . .	13
1.3 Stand der Forschung . . . . .	14
1.3.1 Halogensubstituierte Benzole . . . . .	14
1.3.2 Amorphes und kristallines Eis auf Cu(111) . . . . .	16
1.3.3 Elektronensolvatation . . . . .	17
1.3.4 Dissoziation von Freon11 auf Eisstrukturen . . . . .	19
<b>2 Methoden</b>	<b>21</b>
2.1 Messapparatur . . . . .	21
2.1.1 Das Tieftemperaturrastertunnelmikroskop . . . . .	21
2.1.2 Das UV-Lasersystem . . . . .	23
2.1.3 Bestimmung der Laserfluenz . . . . .	24
2.1.4 Temperatureichung . . . . .	26
2.2 Analyse . . . . .	28
2.3 In Kooperationen verwendete Methoden . . . . .	29
2.3.1 Reflektionsabsorbtiionsinfrarotspektroskopie . . . . .	29
2.3.2 Zwei-Photonen-Photoelektronemissionspektroskopie . . . . .	29

---

2.3.3 Simulationen . . . . .	31
<b>3 Probenpräparation</b>	<b>33</b>
3.1 Substrat . . . . .	33
3.2 Vorbereitung der Adsorbate . . . . .	33
3.3 Eiswachstum . . . . .	34
3.4 Halogensubstituierte Benzole . . . . .	35
3.4.1 Präparation ex-situ . . . . .	35
3.4.2 Präparation in-situ . . . . .	35
<b>4 Strukturbildung halogensubstituierter Benzolmoleküle auf Cu(111)</b>	<b>37</b>
4.1 Magische Clustergrößen . . . . .	37
4.2 Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	42
4.3 Zusammenfassung . . . . .	50
<b>5 Photolyse des Brombenzols auf Cu(111)</b>	<b>51</b>
5.1 Clusterzerfall . . . . .	51
5.2 Moleküldissoziation . . . . .	52
5.3 Zusammenfassung . . . . .	56
<b>6 Auf der Spur solvatisierter Elektronen in Eisstrukturen</b>	<b>57</b>
6.1 Amorphes und kristallines Eis . . . . .	57
6.2 Molekulare Umordnung auf kristallinem Eis . . . . .	61
6.3 Einfluss der Photonenenergie . . . . .	65
6.4 Zusammenfassung . . . . .	66
<b>7 Photodissoziation von halogensubstituierten Benzolmolekülen auf Eis</b>	<b>69</b>
7.1 Charakterisierung der Adsorptionsplätze . . . . .	69
7.2 Identifikation des Adsorbates mit metallischer Messspitze . . . . .	72
7.3 Identifikation des Adsorbates mit funktionalisierter Spitze . . . . .	74
7.4 Wechselwirkung des Adsorbates mit Elektronenfallen . . . . .	77
7.5 Photoreaktion auf kristallinem Eis . . . . .	78
7.6 Charakterisierung der Reaktionsprodukte . . . . .	81
7.7 Photodissoziation auf amorphem Eis . . . . .	83
7.8 Mechanismus der Dissoziation . . . . .	88



7.9 Zusammenfassung . . . . .	89
<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>91</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>99</b>
<b>A Kontrollexperimente</b>	<b>101</b>
A.1 Amorphes Eis . . . . .	101
A.2 Kristallines Eis . . . . .	103
A.3 Brombenzol/Cu(111) . . . . .	104
A.4 Chlorbenzol/Cu(111) . . . . .	105
<b>B Erklärung der Selbstständigkeit</b>	<b>107</b>
<b>Akademischer Lebenslauf</b>	<b>109</b>



---

# Einleitung

---

Die Photochemie in unserer Atmosphäre beeinflusst unser Klima stark [1]. Ein Beispiel ist die Reaktion von elementarem Sauerstoff zu Ozon und zurück durch die Absorption von ultraviolettem Licht der Sonne [2], wodurch unsere untere Atmosphäre vor der gesundheitsschädlichen UV-Strahlung abgeschirmt wird. Zudem ist über Zirrus- und polaren Stratosphärenwolken bekannt, dass sie an chemischen Reaktionen in der Atmosphäre beteiligt sind [3]. Als Hinweis darauf wurde der Abbau von Ozon gemessen [4], denn es wird vermutet, dass dieser Abbau von Ozon durch eine Halogenaktivierung über die Dissoziation von halogensubstituierten Molekülen wie  $\text{ClONO}_2$  und  $\text{HCl}$  verursacht wird [5, 6]. Die durch die Dissoziation entstandenen Halogenradikale katalysieren die Reaktion von Ozon zu elementarem Sauerstoff, was zur Entstehung von Ozonlöchern führt. Allerdings sind die Fragen nach den genauen molekularen Vorgängen ungeklärt.

Auf der Suche nach fundamentalen Mechanismen für die Dissoziation halogensubstituierter Moleküle an Eispartikeln werden die Bedingungen in der Atmosphäre in Laborexperimenten und Simulationen angenähert [7, 8]. Dabei wird ausgenutzt, dass ein Teil der Eisnukleationskeime für die Wolkenbildung aus anorganischen/metallischen Staubteilchen bestehen [9, 10], auf denen das Eis in Nanokristalliten wächst [11], was dem Eiswachstum auf einigen Metalloberflächen ähnelt [12].

Des Weiteren kann der Abbau von Ozon in den Wolken dazu führen, dass dadurch nicht absorbiertes UV-Licht durch Absorption von anderen Molekülen in den Wolken zu ihrer Ionisierung und freien Elektronen führt. Die freien Elektronen könnten durch Elektronensolvatation in den Eisschichten gefangen werden. Seit ihrer Entdeckung vor 50 Jahren [13, 14] hat sich die Elektronensolvatation als generell gültiges transientes Phänomen in Wasser und verschiedenen Eisstrukturen (häufig auf Kupfer) bewiesen

[15] und wird heute noch sehr aktiv untersucht, weil Elektronen eines der stärksten Reduktionsmittel in der Chemie sind [16–22].

Durch die Elektronensolvatation kann Eis katalytisch wirken, was bereits an der Spaltung von dem FCKW Freon11 eindrucksvoll demonstriert wurde [23]. Ebenso wird Kupfer oft als Komponente in hocheffizienten Katalysatoren eingesetzt [24–27]. Auf Kupfer wurden bereits viele Kopplungsmechanismen wie beispielsweise die Ullman- und die Glaser-Kopplung von halogensubstituierten organischen Molekülen entdeckt und charakterisiert [27–29]. Neben diesen Kopplungsreaktionen katalysiert Kupfer auch viele weitere Reaktionen wie die Wasserspaltung in Wasserstoff und Sauerstoff und die Wassergas-Shift-Reaktion [30–34]. Cu(111) kann als eine bereits gut untersuchte [27], idealisierte Metalloberfläche für die Eisnukleationskeime betrachtet werden, denn im Mittel bestehen etwa 50 % aller Eisnukleationskeime in der Atmosphäre aus Mineralstaub [35]. Auf Cu(111) kann im Labor amorphes und kristallines Eis erzeugt werden [36], worauf in einem zweiten Schritt die halogensubstituierten Moleküle aufgebracht werden können.

In dieser Dissertation wird in enger Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern weltweit ein Mechanismus für die Dissoziation von Chlor- und Brombenzolmolekülen auf der Kupfer- und verschiedenen Eisoberflächen und die somit mögliche Freisetzung von Halogen-Radikalen oder -Molekülen entwickelt. Dabei ergänzen sich die im Folgenden durchgeführten Bestrahlungsexperimente und Strukturuntersuchungen im Tieftemperaturrastertunnelmikroskop mit theoretischen Rechnungen von Philipp Auburger<sup>1</sup> und Daniel Miller<sup>2</sup> sowie diversen spektroskopischen Messungen von Ishita Agarwal<sup>3</sup> und Christina Pentzek<sup>4</sup>. Die Eis- und halogensubstituierten Benzol-Strukturen werden molekular charakterisiert und die Umordnungsreaktionen während der Bestrahlungsexperimente ihrer wasserstoffbrückengebundenen Molekülstrukturen analysiert. Brombenzol wird auf Cu(111) mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm über Elektronentransfer aus Cu(111) dissoziiert. Eisstrukturen katalysieren die Dissoziation von Chlorbenzol. Alle Experimente im Rastertunnelmikroskop laufen bei Temperaturen unterhalb von 11 K ab, was ihre prinzipielle Übertragbarkeit auf Eiswolken in der oberen Atmosphäre sicherstellt.

---

1 Betreuung von Prof. Dr. Michel Bockstedte

2 Betreuung von Prof. Dr. Eva Zurek

3 Betreuung von Dr. Manuel Ligges und Prof. Dr. Uwe Bovensiepen

4 Betreuung von Prof. Dr. Karina Morgenstern

# KAPITEL 1

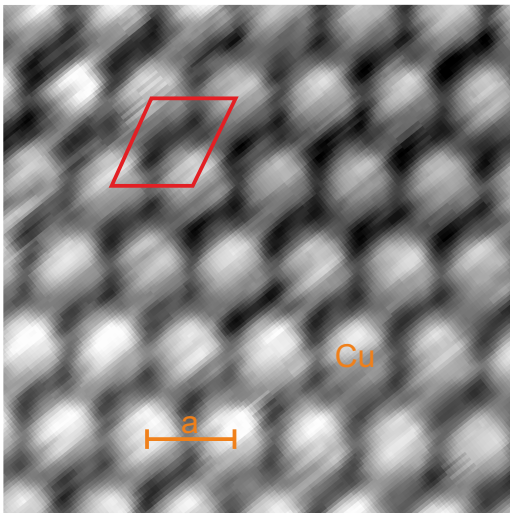
---

## Grundlagen

---

### 1.1 Substrat

Einkristallines Kupfer ist ein kubisch-flächenzentrierter Kristall mit einer Gitterkonstante von 0,361 nm [37]. Die Fermienergie  $E_F$  trennt innerhalb der Bandstruktur besetzte und unbesetzte Zustände voneinander. Die in dieser Arbeit verwendete (111)-Orientierung dieses Kristalls<sup>1</sup> (Cu(111)) ist hexagonal (Abb. 1.1). Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche entsteht um die Fermienergie und den  $\Gamma$ -Punkt herum eine Pseudobandlücke,



**Abbildung 1.1:** RTM-Aufnahme von Atomen in Cu(111), Gitterkonstante  $a$  in orange und Einheitszelle in rot eingezeichnet ( $U = 21,5$  mV;  $I = 3,7$  pA)

---

<sup>1</sup> von MaTeck Jülich GmbH

in der sich nur der sogenannte Oberflächenzustand bei  $E(k=0) = -0,44$  eV befindet [38]. Cu(111) dient mit seiner Gitterkonstante  $a = 0,255$  nm dem RTM zur Eichung und den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten als Substrat. Die Austrittsarbeit  $\phi$  für Elektronen an der Fermi-Energie aus der Oberfläche heraus beträgt 4,9 eV [39]. Sie wird reduziert, sobald Eis oder halogensubstituierte Benzolmoleküle auf dem Substrat aufgetragen werden. Für eine amorphe Eisschicht ergibt sich eine reduzierte Austrittsarbeit von 4,3 eV [40] und für 1 Lage Brombenzol 3,95 eV [41].

## 1.2 Adsorbate

Summenformel	$T_m$ (K)	$ \vec{p} $ (D)	$p$ (mbar)
D <sub>2</sub> O	277	1,87	22
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	228	1,69	15
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	243	1,70	11

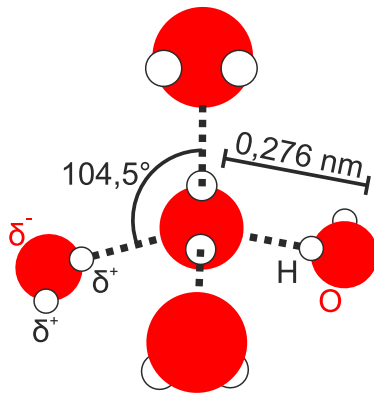
**Tabelle 1.1:** Vergleich von Schmelztemperatur  $T_m$ , Dipolmoment  $|\vec{p}|$  und Dampfdruck  $p$  unter Standardbedingungen [42, 43]

In diesem Abschnitt werden deuteriertes Wasser sowie Chlor- und Brombenzol im Hinblick auf die Durchführung der Experimente und die für das Verständnis der Ergebnisse wichtigsten Eigenschaften kurz erläutert. Obwohl halogensubstituiertes Benzol in Wasser unlöslich ist [43], sind einige mikroskopische und makroskopische Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Dipolmoment und Dampfdruck sehr ähnlich (Tabelle 1.1).

### 1.2.1 Wasser

Die in dieser Arbeit verwendeten und untersuchten Eisstrukturen werden mit D<sub>2</sub>O gewachsen. D<sub>2</sub>O unterscheidet sich ausschließlich in den physikalischen Eigenschaften von H<sub>2</sub>O, nicht aber in chemischen Eigenschaften. Zum Beispiel hat D<sub>2</sub>O (20 g/mol) eine höhere Masse als das im Hintergrund des Massenspektrum vorkommende H<sub>2</sub>O (18 g/mol) und somit lassen sich D<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O im Massenspektrum voneinander unterscheiden.

Wasser ist bekannt für die Bildung von Netzwerken aus Wasserstoffbrückenbindungen. Wasserstoffbrückenbindungen sind Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen über das freie Elektronenpaar eines stark elektronegativen Atoms zu einem Wasserstoffatom [45].



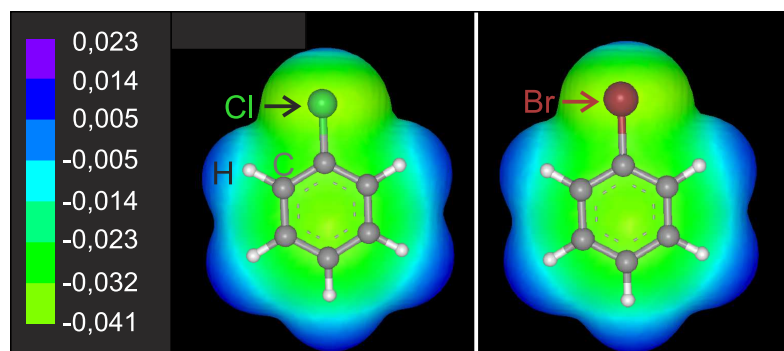
**Abbildung 1.2:** Schema des Wassermoleküls mit vier Wasserstoffbrückenbindungen, Bindungswinkel der Wasserstoffbrücken und Abstand zweier Sauerstoffatome im Netzwerk eingezeichnet (nach [44]).

Dabei spielt die Polarisierung der beiden Atome innerhalb ihres jeweiligen Moleküls eine große Rolle, weshalb sich die Wassermoleküle mit partiell negativem ( $\delta^-$ ) Sauerstoffatom und die partiell positiven ( $\delta^+$ ) Wasserstoffatome dafür besonders eignen. Durch die Geometrie der beiden Bindungen zwischen den Wasserstoffatomen zu dem Sauerstoffatom, das das Wassermolekül ein Dipolmoment von 1,87 D [42]. Das Wassermolekül kann insgesamt vier Wasserstoffbrückenbindungen im nahezu tetraedrischem Winkel ( $104,5^\circ$ ) zueinander eingehen, zwei mit den Wasserstoffatomen und zwei mit den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms (gestrichelte Linien in Abb. 1.2). So können die Wassermoleküle ein dreidimensionales Wasserstoffbrückennetzwerk bilden - die Eisstrukturen. Hat ein Wassermolekül drei oder weniger Wasserstoffbrückenbindungen, ist es koordinativ ungesättigt.

### 1.2.2 Halogensubstituierte Benzole

Halogensubstituierte Benzole werden als Lösungsmittel und Ausgangsstoff für Reaktionen wie nucleophile Substitutionen und Grignard-Reaktionen verwendet [48, 49]. Vor allem in der Synthese profitieren viele Reaktionen von der vergleichsweise photolytisch leichter zu dissoziierenden Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Halogenatom gegenüber der CH-Bindung, weil so das Reaktionsprodukt mit der Halogensubstitution definiert werden kann.

Die Elektronegativitäten nach Pauling von Chlor (3,16) und Brom (2,96) sind ähnlich im Vergleich zu Sauerstoff (3,44) gegenüber Wasserstoff (2,2) und Kohlenstoff (2,5) [45, 50]. Durch den Unterschied in der Elektronegativität polarisieren Chlor und Brom die Bindung



**Abbildung 1.3:** Mit der Software „Arguslab“ optimierte Strukturen des Chlor- und Brombenzols mit überlagerter elektrostatischer Potentialkarte aus [46] mit Parametern von [47].

zu Kohlenstoff und können mit ihren verbliebenen freien Elektronenpaaren theoretisch zu einer Wasserstoffbrückenbindung beitragen [45]. Das Chlor- und Bromatom verursachen Störungen in der Elektronenverteilung Kohlenstoffringes von Chlorbenzol und Brombenzol (Abb. 1.3). Die Chlor- und Brombenzolsmoleküle haben ein Dipolmoment von 1,69 D und 1,70 D (Tabelle 1.1).

## 1.3 Stand der Forschung

Den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten und ihrer Diskussion gehen einige Studien voraus.

### 1.3.1 Halogensubstituierte Benzole

Wie in der Einleitung erwähnt, sind halogensubstituierte organische Moleküle ein wesentlicher Bestandteil der Oberflächensynthese und der Atmosphärenchemie. Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten, die für das Starten der Dissoziation nötigen Energie aufzuwenden: Bestrahlung mit Photonen, Beschuss mit Elektronen und thermisch durch Heizen des Substrates.

Das Bestrahlen mit Photonen ist für gasförmige und flüssige Proben am weitesten verbreitet, um Elektronen resonant aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in



antibindende Orbitale anzuregen. Insbesondere Chlorbenzol und Brombenzol dissoziieren während der Bestrahlung mit Photonen ultraviolettem (UV) Lichts der Wellenlänge von 266 nm (4,66 eV) [51–53].

Nach der Adsorption auf der Oberfläche wird die Dissoziation häufig thermisch gestartet [54, 55]. Durch Ladungstransferprozesse hat die Dissoziation in Phenyl (Ph) und das Halogenatom (X) mittels der Bestrahlung mit UV-Licht oft einen sehr niedrigen effektiven Wirkungsquerschnitt in dem Bereich um  $10^{-22}$  cm<sup>2</sup> [27, 56, 57]. Der Grund dafür ist, dass die angeregten Zustände der Moleküle durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche sehr kurze Halbwertszeiten  $\tau_1$  haben, die kürzer als die Dauer der Dissoziation  $\tau_2$  sein können:



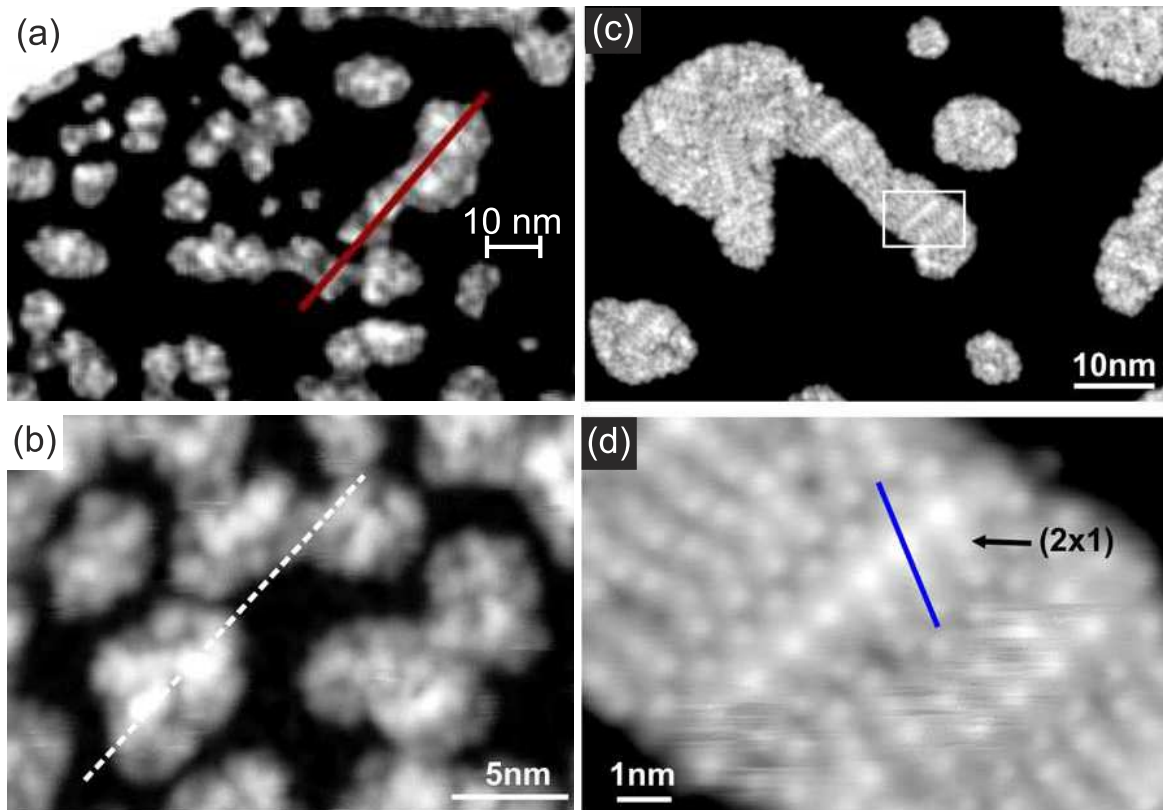
Dieser Ladungstransfermechanismus führt somit zu einer sehr geringen Ausbeute der Reaktionsprodukte während der Bestrahlung. In manchen Experimenten wiederum können durch sichtbares oder durch ultraviolettes Licht angeregte Elektronen ein antibindendes Orbital besetzen und so die Dissoziation des ionisierten halogensubstituierten Benzols initiieren [58]:



Ein Beispiel ist Chlorbenzol auf Ag(111), das photolytisch während der Bestrahlung mit Ultraviolett (UV)-Licht ab einer Energie von 3,5 eV dissoziiert [59]. Ansonsten sind Photoreaktionen von halogensubstituierten Molekülen auf Metalloberflächen bisher sehr selten. Diese Energie von 3,5 eV der Photonen liegt aber immer noch deutlich niedriger als die bisher bekannte nötige Energie von 4,5 eV (266 nm Wellenlänge) zur Dissoziation der Chlorbenzolkoleküle in der Gasphase [53]. Für den Beschuss mit Elektronen werden Energien von mindestens 5 eV zur Dissoziation auf Ag(111) benötigt.

Auf Cu(111) adsorbiert Brombenzol in kleinen Clustern und wird thermisch bei 160 K dissoziiert [60, 61]. Chlorbenzol adsorbiert bei einer Bedeckung von etwas unter einer vollen Monolage in selbstorganisierten Strukturen mit einem Bindungswinkel von 45° seines  $\pi$ -Systems zum Substrat [62].

## 1.3.2 Amorphes und kristallines Eis auf Cu(111)



**Abbildung 1.4:** Amorphes und kristallines Eis (aus [36]): (a,b) amorphes poröses Eis (a: 0,1 V; 6,6 pA, b: 0,21 V; 1,1 pA) und (c,d) kristallines Eis auf Cu(111) (0,18 V; 2,5 pA).

Die Eisstrukturen, die in Kapitel 6 und 7 auf dem Substrat beleuchtet werden, sind bereits in früheren Arbeiten genau untersucht worden [36, 63–66]. Unterhalb von 90 K wächst Eis amorph, was häufig im Weltraum vorkommt [67]. Bei der Aufdampftemperatur von 88 K ist das amorphe Eis auf Cu(111) porös und daher ungefähr 40 % weniger dicht gepackt als kristallines Eis [64]. Dieses amorphe poröse Eis wächst in Inseln mit einer scheinbaren Höhe<sup>1</sup> zwischen 0,15 nm und 0,3 nm (Abb. 1.4a). Der amorphe Charakter dieser Strukturen ist an ihrer Oberfläche deutlich zu erkennen, welche verschiedenste Partikelformen ohne jegliche Ordnung zeigt (Abb. 1.4b). Die Wassermoleküle im amorphen Eis haben im Mittel nur etwa 3,7 Wasserstoffbrückenbindungen und somit ist jedes

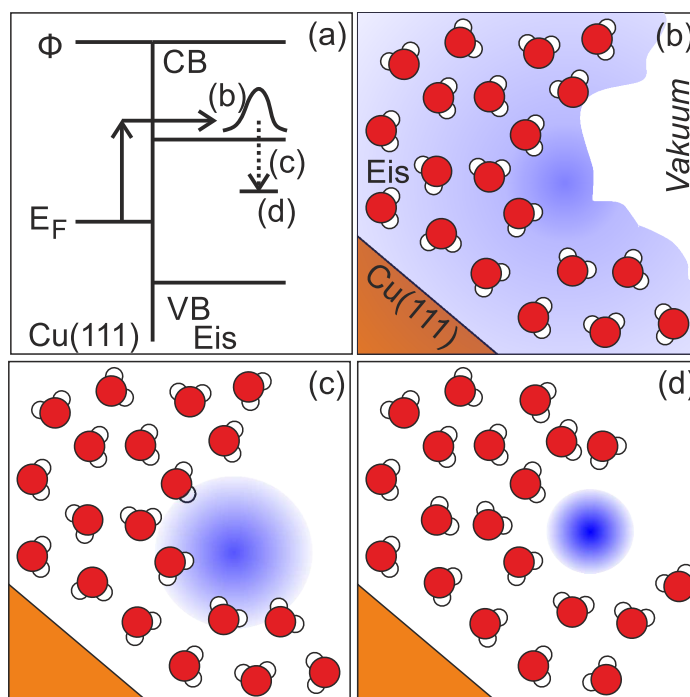
<sup>1</sup> Die im RTM gemessenen Höhen sind scheinbar, weil adsorbate wie Eis oder organische Moleküle nicht in ihrer geometrischen Höhe abgebildet werden.

dritte Wassermolekül koordinativ ungesättigt [68].

Während des Ausheilens bei höheren Temperaturen kollabieren die Poren und etwa 40 K oberhalb der Adsorptionstemperatur ordnen sich die Wassermoleküle zu kristallinem Eis um (Abb. 1.4c,d, [64]). Das so gebildete Eis ist hexagonal und bildet das Grundgerüst des auf der Erde am häufigsten vorkommenden Stapelfehler-Eises (*engl. stacking fault ice*) [69]. Während des Ausheilens reduziert sich die Anzahl der Inseln, aber die verbliebenen Inseln wachsen bis auf einen Durchmesser zwischen 10 nm und etwa 50 nm (Abb. 1.4c). Die Inseln wachsen zudem auf scheinbare Höhen zwischen 0,25 nm und 0,35 nm, was einer geometrischen Höhe von drei bis fünf sogenannter Doppellagen entspricht [65]. Eine Doppellage (BL) ist eine Lage von Wassermolekülen in einem hexagonalen Arrangement, in dem sie abwechselnd in zwei leicht unterschiedlichen Höhen sitzen [44]. Der kristalline Charakter ist auf der Eisoberfläche deutlich erkennbar, welche nun eine einheitliche Partikelform mit einer langreichweitigen Ordnung aufweist (Abb. 1.4d). Diese kleinen einheitlichen Partikel wurden bereits als einzelne Wassermoleküle identifiziert [66]. Die sichtbaren Moleküle liegen auf zwei vollständigen und einer bis drei teilweise gefüllten Lagen [65]. Diese teilweise gefüllten Lagen bilden verschiedene weniger und mehr dicht gepackte Überstrukturen, die (2x2), die (2x1) oder die Hutstruktur (Abb. 1.4d, [64]). Alle teilweise gefüllten Lagen beinhalten auch koordinativ ungesättigte Wassermoleküle mit nur zwei oder drei Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu den Wassermolekülen im Volumen mit vier Bindungspartnern [66]. Koordinativ ungesättigte Wassermoleküle können sich leichter umorientieren. Eine solche Umorientierung wurde schon im elektrischen Feld zwischen Spitze und Oberfläche im Rastertunnelmikroskop [63] und unter elektrochemischen Bedingungen beobachtet [70].

#### 1.3.3 Elektronensolvatation

Die ultraschnellen Prozesse der Elektronensolvatation wurden bisher mittels Zwei-Photonen-Photoelektronemissionsspektroskopie (2PPE) untersucht. Dies gilt besonders für Eisstrukturen auf Metallsubstraten wie beispielsweise Ru(100) und Cu(111) [40, 71–73]. In diesem Experiment werden die Elektronen im Metallsubstrat durch einen UV-Laser für die Solvatation im Eis angeregt. Dabei liegen die gewählten Energien der eingestrahnten Photonen immer unterhalb der Austrittsarbeit  $\phi$  des Metalls. Die Elektronen werden entweder resonant in bereits bestehende Elektronenfallen oder in delokalisierte, unbesetzte



**Abbildung 1.5:** Schema des Prozesses der Elektronensolvatation: (a) Energieschema (b) delokalisierte Elektronen im Eis und in der Oberfläche (halbtransparent in blau) (c) solvatisiertes Elektron an einem Defekt der Oberfläche (d) von dem Substrat abgeschirmtes, gefangenes Elektron nach Ausrichtung aller umgebenden Wassermoleküle

Zustände des Substrates angeregt (Abb. 1.5a). Diese angeregten Elektronen diffundieren in das Leitungsband des Eises und lokalisieren darauffolgend an Defekten der Eisoberfläche (blau halb-transparent in Abb. 1.5b). Während der Solvatisierung orientieren die umgebenden Wassermoleküle ihre ungebundenen OH-Bindungen um, um über das partiell positiv geladene Wasserstoffatom mit dem lokalisierten Elektron zu interagieren ([74], Abb. 1.5c). So wird kontinuierlich das solvatisierte Elektron energetisch immer weiter stabilisiert und die Halbwertsbreite der Aufenthaltswahrscheinlichkeit sinkt innerhalb weniger ps auf 1 nm [75]. Es wurde bereits vorgeschlagen, dass der Energiegewinn der Wassermoleküle aus dem Solvatisierungsprozess in molekulare Schwingungen umgewandelt wird [76]. Das Elektron verbleibt solange im solvatisierten Zustand, bis es über einen Tunnelprozess zurück in das Substrat relaxiert. Solange das Elektron solvatisiert ist, steigt parallel mit der Zeit fortschreitenden Stabilisierung auch seine Bindungsenergie. Wenn die Solvathülle das Elektron effizient vom Substrat abschirmt, dann wächst die Lebensdauer des solvatisierten Zustandes von einigen Nanosekunden bis in den Bereich einiger

Minuten ([40, 72, 73], Abb. 1.5d). Diese Lebensdauern liegen bereits weit oberhalb der typischen Zeitskalen für die Bewegung von Atomen und Molekülen.

Weil das Phänomen des solvatisierten Elektrons sehr flüchtig ist, basieren die Vorstellungen all dieser Prozesse auf der molekularen Ebene auf theoretischen Rechnungen und Modellen [74, 77–80]. Bisher wurde meistens angenommen, dass die Wassermoleküle nach der Relaxation des solvatisierten Elektrons in ihre ursprüngliche Orientierung innerhalb des Netzwerkes zurückkehren, ohne permanente Veränderungen an der Wasserstruktur zu hinterlassen. Wasserstoffbrückenbindungen in defektfreiem, hexagonalem Eis wurden dauerhaft oberhalb von 150 K durch Elektronensolvatation umstrukturiert [80]. Die durch solvatisierte Elektronen induzierte Dissoziation der Wassermoleküle in ihrer Reaktion mit zwei Elektronen (*dielectron reaction*) wurde in sehr dicken Eisschichten, die das Rücktunneln der solvatisierten Elektronen weitestgehend unterdrücken, gemessen [72]. Die Dissoziation von Wassermolekülen ist in RTM-Aufnahmen durch eine Kontrastinversion zu erkennen [81].

#### 1.3.4 Dissoziation von Freon11 auf Eisstrukturen

Solvatisierte Elektronen können aber nicht nur mit den Wassermolekülen, sondern auch mit anderen Molekülen auf der Eisoberfläche reagieren [20, 23]. In den beiden bisher bekannten Studien wurde mittels 2PPE die Dissoziation von Trichlorfluormethan (Freon11,  $\text{CFCl}_3$ ) durch die Änderung der Lebensdauer der solvatisierten Elektronen und die Austrittsarbeit des Systems nachgewiesen. Freon11 wurde mit einer Bedeckung von bis zu 0,9 Monolagen (ML) auf amorphem Eis auf Ag(111) [23] und in Spuren ( $< 0,01$  ML) auf kristallinem Eis auf Ru(100) [20] aufgebracht. Über einen weiten Temperaturbereich von 43 K bis 90 K wird Freon11 auf den Eisoberflächen durch die vermutete Abspaltung von  $\text{Cl}^-$  dissoziiert.

Es wurde die katalytische Wirkung des amorphen Eises auf die Dissoziation untersucht. Dafür wurde der Wirkungsquerschnitt der Dissoziation auf dem amorphen Eis mit der Dissoziation auf Ag(111) verglichen. Selbst bei niedrigeren Photonenenergien von 2,9 eV ist der Wirkungsquerschnitt für die Dissoziation um ein Vielfaches höher. Diese Verstärkung steigt mit der Energie der eingestrahnten Photonen noch weiter auf den Faktor 10 an.



## KAPITEL 2

---

# Methoden

---

### 2.1 Messapparatur

#### 2.1.1 Das Tieftemperaturrastertunnelmikroskop

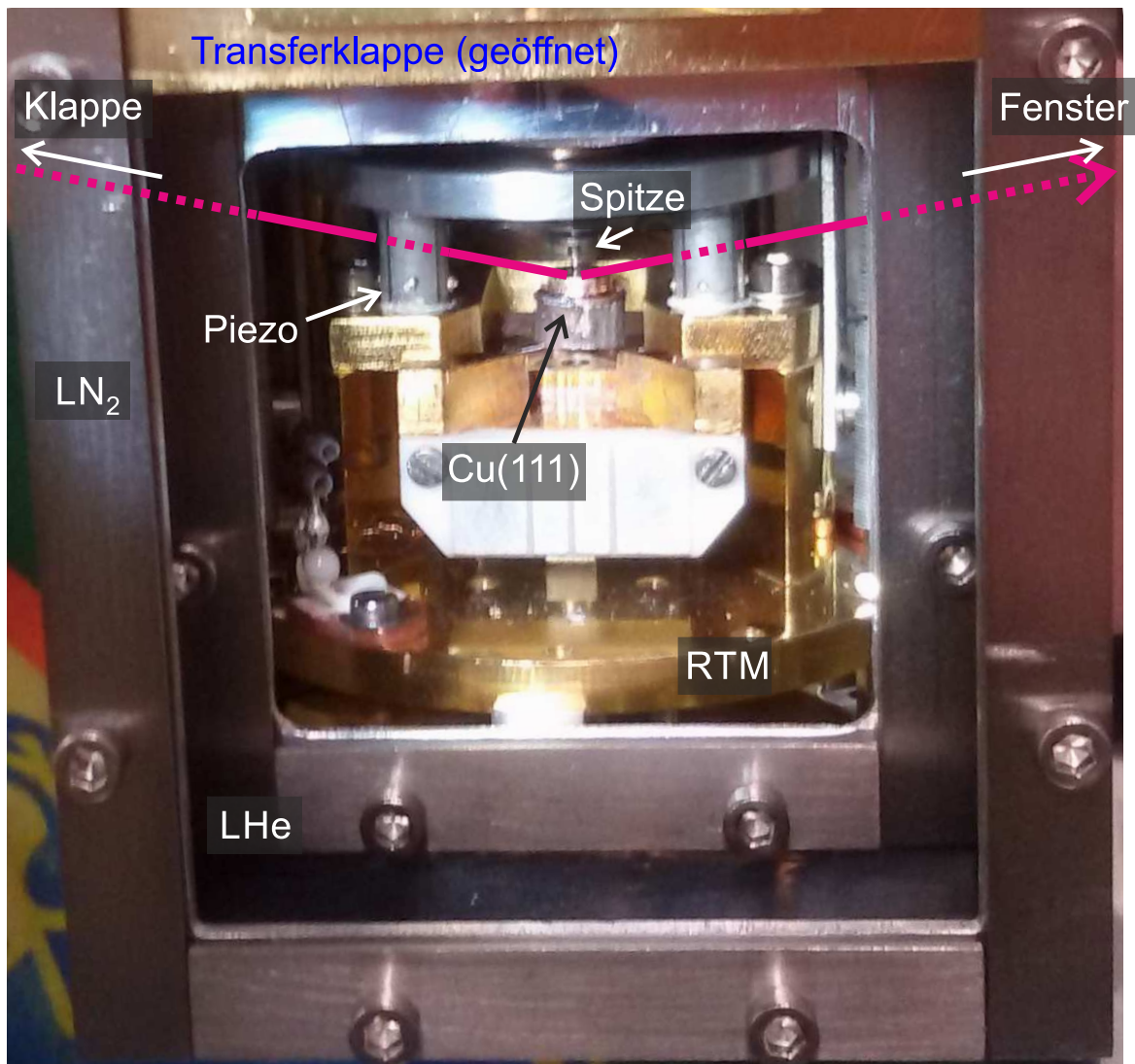
Die Messungen werden mit einem Tieftemperaturrastertunnelmikroskop durchgeführt, das in einer Ultrahochvakuum-Anlage (UHV-Anlage) mit Instrumenten zur Probenpräparation und -Charakterisierung ausgestattet ist.

Das RTM<sup>1</sup> wurde nach einem Vorbild gebaut, das näher in [63] erläutert wird. Die gesamte UHV-Anlage besteht aus Präparationskammer, Moleküleinlasskammer, Ladekammer und Messkammer, die alle mit Ventilen voneinander getrennt werden können. Das Substrat wird auf einem Probenhalter durch die Präparationskammer und die Messkammer bewegt, um es zu reinigen und vor der Moleküleinlasskammer zu bedampfen. Der Basisdruck in Präparationskammer und Messkammer ist für alle Experimente unterhalb von  $4,0 \cdot 10^{-10}$  mbar.

In der Messkammer befindet sich das RTM (Abb. 2.1). Auf dem Foto blickt man durch die mit Flüssigstickstoff (LN<sub>2</sub>) und mit Flüssighelium (LHe) gekühlten Schilde ins RTM, wobei die Transferklappe (golden im oberen Teil des Fotos) geöffnet ist. Innerhalb des inneren Schildes wird das RTM für die Messungen auf etwa 7,5 K heruntergekühlt. Die

---

<sup>1</sup> von der Firma CreaTec Fischer & Co. GmbH



*Abbildung 2.1: Foto des STM mit Schilden, offener Transferklappe, der Probe in Messposition*

Temperatur des RTM wird während der Messungen und Bestrahlungsexperimente ständig mittels einer Siliziumdiode<sup>1</sup> überwacht.

Die Spitze des RTM befindet sich mittig oberhalb des hutförmigen Substrates (hier Cu(111)). Diese wird über eine Rampe und vier piezoelektrische Kristalle für das Erstellen der Bilder über das Substrat gefahren. Dabei gilt für den Tunnelstrom  $I$  in Abhängigkeit von dem an der Probe angelegten Spannung  $U$  und Abstand  $d$  zwischen der RTM-Spitze

<sup>1</sup> Typ DT470-SD der Firma Lake Shore Cryotronics Inc.



## 2.1 Messapparatur

---

und Probe [82]:

$$I = \text{konst.} \cdot U \cdot e^{-2\kappa(d)} \quad (2.1)$$

mit dem Abklingfaktor

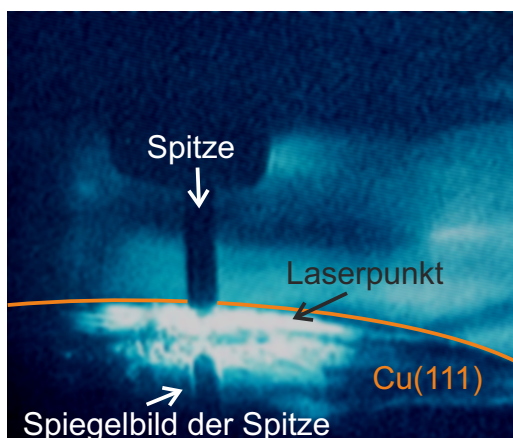
$$\kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \quad , \quad (2.2)$$

der Masse des Elektrons  $m$ , der Austrittsarbeit  $\phi$  und dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum  $\hbar$ . In dieser Arbeit verwendete Tunnelspannungen  $U$  und Tunnelströme  $I$  befinden sich zwischen 0,5 V und +0,1 V und zwischen 1 pA und 15 pA.

Während der Bestrahlung trifft der Laserstrahl durch Klappen in den Schilden (Verlauf entlang der purpur farbigen Linie) von rechts mit einem Winkel von  $79^\circ$  zur Normalen auf das Substrat (mit Pfeil markiert). Der an dem Substrat reflektierte Anteil tritt durch zwei Fenster auf der rechten Seite der Schilde wieder heraus.

### 2.1.2 Das UV-Lasersystem

Die Probe wird mit einem frequenzverdoppelten Superkontinuum-Laser<sup>1</sup> bestrahlt. Der Laser hat eine Pulswiederholrate von 77,8 MHz und eine Pulslänge nach der Frequenz-



**Abbildung 2.2:** Zentrieren des Lasers unterhalb der Spitze, hinterer Rand des Substrates mit orangen farbigen Ellipse nachgezeichnet.

---

<sup>1</sup> Frequenzverdopplung in Extend-UV Quelle versorgt von dem SuperK Extreme Anregungslaser, beides von der Firma NKT Photonics GmbH

verdopplung von etwa 10 ps. Die Wellenlänge ist über die automatisierte Drehung eines nichtlinearen Kristalls<sup>1</sup> einstellbar. Wie schon in Abb. 2.1 angedeutet, erreicht der Laserstrahl durch ein UV durchlässiges Saphirfenster an der Messkammer und die Klappen an den das RTM umgebenden Schilden das Substrat unterhalb der Spitze. Der optische Aufbau außerhalb der UHV-Anlage wurde von Karsten Lucht<sup>2</sup> konzipiert und auch laufend optimiert.

Der Fokuspunkt des Lasers auf der Oberfläche ist durch Fenster in der UHV-Anlage und in den Schilden auf der anderen Seite mittels einer Kamera zu sehen (Abb. 2.2). Mit Hilfe der Kamera wird der Fokus des Laserstrahls unterhalb der Spitze über ein Periskop justiert. Durch den flachen Einfallswinkel des Laserstrahls von 79° zur Oberflächennormalen ist der Fokuspunkt auf der Oberfläche elliptisch<sup>3</sup>.

### 2.1.3 Bestimmung der Laserfluenz

Der Fokuspunkt des Lasers unterhalb der Spitze ist im Quadratmillimeter-Bereich und damit deutlich größer als der nur wenige Quadratmikrometer große Bereich auf dem Substrat, der von den RTM-Aufnahmen abgedeckt wird. Daher ist für die Bestrahlung nur die Fluenz des Lasers um das Maximum des Fokuspunktes herum von Interesse. So können die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit anderen Experimenten später verglichen werden.

Um diese Fluenz  $F$  zu bestimmen, wird am Ende eines Parallelaufbaus eine Lochblende aus Aluminium mit einem Radius  $r$  von  $(40 \pm 4) \mu\text{m}$  eingefügt. Die gemittelte Laserleistung  $P$  hinter der Blende wird in Abhängigkeit der eingestrahnten Wellenlänge  $\lambda$  gemessen. Mit den Parametern des Lasers ergibt sich die in Kupfer absorbierte Fluenz

$$F = \alpha \cdot \frac{P \cdot \cos(79^\circ)}{\nu \cdot \pi r^2} \quad (2.3)$$

mit Absorbanz  $\alpha$  in Kupfer bei 79° Einfallswinkel [83, 84] und Pulswiederholrate  $\nu$ .

1 Der Kristall befindet sich in der Extend-UV Quelle; jede eingestellte Wellenlänge hat eine Bandbreite von  $(5 \pm 1)$  nm laut Hersteller

2 Kontakt: karsten.lucht@rub.de

3 Wellenlängenabhängige Durchmesser der Ellipse von 2,05 mm bis 1,54 mm und 0,41 mm bis 0,95 mm

$\lambda$ (nm)	$E_{\text{ph}}$ (eV)	$P$ ( $\mu\text{W}$ )	$\alpha$	$F$ (pJ/cm <sup>2</sup> )
330	3,77	0,23	0,63	7,0
340	3,65	0,44	0,62	13,1
350	3,55	0,69	0,61	20,2
360	3,44	0,83	0,59	23,9
370	3,36	0,83	0,58	23,5
380	3,27	0,89	0,57	24,8
390	3,19	1,11	0,57	30,4
400	3,11	1,33	0,56	35,8
410	3,03	1,37	0,55	36,2
420	2,95	1,22	0,54	35,6
430	2,89	1,03	0,54	31,2
440	2,82	1,10	0,53	26,0
450	2,75	1,29	0,52	27,4

**Tabelle 2.1:** Abhängigkeit der gemessenen mittleren Laserleistung  $P$  und die berechnete Fluenz  $F$  in Cu(111) hinter einer Lochblende (Größe: 0,026 mm<sup>2</sup>) von der Wellenlänge  $\lambda$  und Energie der Photonen  $E_{\text{ph}}$  und der Absorbanz  $\alpha$  berechnet für einen Einfallswinkel von 79° (Parameter aus [83]).

Um die Experimente der verschiedenen Methoden vergleichen zu können, werden zu allen Experimenten anhand der Energie eines Photons

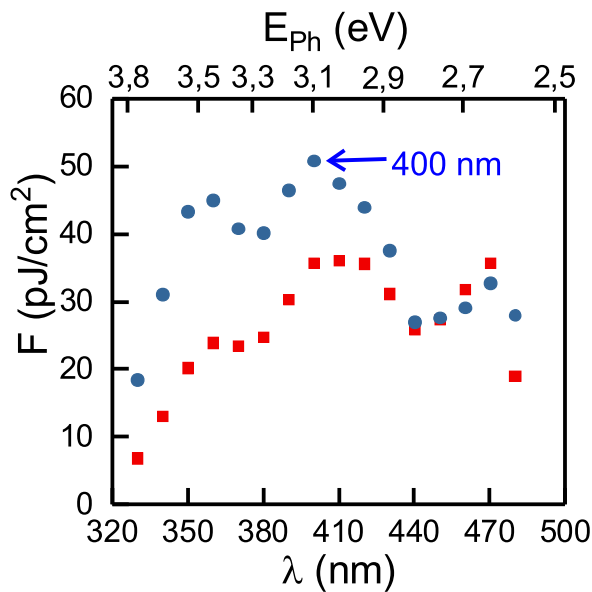
$$E_{\text{ph}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (2.4)$$

die Photonendosis

$$D = \frac{F \cdot \lambda}{h \cdot c \cdot \rho} \cdot \nu \cdot \Delta t \quad (2.5)$$

mit der Wellenlänge  $\lambda$ , Planck'schem Wirkungsquantum  $h$ , der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum  $c$ , der Dichte der Moleküle in der aktuellen Konfiguration  $\rho$ , Pulswiederholrate  $\nu$  und der Bestrahlungsdauer  $\Delta t$  angegeben. Für die Strukturen der flach adsorbierten halogensubstituierten Benzolmoleküle ergibt sich  $\rho_{\text{phX}} = 2,0 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup> und für das kristalline Eis ergibt sich durch ihr Gitter aus Hexagonen  $\rho_{\text{krist}} = 1,2 \cdot 10^{15}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>. Das kristalline Eis ist etwa 40 % kompakter als das poröse Eis. Damit ergibt sich für die amorphen porösen Eisstrukturen  $\rho_{\text{amorph}} \approx 4,7 \cdot 10^{14}$  Moleküle/cm<sup>2</sup>.

Die Fluenz  $F$  variiert mit der eingestellten Wellenlänge (Abb. 2.3). Während der Ex-



**Abbildung 2.3:** In Kupfer absorbierte Fluenz des für die Experimente verwendeten Setup, alter Aufbau in roten Quadraten, neuer Aufbau mit Zylinderlinse in blauen Kreisen.

perimente wurde der optische Aufbau um eine Zylinderlinse erweitert. Daher wurde der Aufbau mit (blaue Kreise) und ohne der Erweiterung der Linse (rote Quadrate) vermessen.

Ein Sonderfall ist die Bestrahlung bei einer Wellenlänge von 326 nm. Während dieser Bestrahlungsexperimente wurde der Laser und der optische Aufbau getestet und im Anschluss weiterentwickelt. Daher beläuft sich die in der Kupferoberfläche absorbierte Fluenz  $F$  hier auf  $2,3 \text{ pJ}/\text{cm}^2$ .

#### 2.1.4 Temperatureichung

Während der Bestrahlung des Substrates erwärmt es sich leicht. Grund dafür sind die Laser- und Wärmestrahlung, die durch die geöffnete Laserklappe in den Schilden hindurch ins RTM eindringt.

Durch die Bestrahlung eventuell hervorgerufene Temperatureffekte müssen berücksichtigt werden. Dafür wird in einem Kontrollexperiment die Erwärmung des Substrates während der Bestrahlung mit einer Siliziumdiode<sup>1</sup> gemessen. Diese Diode wird analog zu früheren

<sup>1</sup> Typ DT470-SD der Firma Lake Shore Cryotronics Inc.

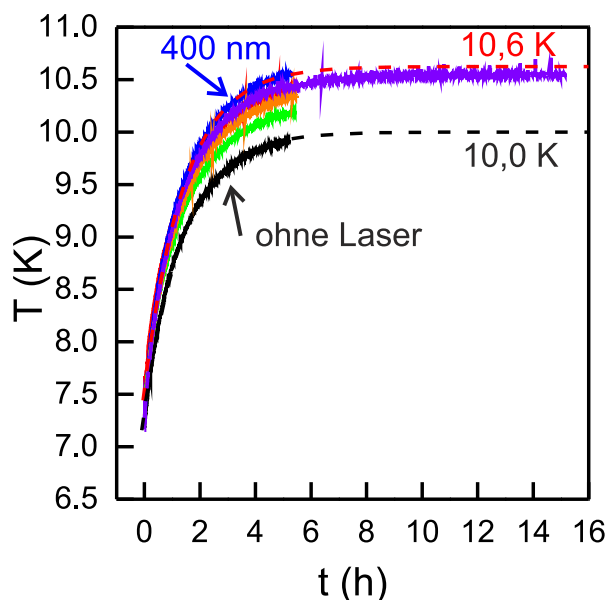
Eichungen [85] auf einem Stück Kupfer, das die gleiche geometrische Hutform des Einkristalls hat, auf der Schattenseite des Lasers angelötet und über das RTM kontaktiert, um zusätzliche Wärmeeinträge über die Kontaktierung der Diode zu vermeiden.

Die vom Hersteller garantierte Genauigkeit der Diode wird in LHe und LN<sub>2</sub> überprüft. Die Temperatur wird über den Spannungsabfall an der Diode unter Berücksichtigung von systematischen Fehlern wie Kabelwiderstände innerhalb der Schilde entlang der Kryostaten und Abweichungen bei der Messung der Temperaturspannung und des Treiberstromes geprüft. Diese Form der Eichung wurde schon in anderen Experimenten erfolgreich angewendet [87, 88]. Daraus resultiert eine Genauigkeit der Temperaturmessung im Millikelvin-Bereich [86].

Nach dem Öffnen der Laserklappe in den Schilden konvergiert die Temperatur des Substrates exponentiell an die jeweilige Gleichgewichtstemperatur zwischen Wärmeeintrag und Kühlung durch die Schilde (Abb. 2.4). Für einige Wellenlängen des Lasers wird diese Endtemperatur  $T_0$  durch das Anpassen der Messkurven mit der Gleichung

$$T(t) = T_0 \cdot (1 - A \cdot \exp(-k \cdot t)) \quad (2.6)$$

mit der Amplitude  $A$  und der Dämpfungsrate  $k$  bestimmt. Der Fehler der Kurvenanpassung liegt jeweils bei 0,05 K, daher ist dieser relative Bestimmungsfehler wesentlich kleiner

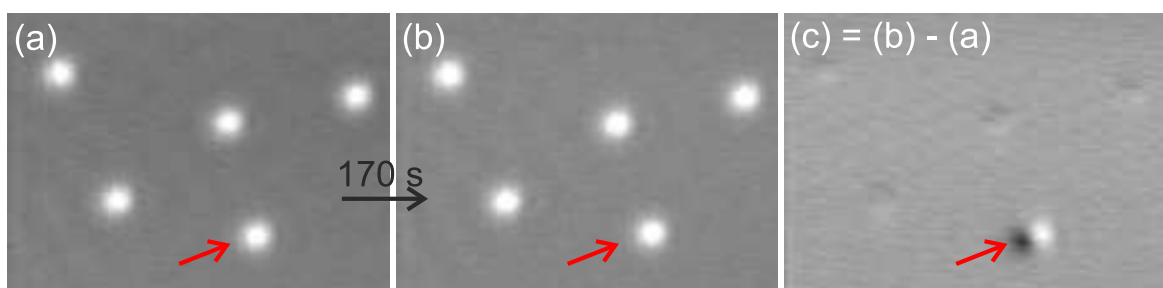


**Abbildung 2.4:** Temperaturanstieg während der Bestrahlung für verschiedene Wellenlängen von 400 nm (blau), 420 nm (lila), 480 nm (rot) und 330 nm Photonen (grün), nur Öffnen der Laserklappe (schwarz); Extrapolation der Anpassung mit Grenzwerten in gestrichelten Linien

als der absolute Bestimmungsfehler von  $0,3 \text{ K}^1$ . Für die Wellenlänge mit der höchsten Leistung ergibt sich damit eine Endtemperatur von  $(10,6 \pm 0,3) \text{ K}$  (rote, gestrichelte Linie). Die Bestrahlung durch den Laser spielt bei der Erwärmung des Substrates eine untergeordnete Rolle, da selbst im Dunkelexperiment ohne das Einstrahlen des Lasers, aber Öffnen der Laserklappe sich das Substrat auf  $(10,0 \pm 0,3) \text{ K}$  erwärmt (schwarze, gestrichelte Linie).

Insgesamt erwärmt sich das Substrat während der Bestrahlung mit Photonen im Wellenlängenbereich zwischen 330 nm und 450 nm in dem oben beschriebenen Aufbau zwischen  $(10,0 \pm 0,3) \text{ K}$  und  $(10,6 \pm 0,3) \text{ K}$ , weit unterhalb der Temperatur der Diffusion von einzelnen Wassermolekülen auf Cu(111).

## 2.2 Analyse



**Abbildung 2.5:** Bild-Subtraktion am Beispiel von einzelnen Wassermolekülen: (a,b) RTM-Aufzeichnungen mit einem zeitlichen Abstand von 170 s ( $0,025 \text{ V}$ ,  $20 \text{ pA}$ ,  $T = 24,2 \text{ K}$ ) (c) subtrahiertes Bild aus Höhendifferenz von (b) zu (a), bewegendes Molekül durch roten Pfeil gekennzeichnet.

Veränderungen während der Bestrahlung des Substrates werden mit RTM-Aufnahmen verfolgt. Dabei ist die Identifikation von Veränderungen zum Teil schwierig, wie an der thermisch-induzierten Diffusion einzelner  $\text{D}_2\text{O}$ -Moleküle auf Cu(111) veranschaulicht wird (Abb. 2.5a,b). Zwischen den beiden RTM-Aufnahmen wechselt eines der fünf  $\text{D}_2\text{O}$ -Moleküle zum benachbarten Adsorptionsplatz (rote Pfeile). Diese Veränderung ist einfach zu identifizieren, indem das vorher-Bild von dem nachher-Bild subtrahiert wird (Abb. 2.5c). Für die Bildsubtraktion werden drei Punkte in beiden Bildern definiert, die

<sup>1</sup> Herstellerangabe

sich zwischen den Bildern nicht verändern. Das sind in diesem Fall drei andere Wassermoleküle. Über diese Erhebungen in den Bildern wird die Verschiebung der Bilder in x-, y-, und z-Richtung bestimmt und anschließend die Höheninformationen der übereinandergelegten Bilder subtrahiert. Durch das Vorzeichen ist eine Vertiefung (dunkel) an der Stelle, wo sich das Molekül vorher befindet, und eine Erhebung, wo sich das Molekül nachher befindet. In diesem Fall hat sich das Molekül eine Gitterposition nach rechts bewegt.

## 2.3 In Kooperationen verwendete Methoden

Die Experimente, mit denen die in dieser Arbeit am RTM durchgeführten Experimente verglichen werden, werden hier in aller Kürze vorgestellt, um die in dieser Arbeit gezeigten Messungen zu unterstützen.

### 2.3.1 Reflektionsabsorbtiionsinfrarotspektroskopie

Die gezeigten Spektren der Reflektionsabsorbtiionsinfrarotspektroskopie (RAIRS) wurde von Christina Pentzek und Prof. Dr. Karina Morgenstern mit einem Fouriertransformationsinfrarotspektrometer (FTIR<sup>1</sup>) durchgeführt. In jedem Spektrum wird die in der Probe vor der Reflexion absorbierte Infrarotstrahlung in Abhängigkeit von der Wellenzahl<sup>2</sup> aufgenommen. Die Aufnahme eines Spektrums wird über einige Minuten gemittelt. Durch die Auswahlregel sind nur Schwingungsanteile senkrecht zum Substrat sichtbar. Es wird als eine Monolage sowohl in RAIRS als auch den RTM-Messungen die Messschwelle des Multilagensignals in Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) definiert.

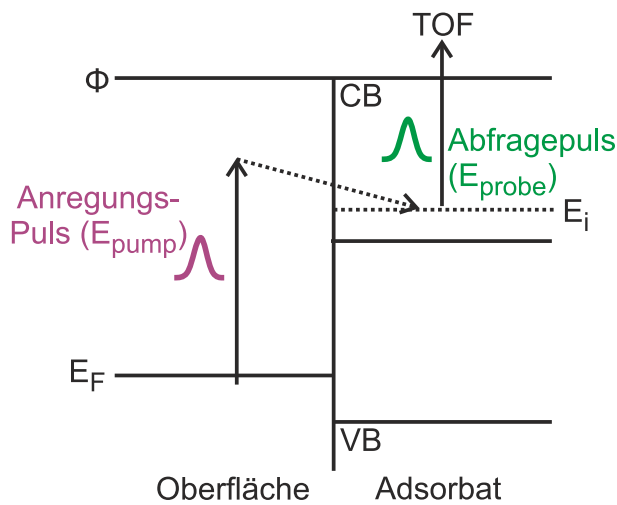
### 2.3.2 Zwei-Photonen-Photoelektronemissionsspektroskopie

Zwei-Photonen-Photoelektronemissionsspektroskopie (2PPE) an den halogensubstituierten Benzolmolekülen wurde von Ishita Agarwal, Dr. Manuel Ligges und Prof. Dr. Uwe

---

<sup>1</sup> Bruker Vertex 80v, Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$

<sup>2</sup>  $1\text{ cm}^{-1}$  Wellenzahl  $\hat{=}$   $0,124\text{ meV}$  Energie eines Photons



**Abbildung 2.6:** Schema des 2PPE Experiments, Ferminiveau  $E_F$  und Austrittsarbeit  $\phi$  eingezeichnet.

Bovensiepen durchgeführt. Die zeitliche Entwicklung der Elektronensolvatation in den Eisstrukturen wurde von Dr. Julia Stähler und Prof. Dr. Martin Wolf vermessen. In diesen Experimenten dienen ultrakurze Laserpulse mit Pulsbreiten im Bereich weniger fs der Untersuchung von Elektrodynamik an Oberflächen und Zwischenflächen im fs-Bereich durch die zeitlich genau definierte Abfolge eines Anregungs- und eines Abfragepulses (Abb. 2.6). Der Anregungspuls (lila) startet die Dynamik durch Anregung mit der Energie  $E_{\text{pump}}$  der Elektronen in unbesetzte Zustände der Oberfläche. Nach einer Verzögerung  $\Delta t$  werden die Elektronen über die Austrittsarbeit  $\phi$  hinaus mit dem Abfragepuls (grün) angeregt und die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen gemessen. Die Energie  $E_i$  eines transienten Zustandes, aus dem die Elektronen mit dem Abfragepuls der Energie  $E_{\text{probe}}$  herausgelöst werden, kann über die Austrittsarbeit  $\phi$  berechnet werden:

$$E_i - E_F = \phi + E_{\text{kin}} - E_{\text{probe}} \quad . \quad (2.7)$$

So wird die Besetzung elektronischer Zustände und Bänder im fs-Bereich bis in den Bereich von Minuten nach dem Anregungspuls der Elektronen erfasst. Eine Dissoziation wird als eine Akkumulation von negativer Ladung nach der Dissoziation über einer Änderung der Austrittsarbeit  $\phi$  nachgewiesen. Die Austrittsarbeit  $\phi$  wird aus dem Maximum des Spektrums der im TOF-Spektrometer gemessenen kinetischen Energien  $\text{MAX}(E_{\text{kin}})$  zu

$$\phi = 2 \cdot E_{\text{pump}} - \text{MAX}(E_{\text{kin}}) \quad (2.8)$$

bestimmt.



### 2.3.3 Simulationen

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) nähert sich der Lösung der Vielteilchen-Schrödinger-Gleichung unter Verwendung der Born-Oppenheimer-Näherung und Beschreibung der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen über eine Elektronendichte an. Dabei wird der Kohn-Sham-Formalismus angewendet, sodass das System wechselwirkungsfrei betrachtet wird. Um die elektrostatischen Wechselwirkungen der Elektronen zueinander und zu den Atomkernen näherungsweise zu berücksichtigen, werden zusätzlich in der DFT abhängig vom System verschiedene Funktionale mit eventuellen Korrekturen angenähert. Alle verwendeten Funktionale (Austausch-Korrelations-Potentiale) bedienen sich der GGA (*generalized gradient approximation*) und werden über eine Software wie VASP und ADF angewendet.

Für die Berechnung der Chlorbenzolstrukturen haben Daniel Miller und Prof. Dr. Eva Zurek die revPBE (revised Perdew-Burke-Ernzerhof) und revPBE-D3 Funktionale verwendet. Die solvatisierten Elektronen in den Eisstrukturen und die Adsorption der halogensubstituierten Benzolmoleküle auf der Eisoberfläche wurden von Philipp Auburger und Prof. Dr. Michel Bockstedte mit den PBE und PBE0 Funktionalen bestimmt. Darauf aufbauend werden die elektronischen Zustände mit ab-initio-Rechnungen als eine Kombination aus GW-Näherung und DFT bestimmt.



## KAPITEL 3

---

# Probenpräparation

---

### 3.1 Substrat

Cu(111) wird in mehreren Zyklen mit  $\text{Ne}^+$ -Ionen ( $3,0 \cdot 10^{-5}$  mbar Partialdruck, 1.3 keV kinetische Energie, 1-2  $\mu\text{A}$  Ionenstrom, 45 min Ätzdauer) ionengeätzt und anschließend bei 900 K für 20 Minuten ausgeheilt. Im letzten Zyklus wird das Substrat nur für 30 Minuten ionengeätzt und 10 Minuten lang ausgeheilt. Während der Reinigung (außer dem Ionenätzen) liegt der Druck in der Anlage stets unter  $4,0 \cdot 10^{-10}$  mbar.

Die Oberfläche weist nach der Reinigung eine Reinheit von über 99,95 Atom-% auf.

### 3.2 Vorbereitung der Adsorbate

Um auf das Substrat aufgedampft zu werden, werden  $\text{D}_2\text{O}$ <sup>1</sup>, Chlorbenzol<sup>2</sup> und Brombenzol<sup>3</sup> jeweils in ein Reagenzglas mit einem Metall-Glas-Übergang gefüllt. Alle drei Substanzen haben einen genügend hohen Dampfdruck bei Raumtemperatur (siehe Tabelle 1.1 auf Seite 12), um ungeheizt genügend Moleküle für die Untersuchungen auf das

---

1  $\text{D}_2\text{O}$ : Sigma Aldrich Co. LLC, min. 99,96 atom% D

2 Chlorbenzol: Sigma Aldrich Co. LLC, min. 99,7 % Reinheit (GC)

3 Brombenzol: Sigma Aldrich Co. LLC, min. 99,5 % Reinheit (GC)

Substrat aufbringen zu können. Sie werden an die Moleküleinlasskammer angeschlossen und im Vakuum ausgegast, um verbliebene Verunreinigungen nach dem Umfüllen zu beseitigen. Dieses geschieht über sogenannte Gefrier-Pump-Schmelz-Zyklen durch einen Wellbalg am Hauptteil der Moleküleinlasskammer vorbei, bis sich die mit einem Massenspektrometer gemessene Reinheit des Gases nicht weiter verbessert.

Während des Wachstums der Eisstrukturen und der Chlor- und Brombenzolcluster werden alle heißen Filamente ausgeschaltet, um die thermische Zersetzung der jeweiligen Moleküle zu verhindern.

Eine Übersicht über alle erfolgten Aufdampfexperimente befindet sich in Tabelle 3.1.

Kapitel	Molekül	$T$ (K)	$F$ (ML/min)	$\theta$ (ML)
5	ClPh	62	0,70	0,22 - 0,24
	ClPh	88	0,52	0,22
	BrPh	85	0,1	0,03
6	D <sub>2</sub> O	88	0,1	0,9 - 1,0
7	D <sub>2</sub> O	88	0,1	0,9 - 1,0
	ClPh	< 11	0,024	0,025
	BrPh	85	0,1	0,03
	ClPh	88	0,52	0,22

**Tabelle 3.1:** Übersicht aller Aufdampfparameter: Oberflächentemperatur  $T$ , Aufdampfrate  $F$  and resultierende Bedeckung  $\theta$  sortiert nach dem Ergebniskapitel und Adsorbat: Chlorbenzol (ClPh), Brombenzol (BrPh) und D<sub>2</sub>O.

### 3.3 Eiswachstum

Die Moleküle werden jeweils über ein Feindosierventil, das in ein Metallrohr öffnet, in die Moleküleinlasskammer eingelassen. Dieses Metallrohr endet vor dem Ventil von der Moleküleinlasskammer zur Präparationskammer und zeigt zum Substrat während des Aufdampfens.

Amorphes, poröses Eis wird auf die Oberfläche bei einer Temperatur von 88 K mit einem Molekülfluss von 0,1 BL/min für 9-10 Minuten aufgedampft. Die Bedeckung des Eises auf dem Substrat reicht von 0,9 BL bis 1,0 BL.

Um kristallines Eis zu erhalten, wird das vorher adsorbierte amorphe poröse Eis nach der Adsorption bei 114 K-117 K für 10-12 Minuten ausgeheilt.

## 3.4 Halogensubstituierte Benzole

Wie D<sub>2</sub>O werden Brom- und Chlorbenzol jeweils über ein Feindosierventil, das in ein Metallrohr öffnet, in die Moleküleinlasskammer eingelassen.

### 3.4.1 Präparation ex-situ

Im Fall von Brom- und Chlorbenzol ist das Rohr verschiebbar und wird vor das Substrat gefahren, um die Moleküle auf die Probe aufzudampfen.

Chlorbenzol wird entweder bei 62 K oder 88 K mit einer Aufdampftrate von 2,7 Molekülen/(nm<sup>2</sup>min) oder 2,0 Molekülen/(nm<sup>2</sup>min) auf dem Substrat aufgedampft. Die resultierende Bedeckung der Cluster variiert zwischen 0,85 Molekülen/nm<sup>2</sup> und 0,96 Molekülen/nm<sup>2</sup>.

Brombenzol wird für alle Experimente bei einer Oberflächentemperatur von 85 K mit einem Aufdampftrate von 0,4 Molekülen/(nm<sup>2</sup>min) aufgetragen. Die resultierende Bedeckung beläuft sich auf 0,1 Moleküle/nm<sup>2</sup>.

### 3.4.2 Präparation in-situ

Chlorbenzol wird für ein Experiment zur Identifizierung auch innerhalb der Kühlschilde des RTM (in-situ) aufgedampft, um einzelne Eisstrukturen vor und nach dem Nachdampfen direkt vergleichen zu können. Dafür wird das Chlorbenzol über das Rohr in die Präparationskammer gelassen und es erreicht nach dem Öffnen der Transferklappe in den Kühlschilden des RTM das Substrat. Dadurch, dass das Rohr der Aufdampfeinheit rechtwinklig zu dem Weg der Moleküle durch die Transferklappe auf das Substrat ist, wird in diesem Aufdampfexperiment eine sehr niedrige Aufdampftrate von 0,012 Molekülen/(nm<sup>2</sup>min) erreicht. Damit ist die Identifikation einzelner Moleküle möglich.

Die Aufdampfzeit und -Temperatur wird durch das Öffnen und Schließen der Transferklappe bestimmt. Die Transferklappe verschließt die Schilde um das Substrat herum und unterbricht so den Strom der Moleküle auf das Substrat. Während die Transferklappe offen steht, erhöht sich auch die Temperatur des RTM und des Substrates durch Wärmestrahlung, die durch das Loch in den Schilden dringt. Nach 12 Wiederholungen dieser Aufdampfprozedur mit Aufdampfzeiten zwischen fünf und sechs Sekunden (solange die Substrattemperatur unterhalb von 11 K bleibt) wird eine Bedeckung von 0,013 Molekülen/nm<sup>2</sup> erreicht. Zwischen jeder Wiederholung kühlt das RTM und das Substrat wieder auf 7,5 K ab.

## KAPITEL 4

---

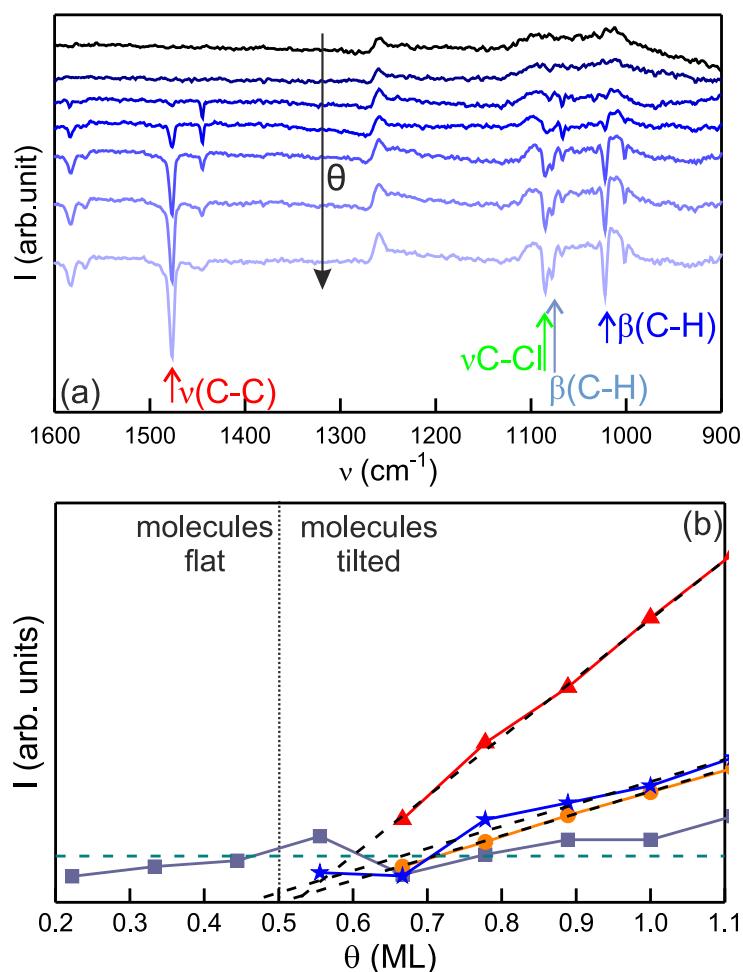
# Strukturbildung halogensubstituierter Benzolmoleküle auf Cu(111)

---

Ein wichtiger Schlüssel zum fundamentalen Verständnis chemischer Prozesse auf Substraten ist die Adsorptionsstruktur. Die Adsorptionsstruktur von Chlorbenzol und Brombenzol auf Cu(111) wird in diesem Kapitel charakterisiert.

### 4.1 Magische Clustergrößen

Bevor die halogensubstituierten Benzolmoleküle auf das Substrat aufgebracht werden, wird die Orientierung der Chlor- und Brombenzolmoleküle im Bereich unterhalb einer Monolage Bedeckung von Christina Pentzek mittels RAIRS untersucht. Als Kontrolle werden die gewonnenen Erkenntnisse mit einer vorhergegangenen Studie der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) verglichen [62]. Wegen der Auswahlregeln des RAIRS-Experimentes tragen nur Molekülschwingungen mit einem Anteil senkrecht zum Substrat zum Spektrum bei. Aus dem Fehlen oder dem Auftreten von Molekülschwingungen können Rückschlüsse auf die Orientierung der Moleküle auf dem Substrat gezogen werden [89]. Besonders bei aromatischen Verbindungen wie halogensubstituierten Benzolmolekülen liegen die meisten Molekülschwingungen innerhalb der Molekülebene, welche bei einer Adsorptionsgeometrie parallel zum Substrat im Spektrum verschwinden.



**Abbildung 4.1:** Analyse der Adsorptionsgeometrie mittels RAIRS: (a) Spektren von Chlorbenzol auf Cu(111) bei von oben nach unten steigender Bedeckung (Basislinie in schwarz, 0,3 ML, 0,6 ML, 0,7 ML, 0,8 ML, 1,0 ML, 1,1 ML in hellblau), einige Molekülschwingungen gekennzeichnet (b) Signalhöhen der in (a) mit derselben Farbe gekennzeichneten Molekülschwingungen in Abhängigkeit von der Bedeckung  $\theta$ , Grenze zwischen der Adsorption parallel zum Substrat und der geneigten Adsorptionsgeometrie mit gestrichelter Linie angedeutet, lineare Anpassung der Signalverläufe mit gestrichelten Linien angedeutet (Schnittpunkte mit der Abszisse bei 0,58 ML, 0,55 ML und 0,54 ML).

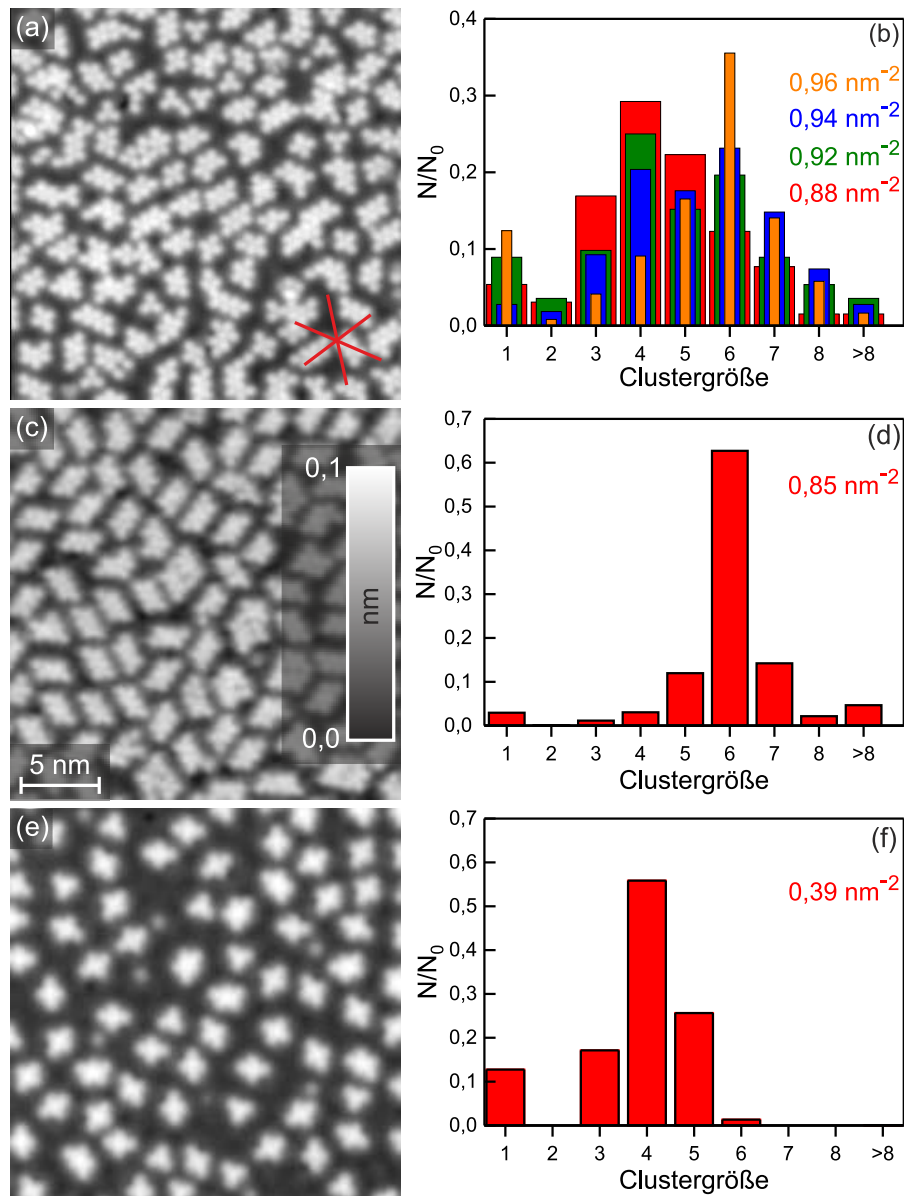
Wie beispielhaft für Chlorbenzol gezeigt, ändern sich die Spektren mit steigender Bedeckung der Moleküle auf dem Substrat. In Abb. 4.1a sind die Infrarotspektren mit wachsender Bedeckung von der schwarzen Basislinie bis zur Bedeckung von 1,1 ML (hellblau) von oben nach unten sortiert. Bei einer Bedeckung von 0,3 ML (violett) ist



bis auf eine planare C-H-Deformationsschwingung bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  (grauer Pfeil) keine weitere Schwingung in dem Spektrum sichtbar. Obwohl diese Molekülschwingung in der Gasphase innerhalb der Molekülebene schwingt, führt die Adsorption auf dem Substrat zu einer Verkipfung der CH-Bindung aus der Molekülebene heraus, wodurch diese Molekülschwingung im Spektrum sichtbar wird [90]. Das Fehlen jeder anderen Molekülschwingung im Spektrum legt nahe, dass die Moleküle bei einer Bedeckung von 0,3 ML parallel zum Substrat auf Cu(111) adsorbieren. Oberhalb von 0,5 ML (dunkelblaue bis hellblaue Linien) erscheinen andere Molekülschwingungen im Spektrum, welche mit der Bedeckung an Intensität zunehmen.

Um diese Veränderung in den Spektren zu verstehen, wird die Intensität der vier deutlichsten Schwingungssignale bei Bedeckungen oberhalb von 0,5 ML analysiert: die planare C-C-Streckschwingung bei  $1476\text{ cm}^{-1}$  (roter Pfeil), die planare C-Cl-Streckschwingung bei  $1084\text{ cm}^{-1}$  (grüner Pfeil) und beide planaren C-H-Deformationsschwingungen bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  (hellblauer Pfeil) sowie bei  $1021\text{ cm}^{-1}$  (dunkelblauer Pfeil). Während sich die Intensität der planaren C-H-Deformationsschwingung bei  $1078\text{ cm}^{-1}$  mit steigender Bedeckung bis zu 1 ML kaum ändert, steigt die Intensität der anderen drei Molekülschwingungen linear mit der Bedeckung (Abb. 4.1b). Die Extrapolation der linearen Anpassung der Intensitäten der drei Molekülschwingungen kreuzt die Abszisse bei ungefähr einer halben Monolage (schwarze, gestrichelte Linien). Dass die Molekülschwingungen bei einer Bedeckung von einer halben Monolage in den Spektren auftreten, deutet auf einen Wechsel der Adsorptionsgeometrie oberhalb eines Schwellenwertes der Bedeckung von 0,5 ML von einer zum Substrat parallelen Adsorptionsgeometrie zu einer geneigten Adsorptionsgeometrie hin. Die Spektren von Brombenzol auf Cu(111) zeigen dasselbe Verhalten. Die zum Substrat geneigte Adsorptionsgeometrie oberhalb von 0,5 ML bestätigt die mit NEXAFS bestimmte Adsorptionsgeometrie von Chlorbenzol auf Cu(111) bei einer Bedeckung nahe der komplett gefüllten ML, in der die Molekülebene zum Substrat um  $45^\circ$  geneigt ist [62].

Die geschlossene ML besteht damit aus einer höheren Moleküldichte als durch die Adsorptionsgeometrie parallel zum Substrat möglich ist, welche das Substrat bei einer Bedeckung von 0,5 ML bereits vollständig bedeckt. Die Moleküle könnten sich auf dem Substrat in einer selbstorganisierten Monolage neu anordnen oder beispielweise wie im Fall von Benzol auf Cu(111) nach der Bedeckung des Substrates mit der Adsorptionsgeometrie parallel zum Substrat senkrecht zu dieser Lage adsorbieren [91, 92]. Auf



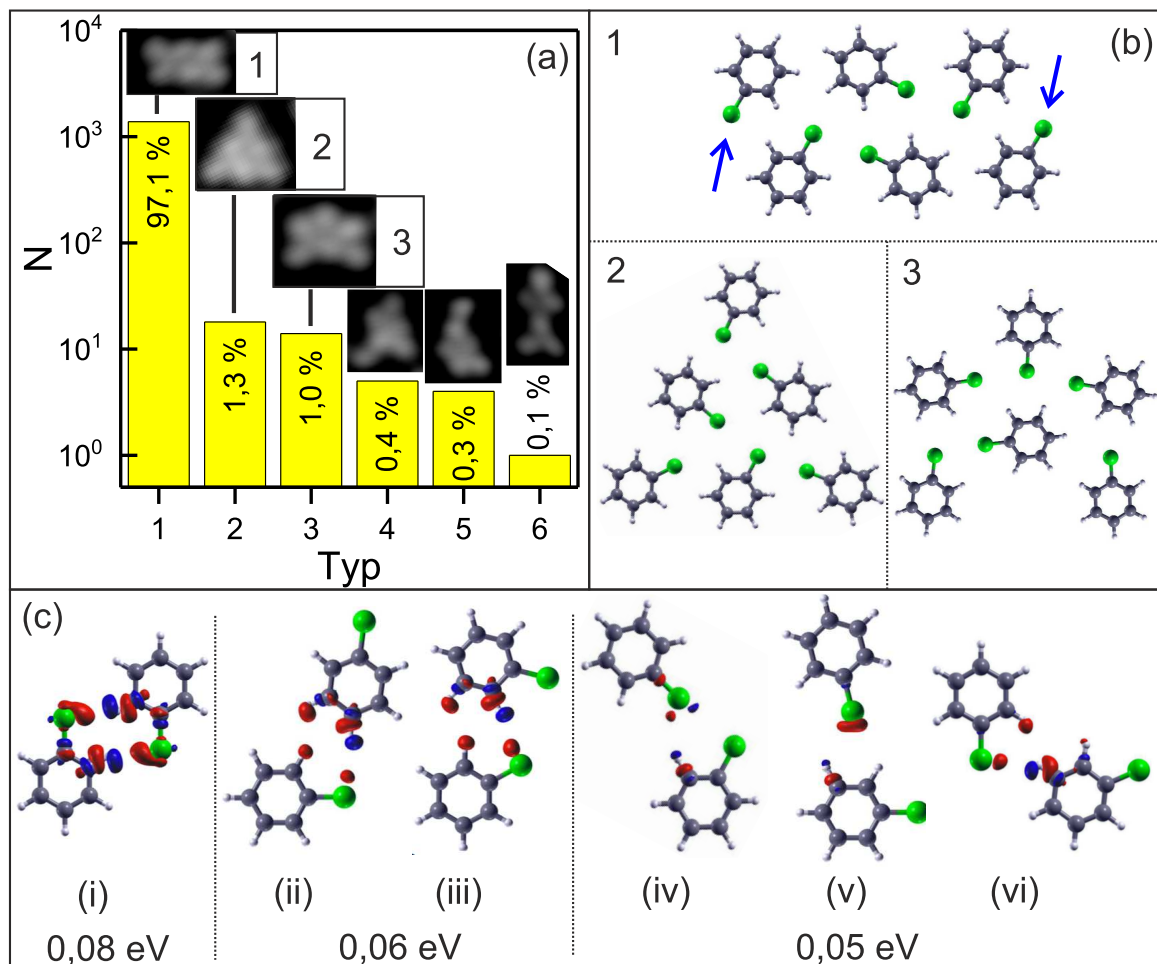
**Abbildung 4.2:** Einfluss der Adsorptionstemperatur auf die Clustergröße: (a,b) Chlorbenzolmoleküle bei 62 K adsorbiert: (a) RTM-Aufnahmen, Höhenskala als Inset in (c), [110]-Richtungen des Substrats mit rotem Stern angedeutet (0,1 V; 11,4 pA); (b) bedeckungsabhängige Clustergrößenverteilung ( $N_0=108..131$ ); (c,d) Chlorbenzolmoleküle bei 88 K adsorbiert: (c) RTM-Aufnahme (0,1 V; 5 pA); (d) Clustergrößenverteilung ( $N_0=2271$ ); (e,f) Brombenzolmoleküle bei 85 K adsorbiert: (e) RTM-Aufnahme (0,1 V; 9,8 pA); (f) Clustergrößenverteilung ( $N_0=1284$ ).

Grund dessen wird im Folgenden eine Bedeckung von 0,5 ML als eine mit der parallelen Adsorptionsgeometrie vollständig bedeckten Lage definiert. In den hier durchgeführten Experimenten liegt der Fokus auf Bedeckungen unterhalb von 0,5 ML, um ausschließlich die Adsorptionsgeometrie parallel zum Substrat zu erhalten.

In dem Bedeckungsbereich unterhalb von 0,5 ML bilden die Chlor- und Brombenzolkükle kleine Cluster, deren Größe von der Adsorptionstemperatur und von der Bedeckung abhängt. Für beide Moleküle sind die Cluster von der Struktur her ähnlich und die bevorzugte Anzahl an Molekülen in einem Cluster gleich (Abb. 4.2). Mit dieser Auflösung im RTM wird ausschließlich eine Erhebung im Einklang mit einer früheren Studie zu nicht-dissoziativer Adsorption von Brombenzol bei 80 K auf Cu(111) beobachtet [60]. Die Größe jeder einzelnen leicht ellipsoiden Erhebung legt nahe, dass eine solche Erhebung ein Molekül darstellt, was durch die Rechnungen von Daniel Miller unten bestätigt wird. Bei der niedrigsten Adsorptionstemperatur von 62 K schließen sich die Chlorbenzolkükle zu Clustern mit drei bis sieben Molekülen in einem Bedeckungsbereich von 0,88 Molekülen/nm<sup>2</sup> (0,22 ML) bis zu 0,96 Molekülen/nm<sup>2</sup> (0,24 ML, Abb. 4.2a,b) zusammen. Die Clustergrößenverteilungen haben ein Maximum bei den Tetrameren bei der geringsten Bedeckung (rot in Abb. 4.2b), zwei Maxima bei Tetrameren und Hexameren in der Mitte des Bedeckungsbereiches (grün und blau) und ein Maximum bei den Hexameren bei der höchsten Bedeckung (gelb). Da immer mehr Tetramere und Hexamere als Pentamere gezählt werden, werden Hexamere und Tetramere bevorzugt.

Um diese Bevorzugung der Tetramere und Hexamere zu bestätigen, wird der Einfluss von Temperatur und Bedeckung auf die Clustergrößenverteilung analysiert (Abb. 4.2c-f). Die Adsorptionstemperatur betreffend bilden die Moleküle hauptsächlich Hexamere bei einer zu oben ähnlichen Bedeckung, aber höheren Adsorptionstemperatur von 88 K (Abb. 4.2c,d). Die Bedeckung betreffend hat die Clustergrößenverteilung bei einer geringeren Bedeckung von 0,39 Molekülen/nm<sup>2</sup> (0,10 ML) ein Maximum bei den Tetrameren bei einer ähnlichen Adsorptionstemperatur von 85 K (Abb. 4.2e,f), hier für Brombenzolkükle gezeigt. Daher dominieren Tetramere bei niedrigerer Adsorptionstemperatur oder Bedeckung und die Hexamere bei höheren Adsorptionstemperaturen oder Bedeckungen. Wegen der Bevorzugung von gewissen Größen von Chlor- und Brombenzolclustern auf Cu(111) werden diese bevorzugten Cluster als magisch bezeichnet.

## 4.2 Wasserstoffbrückenbindungen



**Abbildung 4.3:** Hexamerstruktur: (a) Strukturverteilung der Chlorbenzolhexamere ( $N_0=1424$ ), repräsentative RTM-Aufnahmen der Cluster oberhalb der Balken (0,1 V; 8 pA), die drei am meisten vorkommenden Strukturen mit „1“, „2“ und „3“ bezeichnet (b) Kugel-Stäbchen-Modell der energetisch bevorzugten 2D-Gasphasen-Strukturen berechnet mit DFT, Bedeutung der blauen Pfeile im Text (c) Veränderungen in der Ladungsdichte durch der Bildung von Wasserstoffbrückenbindung für die stabilsten 2D Gasphasen-Dimere mit zugehöriger Bindungsenergie (unter der jeweiligen Struktur), Gewinn von Elektronenladung in rot und Verlust in blau ( $3 e/nm^3$ ).

Die magischen Cluster aus halogensubstituierten Benzolmolekülen werden nun geometrisch charakterisiert, um die für die Bildung dieser Cluster verantwortliche Wechselwirkung zu analysieren. Angefangen mit der Struktur der Hexamere (Abb. 4.3a), werden die am häufigsten vorkommenden Strukturen mit den von DFT bestimmten, stabilsten

2D Gasphasen-Strukturen des Hexamers des Chlorbenzols verglichen (Abb. 4.3b). Diese Rechnungen wurden von Daniel Miller durchgeführt. Der rhomboidische Cluster, Typ 1 mit einem Vorkommen von 97,1 %, besteht aus zwei Reihen mit je drei Molekülen. Der dreieckige Cluster, Typ 2 mit einer relativen Häufigkeit von 1,3 %, bildet ein gleichseitiges Dreieck aus den Molekülen. Der keilförmige Cluster, Typ 3 mit einer relativen Häufigkeit von 1,0 %, besteht aus drei Molekülpaaren, wobei das innere Paar gegen die Verbindungslinie der anderen Moleküle verschoben ist. Die anderen drei Strukturen, die seltener als in 1 % der Fälle vorkommen, werden durch ihre Seltenheit als Nicht-Gleichgewichtsstrukturen betrachtet, die aus der metastabilen Anlagerung eines Monomers an ein Pentamer oder aus zwei Trimeren entstehen.

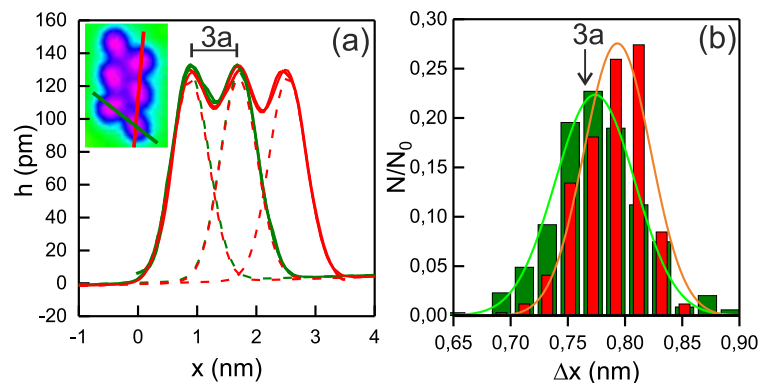
Die drei am häufigsten vorkommenden Strukturen sind die drei energetisch am stärksten bevorzugten 2D-Gasphasen-Strukturen mit berechneten Bindungsenergien von  $E_{B,1} = 0,57$  eV,  $E_{B,2} = 0,49$  eV und  $E_{B,3} = 0,48$  eV (Abb. 4.3b). Die Adsorption dieser drei thermodynamisch stabilsten Strukturen auf dem Substrat zeigt, dass diese Strukturen energetisch ähnlich stabil sind, was erklärt, warum alle drei in den RTM-Aufnahmen beobachtet werden.

Die Cluster werden in allen drei Fällen von Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert, die zwischen dem Chloratom und den Wasserstoffatomen des Nachbarmoleküls gebildet werden (Abb. 4.3c). Die Stärke der Wechselwirkung wird durch Ladungsaustausch in Ladungsgewinne (rot) und in Ladungsverluste (blau) an den an der Bindung teilhabenden Chloratomen und Wasserstoffatomen veranschaulicht. Die sechs stabilsten Konfigurationen zweier Chlorbenzolmoleküle in einer 2D-Gasphasen-Struktur gewähren einen Einblick in die Vielfalt der möglichen Strukturen. Für die Bindungsstärke aber ist die exakte Orientierung der Moleküle zueinander entscheidend. Wie an den Dimeren demonstriert, ist die Bindung zwischen Chloratom und Wasserstoffatom mit einem Winkel von  $90^\circ$  zur CCl-Bindung deutlich stärker (Typen (i) bis (iii)) als kleinere Winkel (Typen (iv) bis (vi)), weil sich die freien Elektronenpaare des Chloratoms im Chlorbenzol auch ungefähr rechtwinklig zur CCl-Bindung befinden. Verglichen mit der Wasserstoffbrückenbindung zwischen beispielsweise Wassermolekülen (0,2 eV bis 0,3 eV [12]), ist die hier behandelte Wasserstoffbrückenbindung mit Bindungsenergien von 0,04 eV bis 0,06 eV pro Bindung sehr schwach.

Innerhalb des rhomboidischen Hexamers sind drei anti-parallele Dimere mit ihren CCl-

Bindungen senkrecht zum benachbarten Dimer angeordnet. Diese Konfiguration ermöglicht die Bildung von drei Typ-(i)-, zwei Typ-(iv)- und drei Typ-(vi)-Anordnungen. Die dreieckige und die keilförmige Struktur beinhalten beide eine Typ-(i)-, drei Typ-(iv)- und zwei Typ-(v)-Anordnungen. Beide Strukturen unterscheiden sich lediglich in der letzten Bindung, welche vom Typ (iii) in der dreieckigen Struktur und von Typ (v) in der keilförmigen Struktur ist. Die Summe der Bindungsenergien dieser Anordnungen ergibt 0,44 eV, 0,39 eV und 0,38 eV für die rhomboidische, die dreieckige und die keilförmige Struktur und erklären die Reihenfolge der Vorkommen der drei Strukturen. Die Differenz zu den errechneten Bindungsenergien legt nahe, dass zusätzlich kooperative Effekte bei der Strukturbildung eine Rolle spielen.

Diese drei nicht-trivialen Beispiele veranschaulichen die Komplexität der Strukturbildung, da sich zwischen zwei halogensubstituierten Benzolmolekülen eine Vielzahl an Wasserstoffbrückenbindungen bilden lassen.



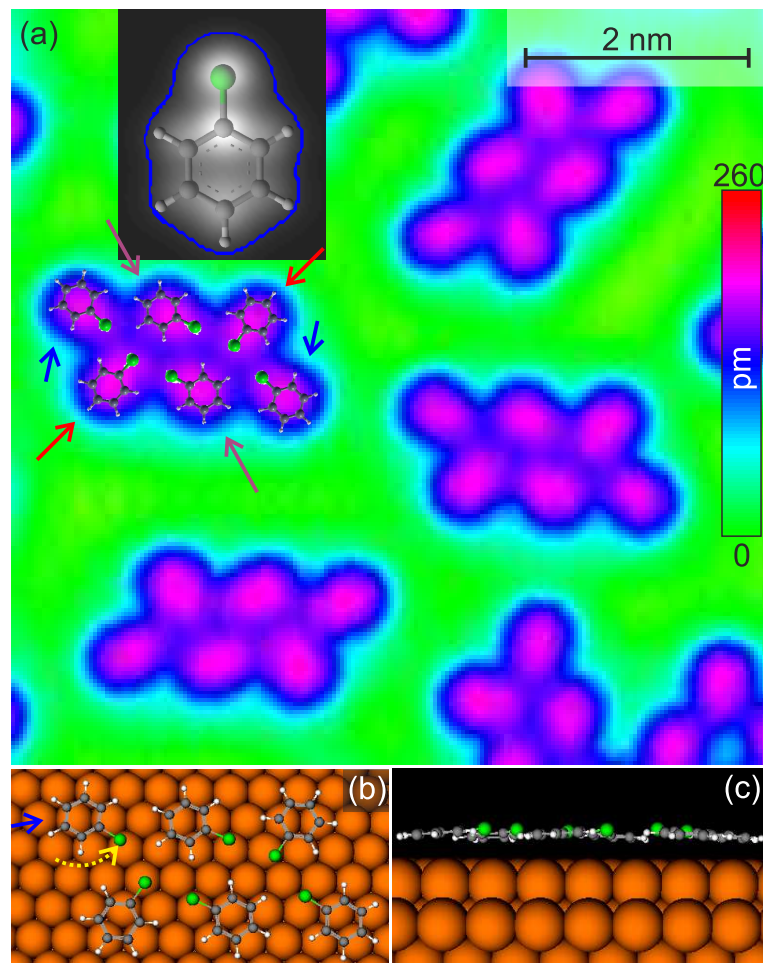
**Abbildung 4.4:** Intermolekulare Abstände in dem am häufigsten vorkommenden Hexamer: (a) Höhenprofile entlang der kurzen (grün) und langen (rot) Seite des rhomboidischen Hexamers wie im Inset mit Linien gekennzeichnet, mit Anpassung von Gauss-Kurven und der dreifachen Gitterkonstante von Cu(111) oberhalb der Profile eingezeichnet (b) Histogramm der Distanz zwischen Molekülen  $\Delta x$  entnommen aus den Anpassungen der Gauss-Kurven in (a) mit derselben Farbwahl ( $N_0 = 132$  entlang der kurzen Seite,  $N_0 = 343$  entlang der langen Seite).

Innerhalb des bevorzugten, rhomboidischen Hexamers auf dem Substrat werden die Abstände und die Orientierung der Moleküle zueinander bestimmt, um die DFT-Rechnungen bei der Suche nach der stabilsten Struktur anzuleiten. Die Höhenprofile<sup>1</sup> entlang der

<sup>1</sup> Es sei angemerkt, dass die im RTM gemessene Höhen nur scheinbare Höhen sind.

molekularen Erhebungen (durch Linien im Inset angedeutet) bestehen aus drei Maxima entlang der langen Seite (rot) und zwei Maxima entlang der kurzen Seite (grün, Abb. 4.4a). Eine Summe aus zwei und drei Gauss-Kurven passen jeweils zu diesen Höhenprofilen. Alle Gauss-Kurven weisen dieselben Anpassungsparameter mit der Breite von  $(0,35 \pm 0,05)$  nm und der Höhe von  $h = (130 \pm 10)$  pm auf, was den anfänglichen Eindruck bestätigt, dass jede Erhebung ein Molekül mit derselben Orientierung zum Substrat ist. Der jeweilige Abstand  $\Delta x$  wird aus den Anpassungen extrahiert und in einem entsprechenden Histogramm analysiert (Abb. 4.4b). Entlang der kurzen Seite beschreibt eine Normalverteilung die Abstandsverteilung sehr gut. Das Maximum bei  $(0,77 \pm 0,03)$  nm entspricht innerhalb des Fehlers der dreifachen Gitterkonstante von Cu(111) ( $3a = 0,765$  nm). Eine ähnliche Anpassung mit einem Mittelwert von  $(0,79 \pm 0,03)$  nm beschreibt aber die Abstandsverteilung entlang der langen Seite nur ungenügend. Das deutet darauf hin, dass es mehr als einen Abstand zwischen den Molekülen entlang der langen Seite des rhomboidischen Hexamers gibt. Die exakten Werte der beiden Abstände lassen sich aus den RTM-Aufnahmen wegen der lateralen Ungenauigkeit in der Aufzeichnung (etwa 10 pm) nicht verlässlich voneinander trennen.

Dennoch kann im Folgenden die Orientierung der Moleküle innerhalb des rhomboidischen Hexamers bestimmt werden, um damit die zwei Abstände in der Abstandsverteilung zu erklären. Tersoff-Haman-Simulationen (von Daniel Miller) sagen vorher, dass die Abbildung der Moleküle in den RTM-Aufnahmen eine Birnen-Form mit der kleineren Seite am Chlorende des Chlorbenzolmoleküls hat (Inset in Abb. 4.5a). Mit einer funktionalisierten Spitze aufgenommen, hat die eigentlich ellipsoide Abbildung der Chlorbenzolmoleküle tatsächlich ein kleineres und ein breiteres Ende. Diese Birnen-Form wird daher ausgenutzt, um die Orientierung der Chlorbenzolmoleküle innerhalb der rhomboidischen Hexamere zu bestimmen (Abb. 4.5a, Moleküle in einem Hexamer überlagert). Das innere Molekülpaar (violette Pfeile) ist anti-parallel angeordnet, um zwei Wasserstoffbrückenbindungen untereinander in der stärksten Anordnung vom Typ (i) in Abb. 4.3c zu bilden. Die nächsten beiden Moleküle, die an jeder Seite des inneren Dimers sitzen (rote Pfeile), liegen mit ihrer CCl-Bindung rechtwinklig zu der CCl-Bindung der inneren Moleküle. Durch diese Orientierung binden diese Moleküle mit zwei Anordnungen vom Typ (iv) und zwei vom Typ (v) an das innere Dimer. Die zwei Chlorbenzolmoleküle, die am weitesten vom inneren Dimer weg sind (blaue Pfeile), lagern sich parallel an ihre Nachbarn an um vier Anordnungen vom Typ (iv) in das Hexamer einzubringen.



**Abbildung 4.5:** Orientierung der Moleküle in dem am häufigsten vorkommenden Hexamer: (a) RTM-Aufnahme in Falschfarben, Inset: simulierte RTM-Aufzeichnung eines Chlorbenzolmonomers auf Cu(111) bei einer Tunnelspannung  $+0,1$  V, halbtransparentes Kugel-Stäbchen-Modell des Chlorbenzols überlagert in der simulierten RTM-Aufnahme und einem Hexamer; Erklärung der Pfeile im Text (Höhenskala rechts im Bild,  $0,1$  V;  $5,4$  pA) (d) Draufsicht und (e) Seitenansicht des DFT-Modells des Hexamers, Modell auch in Hexamer in (a) überlagert.

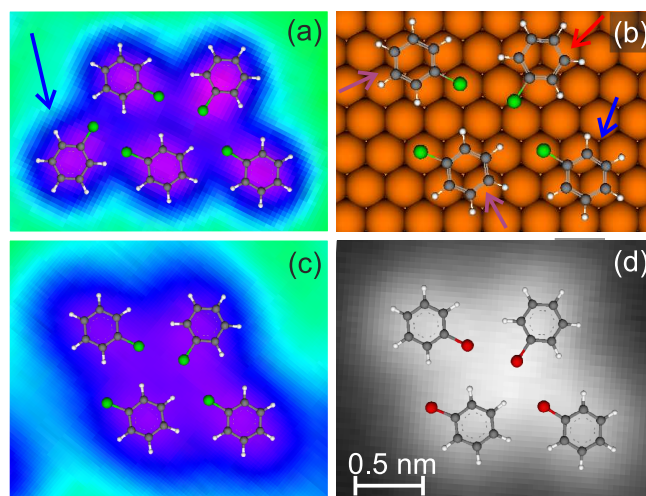
Diese Konfiguration entspricht dem stabilsten Hexamer, das von Daniel Miller unter einem Dutzend verschiedener Konfigurationen mit verschiedensten Orientierungen der Moleküle bestimmt wird, in der auch die stabilste 2D Gasphasen-Struktur enthalten ist (Abb. 4.5b). Die optimierte Orientierung des berechneten Hexamers passen exakt zu den Orientierungen, die in der RTM-Aufzeichnung bestimmt wurden. Im Vergleich zu dem stabilsten 2D-Gasphasen-Hexamer (1 in Abb. 4.3b) sind die äußersten Chlorbenzolmoleküle (blaue Pfeile) um  $90^\circ$  entlang der gelben gestrichelten Linie gedreht, was ihr



Chloratom näher an den bevorzugten Adsorptionsplatz führt (Abb. 4.5c), denn mit dieser Umorientierung des Moleküls wird das Chloratom von einem Muldenplatz des Substratgitters zu einem Platz ungefähr oberhalb eines Substratatoms gedreht. Die gesamte Bindungsenergie des Hexamers auf Cu(111) beträgt 9,03 eV (1,51 eV/Molekül) und ist damit etwa 0,07 eV/Molekül stärker als sechs einzeln auf dem Substrat adsorbierte Chlorbenzolmoleküle.

Die Umorientierung der Moleküle innerhalb des Hexamers und die kleine Abweichung vom bevorzugten Adsorptionsplatz des Monomers deutet darauf hin, dass ein feines Gleichgewicht zwischen diesen beiden Wechselwirkungen der Chlorbenzolmoleküle mit dem Substrat und mit anderen Chlorbenzolmolekülen herrscht. Es ist bemerkenswert, dass die verschiedenen Orientierungen der Chlorbenzolmoleküle zueinander zu verschiedenen Abständen zwischen den Molekülen führen. Der Abstand der Moleküle im Modell wird über den Abstand der Kohlenstoffatome der jeweiligen CCl-Bindung zueinander mit den Abständen aus den Abstandsverteilungen verglichen, da sich diese Kohlenstoffatome ungefähr mittig der Erhebungen in der RTM-Aufzeichnung befinden (Abb. 4.5a). Entlang der kurzen Seite beträgt der Abstand 0,80 nm und stimmt damit mit dem gemessenen Abstand der Moleküle im Höhenprofil von  $(0,77 \pm 0,03)$  nm überein. Am wichtigsten ist die Tatsache, dass es entlang der langen Seite des rhomboidischen Hexamers zwei Molekülabstände gibt. Während die beiden Chlorbenzolmoleküle oben links in Abb. 4.5b parallel adsorbiert sind und damit einen Abstand von genau drei Gitterkonstanten des Substrates haben, ist der Abstand vom mittleren Chlorbenzolmolekül zum rechten Chlorbenzolmolekül um 0,03 nm länger als der dreifache Gitterabstand des Substrates. Beide Abstände sind innerhalb der Fehlertoleranzen des bestimmten Mittelwertes für diese Abstände von  $(0,79 \pm 0,03)$  nm, was das Vorkommen von zwei Abständen im Abstandshistogramm erklärt. Daher stimmen die DFT-Rechnungen und Ergebnisse der Auswertungen der RTM-Aufnahmen überein.

Falls eines der äußersten Chlorbenzolmoleküle (blaue Pfeile in Abb. 4.5a,b) aus dem Hexamer entfernt wird, dann bleibt ein Pentamer übrig. In dem Pentamer ist ein Chlorbenzolmolekül durch zwei Wasserstoffbrücken mit einer Typ-(iv)- und einer Typ-(v)-Anordnung (aus Abb. 4.3c) wesentlich schwächer als die anderen Chlorbenzolmoleküle in dieser Struktur gebunden (blauer Pfeil in Abb. 4.6a). Da diese Molekülkonfiguration des Pentamers als einzige in den RTM-Aufzeichnungen beobachtet wird, erklärt die Bindungssituation des schwach gebundenen Chlorbenzolmoleküls die vermehrte



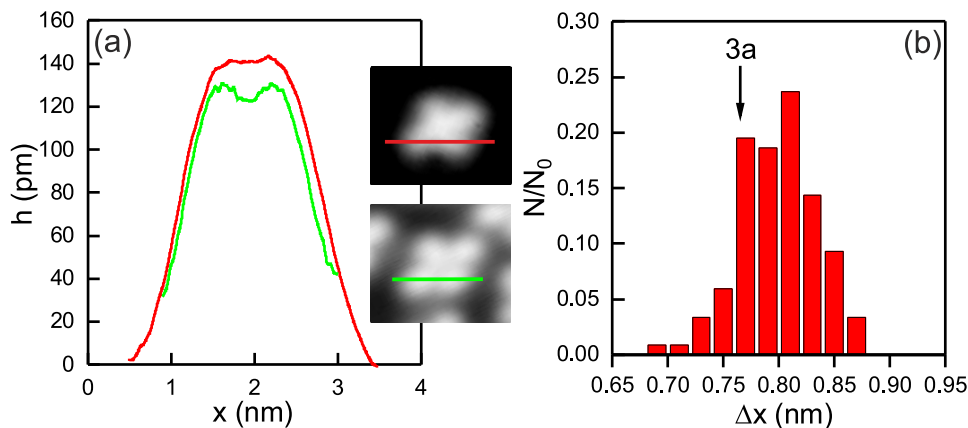
**Abbildung 4.6:** Struktur des Pentamers und des Tetramers: RTM-Aufnahmen des Chlorbenzoltetramers, schwach gebundenes Molekül mit blauem Pfeil markiert (0,1 V; 5,4 pA); (b) Strukturmodell des Chlorbenzoltetramers auf Cu(111); (c,d) RTM-Aufnahmen vom (c) Chlor- und (d) Brombenzoltetramer mit Strukturmodell des Chlorbenzoltetramers (Chloratome hier in rot) überlagert (-0,1 V; 2 pA).

Bildung von Chlorbenzolphexameren und Tetrameren auf Cu(111), was in Abb. 4.2b in den Clustergrößenverteilungen gezeigt wird.

In der Tat führt das Entfernen des schwach gebundenen Chlorbenzolmoleküls aus dem Pentamer zu der energetisch stabilsten Struktur des Chlorbenzoltetramers (Abb. 4.6b). Die Bindungsenergie des Tetramers ist mit 5,64 eV (1,41 eV/Molekül) nur 0,01 eV/Molekül schwächer gebunden als das Hexamer.

Innerhalb des Tetramers sind alle bis auf ein Chlorbenzolmolekül über drei Wasserstoffbrücken gebunden. Das Chlorbenzolmolekül mit nur zwei Bindungen zu den Nachbarmolekülen (blauer Pfeil) wird eine Typ-(ii)- und eine Typ-(iv)-Anordnung wie auch die äußersten Chlorbenzolmoleküle des Hexamers (blaue Pfeile in Abb. 4.5c) gebunden. Im Vergleich zum schwach gebundenen Chlorbenzolmolekül im Pentamer ist damit der Unterschied zwischen der Typ-(ii)- und der Typ-(v)-Anordnung entscheidend für die relative Stabilität des Chlorbenzoltetramers gegenüber dem Chlorbenzoltetramer.

Auch dieses von Daniel Miller errechnete Modell passt in die RTM-Abbildung des Chlorbenzoltetramers. In den RTM-Abbildungen gibt es keinen Unterschied zwischen den Chlor- und den Brombenzoltetrameren (Abb. 4.6c,d).



**Abbildung 4.7:** Geometrievergleich von Brombenzol- und Chlorbenzolstrukturen: (a) Höhenprofile entlang der gleichen Seite des Brombenzol- (rot) und Chlorbenzoltetramers (grün) (Brombenzol: 0,1 V; 2 pA, Chlorbenzol: 0,1 V; 4 pA) (b) Abstandsverteilung der Brombenzole innerhalb des Brombenzoltetramers ( $N_0 = 118$ ), dreifacher Gitterabstand  $3a$  von Cu(111) eingezeichnet.

In ihren Höhenprofilen haben die Moleküle entlang der gleichen Seite des Chlor- und Brombenzoltetramers die gleichen Abstände, die Höhenprofile unterschieden sich nur in den Höhen der Moleküle und damit dem Überlapp ihrer Gauss-Funktionen (Abb. 4.7a). Die Vergleichbarkeit zwischen den Chlor- und Brombenzolstrukturen liefert die Abstandsverteilung der Brombenzole innerhalb des Brombenzoltetramers (Abb. 4.7b). Analog zu der Abstandsverteilung der langen Seite des rhomboidischen Chlorbenzolhexamers (Abb. 4.4b), folgt auch die Abstandsverteilung keiner Standardverteilung. Dieses Mal ist der Hinweis auf mehrere enthaltene Abstände zwischen den Brombenzole eindeutig, da die Verteilung zwei Maxima hat: ein Maximum bei  $(0,77 \pm 0,01)$  nm und ein Maximum bei  $(0,81 \pm 0,01)$  nm. Der kürzere Abstand passt wieder exakt zu  $3a$  von Cu(111) und das zweite Maximum bei größerem Abstand lässt sich mit dem Maximum in der Abstandsverteilung entlang der langen Seite des rhomboidischen Chlorbenzolhexamers ( $(0,81 \pm 0,1)$  nm, Abb. 4.5b) vergleichen.

Daraus, dass die Abstände der Moleküle innerhalb der Strukturen, die äußere Form der Tetramere und das Modell des Chlorbenzoltetramers in der RTM-Aufnahme des Brombenzoltetramers passen, wird geschlossen, dass Brom- und Chlorbenzol in sehr ähnlichen über Wasserstoffbrücken gebundenen Strukturen auf Cu(111) adsorbieren und somit die Wahl des Halogensubstituenten eine untergeordnete Rolle spielt.

### 4.3 Zusammenfassung

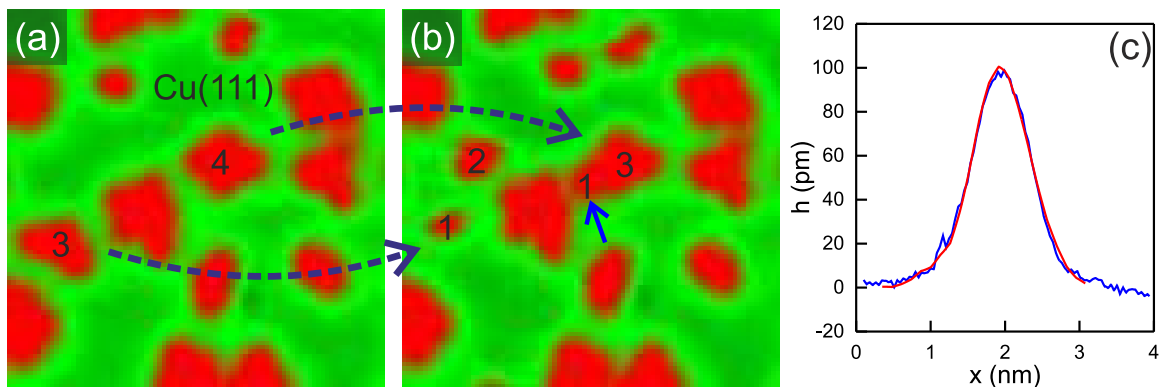
Chlor- und Brombenzolmoleküle adsorbieren bei Bedeckungen unterhalb einer halben ML mit ihrem  $\pi$ -System fast parallel zu Cu(111), was die unerwartete Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Chloratom und den Wasserstoffatomen benachbarter Moleküle in Konkurrenz zur Wechselwirkung mit dem Substrat ermöglicht. Auf Grund der Schwäche der Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Chlor- oder Brombenzolmolekülen sind nur bestimmte Clustergrößen bei den hier betrachteten Temperaturen stabil und somit ergeben sich magische Cluster, die sich vor allem durch die Art und die Anzahl der Wasserstoffbrücken stabilisieren.

## KAPITEL 5

# Photolyse des Brombenzols auf Cu(111)

Photonen der Wellenlängen von 330 nm und 400 nm führen zu denselben photoinduzierten Veränderungen der Brombenzolstrukturen bei Temperaturen von unter 11 K, welche in zwei verschiedenen Beispielen beschrieben und charakterisiert werden.

### 5.1 Clusterzerfall



**Abbildung 5.1:** Laser-induzierter Strukturzerfall: Brombenzolcluster in rot (a) vor und (b) nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 330 nm ( $3.77 \text{ eV}$ ,  $1,0 \cdot 10^6$  Photonen/Molekül) auf Cu(111) in grün, Zerfall von einigen Brombenzolclustern mit gestrichelten blauen Pfeilen angedeutet ( $-0,5 \text{ V}$ ;  $2 \text{ pA}$ ) (c) Höhenprofil eines Monomers nach dem Zerfall eines Clusters (rot) und vor der Bestrahlung (blau) entlang der durch den blauen Pfeil in (b) angedeuteten Richtung.

Während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 330 nm ( $1,0 \cdot 10^6$  Photonen/Molekül) zerfallen ein Brombenzoltetramer (oberer gestrichelter Pfeil) und ein Brombenzoltrimer (unterer gestrichelter Pfeil) in kleinere Teilchen (Abb. 5.1). Der Vergleich der Höhenprofile des Brombenzolmonomers (blau, Abb. 5.1c) und dieses kleineren Teilchens (rot) macht deutlich, es sich bei den jeweils kleineren Teilchen um ein Brombenzolmonomer handelt. Die Brombenzolcluster zerfallen damit strahlungsinduziert durch die Abspaltung meistens einzelner, intakter Moleküle.

Bei weiterer Bestrahlung der Probe mit Photonen der Wellenlängen von 330 nm und 400 nm brechen immer mehr der in Abschnitt 4.1 besprochenen magischen Cluster auf, wofür beispielsweise in den Tetrameren mindestens zwei schwache Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden müssen<sup>1</sup>.

Einen Hinweis auf den Ursprung des Clusterzerfalles liefert eine Betrachtung des Dissoziationsprozesses einiger Brombenzolmoleküle.

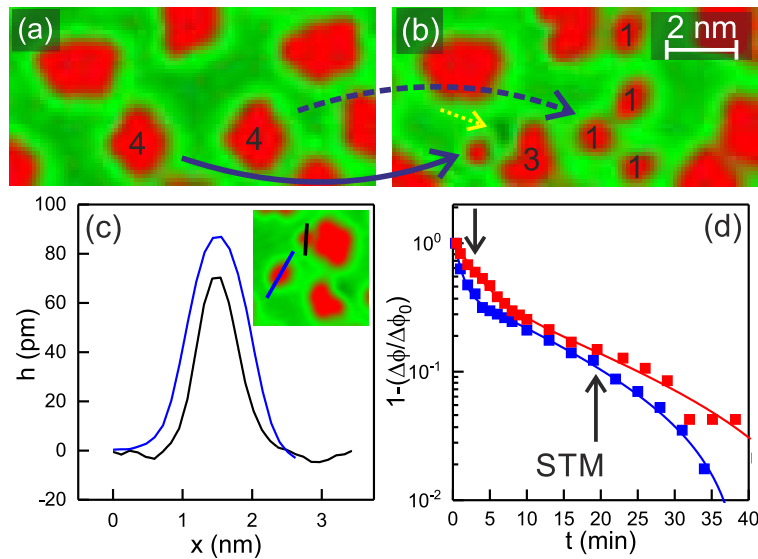
## 5.2 Moleküldissoziation

In einem anderen Beispiel wird die Probe mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm ( $2,0 \cdot 10^7$  Photonen/Molekül) bestrahlt. Ein Brombenzoltetramer zerfällt in vier intakte Monomere (gestrichelte, blaue Linie von Abb. 5.2a zu b). Neben dem Tetramer zerfällt ein benachbartes Tetramer in ein Trimer und ein Paar bestehend aus einer kleineren Erhebung und einer winzigen Vertiefung (durchgezogener, blauer Pfeil). Das Paar befindet sich an der Stelle, wo sich ein Brombenzolmolekül vor der Bestrahlung befand. Die scheinbare Höhe einer solchen neuen Erhebung (schwarz, Abb. 5.2c) ist deutlich kleiner als die scheinbare Höhe eines intakten Brombenzolmoleküls (blaue Linie).

Aufgrund der Beobachtungen in den RTM-Aufnahmen nach den Bestrahlungen wird aus der Erscheinung der neuen Partikel auf dem Substrat auf eine Dissoziation der Brombenzolmoleküle auf Cu(111) mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm (im blauen Spektralbereich) geschlossen.

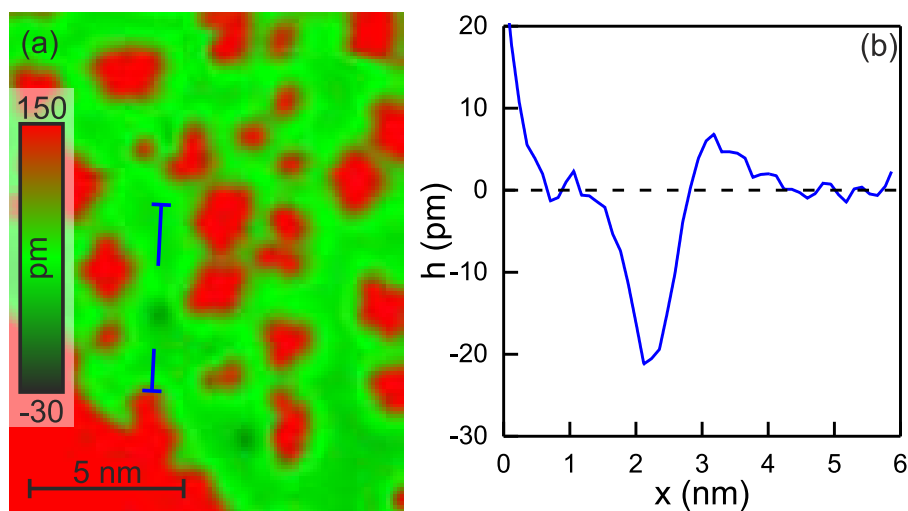
---

<sup>1</sup> Die Struktur der Cluster wird in Abschnitt 4.2 detailliert besprochen



**Abbildung 5.2:** Laser-induzierte Moleküldissoziation: Brombenzolcluster in rot (a) vor und (b) nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge 400 nm ( $3,10 \text{ eV}$ ,  $5,6 \cdot 10^6 \text{ Photonen/Molekül}$ ). Zerfall eines Brombenzolcluster mit gestricheltem Pfeil und Dissoziation eines Brombenzolimoleküls mit durchgezogenem Pfeil markiert, ein gelber Pfeil zeigt eine winzige Vertiefung (c) Höhenprofil eines intakten (blau) und eines reagierten (schwarz) Brombenzolimoleküls nach der Bestrahlung, zugehöriges Bild als Inset ( $-0,5 \text{ V}$ ;  $2 \text{ pA}$ ), (d) relative Änderung der Austrittsarbeit ( $1 - (\Delta\phi(t)/\Delta\phi_0)$ ) gegen die Bestrahlungsdauer  $t$  bei einer Bedeckung von 3 ML gemessen mittels 2PPE bei 90 K mit Photonen der Wellenlänge von 350 nm ( $3,55 \text{ eV}$ ) unter zwei verschiedenen Photonendosisraten von  $6,6 \cdot 10^4 \text{ Photonen/Molekül}\cdot\text{min}$  (rote Quadrate,  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) und von  $3,3 \cdot 10^5 \text{ Photonen/Molekül}\cdot\text{min}$  (blaue Quadrate,  $5 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ ), von (a) nach (b) verwendete Photonendosis markiert für beide Fluenzen mit schwarzem Pfeil.

Diese Annahme wird innerhalb des gemeinsamen Projektes durch die 2PPE-Experimente von Ishita Agarwal bewiesen [93], denn sie misst eine Änderung der Austrittsarbeit  $\phi$  mit andauernder Bestrahlung von mit 3 ML Brombenzol bedecktem Cu(111) als ein Anzeichen für eine Änderung der Ladungsverteilung auf der Oberfläche (Abb. 5.2d, [93]). Wie schon in Abschnitt 2.3.2 (Seite 29) beschrieben, wird die Austrittsarbeit aus der unteren Kante des Energiespektrums der Photoelektronen bestimmt. Während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 350 nm wird die Probe bei 90 K gehalten. Mit fortschreitender Bestrahlungsdauer  $t$  ( $6,6 \cdot 10^4 \text{ Photonen/Molekül}\cdot\text{min}$  in rot und  $3,3 \cdot 10^5 \text{ Photonen/Molekül}\cdot\text{min}$  in blau) wächst die Austrittsarbeit in zwei verschiedenen Prozessen. Das anfängliche, schnelle Wachstum dominiert bis zu einer



**Abbildung 5.3:** Höhenprofil einer Vertiefung: (a) RTM-Aufnahme (-0,5 V; 1 pA) (b) Höhenprofil entlang der blauen Linie in (a).

Zeit von etwa 5 Minuten und wird als transiente Akkumulation der Elektronen in der Brombenzolschicht interpretiert [93]. Der langsame Anstieg der Austrittsarbeit unterscheidet sich im Vergleich zum starken Unterschied der verwendeten Laserfluenzen relativ wenig mit 0,055 eV/min bei einer Dosisrate von  $3,3 \cdot 10^5$  Photonen/Molekül·min und mit 0,049 eV/min bei einer Dosisrate von  $6,6 \cdot 10^4$  Photonen/Molekül·min. Damit ist diese Rate fast unabhängig von der Laserfluenz und wird mit der Dissoziation der Brombenzolmoleküle in Verbindung gebracht. Alles in allem beweist die Änderung der Austrittsarbeit die Dissoziation von Brombenzol bei diesen Photonen-Energien. Die Experimente im RTM stellen dabei Momentaufnahmen nach einer bestimmten Zeit im Verlauf der Austrittsarbeit dar und bestätigen so die Interpretation der 2PPE-Experimente. In den RTM-Aufnahmen sind noch nicht alle Moleküle dissoziiert, aber der anfängliche, schnelle Prozess ist bereits vollständig abgelaufen.

Das Höhenprofil der kleinen Vertiefungen (Abb. 5.3) passt in etwa zu dem Erscheinungsbild und dem Höhenprofil der Bromatome nach der thermischen Dissoziation von Brombenzol auf Cu(111) bei den hier verwendeten Tunnelparametern [29]. Daher wird die kleine Erhebung wie auch in [60] den Phenylresten zugeordnet.

Auf Basis der vorhergegangenen Ergebnisse werden nun die drei möglichen Mechanismen der Dissoziation der CBr-Bindung diskutiert, um eine Vermutung des zu Grunde liegenden



Prozesses zu erörtern: Lochtransfer, resonante Anregung und Elektronentransfer. Für den Lochtransfer werden Elektronen durch Laseranregung aus besetzten in unbesetzte Zustände des Substrates angeregt und hinterlassen dann Löcher unterhalb des Fermi-niveaus. Eines der entstandenen Löcher könnte in das höchste, besetzte Molekülorbital (HOMO) des Brombenzolkörpers diffundieren und ein Brombenzolkation erzeugen. Diese Entvölkerung eines bindenden Zustandes im Molekül könnte die C-Br-Bindung schwächen und zur Dissoziation führen. Experimente an Brombenzolkationen in Gasphase haben aber gezeigt, dass zur Dissoziation ein weiteres Photon mit einer Wellenlänge von etwa 500 nm absorbiert werden muss [94]. Es handelt sich bei der Dissoziation über den Lochtransfer um einen Zwei-Photonen-Prozess. In den hier präsentierten RTM-Experimenten können wegen der niedrigen Laserfluenz Mehr-Photonen-Prozesse ausgeschlossen werden.

Bei der resonanten Laseranregung werden die Elektronen aus dem HOMO in das niedrigste, unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angeregt. Es ist wohlbekannt, dass die Population des LUMO des Brombenzolkörpers zur Dissoziation führt. In der Flüssigphase liegt die Lücke zwischen HOMO und LUMO bei 4,5 eV ( $\sim 266$  nm). Damit Photonen mit einer Energie von 3,1 eV diesen Übergang resonant anregen können, muss sich infolge der Adsorption die Lücke zwischen HOMO und LUMO um 1,4 eV verkleinern. Die Wechselwirkung des Brombenzolkörpers zur Oberfläche steht fast im Gleichgewicht zur schwachen Wasserstoffbrücke zu anderen Brombenzolkörpern mit Bindungsenergien von unter 0,06 eV pro Bindung (Abschnitt 4.2) und kann damit nicht wesentlich stärker als die Brückenbindung sein. Deshalb sollte die Wechselwirkung die Lücke zwischen HOMO und LUMO nicht um 1,4 eV verkleinern können. Daher halte ich eine resonante Anregung für unwahrscheinlich.

Für den Elektronentransfer werden die Elektronen durch die Laseranregung von besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände des Substrates angeregt. Diese angeregten Elektronen können das LUMO des Brombenzols bevölkern und so die Dissoziation einleiten. Das Fermi-niveau des Substrates muss in der Energielücke zwischen dem HOMO und dem LUMO liegen. Daher wird grundsätzlich weniger Energie zur Besetzung des LUMO als für den resonanten HOMO-LUMO-Übergang benötigt. Das ist bereits aus der Elektro-solvatation (Abschnitt 1.3.3 auf Seite 17) bekannt und kann die Dissoziation von Chlorbenzol und Phenol auf Ag(111) bei einem Schwellenwert in der Photonenenergie von 3,5 eV [59, 95] erklären. Die Energieschwellen zur Dissoziation liegen tatsächlich im Energiebereich der hier verwendeten Photonenenergien von 3,10 eV und 3,77 eV. In den

2PPE-Spektren wird bei Brombenzol auf Cu(111) ein Zustand bei etwa 3,0 eV oberhalb des Fermi-niveaus bevölkert, welcher in den RTM-Experimenten strahlungsinduziert von den Elektronen besetzt werden kann [93].

Im Vergleich zu den anderen Mechanismen scheint der Elektronentransfer als einziges plausibel und kann auch die in Abb. 5.1 beobachtete Spaltung der Cluster erklären: Wenn die Elektronen ein unbesetztes Orbital in den Brombenzolküchen bevölkern, erzeugen sie damit bis zur Dissoziation oder Relaxation zurück ins Metall kurzzeitig ein Brombenzolanion. Wenn zwei Moleküle gleichzeitig ionisiert werden, stoßen sie sich gegenseitig ab, was zur Spaltung des Clusters führen könnte, falls dieser Prozess schneller als die Dissoziation sowie als die Relaxation des Elektrons zurück ins Substrat ist.

Alles in allem dissoziieren die Brombenzolküchen auf Cu(111) unter der Bestrahlung mit sichtbarem Licht der Wellenlänge von 400 nm wahrscheinlich über den Elektronentransfer vom Substrat ins LUMO des Moleküls.

### 5.3 Zusammenfassung

Die Bestrahlung mit Photonen im Wellenlängenbereich des sichtbaren Lichtes (blau, 400 nm) ist schon ausreichend, um Brombenzol auf Cu(111) vermutlich durch Elektronentransfer zu dissoziieren. Dabei spiegelt sich der katalytische Charakter der Oberfläche vor allem darin wieder, Elektronen nahe dem Fermi-niveau innerhalb der Energielücke zwischen dem HOMO und LUMO des Brombenzols für eine nicht-resonante Anregung und anschließende Population anti-bindender Molekülorbitale zur Verfügung zu stellen. Der Zerfall der magischen Brombenzolcluster stellt einen interessanten Anhaltspunkt dar, was auf eine zwischenzeitliche Coulomb-Abstoßung nach der Ionisierung mehrerer Brombenzolküchen in einem Cluster hindeutet.

## KAPITEL 6

---

# Auf der Spur solvatisierter Elektronen in Eisstrukturen

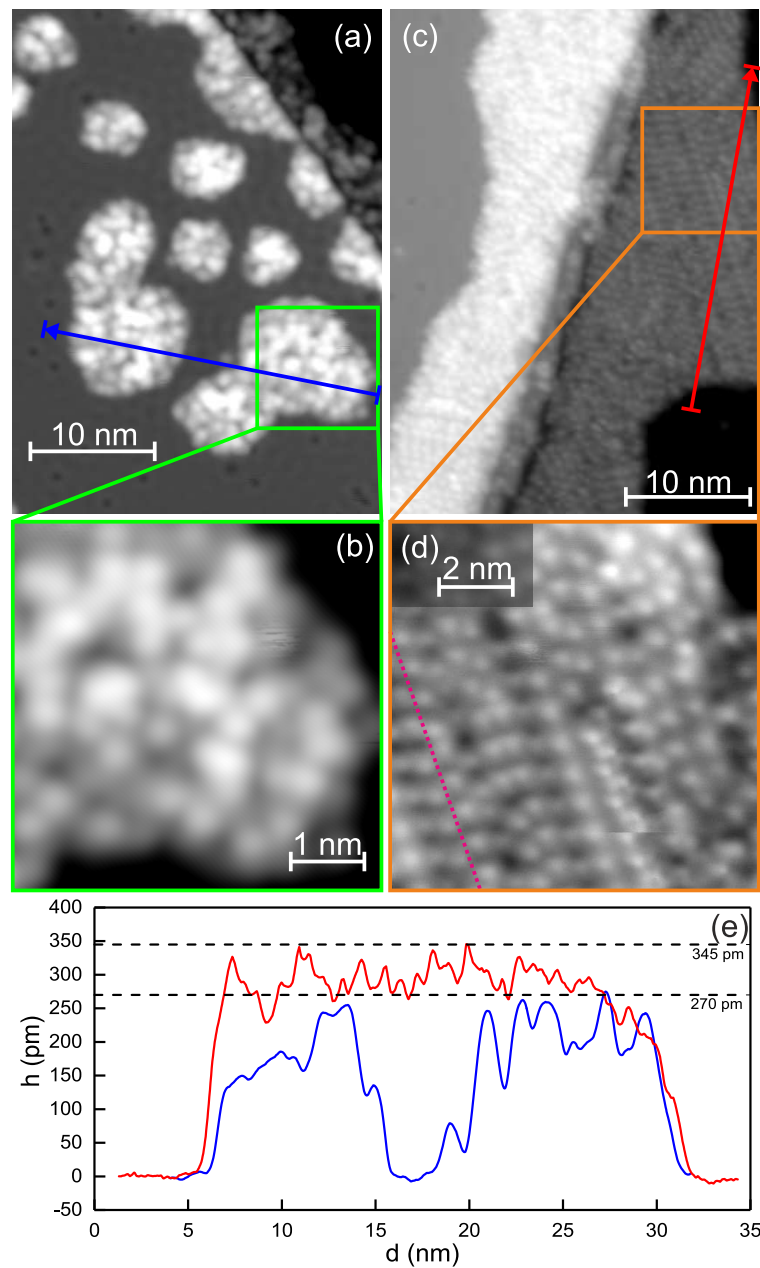
---

Die Strukturen, die im Folgenden bestrahlt werden, sind bereits früher auf Cu(111) gewachsen worden [63–66]. Daher befindet sich eine ausführliche Diskussion dieser Strukturen in der Einführung in Abschnitt 1.3.2. Vor den Experimenten mit solvatisierten Elektronen werden amorphes und kristallines Eis reproduziert, um sich auf das umfangreiche Wissen über diese berufen zu können.

### 6.1 Amorphes und kristallines Eis

Nach dem Aufdampfen von 0,9 Doppellagen (BL) des Eises bei 88 K auf Cu(111), dekoriert das erhaltene amorphe, poröse Eis die Stufenkanten und bildet einige Inseln auf den Terrassen mit Durchmessern zwischen 5 nm und 25 nm (Abb. 6.1a). Die scheinbare Höhe dieser Strukturen liegt zwischen 0,15 nm und 0,3 nm (blau in Abb. 6.1e), was bereits den geometrischen Höhen von 0,5 nm und 1,1 nm zugeordnet wurde [40]. Der amorphe Charakter ist auf den Inseln durch die Teilchenverteilung ohne jegliche Ordnung klar zu erkennen (Abb. 6.1b).

Nach dem Ausheilen der Strukturen bei 114 K–117 K nimmt die Anzahl der Inseln auf den Terrassen ab, während sich ihre Durchmesser auf 10 nm bis 30 nm vergrößern. Die Stufenkanten sind vollständig mit Eisstrukturen bedeckt (Abb. 6.1c). Die scheinbaren



**Abbildung 6.1:** Eisstrukturen: RTM-Aufnahmen (a,b) amorphes, poröses Eis (0,1 V; 8 pA) (c,d) kristallines Eis (-0,1 V; 2 pA), (e) Höhenprofil der Eisstrukturen entlang der Linie markiert in (a) und (c), Pfeilenden in Richtung des Profils.

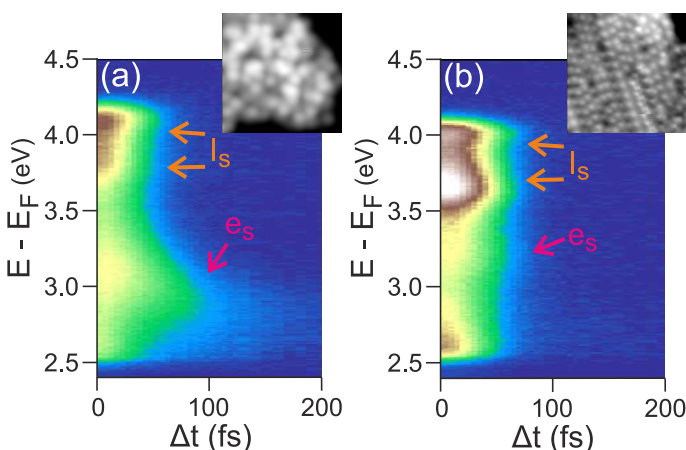
Höhen der Eisstrukturen steigen auf 0,25 nm bis 0,35 nm (rot in Abb. 6.1e), was Höhen von drei bis fünf BLn entspricht [65]. Der kristalline Charakter ist auf den Eisoberflächen

durch die einheitliche Teilchenverteilung mit langreichweitiger Ordnung klar zu erkennen (Abb. 6.1d). Es sei noch einmal daran erinnert, dass es sich bei den einzelnen Erhebungen auf der Eisoberfläche um einzelne Moleküle handelt [66], die auf den ersten beiden gefüllten BLn die nächsten teilweise gefüllten Lagen mit charakteristischen Überstrukturen bilden [65]. Die hier gewachsenen Inseln weisen (2x2)- und (2x1)-Überstrukturen auf ((2x1) entlang der gestrichelten Linie in Abb. 6.1d, [64]).

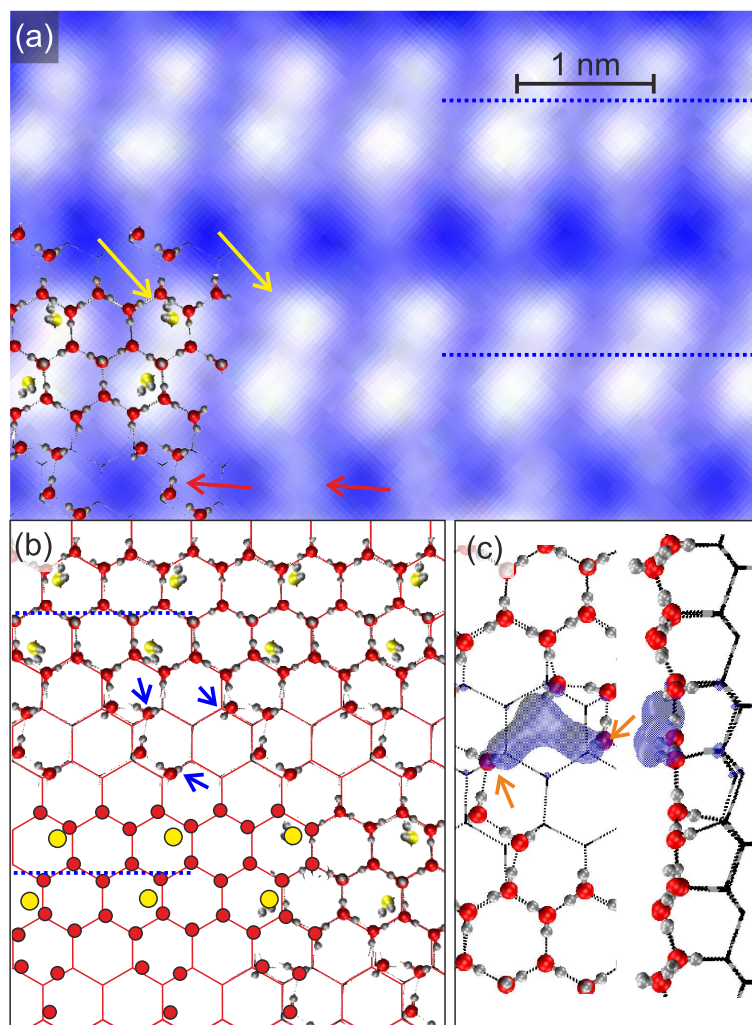
Weil alle Eigenschaften wie die Form und scheinbare Höhe sowie die Struktur an der Oberfläche mit den in der Einführung diskutierten Strukturen übereinstimmen, kann auf das reichhaltige Vorwissen über diese Strukturen zurückgegriffen werden.

Die zeitliche Entwicklung des Solvationsprozesses wurde bereits zuvor auf die amorphen Strukturen bezogen und Unterschiede zu anderen Strukturen herausgearbeitet [40]. Die Elektronensolvatation unterscheidet sich auch deutlich für die hier untersuchten Strukturen, die Dr. Julia Stähler mittels 2PPE untersucht hat: Zwischen 2,6 eV und 3,2 eV ist klar die Besetzung der Solvationszustände durch Elektronen für Verzögerungen  $\Delta t$  über 50 fs zu erkennen ( $e_s$  in Abb. 6.2a). Dieses Merkmal verliert zwei Größenordnungen an Intensität nach der Kristallisation (Abb. 6.2b).

Um mögliche Stellen für die Elektronensolvatation zu identifizieren, wird auf Basis theoretischer Rechnungen [66] ein detailliertes Modell der beobachteten Strukturen entwickelt. Die Moleküle in Abb. 6.3a bilden Reihen einer (2x1)-Überstruktur (Wassermoleküle mit gelben Sauerstoffatomen) auf einer teilweise gefüllten Doppellage (mit roten Sauerstoffatomen). In den teilweise gefüllten Doppellagen sind auch hier Hexagon-Adreihen (Reihe



**Abbildung 6.2:** Den Eisstrukturen in Abb. 6.1 zugehörige 2PPE-Spektren: (a) amorphes, poröses Eis (bereits veröffentlicht in [40]) (b) kristallines Eis, Signale von den solvatisierten Elektronen ( $e_s$ ) und den Bildladungszuständen ( $I_s$ ) markiert, zugehörige Strukturen als Inset.



**Abbildung 6.3:** Strukturmodell der Elektronensolvatation: (a) Hochauflösende RTM-Aufnahmen zweier Reihen mit der  $(2 \times 1)$ -Überstruktur (gestrichelte, blaue Linien) und Verbindungsketten (rote Pfeile); gelbe Pfeile zeigen auf Einzelmoleküle in der Überstruktur ( $-0,1$  V;  $2$  pA) (b) Model der Struktur in (a) basierend auf [66]; rotes Hexagon-Gitter spiegelt die höchste gefüllte BL wieder; Wassermoleküle mit Sauerstoffatomen in rot in der ersten teilweise gefüllten Lage und in gelb in der zweiten teilweise gefüllten Lage; Wasserstoffatome in weiß; blaue Pfeile zeigen auf OH-Bindungen koordinativ ungesättigter Wassermoleküle; in unterer linken Ecke sind die Moleküle durch Kreise mit derselben Farbe repräsentiert wie in Abb. 6.5 genutzt (c) Draufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der berechneten Ladungsdichte des solvatisierten Elektrons zwischen den Verbindungsketten; orangene Pfeile deuten auf umorientierte Moleküle; blaue Isofläche entspricht Ladungsdichte von  $12 \text{ e/nm}^3$  [96].

aus Eishexagons entlang der gestrichelten, blauen Linien) über Ketten von Wassermole-

külen (rote Pfeile, vier Moleküle in diesem Fall) verbunden. Bemerkenswert ist, dass die genaue Position der Wassermoleküle etwas abseits der exakten Gitterplätze oberhalb der Wassermoleküle in den anderen Lagen, das heißt etwas abseits der Volumenplätze ist.

Die Rechnungen von Philipp Auburger bestätigen, dass die vier koordinativ ungesättigten Wassermoleküle<sup>1</sup> (blaue Pfeile) in benachbarten Verbindungsketten die Elektronensolvatation begünstigen (Abb. 6.3b). Sie haben Beispielsweise für zwei benachbarte Verbindungsketten mit sechs Wassermolekülen ausgerechnet, dass Elektronen zwischen drei umgebenden, koordinativ ungesättigten Wassermolekülen lokalisieren, was zu einer herzförmigen Isofläche der Elektronendichte führt (Abb. 6.3c). Zwei dieser koordinativ ungesättigten Wassermoleküle ordnen ihre Wasserstoffbrückenbindungen neu zu dem zusätzlichen Elektron hin an (orangene Pfeile). Diese Umorientierung der OH-Bindungen in Richtung des Elektrons stabilisiert es um 0,57 eV, was einem Wert in dem Bereich der bisher gemessenen Bindungsenergien solvatisierter Elektronen von bis zu 0,8 eV [73, 76] entspricht. Ähnliche Umorientierungen stabilisieren die Elektronen an anderen Defektstellen: Defekte, in denen Wassermoleküle eine gegenüber der perfekten Eisoberfläche veränderte Orientierung aufweisen, an Fehlstellen und an Fehlstellen mit Molekülen falscher Orientierung. Die berechneten Bindungsenergien von Elektronen in diesen Defekten reichen von 0,05 eV bis 1,0 eV. Daher sind solche vorher schon existierenden, strukturellen Defekte geeignete Elektronenfallen.

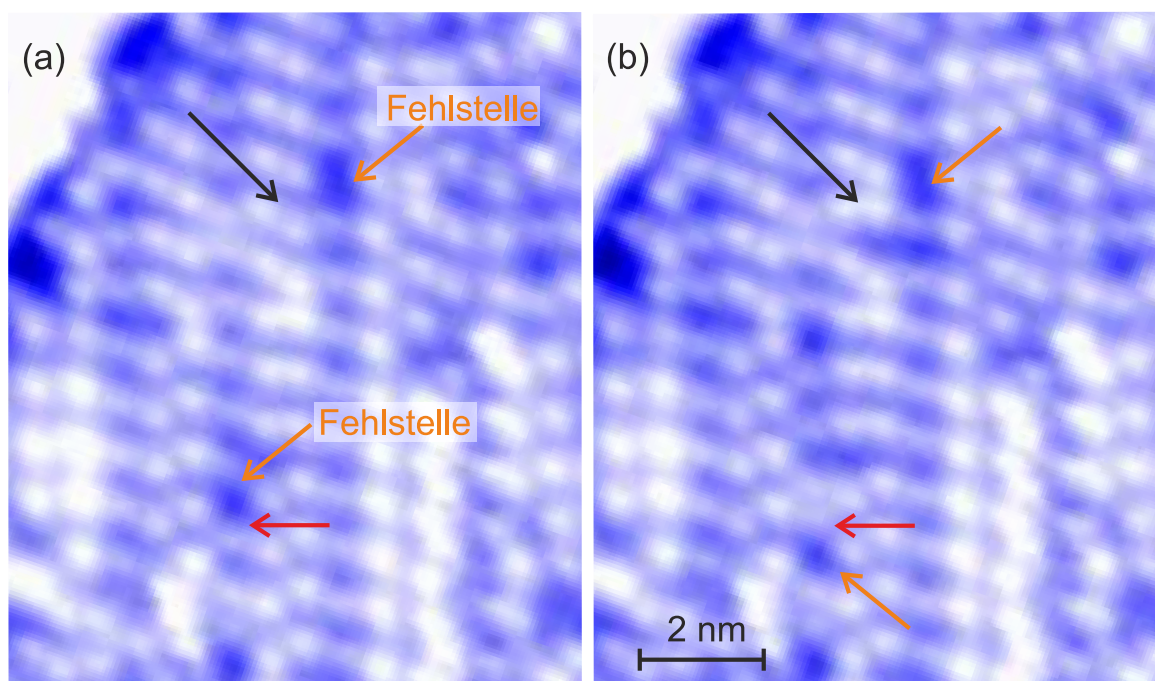
Der Umstand, dass Defekte die Anzahl der Elektronen in einem Solvatisierungszustand beeinflussen, erklärt auch die im Vergleich zu den kristallinen Eisstrukturen um zwei Größenordnungen höhere Anzahl der solvatisierten Elektronen in amorphem Eis (Abb. 6.1e,f). In amorphem Eis gibt es eine viel höhere Anzahl an koordinativ ungesättigten Wassermolekülen.

## 6.2 Molekulare Umordnung auf kristallinem Eis

Nachdem nun die Rolle von Defekten für die Elektronensolvatation verstanden ist, wird nun defektreiches, kristallines Eis bestrahlt (Abb. 6.4). In dem in Abb. 6.4a abgebildeten

---

<sup>1</sup> Wassermoleküle mit drei oder weniger Wasserstoffbrückenbindungen sind koordinativ gesättigt

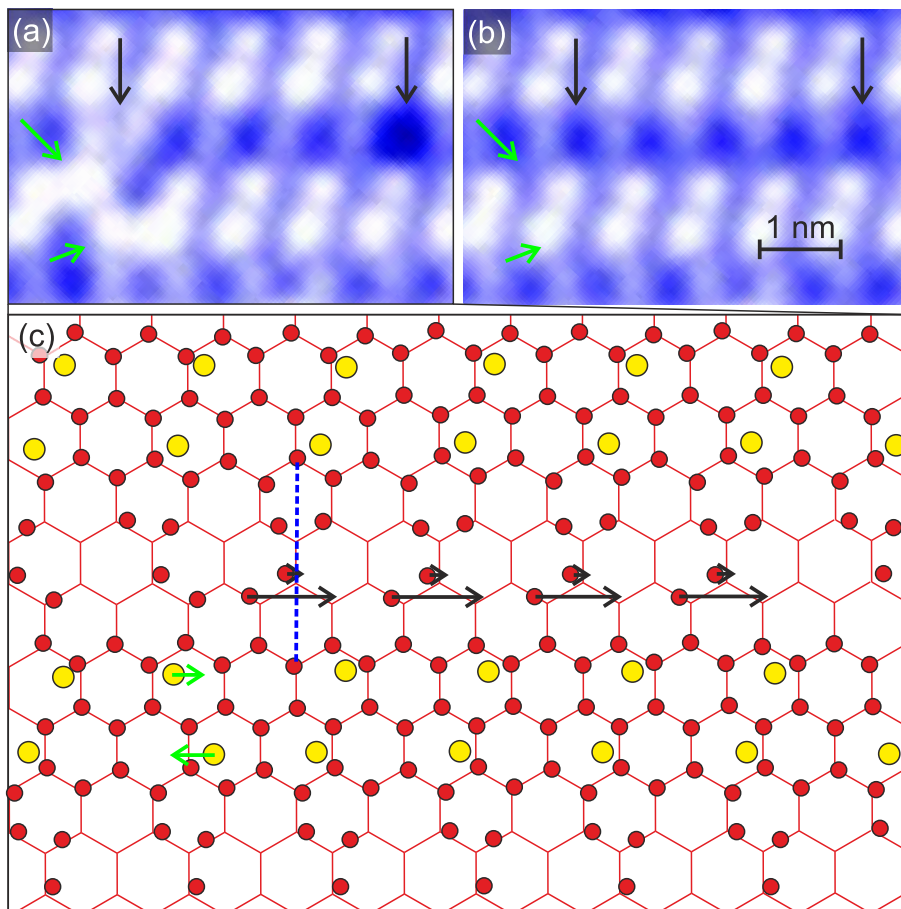


**Abbildung 6.4:** Laserinduzierte Veränderungen an kristalline Eisstrukturen: RTM-Aufnahmen (a) vor und (b) nach der Bestrahlung für 9,5 h mit Photonen der Wellenlänge von 330 nm ( $3,77 \text{ eV}$ ,  $6,9 \cdot 10^4 \text{ Photonen/Wassermolekül}$ ,  $-0,1 \text{ V}$ ;  $2 \text{ pA}$ ).

Beispiel unterbrechen strukturelle Defekte die langreichweitige Ordnung der Überstrukturen (orangene Pfeile). Während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 330 nm ( $3,78 \text{ eV}$ ), bewegt sich ein einzelnes Wassermolekül einer (2x1)-Überstruktur in Richtung der Fehlstelle (schwarzer Pfeil). Eine Verbindungskette (rote Pfeile) bewegt sich in eine benachbarte Fehlstelle und erzeugt damit eine Fehlstelle an ihrer vorherigen Position. Solche permanenten Umordnungen finden hauptsächlich in der Nähe von Defekten statt.

Hochauflöste RTM-Aufnahmen erlauben die Entwicklung einer Vorstellung von den Bewegungen auf der molekularen Skala. Vor der Bestrahlung unterbrechen zwei Moleküle auf einer Hexagon-Adreihe die langreichweitige Ordnung (grüne Pfeile in Abb. 6.5a). Zusätzlich ist die Orientierung von vier Verbindungsketten im Uhrzeigersinn um ungefähr  $30^\circ$  gegenüber der perfekten Überstruktur gedreht (zwischen den schwarzen Pfeilen). Diese zu den anderen Verbindungsketten verdrehte Orientierung führt zu einer Lücke zwischen zwei gegeneinander verdrehten Verbindungsketten auf der rechten Seite und zu einer erhöhten Moleküldichte auf der linken Seite, wo zwei Verbindungsketten zueinander





**Abbildung 6.5:** Laserinduzierte, strukturelle Veränderungen an kristallinen Eisstrukturen: (a,b) RTM-Abbildungen (a) vor und (b) nach der Bestrahlung für 15,2 h mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm ( $3,11 \text{ eV}$ ,  $2,6 \cdot 10^5 \text{ Photonen/Molekül}$ ), zwei kollektive Veränderungen innerhalb der Eisstrukturen mit gelben und orangenen Pfeilen angezeigt ( $-0,1 \text{ V}$ ;  $2 \text{ pA}$ ) (c) Strukturmodell der Veränderungen von (a) nach (b); grüne und schwarze Pfeile markieren die Richtung und die Distanz der Bewegungen; Farbgebung wie in Abb. 6.3b.

hin gedreht sind. Nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm passen alle Moleküle in die Periodizität der Eisstruktur (Abb. 6.5b).

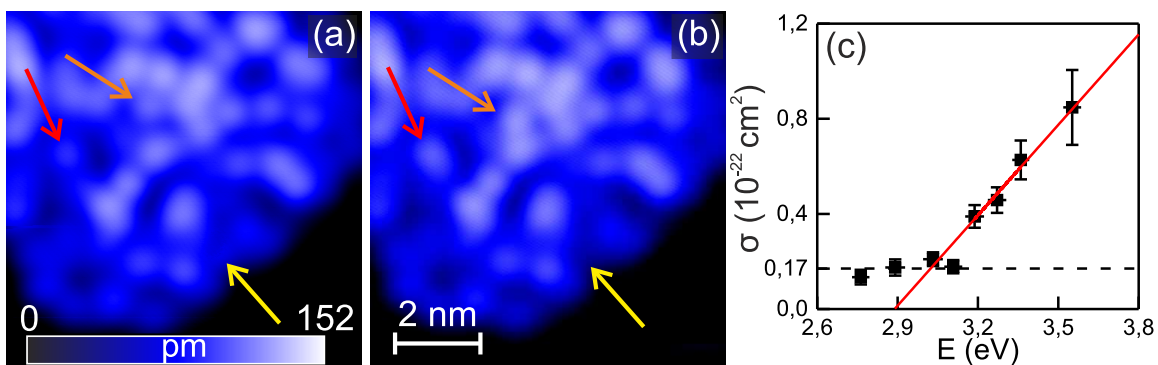
Wie im Strukturmodell veranschaulicht, bewegen sich alle Moleküle auf benachbarte Adsorptionsplätze innerhalb desselben oder zum benachbarten Eishexagon, wie es für den Fall des Defektes in der (2x1)-Überstruktur veranschaulicht wird (Abb. 6.5c). Solche Bewegungen auf der Eisstruktur bedingen bloß die Umordnung einer Wasserstoffbrückenbindung, um über eine andere Wasserstoffbrücke auf den benachbarten Adsorptionsplatz

umzuklappen. Die kollektive Bewegung der beiden Moleküle suggeriert, dass die Moleküle über eine langreichweitige Wechselwirkung interagieren. Die Veränderung der Verbindungsketten kann mit einer Spiegelung jeder Verbindungskette einzeln über die blaue, gestrichelte Linie senkrecht zu den (2x1)-Adreihen beschrieben werden (Abb. 6.5c, mittig). Während sich ein Molekül zum nächsten Adsorptionsplatz bewegt (längerer, schwarzer Pfeil), nimmt das andere Wassermolekül den günstigsten Bindungsplatz in dieser Konfiguration an (kleiner, schwarzer Pfeil) und verschiebt sich um weniger als 0,1 nm. Daher wird die Umordnung der gesamten Verbindungskette nur durch die Bewegung eines einzigen Wassermoleküls initiiert.

Wie kann die Elektronensolvatation überhaupt zu permanenten Umordnungen der Wassermoleküle auf der Eisoberfläche führen? Für die Umordnungen müssen einzelne Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen und neu gebildet werden, die eine Bindungsenergie von etwa 140 meV in der (2x1)-Überstruktur und 163 meV in den Verbindungsketten in Abb. 6.5 haben [66]. Der Solvationsprozess eines Elektrons selbst, bei dem das solvatisierte Elektron bis zu 1 eV Bindungsenergie gewinnt, könnte diese Energie zur Verfügung stellen. In einem Isolator wie Eis ist der einzige Dissipationskanal die Anregung von Molekülschwingungen der umliegenden Moleküle. Da die Relaxationsrate während des Solvationsprozesses mit 0,27 meV/fs schneller als viele Molekülbewegungen (entsprechend 1 eV in weniger als 4 ps) ist [76], wird erwartet, dass die Energie in wenigen Molekülen in der direkten Umgebung des solvatisierten Elektrons akkumuliert. Bevor also die Energie zu mehr Molekülen dissipiert, kann die Anregung von Schwingungen hochenergetischer Moden über anharmonische Kopplungsmechanismen zur Anregung von Schwingungsmoden führen, die letztendlich zur Translation des Moleküls führen. Dafür sind zum Beispiel Kombinationen von frustrierten Translationen und Rotationen bekannt [97]. Bemerkenswert ist dabei die Temperatur: Alle diese Bewegungen werden bei Temperaturen unterhalb von 11 K beobachtet, sodass sie nicht mit thermisch angeregten Bewegungen zu vergleichen sind, welche bei Eisfraktalen auf Ag(111) ab 118 K nachgewiesen wurden [98]. Im hexagonalen Eis verändern sich die Strukturen induziert durch Elektronensolvatation oberhalb von einer Temperatur von 150 K [80], die zumindest sehr nahe an der Desorptionstemperatur von Eis auf Cu(111) liegt.

## 6.3 Einfluss der Photonenenergie

Nach der Diskussion des Reaktionsmechanismus wird nun der Anregungsmechanismus betrachtet, indem der Wirkungsquerschnitt der induzierten Veränderungen abhängig von der Energie der eingestrahnten Photonen im Energiebereich von 2,75 eV bis 3,65 eV analysiert wird. Wenn nun die Umordnungen innerhalb der Eisstrukturen von Elektronen induziert werden, die aus dem Substrat angeregt werden und anschließend im Eis solvatisieren, dann sollte der Wirkungsquerschnitt der Veränderungen mit den Energien der Photonen zunehmen, die die Elektronen vom Fermi-niveau des Substrates in das Leitungsband des Eises auf Cu(111) heben können. Die untere Bandkante des Leitungsbandes des amorphen, porösen Eises auf Cu(111) ist bei etwa 3,0 eV oberhalb des Fermi-niveaus des Substrates, wie schon durch scheinbare Höhenspektroskopie (2,9 eV, [40]) und 2PPE-Experimenten (3,25 eV, [72]) bestimmt wurde. Diese Kante ist in amorphem, porösem Eis durch die Defekte um mindestens 0,2 eV verbreitert [65, 76]. Wegen der höheren Ausbeute an solvatisierten Elektronen in amorphem Eis wird ebenso für amorphe Eisstrukturen eine bessere Datenlage erreicht.



**Abbildung 6.6:** Laserinduzierte Veränderungen in amorphem, porösem Eis: (a,b) RTM-Abbildung (Ausschnitt aus grünem Quadrat in Abb. 6.1a auf Seite 58) (a) vor und (b) nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 390 nm für 7 h (3,19 eV,  $\sim 2,5 \cdot 10^5$  Photonen/Molekül); drei Veränderungen mit Pfeilen markiert, Höhenskala im Bild (0,1 V; 8 pA) (c) Wirkungsquerschnitt der Veränderungen gegen die Energie der eingestrahnten Photonen aufgetragen (Linien dienen der Veranschaulichung).

Die durch Photonen induzierten Umordnungen in amorphem, porösem Eis sind beispielhaft in Abb. 6.6 von a nach b erklärt. Während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 390 nm (3,19 eV) bewegt sich eine substantielle Anzahl an Teilchen

in verschiedene Richtungen, teils parallel entlang der Eisoberfläche (orangene Pfeile) und teils senkrecht zur Eisoberfläche (rote und gelbe Pfeile). Wie im Fall der Bewegung der Wassermoleküle auf den Hexagon-Adreihen im kristallinen Eis bleibt das äußere Erscheinungsbild der sich bewegenden Teilchen erhalten, was auf eine Bewegung intakter Wassermoleküle hindeutet.

In dem Energiebereich der Photonen zwischen 2,7 eV und 3,0 eV ist der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  der Veränderungen im amorphem, porösem Eis mit  $(0,17 \pm 0,05) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2$  näherungsweise konstant (Abb. 6.6c). Oberhalb eines Schwellenwertes der Energie von  $(3,0 \pm 0,1) \text{ eV}$  nimmt der Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  streng monoton mit einer Rate von  $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{eV}$  zu. Der bestimmte Schwellenwert stimmt mit der unteren Bandkante des Leitungsbandes des Eises auf Cu(111) überein. Daraus wird geschlossen, dass der Anstieg des Wirkungsquerschnittes einen Anstieg der Ausbeute der solvatisierten Elektronen bedeutet. So entspricht der streng lineare Anstieg bis auf 0,7 eV oberhalb des Schwellenwertes dem linearen Anstieg der Population der solvatisierten Elektronen in kristallinem Eis auf Ru(100) (bis auf 0,6 eV oberhalb des Schwellenwertes gemessen) [73]. Insgesamt beweisen die hier vorgestellten Ergebnisse somit, dass Elektronen, die zuerst das Leitungsband des Eises bevölkern und dann an seiner Oberfläche lokalisieren und solvatisieren, für die Umordnung und Bewegungen von Wassermolekülen auf den Eisoberflächen unterhalb von 11 K verantwortlich sind.

## 6.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend deckt diese Realraumuntersuchung durch Elektronensolvatation induzierte permanente Umordnungen von Wasserstoffbrückenbindungen in sowohl kristallinem als auch amorphem Eis auf Cu(111) als unerwartete Eigenschaft der Elektronensolvatation selbst auf. Auf kristallinem Eis geschehen diese Umordnungen in der unmittelbaren Nähe von Defekten, die durch koordinativ ungesättigte Wassermoleküle als Elektronenfallen dienen. Diese photo-induzierten Umordnungen sind bereits bei Temperaturen weit unterhalb der für Umordnungen der Wasserstoffbrückenbindungen üblichen Temperaturen (ab etwa 118 K) möglich. Die für diesen Vorgang benötigte Energie wird über Energiedissipation zu Molekülschwingungen während des ultraschnellen Solvationsprozesses bereitgestellt. Diese Fähigkeit der solvatisierten Elektronen, ihre

Umgebung derart und dauerhaft auch bei kryogenen Temperaturen zu verändern, ist bisher in diesem Zusammenhang noch nicht berücksichtigt worden. Die Bedingungen während der hier durchgeführten Experimente sind aber ähnlich zu den Bedingungen in der oberen Atmosphäre und im Weltraum.



## KAPITEL 7

---

# Photodissoziation von halogensubstituierten Benzolmolekülen auf Eis

---

Mit den Vorkenntnissen aus den letzten beiden Kapiteln werden nun das Chlorbenzol und Brombenzol (Kapitel 4) auf die amorphen und kristallinen Eisstrukturen (Kapitel 6) aufgedampft. Nach der Identifikation und der Charakterisierung der Moleküle auf den Eisoberflächen werden diese Strukturen mit Photonen im sichtbarem und ultraviolettem Farbspektrum bestrahlt. Die so entstandenen Reaktionsprodukte werden charakterisiert und der Einfluss des Eises auf die Photoreaktion herausgestellt.

### 7.1 Charakterisierung der Adsorptionsplätze

Durch das Inselwachstum der Eisstrukturen bleibt bei den hier verwendeten Bedeckungen ein wesentlicher Anteil der Oberfläche frei von den Wasserstrukturen. Darum muss nach der Präparation sichergestellt werden, dass die nachgedampften halogensubstituierten Benzolmoleküle auf der Eisoberfläche verbleiben und nicht ausschließlich auf der Metalloberfläche agglomerieren.

Um das Adsorptionsverhalten der halogensubstituierten Benzolmoleküle auf den Eisstrukturen zu analysieren, werden Chlorbenzolmoleküle auf Eisstrukturen betrachtet. Zuerst

wird das Chlorbenzol in-situ auf kristallinem Eis nachgedampft und die Aufnahmen vor und nach der Adsorption verglichen. In einem weiteren Experiment werden später die Chlorbenzolmoleküle mittels der Funktionalisierung der Spitze identifiziert. Wie schon in Abschnitt 3.4.2 auf Seite 35 erläutert, hat das Aufdampfen innerhalb der Kühltische den entscheidenden Vorteil, dass Abbildungen der identischen Stelle auf der Probe vor und nach dem Aufdampfen der Chlorbenzolmoleküle miteinander verglichen werden können. Zusätzlich werden Veränderungen durch die in Abschnitt 2.2 erklärte Bildsubtraktion herausgearbeitet. Dabei wird ausgenutzt, dass die Eisstrukturen in Kontrollexperimenten bis 12 K weitestgehend unverändert bleiben. Jede Addition von Erhebungen in diesen Experimenten kann somit auf Chlorbenzolmoleküle zurückgeführt werden.

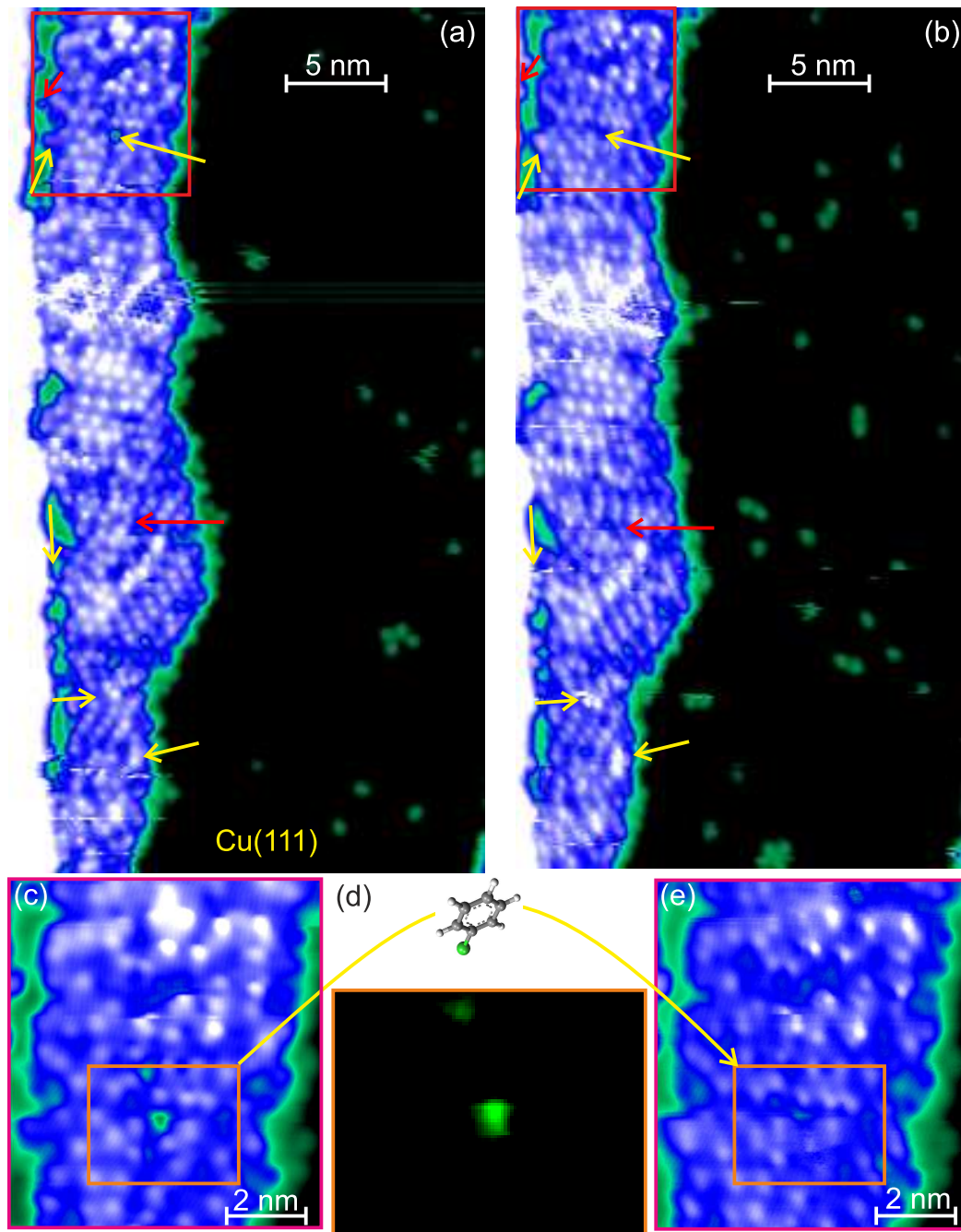
Mit dieser Methode werden Chlorbenzolmoleküle in Defekten mitten auf den Eisinseln identifiziert (Abb. 7.1). Das kristalline Eis, das hier an einer Stufenkante entlang gewachsen ist, ist reich an Defekten. Vor dem zusätzlichen Nachdampfen weiterer Chlorbenzolmoleküle befinden sich vereinzelt Chlorbenzolmoleküle und -cluster auf der Oberfläche (Abb. 7.1a). Nach dem Nachdampfen zusätzlicher Chlorbenzolmoleküle befinden sich mehr Chlorbenzolmoleküle und kleine Cluster auf dem Substrat. Alle bereits vorher adsorbierten Chlorbenzolmoleküle und Cluster haben ihre Position auf dem Substrat verändert (Abb. 7.1b). Das bedeutet, dass die Chlorbenzolmoleküle und -Cluster schon bei der Aufdampfetemperatur von maximal 11 K mobil sind.

Auf der Eisoberfläche bewegen sich ebenfalls Erhebungen während des Nachdampfens (rote Pfeile). Die Bewegungen sind ein Hinweis auf die Mobilität der auf den Eisstrukturen adsorbierten Chlorbenzolmoleküle. Zudem erscheinen auch zusätzliche Erhebungen während des Nachdampfens (gelbe Pfeile). Diese neuen Erhebungen sind vor allem an Defekten zu finden.

Als ein Beispiel hierfür wird ein Defekt während des Nachdampfens von einem Molekül aufgefüllt (Abb. 7.1c-e). Die Fehlstelle ist in beiden RTM-Aufnahmen mit einem orangenen Rechteck eingrahmt und die Bildsubtraktion dieses Bereiches von den beiden RTM-Aufnahmen ist in Abb. 7.1d abgebildet. Der grüne Punkt in der Bildsubtraktion liegt an der Fehlstelle und weist auf eine Erhöhung innerhalb der Fehlstelle nach dem Nachdampfen hin. Somit ist die Fehlstelle während des Nachdampfens ein Stück weit aufgefüllt worden.

Die Moleküle lagern sich somit eindeutig in und an Fehlstellen an. Es sind keine eindeuti-

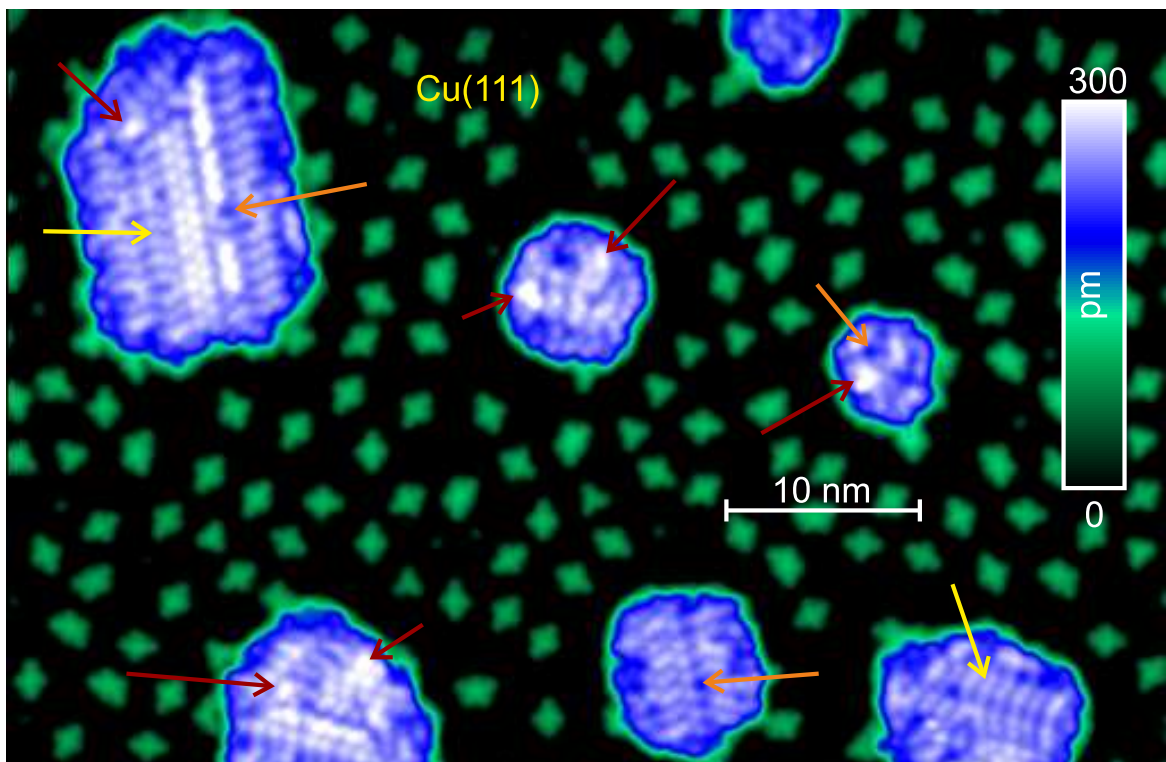




**Abbildung 7.1:** Identifikation von Chlorbenzol nach in-situ Aufdampfen auf kristallinem Eis. (a,c) vor und (b,e) nach dem Aufdampfen zusätzlicher Moleküle (c) Vergrößerung in (a) und (e) Vergrößerung in (b) (jeweils roter Kasten), zusätzliche Erhebungen durch gelbe Pfeile und Bewegungen mit roten Pfeilen angedeutet (d) Bildsubtraktion von (c) und (e) (-0,1 V; 2 pA).

gen Hinweise von Chlorbenzolmoleküle auf den defektfreien Bereichen der Eisoberfläche zu finden.

## 7.2 Identifikation des Adsorbates mit metallischer Messspitze



**Abbildung 7.2:** Identifikation von Brombenzol auf kristallinem Eis, mögliche Brombenzolmoleküle markiert durch braune Pfeile, defektfreie Überstrukturen auf Eisinseln durch gelbe Pfeile (0,03 V; 1,1 pA)

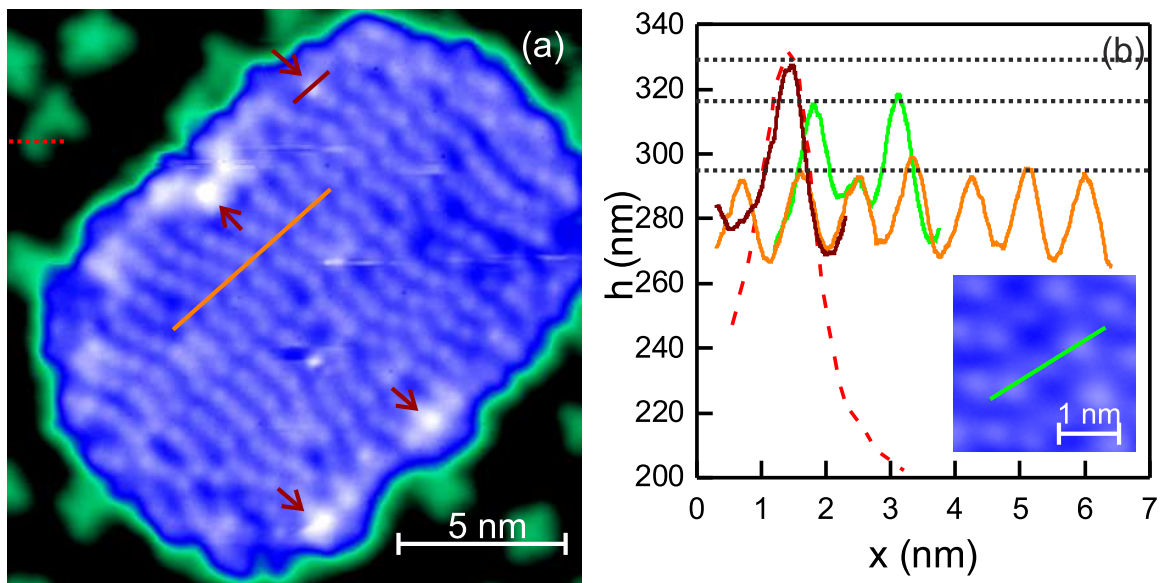
Die Brombenzole adsorbieren auf den Eisinseln in der unmittelbaren Nähe oder innerhalb von Defekten und am Rand der Inseln (Abb. 7.2). Auf dem Substrat sind kristalline Eisinseln gewachsen, deren Überstrukturen auf molekularer Ebene in Abschnitt 6.1 detailliert diskutiert worden sind (gelbe Pfeile). Diese sind in den oberen Schichten durch die charakteristische (2x1)-Überstruktur zu erkennen. Die Wassermoleküle werden kreisrund mit einheitlicher Größe abgebildet. Auf dem Substrat zwischen den Inseln befinden sich Brombenzoltrimere, -tetramere und -pentamere, wie sie schon aus Abschnitt

4.1 bekannt sind (in grün).

Auf der Eisoberfläche befinden sich trotz der höheren Bedeckung der halogensubstituierten Benzolmoleküle keine Molekülcluster. Im Vergleich zu den Wassermolekülen in den Molekülketten erscheinen einige Erhebungen am Rand der Überstrukturen höher und elliptisch (braune Pfeile). Somit unterscheiden sich diese Erhebungen von den Wassermolekülen, was ein erster Hinweis auf das Vorhandensein auf Brombenzolmoleküle auf der Eisoberfläche ist.

Dabei ist der Adsorptionsplatz dieser vermeintlichen Brombenzolmoleküle auf der Eisoberfläche auffällig: Die meisten dieser Erhebungen befinden sich am Rand der Eisinseln, wenige an Defekten mitten auf der Eisoberfläche, aber keine auf defektfreien Teilen der Inseln (gelbe Pfeile). Auch Chlorbenzolmoleküle sind auf der Eisoberfläche mobil und adsorbieren bevorzugt an Defekten (Abschnitt 7.1)

Falls es sich bei den unregelmäßigen Erhebungen auf der Eisoberfläche um Brombenzolmoleküle handelt, dann sollte sich das Höhenprofil von den Molekülen im Eis unterscheiden.



**Abbildung 7.3:** Vergleichende Höhenprofile zur Identifikation: (a) RTM-Aufnahme, größere Erhebungen markiert durch braune Pfeile (b) Höhenprofile, Farben und Verlauf wie in (a) und Inset eingezeichnet ( $-0,1$  V;  $2$  pA)

Dieser Vergleich der Höhenprofile von möglichem Brombenzol mit Wassermolekülen und

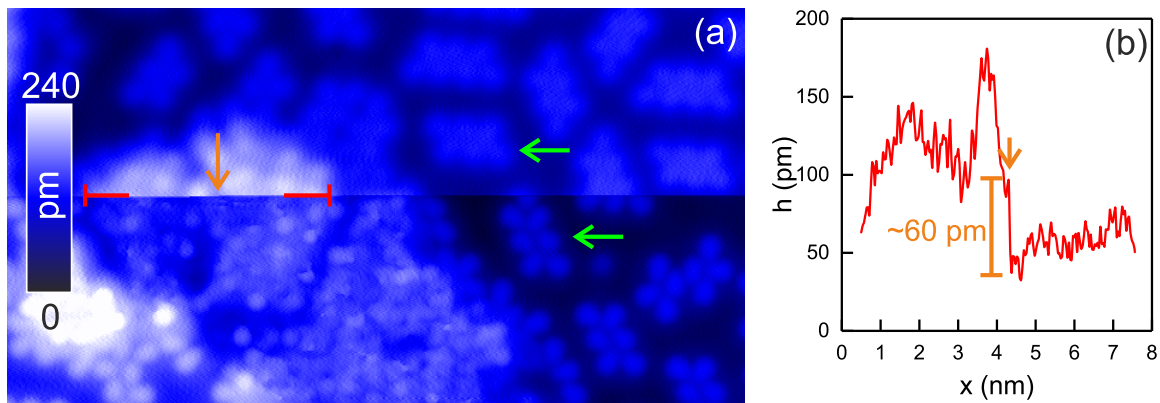
tatsächlichem Brombenzol zeigt, dass Brombenzolmoleküle nach dem Aufdampfen auf der Eisoberfläche verbleiben (Abb. 7.3). In der Vergrößerung befindet sich eine Eisinsel, die von Brombenzolclustern umgeben ist (Abb. 7.3a). Am Rand der Inseloberfläche liegen mögliche Brombenzolmoleküle (braune Pfeile). Wir vergleichen nun repräsentative Höhenprofile von möglichem Brombenzol auf der Eisoberfläche (braune Linie) mit Brombenzol auf der Oberfläche (rote, gestrichelte Linie) und der Eisstruktur (orangene Linie) (Abb. 7.3b). Um die Höhenprofile besser vergleichen zu können, ist das Höhenprofil von Brombenzol auf der Oberfläche um 190 pm nach oben verschoben worden. Die Höhenprofile von möglichem und tatsächlichem Brombenzol sind deckungsgleich. Zum Vergleich ist ein Höhenprofil von Wassermolekülen in zwei verschiedenen Lagen eingeblendet (grün, entlang der Linie im Inset). Die Wassermoleküle in der höheren Lage sind deutlich kleiner. Somit wird der optische Eindruck sich von den Wassermolekülen unterscheidender Adsorbate am Rand der Überstrukturen durch die Höhenprofile bestätigt. Es befinden sich nach dem Aufdampfen einige Brombenzolmoleküle auf der Eisoberfläche.

Dass die Brombenzolmoleküle sich an Kanten der Eisinseln anlagern, deutet auf eine bevorzugte Adsorption an Defekten hin, die am Rand der Insel deutlich häufiger als mitten auf der Insel vorkommen.

## 7.3 Identifikation des Adsorbates mit funktionalisierter Spitze

Die adsorbierten halogensubstituierten Benzolmoleküle sind am leichtesten auf den regelmäßigen, kristallinen Eisstrukturen zu identifizieren. Da die halogensubstituierten Benzolmoleküle aber bevorzugt an Defekten auf der Eisoberfläche adsorbieren, ist auf der defektreichsten Eisstruktur - dem amorphen Eis - die höchste Bedeckung an halogensubstituierten Benzolmolekülen auf der Eisoberfläche zu erwarten. Dieser Umstand ist für die Photoreaktionen später von Vorteil.

Auf den amorphen Eisstrukturen werden Chlorbenzolmoleküle nach dem Aufdampfen mittels der Funktionalisierung der RTM-Spitze identifiziert. Die Funktionalisierung geschieht durch die Aufnahme einzelner Moleküle an den Apex der Spitze. Dabei ist es ratsam, ein



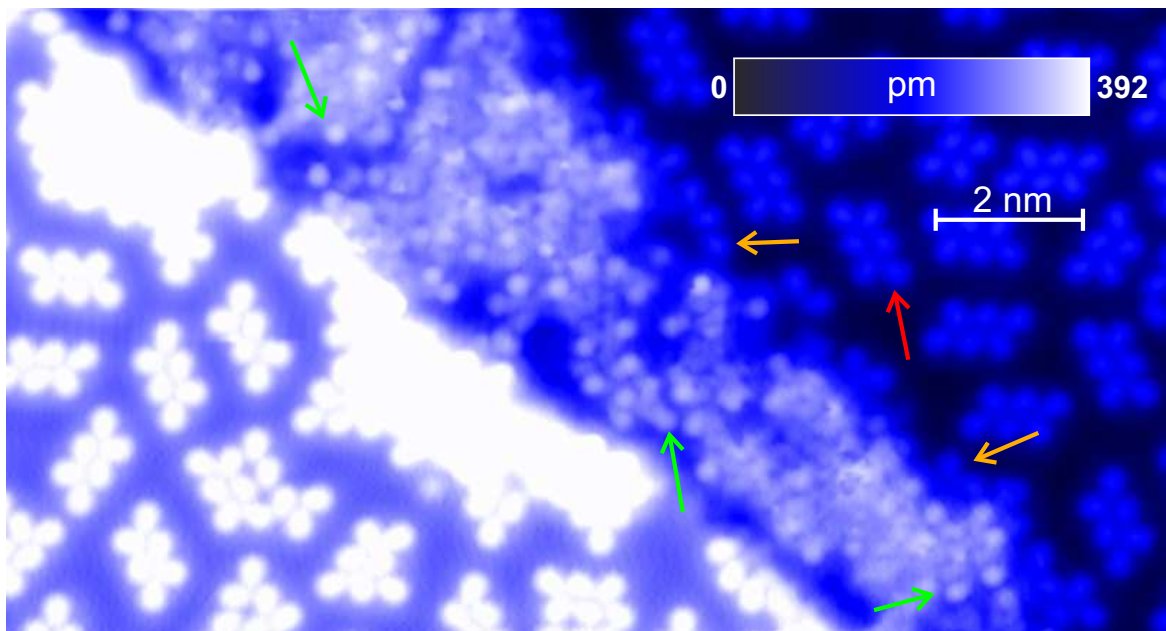
**Abbildung 7.4:** Funktionalisierung der Spitze: (a) RTM-Aufnahme (b) Höhenprofil entlang einer Messzeile, Bruch im Profil angedeutet durch orangenen Pfeil, Sprunghöhe in orange eingezeichnet (0,1 V; 5,4 pA).

Molekül zu verwenden, von dem bereits bekannt ist, dass es mit den halogensubstituierten Molekülen wechselwirkt. Im Falle von Chlorbenzol auf amorphen Eis eignet sich nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 4.1 ein Wassermolekül oder Chlorbenzolmolekül wegen der Wasserstoffbrückenbindung (Abb. 7.4).

In der Tat ist es gelungen, mitten auf einer mit Chlorbenzol bedampften amorphen Eisinsel ein Molekül zur Funktionalisierung an den Apex der Spitze aufzunehmen (orangener Pfeil, Abb. 7.4a). Jede Abbildung im RTM wird zeilenweise von oben nach unten aufgenommen. Im oberen Teil des Bildes - vor der Funktionalisierung der Spitze - lassen sich zum Beispiel die Moleküle auf der Oberfläche innerhalb einer Chlorbenzolinsel kaum voneinander unterscheiden (oberer, grüner Pfeil). Ebenso sind die Chlorbenzolmoleküle auf den amorphen Eisstrukturen kaum von den Eisstrukturen zu unterscheiden. An einem Punkt direkt oberhalb des höchsten Teils der Eisinsel verändert sich das Abbildungsvermögen der Spitze derart, dass alle Strukturen im unteren Teil des Bildes einer veränderten Bildgebung unterliegen. Die Molekülcluster auf der Oberfläche lassen ihre innere Struktur erkennen (unterer grüner Pfeil) und selbst auf der Eisinsel sind nun klar abgebildete und teilweise elliptische Erhebungen unregelmäßig auf der Eisoberfläche zu erkennen.

Der Moment dieser Funktionalisierung ist im Höhenprofil der Messzeile zu erkennen, in der sich das Abbildungsvermögen der Spitze verändert hat (Abb. 7.4b). Das Höhenprofil ist der Messzeile entlang der unterbrochenen roten Linie in Abb. 7.4a entnommen. An der in Abb. 7.4a und b durch einen orangenen Pfeil markierten Stelle, springt der Verlauf des

Höhenprofil in vertikaler Richtung und die Strukturen - auf etwa gleicher scheinbarer Höhe - sind jetzt um einen Höhenunterschied von etwa 60 pm flacher. Die Tatsache, dass sich sowohl die Spitze als auch die Auflösung direkt oberhalb der mit Molekülen bedampften Eisinsel verändert hat, ist ein klarer Hinweis auf eine Funktionalisierung der Spitze mit einem Wasser- oder Chlorbenzolmolekül. Das erklärt auch die nun deutlich erkennbare Abbildung von Chlorbenzolmolekülen auf der Eisoberfläche: Es besteht eine stärkere Wechselwirkung zwischen der funktionalisierten Spitze des RTM und den auf der Eisinsel schwach gebundenen Chlorbenzolmolekülen wie zum Beispiel die in Abschnitt 4.1 besprochenen, schwachen Wasserstoffbrückenbindung, die zur Clusterbildung der Chlor- und Brombenzolmoleküle beitragen und mit der Wechselwirkung der Moleküle zum Substrat konkurrieren.



**Abbildung 7.5:** Identifikation von Chlorbenzolmolekülen auf amorphem Eis: Einige Moleküle auf der Eisoberfläche, am Rand der Eisinsel und auf dem Substrat durch grüne Pfeile, orangene Pfeile und roten Pfeil markiert (0,1 V; 5.4 pA)

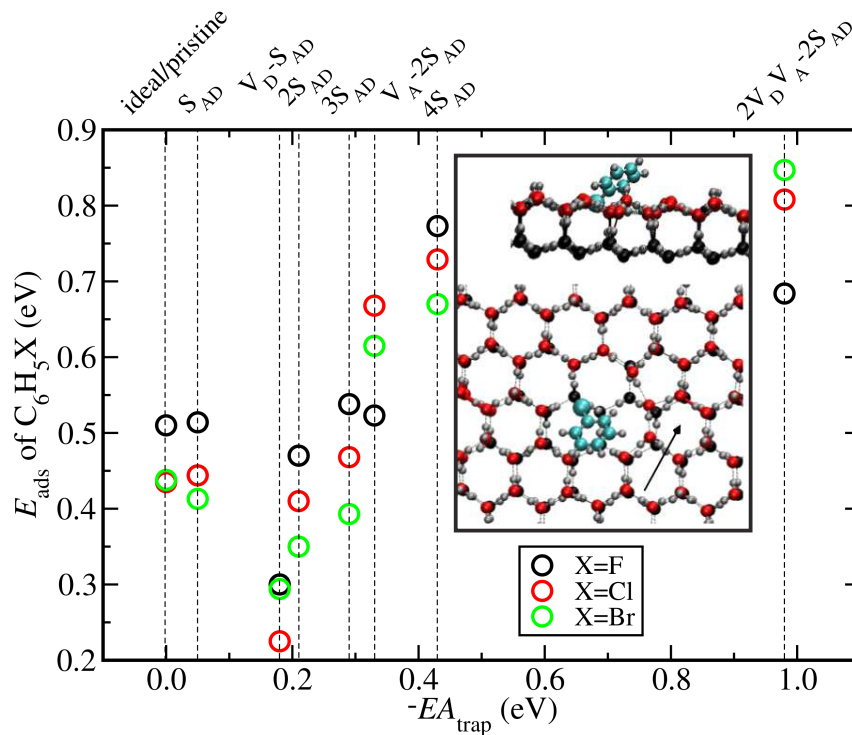
Daher befinden sich weitaus mehr Chlorbenzolmoleküle auf der amorphen Eisoberfläche, als vorher auf dem kristallinen Eis identifiziert worden sind (Abb. 7.5). Die Eisstrukturen werden mit der funktionalisierten Spitze sehr diffus dargestellt. Die Form einiger Moleküle auf der Eisoberfläche (grüne Pfeile) ist sehr ähnlich zu der elliptischen Form der Moleküle auf dem Substrat (roter Pfeil). Auf den amorphen Eisstrukturen ist jede Orientierung der Wassermoleküle und somit auch der Chlorbenzolmoleküle zu erwarten.

Es befinden sich noch viele andere Formen der Abbildung der Chlorbenzolmoleküle auf der Eisoberfläche. Die Bedeckung auf der Eisoberfläche ( $\sim (0,8 \pm 0,2) \text{ nm}^2$ ) ist gleich der Bedeckung der Chlorbenzolmoleküle auf dem Substrat ( $(0,85 \pm 0,03) \text{ nm}^2$ ). Alle Chlorbenzolmoleküle verbleiben nach der Adsorption auf der amorphen Eisoberfläche und die amorphe Eisoberfläche ist daher reich mit Chlorbenzolmolekülen bedeckt.

Bemerkenswert für die Bestrahlungsexperimente ab Abschnitt 7.5 sind auch die Chlorbenzolmoleküle an der Eis-Cu(111)-Grenzfläche (orangene Pfeile). Sie sind sowohl den Eigenschaften des Substrates (Oberflächenzustand, Ladungstransfer) und der Eisstrukturen (freie OH-Bindungen, Dipole) ausgesetzt.

## 7.4 Wechselwirkung des Adsorbates mit Elektronenfallen

Die halogensubstituierten Moleküle adsorbieren bevorzugt an Defekten. Wohldurchdachte theoretische Berechnungen von Philipp Auburger während der Zusammenarbeit erläutern die Ursache für dieses Adsorptionsverhalten (Abb. 7.6). Dabei haben sie die Adsorptionsenergie für Chlorbenzol in der defektfreien Struktur und in verschiedenen Orientierungsdefekten und Fehlstellen und Kombinationen aus beiden ausgerechnet. Dabei wechselwirkt das Chlorbenzolmolekül über das Chloratom mit den Wasserstoffatomen der koordinativ ungesättigten Wassermoleküle am Rand der Defekte. Auffällig ist, dass die Adsorptionsenergie mit der Bindungsenergie der solvatisierten Elektronen prinzipiell zunimmt. Daher eignen sich die solvatisierten Elektronen aus Kapitel 6 hervorragend, welche ebenfalls an den Defekten lokalisieren, um per Elektronenanlagerung die Reaktionen der halogensubstituierten Benzolmoleküle auf der Eisoberfläche zu initiieren.



**Abbildung 7.6:** DFT-Modell der bevorzugten Bindung von halogensubstituierten Molekülen in Defekten [96]: Bindungsenergie in Abhängigkeit von der Defektdichte mit einem Strukturmodell für den Fall ganz rechts im Graphen

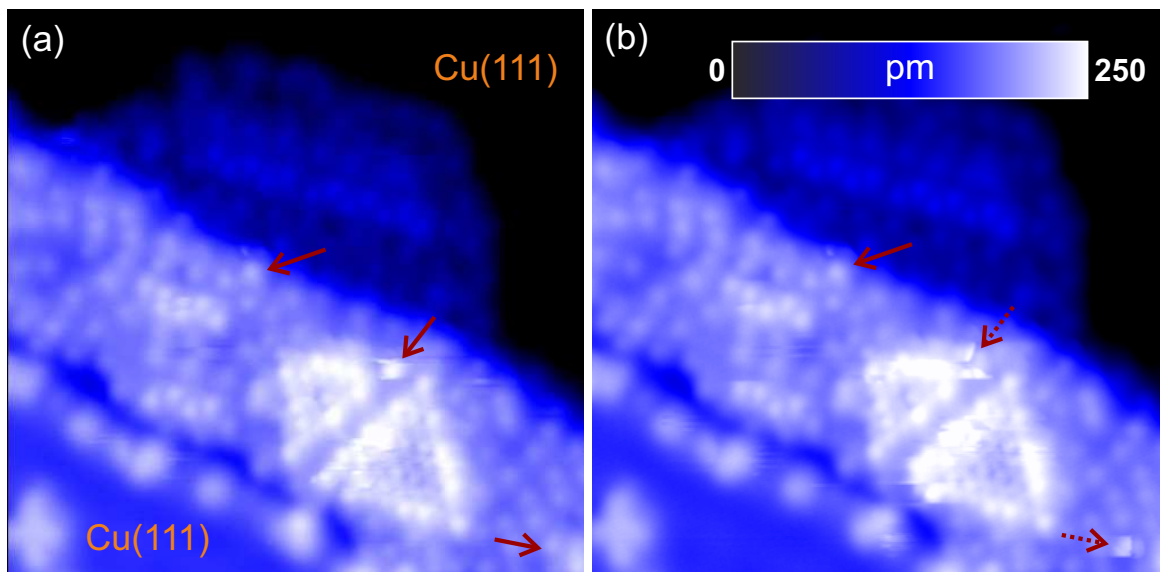
## 7.5 Photoreaktion auf kristallinem Eis

Da aus Abschnitt 6.2 bekannt ist, dass die Umorientierungen und Bewegungen innerhalb der Eisstrukturen von intakten Wassermolekülen vollzogen werden, deutet jede Veränderung in der Abbildung der halogensubstituierten Benzolmoleküle auf ein Reaktionsprodukt jedweder Art hin.

Das Brombenzol ist in Abschnitt 5.1 durch die Bestrahlung mit Photonen der Wellenlängen von 400 nm und 330 nm auf Cu(111) dissoziiert. Die Dissoziation von Brombenzol ist ebenso auf den Eisstrukturen zu erwarten, weil die durch die Photonen aus dem Substrat angeregten Elektronen durch das Leitungsband der Eisstrukturen diffundieren und so auch das LUMO des Brombenzolmoleküls besetzen können.

Die direkt an der Oberfläche des kristallinen Eises reagierten Brombenzolmoleküle werden anhand eines Reaktionsproduktes identifiziert, das sich in den Abbildungen des

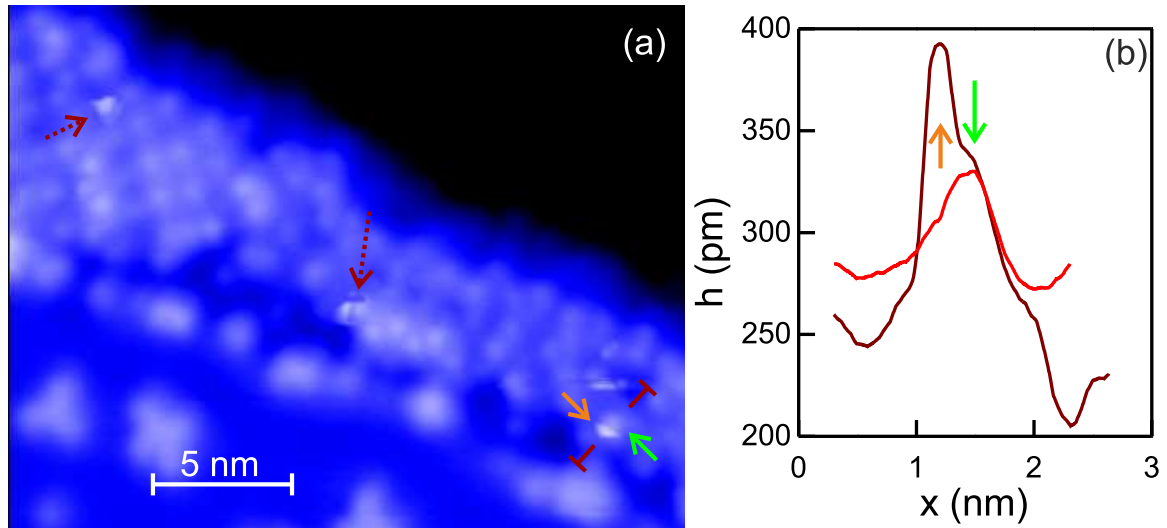




**Abbildung 7.7:** Photodissoziation von Brombenzol auf kristallinem Eis (Photonendosis  $2,0 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül, 330 nm): RTM Aufzeichnung (a) vor der Bestrahlung und (b) nach der Bestrahlung, Brombenzolkole markiert von durchgezogenen Pfeilen und photo-induzierte Veränderungen markiert mit gestrichelten Pfeilen (0,1 V; 2 pA).

RTM erkennbar von den Wassermolekülen und den Brombenzolkole unterscheidet (Abb. 7.7). Auf der Eisinsel mit zwei Pyramidenstümpfen befinden sich mindestens drei Brombenzolkole (braune Pfeile, Abb. 7.7). Ein Brombenzolkole befindet sich an der Kante des höheren Teils der über die Stufenkante gewachsenen Eisinsel (oberer Pfeil), ein Brombenzolkole befindet sich an der Spitze der Pyramidenstümpfe des Eises (mittlerer Pfeil) und eines befindet sich an einem Defekt mitten auf der länglichen Eisinsel (unterer Pfeil). Während der Bestrahlung der Probe mit einer Wellenlänge von 330 nm (3,77 eV,  $2,0 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül) behalten das Brombenzolkole am Rand der Eisinsel (oberer, durchgezogener Pfeil) und die Eisstruktur selbst die äußere Erscheinung bei (Abb. 7.7b). Dagegen verändern zwei der drei markierten Brombenzolkole ihre äußere Form erkennbar (mittlerer und unterer gestrichelter Pfeil). Die beiden Moleküle erscheinen nun in einer Ellipse, die sich aus zwei unterschiedlich hohen Bereichen mit einer scharfen Trennung zusammensetzt. Diese Veränderung der Abbildung der Brombenzolkole wurde vor der Bestrahlung nicht beobachtet. Daher liegt der Schluss nahe, dass die Brombenzolkole auf der Eisoberfläche reagiert sind, wobei aber nur ein Produkt klar identifiziert werden kann. Als Reaktionsprodukte kommen durch Dissoziation der Brombenzolkole entstandene Bromatome und ein Phenylrest

infrage. Der Phenylrest ist ein Radikal, das beispielsweise mit einem Wassermolekül der Eisoberfläche zu Phenol und einem Wasserstoffatom reagieren könnte [99].



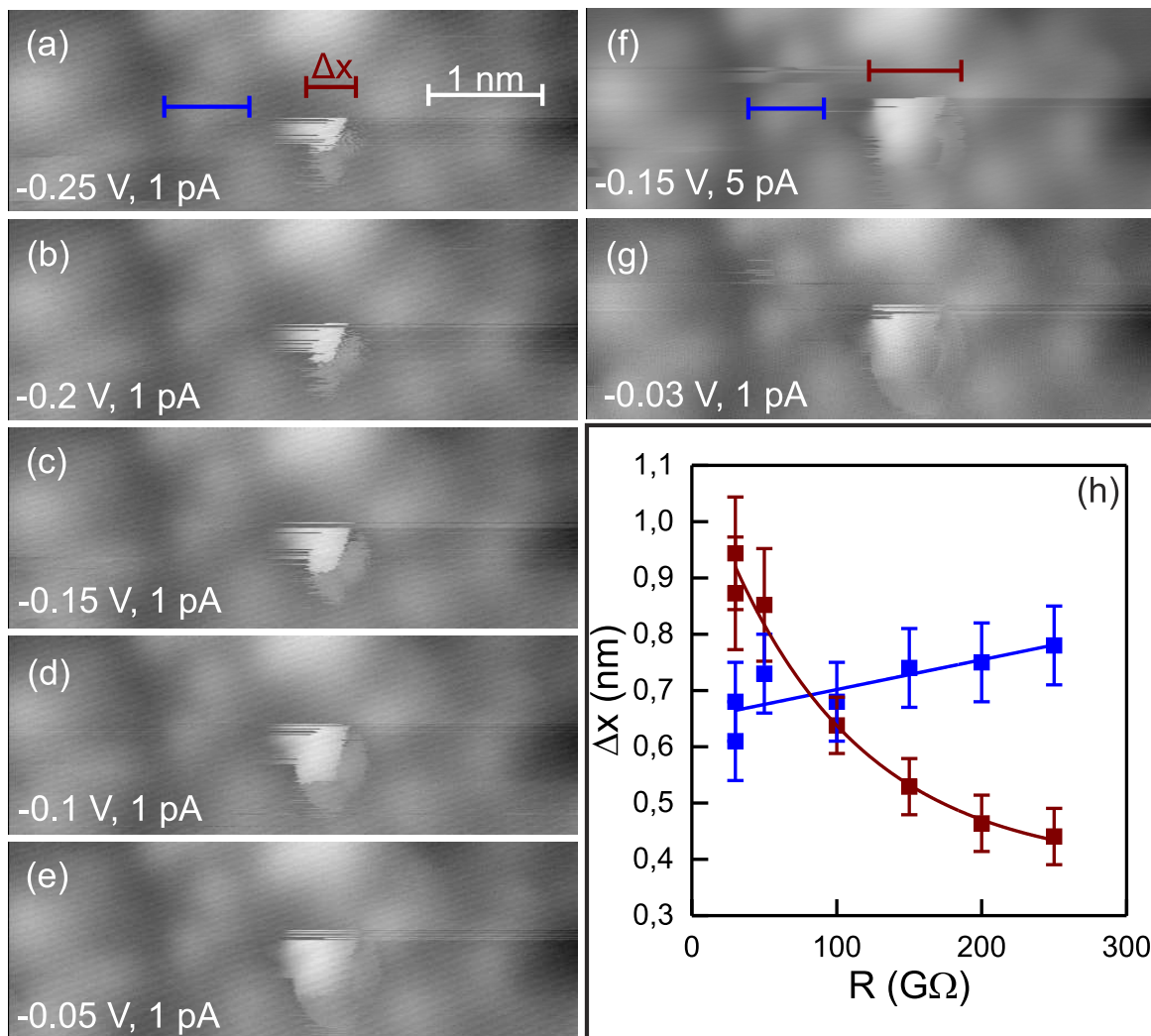
**Abbildung 7.8:** Profil der durch die Bestrahlung mit UV-Licht veränderten Spezies: (a) RTM Nahaufnahme einiger Veränderungen (-0,1 V; 1 pA) (b) Höhenprofil entlang der unterbrochenen braunen Linie in (a); Bereiche der neuen Erhebung markiert durch Pfeile in der selben Farbe wie in (a); Höhenprofil des intakten Brombenzolmoleküls in rot.

Das besondere Höhenprofil der während der Bestrahlung reagierten Brombenzolmoleküle unterscheidet sich deutlich von intakten Brombenzolmolekülen (Abb. 7.8). Auf dieser sehr schmalen Eisinsel befinden sich drei weitere Reaktionsprodukte auf der Eisoberfläche (zwei markiert durch braune Pfeile, eines durch die braune unterbrochene Linie, Abb. 7.8a). Alle drei weisen die charakteristische elliptische Form mit zwei verschiedenen hohen Bereichen mit einer scharfen Trennung auf (orangener und grüner Pfeil). Diese charakteristischen Bereiche sind in denselben Farben im Höhenprofil und im Bild gekennzeichnet (Abb. 7.8b). Der Vergleich des Profils des Reaktionsproduktes (braun) mit dem Profil des intakten Brombenzolmoleküls (rot) zeigt, dass der höhere Bereich des Reaktionsproduktes weit über die scheinbare Höhe des intakten Brombenzolmoleküls hinausragt. Daher ist das Reaktionsprodukt auch so klar in den RTM-Aufnahmen unter diesen Tunnelparametern (-0,1 V; 1 pA) zu erkennen.

Die Variation der Tunnelparameter gibt einen Hinweis auf den Ursprung der charakteristischen Erscheinung des Reaktionsproduktes.

## 7.6 Charakterisierung der Reaktionsprodukte

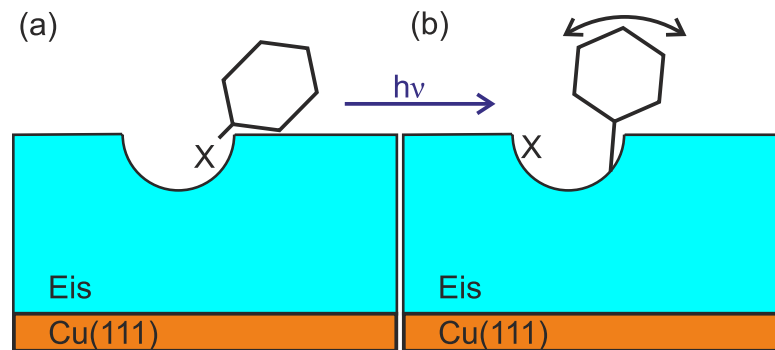
Diese Eigenschaft äußert sich dadurch, dass sich mit Änderung der Tunnelparameter die Abbildung des Reaktionsproduktes signifikant ändert.



**Abbildung 7.9:** Abstandsabhängigkeit der Abbildungsgröße des Reaktionsproduktes: (a-g) RTM Aufnahmen derselben Stelle auf der Oberfläche, Tunnelparameter sind in das jeweilige Bild eingetragen (h) vergleichende Verteilung der Breite  $\Delta x$  des Reaktionsproduktes (braun) und eines naheliegenden Wassermoleküls (blau) in Abhängigkeit des Tunnelwiderstandes  $R$ .

Ein Hinweis auf den Ursprung ist die Eigenschaft, dass die Abbildung des Reaktionsproduktes vom Abstand der Spitze zur Oberfläche abhängt (Abb. 7.9). In der fortlaufenden Reihe der Bilder sinkt der Tunnelwiderstand. Mit sinkendem Tunnelwiderstand reduziert

sich auch nach Gleichung (2.1) der Abstand  $d$  zwischen RTM Spitze und Probe. Die Breite der vom Tunnelwiderstand  $R$  abhängigen Breite der Abbildung  $\Delta x$  lässt sich mit der Tunnelgleichung (2.1) anpassen (braune Linie in Abb. 7.9h). Über denselben Bereich des Tunnelwiderstandes bleiben die umliegenden Eisstrukturen in der Größe innerhalb des Fehlers fast konstant (blaue Linie).



**Abbildung 7.10:** Schema einer vermuteten Veränderung der Bindungssituation des halogensubstituierten Benzolmoleküls in Eis (a) vor und (b) nach der Dissoziation, schwarzer Pfeil markiert beispielhaft eine Bewegung des gebundenen Phenyls.

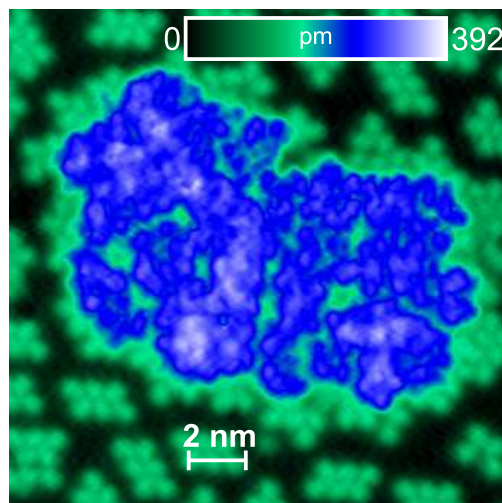
Dieser Zusammenhang wurde bereits in einer früheren Studie mit der Tunnelspitze bewiesen, die je nach Position der Spitze über dem Fulleren ( $C_{60}$ ) mit verschiedener Anzahl an Kohlenstoffatomen in dem Molekül wechselwirkt. Dabei ergeben sich verschiedene Tunnelkanäle und so verschiedene Tunnelstromsignale erhält [100]. Dabei bleibt eine anziehende Wechselwirkung des Moleküls mit der Spitze während des Messvorganges bestehen, bis sich abrupt die Wechselwirkungssituation ändert. Da sorgt mit einer „federnden“ Bewegung für eine Abbildung mit scharfen Grenzen, die der hier vorliegenden Abbildung ähnelt. Dieser Effekt ist stark vom Abstand der Spitze zum Adsorbat abhängig. Nach der Reaktion bleibt die Abbildung der Eisstrukturen und der intakten Brombenzolmoleküle auf dem Substrat gleich. Damit kann eine Funktionalisierung der Spitze während der Bestrahlung ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund liegt hier ein ähnlicher Effekt vor. Zum Beispiel könnte das Reaktionsprodukt nur an einem einzigen Punkt in der Eisstruktur gebunden sein und lokal verschieden mit der Spitze wechselwirken (Abb. 7.10). Dabei ist die Bewegungsfreiheit durch umgebene Wassermoleküle oder die Bindung zu diesen eingeschränkt, so dass das Produkt „federnd“ gegen einen Widerstand versucht der Spitze zu folgen. Die charakteristische Abbildung der zwei scharf getrennten Bereiche in der RTM-Aufzeichnung lässt auf zwei Teile des Produkts schließen, die mit der Spitze wechselwirken.

Bemerkenswert ist auch die Stabilität des Reaktionsproduktes. Während der fortlaufenden Experimente verändert das Reaktionsprodukt weder den Adsorptionsplatz noch die Abbildungsform.

Alles in allem liegt es sehr nahe, dass das Brombenzol strahlungsinduziert dissoziiert ist. Diese Vermutung wird in den Abschnitten 7.7 und 7.8 durch 2PPE-Spektren von Ishita Agarwal und durch Rechnungen von Philipp Auburger bestätigt.

Durch die Wechselwirkung der halogensubstituierten Benzolmoleküle mit den koordinativ ungesättigten Wassermolekülen wird erwartet, dass sich amorphes, poröses Eis durch seine viel höhere Defektdichte und damit viel höhere Dichte an koordinativ ungesättigten Wassermolekülen besser für die massenhafte Reaktion von halogensubstituierten Benzolmolekülen eignet.

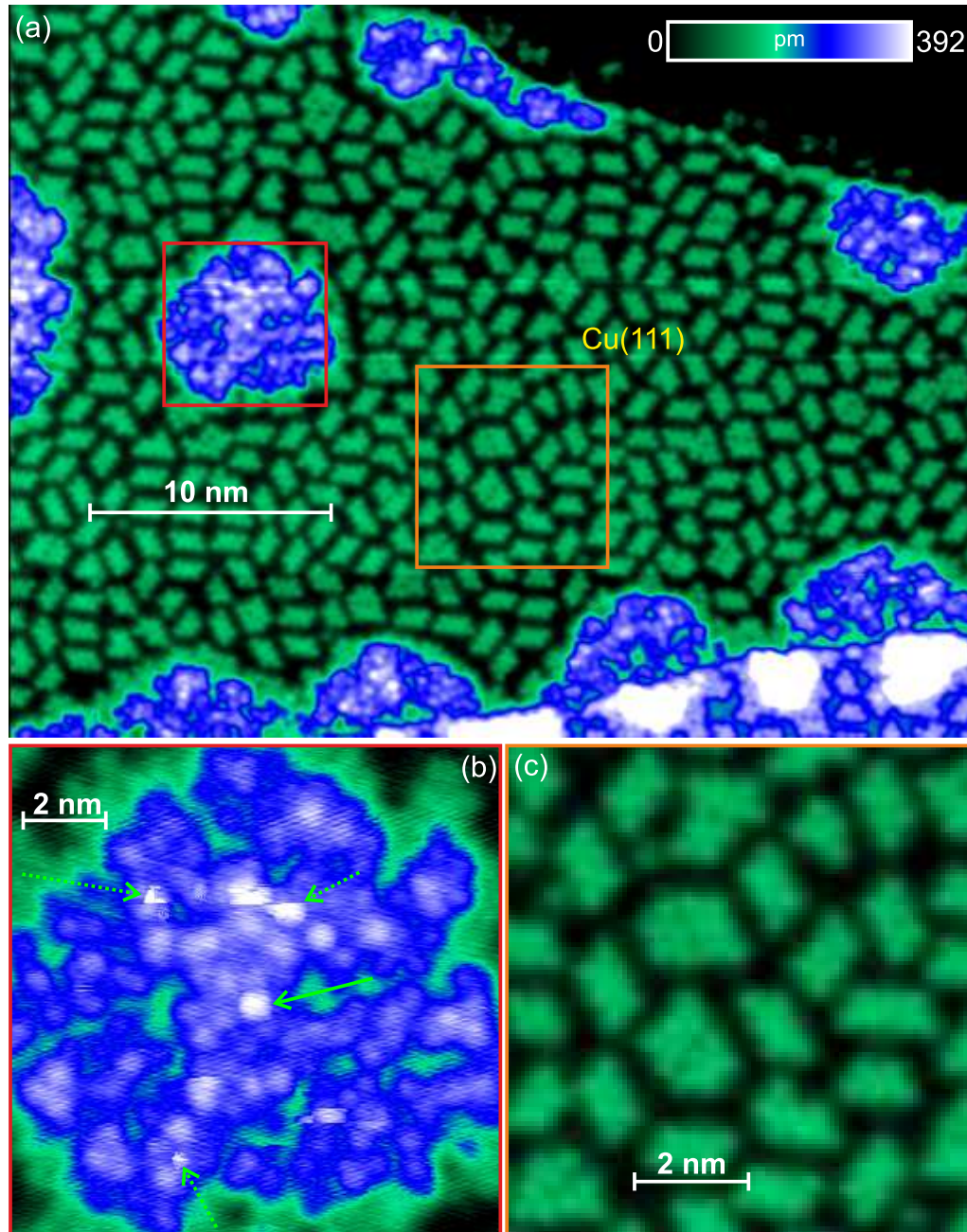
## 7.7 Photodissoziation auf amorphem Eis



**Abbildung 7.11:** Chlorbenzol auf amorphem, porösem Eis vor der Bestrahlung (0,1 V; 7,3 pA).

Vor der Bestrahlung sind die amorphen Eisinseln von den in Abschnitt 4.1 besprochenen und verstandenen Chlorbenzolstrukturen umgeben (Abb. 7.11). Aus Abschnitt 7.3 ist bekannt, dass sich trotz der Probleme mit der Identifikation Chlorbenzolmoleküle auch auf den amorphen Eisstrukturen befinden. Wie auch auf dem kristallinen Eis werden

von den Reaktionsprodukten bei den hier verwendeten Tunnelparametern vor allem die Reaktionsprodukte zu erkennen sein.



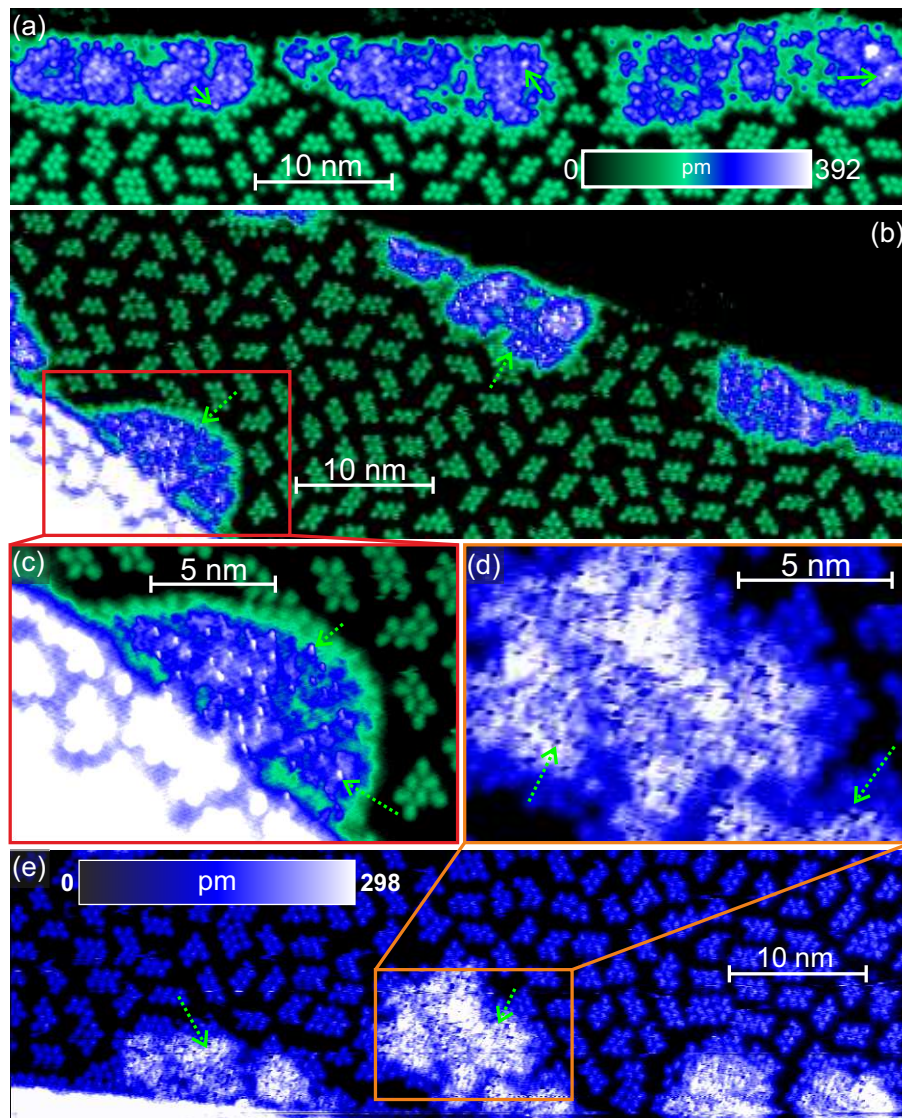
**Abbildung 7.12:** Dissoziation von Chlorbenzol auf amorphem, porösem Eis: (a) Chlorbenzol nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm (Photonendosis von  $\sim 5,2 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül) (b,c) Nahaufnahmen von in (a) eingerahmten Bereichen, Veränderungen markiert mit grünen, gestrichelten Pfeilen (0,1 V; 5 pA).

Im Gegensatz zu Chlorbenzol auf Cu(111) reagiert Chlorbenzol unter der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm auf dem amorphen Eis bei der hier verwendeten Photonendosis (Abb. 7.12). Neben der amorphen Eisinsel (im roten Quadrat) befindet sich ausreichend Platz auf der Terrasse (im grünen Quadrat), um das Reaktionsverhalten der Chlorbenzolkoleküle dort mit ausreichendem Abstand zu den Eisinseln beobachten zu können. Das Reaktionsverhalten dieser Chlorbenzolkoleküle wird mit dem Reaktionsverhalten der Chlorbenzolkoleküle auf den amorphen Eisstrukturen unter den gleichen Bedingungen verglichen. Nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm ( $3,8 \text{ eV}$ ,  $\sim 5,2 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül) verändern sich die aus Abschnitt 4.1 bekannten Strukturen auf der Oberfläche nicht (Abb. 7.12c). Daher sind auch keine Chlorbenzolkoleküle auf dem Substrat oder am Rand der Insel auf dem Substrat reagiert.

Auf der Eisoberfläche der Insel hingegen befinden sich die aus Abschnitt 7.5 bekannten charakteristischen Abbildungen, die auf eine Reaktion hindeuten (gestrichelte, grüne Pfeile in Abb. 7.12b). Etwa in der Mitte der Insel befindet sich eine Erhebung auf der Eisoberfläche, die nicht reagiert zu sein scheint (grüner, durchgezogener Pfeil).

Auf jeden Fall lässt sich aus der Beobachtung schließen, dass es wie auch beim Brombenzol beim Chlorbenzol zu einer Photoreaktion auf der Eisoberfläche kommt. Auf dem Substrat hingegen lassen sich keine Anzeichen von einer Reaktion oder einem Strukturzerfall des Chlorbenzols erkennen. Dieses Ergebnis bestätigt eine frühere Untersuchung der Dissoziation von Freon11 auf amorphen und kristallinen Eisoberflächen [20, 23] (Abschnitt 1.3.4 auf Seite 19). In dieser Studie wurde der Umsatz des Freon11 durch die Dissoziation auf dem amorphen Eis im Vergleich zur Dissoziation auf Ag(111) unter gleichen Bedingungen um ein Vielfaches erhöht. Das ist auch in diesem Experiment der Fall, wobei sich aber nur spekulieren lässt, ob die Chlorbenzolkoleküle überhaupt bei der Photonenenergie auf Cu(111) dissoziieren. Jedenfalls ist die Ausbeute der Chlorbenzoldissoziation auf dem Substrat im Vergleich zur Dissoziation auf der Eisoberfläche stark reduziert.

Der beste Weg zur Identifikation der Chlorbenzolkoleküle auf der amorphen Eisoberfläche ist, wie aus Abschnitt 7.1 bekannt, die Funktionalisierung der RTM-Spitze. Vor der Bestrahlung der Probe werden die intakten Moleküle identifiziert (grüne, durchgezogene Pfeile in Abb. 7.13a). Mit der funktionalisierten Spitze werden weitaus mehr Reaktionsprodukte auf der Eisoberfläche identifiziert (Abb. 7.13).



**Abbildung 7.13:** Nachweis der Dissoziationsprodukte mittels funktionalisierter Spitze (326 nm mit einer Photonendosis von  $\sim 5,2 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül): (a) vor (grüne Pfeile deuten auf ein paar Chlorbenzolmoleküle) und (b-e) nach der Bestrahlung; (c) Nahaufnahme von einer Eisinsel eingerahmt in (b); (d) Nahaufnahme einer Eisinsel eingerahmt in (c); (e) einzelne Punkte mit gestrichelten Pfeilen hervorgehoben (0,1 V; 5 pA).

Nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm (3,80 eV,  $\sim 5,2 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül) bildet die funktionalisierte Spitze einige Strukturen auf der Eisoberfläche anders ab. Zugleich bleibt die Abbildung der Chlorbenzolmoleküle auf der Oberfläche weiterhin bestehen. Vor und während der zahlreichen Bestrahlungen der reinen Eisstrukturen wurde keine solche Abbildung von Wassermole-

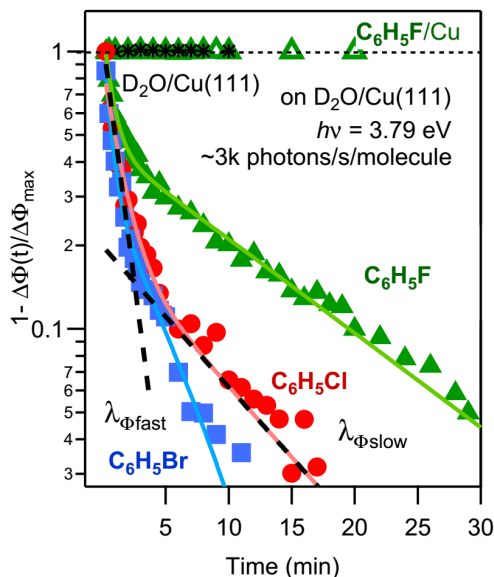


külen oder halogensubstituierten Benzolmoleküle in den RTM-Aufnahmen beobachtet. Somit handelt es sich hier um Reaktionsprodukte, die durch die funktionalisierte Spitze deutlich abgebildet werden.

Die Reaktionsprodukte werden als stark verkleinerte Erhebungen (Abb. 7.13b,c) und als Vertiefungen in der Eisoberfläche (Abb. 7.13d,e) abgebildet (gestrichelte, grüne Pfeile). Die Dichte der unregelmäßig angeordneten kleinen Erhebungen (Abb. 7.13c,  $(0,9 \pm 0,2) \text{ nm}^{-2}$ ) ist deutlich geringer als die Dichte der Wassermoleküle an der Eisoberfläche ( $\sim (2,4 \pm 0,2) \text{ nm}^{-2}$ ), aber sehr ähnlich zu der Dichte der Chlorbenzolmoleküle auf den Eisinseln vor der Reaktion ( $(0,8 \pm 0,2) \text{ nm}^{-2}$ , Abb. 7.13a). Dasselbe gilt auch für die Vertiefungen (Abb. 7.13d,e).

Somit scheinen im Gegensatz zu in Abb. 7.12 sichtbar (fast) alle Moleküle an der Eisoberfläche reagiert zu sein. Dadurch, dass die Chlorbenzolmoleküle auf Cu(111) keine Veränderung zeigen, begünstigt das Eis die Reaktion der Chlorbenzolmoleküle unter Bestrahlung mit Photonen im UV-Bereich. Bei einer vergleichbaren Energie ist zuvor Chlorbenzol auf Ag(111) dissoziiert [59].

Wie auch schon in Abschnitt 5.2, verändert sich mit fortschreitender Bestrahlung die Austrittsarbeit, wie Ishita Agarwal herausgefunden hat (Abb. 7.14, [93]). Wie in Abschnitt 5.2 bereits etwas ausführlicher besprochen, wird auch hier die langsame Änderung der



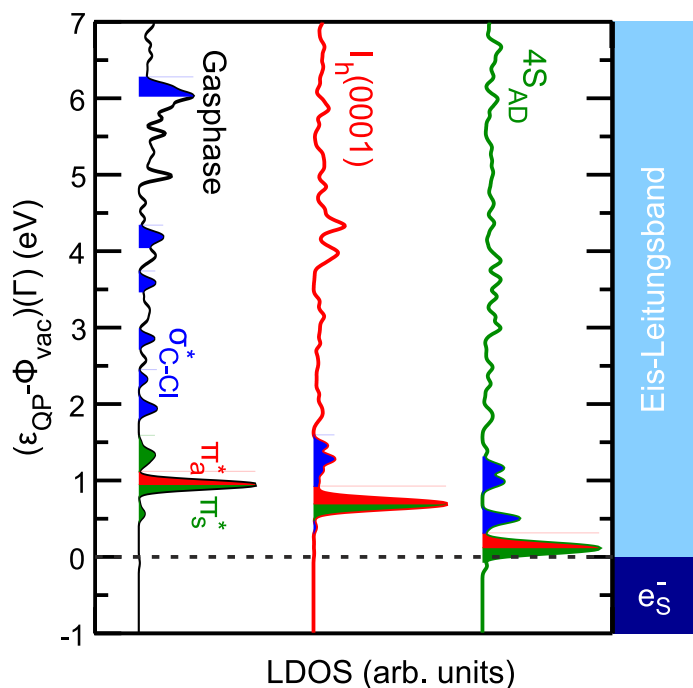
**Abbildung 7.14:** Relative Änderung der Austrittsarbeit während der 2PPE-Experimente (aus [93])

Austrittsarbeit auf eine durch die Elektronenanlagerung initiierte Ionisation und sukzessive Dissoziation auf der Eisoberfläche zurückgeführt. Diese Annahme kann getroffen werden, da die Eisschichten bei der für die 2PPE-Experimente verwendeten Bedeckung so hoch (4 BL) ist, dass das Substrat bereits vollständig mit Eis überzogen ist und somit jedes halogensubstituierte Benzolmolekül nur auf dem Eis selbst reagieren kann.

Keine solche Änderung der Austrittsarbeit durch die Bestrahlung des mit Fluorbenzol bedeckten Substrates wird im Gegensatz dazu gemessen (grüne, leere Dreiecke in Abb. 7.14).

## 7.8 Mechanismus der Dissoziation

Entscheidend liefern die Rechnungen von Philipp Auburger den Prozess der Dissoziation durch lokalisierte Elektronen im Eis. Denn diese belegen, dass die für die Dissoziation wichtigen  $\pi^*$ -Orbitale oberhalb der Leitungsbandkante des Eises liegen (Abb. 7.15), sodass diese Zustände nicht von solvatisierten Elektronen ( $e_s^-$ , innerhalb der Bandlücke des Eises) besetzt werden können. Daher lagern sich Elektronen aus dem Eisleitungsband

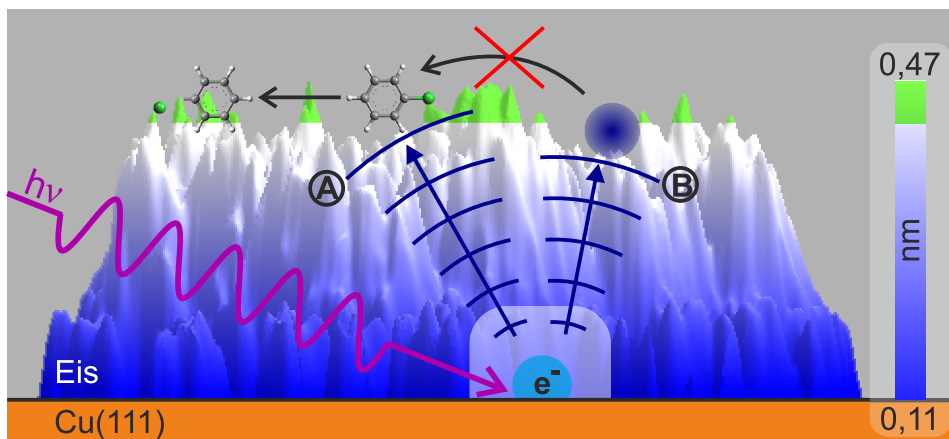


**Abbildung 7.15:** Lokale Zustandsdichte (LDOS) der an der Dissoziation beteiligten  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale (grün, rot und blau gekennzeichnet) für Chlorbenzol in Gasphase, auf idealem, kristallinem Eis ( $I_h(0001)$ ) und einem Eis-Defekt ( $4S_{AD}$ ), Leitungsband und Zustände der Elektronenfallen ( $e_s^-$ ) im Eis zum Vergleich rechts daneben [96].

an die halogensubstituierten Benzolmoleküle an und führen zur Ionisation/Dissoziation ((A) in Abb. 7.16).

Dieses Ergebnis steht im Kontrast zu der bisherigen Annahme, dass die solvatisierten Elektronen für die Elektronenanlagerung verantwortlich sind (durchgestrichener Pfeil von (B) nach (A), [23]). Die Zustände der solvatisierten Elektronen zeichnen sich dadurch aus, dass die Zustände unterhalb der Leitungsbandkante des Eises befinden (siehe Abb. 6.2 auf Seite 59) und somit das LUMO oberhalb der Leitungsbandkante der halogensubstituierten Benzolmoleküle unerreichbar wird.

Elektronen diffundieren nach ihrer Anregung in dem Substrat in das Leitungsband des Eises und lagern sich entweder an das LUMO der halogensubstituierten Benzolmoleküle an oder solvatisieren an derselben Stelle im Eis.



**Abbildung 7.16:** Schema der Elektronenanlagerung (A) dissoziativ an auf dem Eis adsorbierten halogensubstituierten Benzolmolekülen und (B) an Elektronenfallen.

## 7.9 Zusammenfassung

Zusammenfassend werden Chlor- und Brombenzol auf amorphem und kristallinem Eis identifiziert und ihre Photodissoziation mittels der Anlagerung von Elektronen auf Eisstrukturen nachgewiesen. Diese Reaktionen werden durch den Umstand, dass sowohl die halogensubstituierten Benzolmoleküle als auch Elektronen bevorzugt an Defekten adsorbieren beziehungsweise lokalisieren, stark begünstigt. Dabei scheinen die Eisstrukturen die Photodissoziation zusätzlich zu katalysieren, weil Chlorbenzol auf amorphem

Eis auf Cu(111) während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm dissoziiert, während das Chlorbenzol parallel auf reinem Cu(111) selbst nicht reagiert.

Der Mechanismus der Elektronenanlagerung von lokalisierten Elektronen könnte die Rolle der Eispartikel im Ozonabbau innerhalb dieser Wolken erklären.

---

## Zusammenfassung und Ausblick

---

In dieser Arbeit wurden, eingebettet in einige Kooperationen, lichtinduzierte Elektronenanlagerungsprozesse an halogensubstituierten Benzolmolekülen auf Cu(111) und auf amorphen sowie kristallinen Eisstrukturen untersucht.

Chlor- und Brombenzolmoleküle adsorbieren auf Cu(111) bevorzugt unter der Bildung von schwachen Wasserstoffbrückenbindungen in magischen Clustern, von denen im RTM Tetramere und Hexamere identifiziert wurden. Die Stabilität der Cluster wird durch die Anordnung der halogensubstituierten Benzolmoleküle zueinander bestimmt. Unter der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm und 330 nm dissoziieren Brombenzolmoleküle auf Cu(111). Der Zerfall von den magischen Clustern deutet auf eine transiente Ionisierung einiger Moleküle durch Elektronenanlagerung als zugrundeliegendem Prozess der Dissoziation hin.

In-situ Nachdampfen von einzelnen Chlorbenzolmolekülen auf kristallines Eis bestätigt die Vermutung, dass die halogensubstituierten Benzolmoleküle auf den Eisoberflächen mit den Wasserstoffatomen der koordinativ ungesättigten Wassermoleküle in und an Defekten der Eisstruktur interagieren.

Nach ihrer Laser-Anregung im Substrat solvatisieren die Elektronen in solchen von den halogensubstituierten Benzolmolekülen bevorzugten Defekten in den Eisstrukturen. Ein Beispiel des Potentials der solvatisierten Elektronen ist die dauerhafte Umorientierung von Wassermolekülen während der Laserbestrahlung der Probe. Der Wirkungsquerschnitt der Umorientierungen in der Eisoberfläche ist ab einem Schwellwert der Photonenenergie von 3,0 eV bei der Leitungsbandkante des Eises von der Energie der eingestrahlten Photonen abhängig und macht damit den Zusammenhang zur Elektronensolvatation deutlich. Die aus der Solvatation gewonnene Energie dissipiert vermutlich in die Anregung höherer

Schwingungsmoden sowie frustrierter Translationen und Rotationen der Wassermoleküle und induziert schon bei kryogenen Temperaturen von unter 11 K den Adsorptionsplatzwechsel der Wassermoleküle. Für die Umorientierungen ist jeweils nur die Trennung einer einzigen Wasserstoffbrückenbindung nötig.

Die Defekte in den Eisstrukturen bieten auch durch die angrenzenden, koordinativ ungesättigten Wassermoleküle günstige Bedingungen für das Lokalisieren der Elektronen am Adsorptionsplatz der halogensubstituierten Benzolmoleküle. So wurde ein Einfluss der Eisstrukturen bei den Bestrahlungsexperimenten der auf ihr adsorbierten, halogensubstituierten Benzolmoleküle im Vergleich zu Cu(111) deutlich: Obwohl Chlorbenzol durch die Elektronenanlagerung auf der Eisoberfläche dissoziiert, haben sie sich auf Cu(111) unter denselben Bedingungen nicht verändert: Es sind weder magische Cluster zerfallen noch Moleküle sichtbar dissoziiert. Das verdeutlicht, dass der Wirkungsquerschnitt der dissoziativen Elektronenanlagerung an die halogensubstituierten Benzolmoleküle analog zu früheren Studien auf den Eisstrukturen deutlich erhöht ist.

Die in dieser Arbeit verwendeten Eisstrukturen sind den Eisstrukturen ähnlich, die an Eiskleinskeimen in der Atmosphäre wachsen und für die Wolkenbildung mitverantwortlich sind. Daher könnten die hier charakterisierten Prozesse auch in der oberen Atmosphäre eine Rolle spielen. Dies ist besonders der Fall, wenn die Ozonkonzentration stark reduziert ist und damit auch Photonen im UV-A- und UV-B-Spektrum nicht über den Wolken absorbiert werden. Diese Strahlung kann freie Elektronen in der Nähe der Eisteilchen innerhalb der Wolken erzeugen. Die hier behandelten Untersuchungen sind somit ein erster Schritt, in der Grundlagenforschung Vorgänge in der Atmosphäre zu simulieren und auf molekularer Ebene zu verstehen.

---

## Literaturverzeichnis

---

- [1] M. Previdi, L. M. Polvani, Q. J. Royal Meteorol. Soc. **140**, 2401 (2014).
- [2] J. Brion, A. Chakir, J. Charbonnier, D. Daumont, C. Parisse, J. Malicet, J. Atmos. Chem. **30**, 291 (1998).
- [3] M. A. Zondlo, P. K. Hudson, A. J. Prenni, M. A. Tolbert, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 473 (2000).
- [4] J. Reichardt, A. Ansmann, M. Serwazi, C. Weitkamp, W. Michaelis, Geophys. Res. Lett. **23**, 1929 (1996).
- [5] S. Solomon et al., J. Geophys. Res. **102**, 21411 (1997).
- [6] S. Borrmann, S. Solomon, J. E. Dye, B. P. Luo, Geophys. Res. Lett. **23**, 2133 (1996).
- [7] B. R. Bzdek, J. W. DePalma, M. V. Johnston, Acc. Chem. Res. **50**, 1965 (2017).
- [8] P. Ceppi, F. Brient, M. D. Zelinka, D. L. Hartmann, Wires. Clim. Change **8**, e465 (2017).
- [9] P. J. DeMott et al, P. Natl. Acad. Sci. USA **100**, 14655 (2003).
- [10] D. J. Cziczo et al, Science **340**, 1320 (2013).
- [11] F. Zimmermann, S. Weinbruch, L. Schütz, H. Hofmann, M. Ebert, K. Kandler, A. Worringer, J. Geophys. Res. **113**, D23204 (2008).
- [12] A. Hodgson, S. Haq, Surf. Sci. Rep. **64**, 381 (2009).
- [13] J. Jortner, J. Chem. Phys. **30**, 839 (1959).
- [14] E. J. Hart, J. W. Boag, J. Am. Chem. Soc. **84**, 4090 (1962).

- [15] J. M. Herbert, M. P. Coons, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **68**, 447 (2017).
- [16] J. R. R. Verlet, A. E. Bragg, A. Kammrath, O. Cheshnovsky, D. M. Neumark, *Science* **307**, 93 (2005).
- [17] K. Onda, B. Li, J. Zhao, K. D. Jordan, J. Yang, H. Petek, *Science* **308**, 1154 (2005).
- [18] K. R. Siefermann, B. Abel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5264 (2011).
- [19] K. R. Siefermann, Y. Liu, E. Lugovoy, O. Link, M. Faubel, U. Buck, B. Winter, B. Abel, *Nat. Chem.* **2**, 274 (2010).
- [20] J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, *Acc. Chem. Res.* **45**, 131 (2012).
- [21] B. Abel, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 533 (2013).
- [22] M. P. Coons, Z.-Q. You, J. M. Herbert, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10879 (2016).
- [23] S. Ryu, J. Chang, H. Kwon, S. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3500 (2006).
- [24] X.-X. Guo, D.-W. Gu, Z. Wu, W. Zhang, *Chem. Rev.* **115**, 1622 (2015).
- [25] F. Monnier, M. Taillefer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6954 (2009).
- [26] B. Cirera, J. Bjork, R. Otero, J. M. Gallego, R. Miranda, D. Ecija, *J. Phys. Chem. C* **121**, 8033 (2017).
- [27] M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R. S. Varma, *Chem. Rev.* **116**, 3722 (2016).
- [28] M. M. Blake, S. U. Nanayakkara, S. A. Claridge, L. C. Fernandez-Torres, E. C. H. Sykes, P. S. Weiss, *J. Phys. Chem. A* **113**, 13167 (2009).
- [29] S. U. Nanayakkara, E. C. H. Sykes, L. C. Fernandez-Torres, M. M. Blake, P. S. Weiss, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206108 (2007).
- [30] M. Konsolakis, *Appl. Catal., B* **198**, 49 (2016).
- [31] C. M. Lousada, A. J. Johansson, P. A. Korzhavyi, *J. Phys. Chem. C* **119**, 14102 (2015).
- [32] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1402 (2008).



- [33] Q. Liu, J. Li, X. Tong, G. Zhou, *J. Phys. Chem. C* **121**, 12117 (2017).
- [34] K. Andersson, G. Ketteler, H. Bluhm, S. Yamamoto, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, M. Salmeron, A. Nilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 2793 (2008).
- [35] B. J. Murray, D. O'Sullivan, J. D. Atkinson, M. E. Webb, *Chem. Soc. Rev.* **41**, 6519 (2012).
- [36] Mehlhorn, M., Dissertation, Freie Universität Berlin (2005).
- [37] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik* (Oldenbourg Verlag München, Wien, 2005), 14th ed.
- [38] S. D. Kevan, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983).
- [39] D. Rieger, T. Wegehaupt, W. Steinmann, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1135 (1987).
- [40] J. Stähler, M. Mehlhorn, U. Bovensiepen, M. Meyer, D. O. Kusmierik, K. Morgenstern, M. Wolf, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 206105 (2007).
- [41] I. Agarwal, *persönliche Kommunikation*.
- [42] E. Lax, C. Synowietz, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I* (Springer Verlag Berlin, 1967).
- [43] R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press Inc., West Palm Beach, Florida, USA, 1978-1979), 59th ed.
- [44] P. A. Thiel, T. E. Madey, *Surf. Sci. Rep.* **7**, 211 (1987).
- [45] P. W. Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, 1998), 6th ed.
- [46] M. Thompson, <http://www.arguslab.com/arguslab.com/arguslab.html>.
- [47] Gawronski, H., Dissertation, Leibniz Universität Hannover (2008).
- [48] K. P. Vollhardt, N. E. Schore, *Organic Chemistry: Structure and Function, 6th edition* (Wiley VCH Verlag New York, 2011).
- [49] W. Walter, W. Francke, *Lehrbuch der Organischen Chemie, 23. Auflage* (S. Hirzel Verlag Stuttgart, 1998).
- [50] E. Sacher, J. F. Currie, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* **46**, 173 (1988).

- [51] M. Rasmusson, R. Lindh, N. Lascoux, A. N. Tarnovsky, M. Kadi, O. Kuhn, V. Sundstrom, E. Akesson, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 759 (2003).
- [52] H. Zhang, R.-S. Zhu, G.-J. Wang, K.-L. Han, G.-Z. He, N.-Q. Lou, *J. Chem. Phys.* **110**, 2922 (1999).
- [53] G.-J. Wang, R.-S. Zhu, H. Zhang, K.-L. Han, G.-Z. He, N.-Q. Lou, *Chem. Phys. Lett.* **288**, 429 (1998).
- [54] C. Sambigiato, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 3525 (2014).
- [55] C. Sanchez-Sanchez, N. Orozco, J. P. Holgado, S. K. Beaumont, G. Kyriakou, D. J. Watson, A. R. Gonzalez-Elipse, L. Feria, J. Fernández Sanz, R. M. Lambert, *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 940 (2015).
- [56] B. Luo, G. Liu, L. Wang, *Nanoscale* **8**, 6904 (2016).
- [57] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.* **116**, 10035 (2016).
- [58] N. Corrigan, S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 6165 (2016).
- [59] X.-L. Zhou, J. M. White, *J. Chem. Phys.* **92**, 5612 (1990).
- [60] E. A. Lewis, C. J. Murphy, M. L. Liriano, E. C. H. Sykes, *Chem. Commun.* **50**, 1006 (2014).
- [61] J. Björk, F. Hanke, S. Stafström, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 5768 (2013).
- [62] M. X. Yang, Ming Xi, Haojie Yuan, B. E. Bent, P. Stevens, J. M. White, *Surf. Sci.* **341**, 9 (1995).
- [63] M. Mehlhorn, H. Gawronski, L. Nedelmann, A. Gujic, K. Morgenstern, *Rev. Sci. Instr.* **78**, 033905 (2007).
- [64] M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 246101 (2007).
- [65] M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *New J. Phys.* **11**, 093015 (2009).
- [66] M. Bockstedte, A. Michl, M. Kolb, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *J. Phys. Chem. C* **120**, 1097 (2016).
- [67] J. M. Greenberg, J. I. Hage, *Astrophys. J.* **361**, 260 (1990).

- [68] Y. Kumagai, T. Ikeda-Fukazawa, Chem. Phys. Lett. **678**, 153 (2017).
- [69] P. Pirzadeh, P. G. Kusalik, J. Am. Chem. Soc. **133**, 704 (2011).
- [70] J.-J. Velasco-Velez, C. H. Wu, T. A. Pascal, L. F. Wan, J. Guo, D. Prendergast, M. Salmeron, Science **346**, 831 (2014).
- [71] C. Frischkorn, M. Wolf, Chem. Rev. **106**, 4207 (2006).
- [72] S. B. King, D. Wegkamp, C. Richter, M. Wolf, and J. Stähler, J. Phys. Chem. C **121**, 7379 (2017).
- [73] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, M. Bockstedte, F. Baletto, S. Scandolo, X.-Y. Zhu, A. Rubio, M. Wolf, J. Phys. Chem. C **113**, 979 (2009).
- [74] R. M. Young, D. M. Neumark, Chem. Rev. **112**, 5553 (2012).
- [75] U. Bovensiepen, C. Gahl, M. Wolf, J. Phys. Chem. B **107**, 8706 (2003).
- [76] J. Stähler, J.-C. Deinert, D. Wegkamp, S. Hagen, M. Wolf, J. Am. Chem. Soc. **137**, 3520 (2015).
- [77] D. Chandler, K. Leung, Annu. Rev. Phys. Chem. **45**, 557 (1994).
- [78] O. Marsalek, F. Uhlig, J. Vandevondede, P. Jungwirth, Acc. Chem. Res. **45**, 23 (2011).
- [79] A. L. Sobolewski, W. Domcke, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 3818 (2007).
- [80] F. Baletto, C. Cavazzoni, S. Scandolo, Phys. Rev. Lett. **95**, 176801 (2005).
- [81] M. Mehlhorn, H. Gawronski, K. Morgenstern, Phys. Rev. Lett. **101**, 196101 (2008).
- [82] Hamann, D. R. and Tersoff, J., Physical Review B **31**, 805 (1985).
- [83] K. Stahrenberg, Th. Herrmann, K. Wilmers, N. Esser, W. Richter, M. J. G. Lee, Phys. Rev. B **64**, 115111 (2001).
- [84] M. N. Polyanskiy, *Refractive index database*, <https://refractiveindex.info>, accessed on 2017-09-17.
- [85] C. Zaum, Dissertation, Leibniz-Universität Hannover (2013).

- [86] C. Zaum, C. Bertram, K. M. Meyer auf der Heide, M. Mehlhorn, K. Morgenstern, *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 053902 (2016).
- [87] S.-C. Heidorn, C. Bertram, P. Cabrera-Sanfelix, K. Morgenstern, *ACS Nano* **9**, 3572 (2015).
- [88] C. Zaum, K. Morgenstern, *Nano Lett.* **16**, 3001 (2016).
- [89] A. R. Hind, S. K. Bhargava, A. McKinnon, *Adv. Colloid Interface Sci.* **93**, 91 (2001).
- [90] E. Niemi, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, A. Korventausta, S. Paavilainen, J. Nieminen, *J. Chem. Phys.* **125**, 184708 (2006).
- [91] M. Xi, M. X. Yang, S. K. Jo, B. E. Bent, P. Stevens, *J. Chem. Phys.* **101**, 9122 (1994).
- [92] D. Velic, A. Hotzel, M. Wolf, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **109**, 9155 (1998).
- [93] Agarwal, I., Dissertation, eingereicht, Universität Duisburg-Essen (2017).
- [94] P. N. T. van Velzen, W. J. van der Hart, *Chem. Phys.* **61**, 325 (1981).
- [95] J. Lee, S. Ryu, J. S. Ku, S. K. Kim, *J. Chem. Phys.* **115**, 10518 (2001).
- [96] P. Auburger, M. Bockstedte, *persönliche Kommunikation*.
- [97] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, H. Ueba, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [98] S.C. Heidorn, K. Lucht, C. Bertram, K. Morgenstern, *J. Phys. Chem. B* (2017).
- [99] A. Mardyukov, R. Crespo-Otero, E. Sanchez-Garcia, W. Sander, *Chem. Eur. J.* **16**, 8679 (2010).
- [100] G. Schull, Y. J. Dappe, C. González, H. Bulou, R. Berndt, *Nano Lett.* **11**, 3142 (2011).

---

# Abkürzungsverzeichnis

---

**RTM** Rastertunnelmikroskop

**RAIRS** Reflektionsabsorptionsinfrarotspektroskopie

**2PPE** Zwei-Photonen-Photoelektronemissionsspektroskopie

**DFT** Dichtefunktionaltheorie

**TDS** Thermische Desorptionsspektroskopie

**ClPh** Chlorbenzol

**BrPh** Brombenzol

**UV** Ultraviolett

**UHV** Ultrahochvakuum

**LHe** Flüssighelium

**LN<sub>2</sub>** Flüssigstickstoff

**ML** Monolage

**BL** Doppellage



## KAPITEL A

---

# Kontrollexperimente

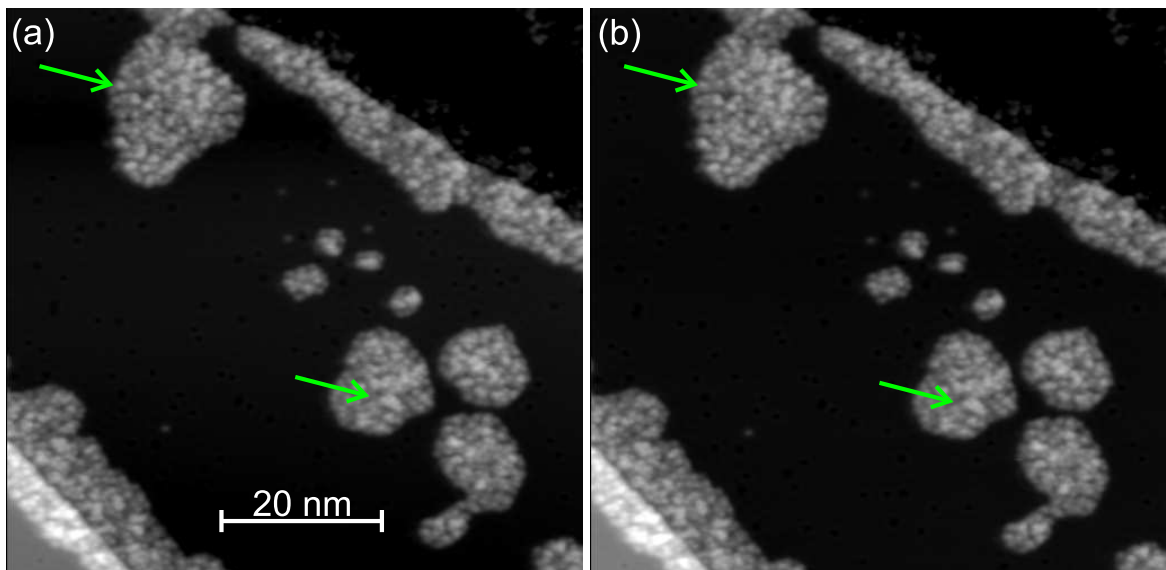
---

Bei vielen im Hauptteil durchgeführten Experimenten muss sichergestellt werden, dass nicht der Messprozess die beobachteten Veränderungen hervorruft. Zudem heizt sich das Substrat während der Bestrahlung auf (Abschnitt 2.1.4). In Kontrollexperimenten wird ein solcher Einfluss ausgeschlossen.

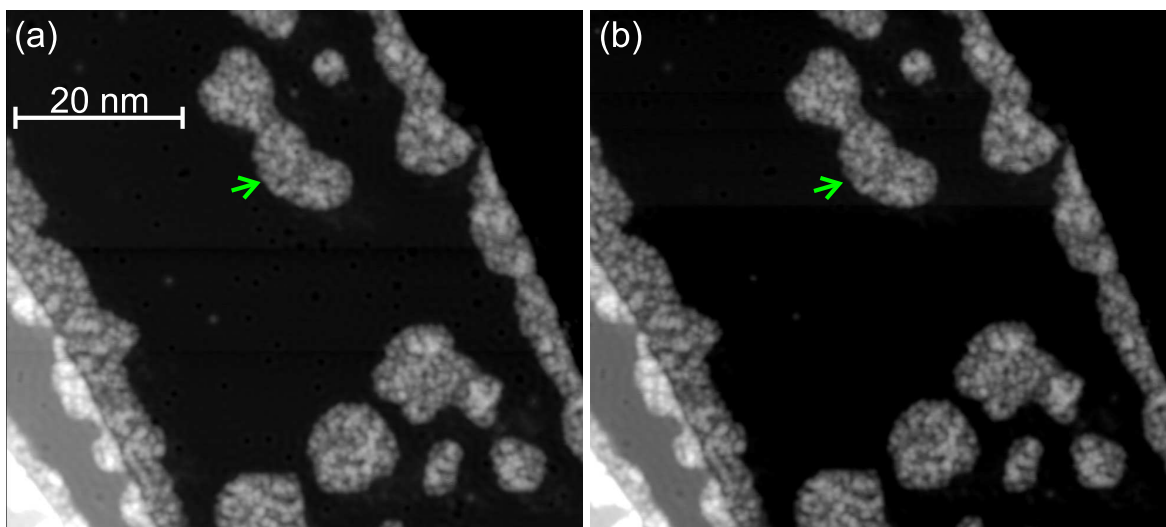
### A.1 Amorphes Eis

Der Einfluss der RTM-Spitze sowie des Feldes zwischen RTM-Spitze und dem Substrat auf die Veränderungen der Eisstrukturen wird beim Betrachten von zwei direkt hintereinander aufgenommenen RTM-Bildern deutlich (Abb. A.1). Die Aufnahmen zeigen  $(4,7 \pm 2,7) \cdot 10^{-3}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup>.

In einem Dunkelexperiment (Abb. A.2), in dem alle Vorgänge eines Bestrahlungsexperimentes bis auf das Einstrahlen der Photonen selbst durchgeführt werden, werden  $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup> gezählt. Diese Zahl liegt signifikant oberhalb der Veränderungsdichte von zwei aufeinanderfolgenden Bildern. Das ist ein Hinweis darauf, dass Restlicht während des Dunkelexperiments durch die Laserklappe das Substrat erreichen könnte. Diese Zahl liegt unabhängig davon signifikant unterhalb der niedrigsten Veränderungsdichte von  $(4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup>, die nach der Bestrahlung gezählt wird. Diese durch die Bestrahlung verursachten Veränderungen reichen bis zu  $1,0 \cdot 10^{-1}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup>. Wenn man die Zeit berücksichtigt, in der



*Abbildung A.1: Zwei direkt aufeinander folgende RTM-Aufnahmen derselben amorphen Eisstrukturen, eine Veränderung mit grünem Pfeil markiert (0,1 V; 8 pA).*

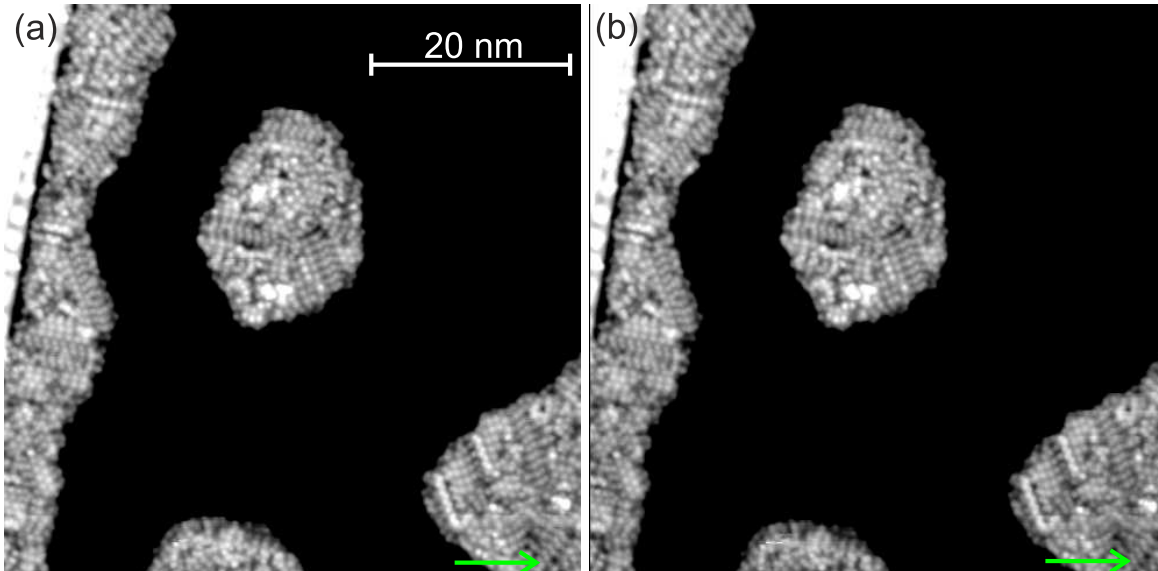


*Abbildung A.2: RTM-Aufnahmen amorpher Eisstrukturen (a) vor und (b) nach einem Dunkelexperiment für 18 h, eine Veränderung mit grünem Pfeil markiert (0,1 V; 8 pA).*

die Laserklappe geöffnet war, werden  $(5,5 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$  Veränderungen/(nm<sup>2</sup>h) für das Dunkelexperiment und  $(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/(nm<sup>2</sup>h) für die Bestrahlung mit der niedrigsten Veränderungsrate.



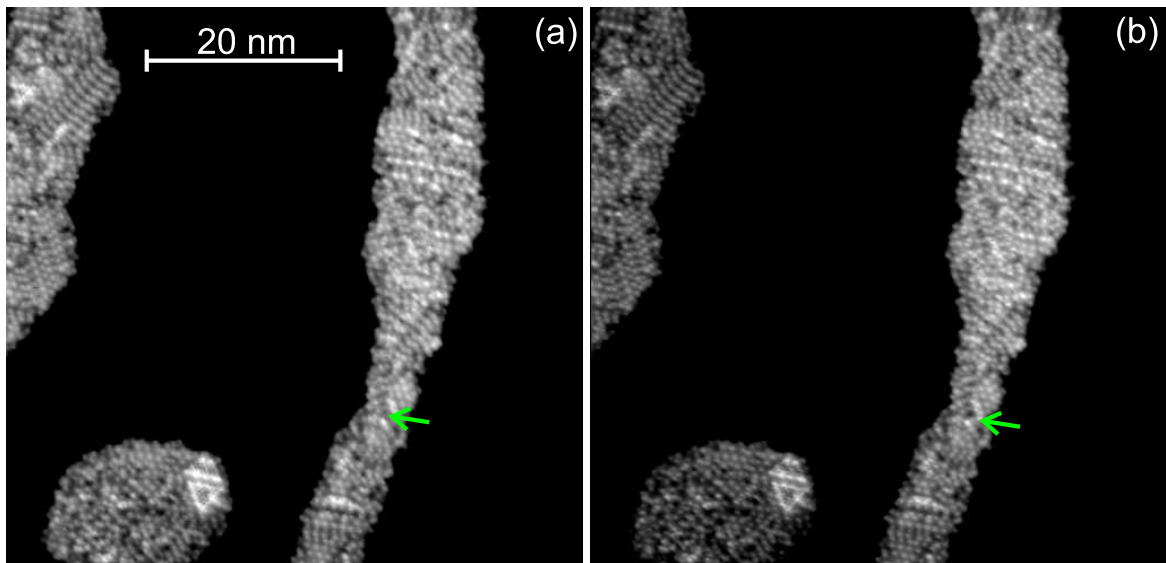
## A.2 Kristallines Eis



**Abbildung A.3:** Zwei direkt aufeinander folgende RTM-Aufnahmen derselben kristallinen Eisstrukturen, eine Veränderung mit grünem Pfeil markiert (-0,1 V; 2 pA).

Der Einfluss der RTM-Spitze sowie des Feldes zwischen RTM-Spitze und dem Substrat auf die Veränderungen der Eisstrukturen wird beim Betrachten von zwei direkt hintereinander aufgenommenen RTM-Bildern deutlich (Abb. A.3). Die Aufnahmen zeigen  $(1,3 \pm 1,3) \cdot 10^{-3}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup>.

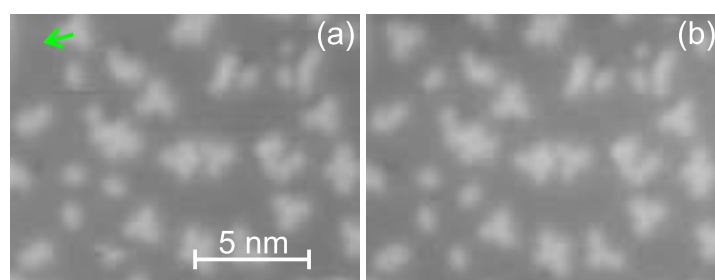
In einem Dunkelexperiment (Abb. A.4), in dem alle Vorgänge eines Bestrahlungsexperimentes bis auf das Einstrahlen der Photonen durchgeführt werden, werden  $(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup> gezählt. Diese Zahl liegt signifikant oberhalb der der Veränderungsdichte von zwei aufeinanderfolgenden Bildern. Das ist ein Hinweis darauf, dass Restlicht während des Dunkelexperiments durch die Laserklappe das Substrat erreichen könnte. Diese Zahl liegt unabhängig davon signifikant unterhalb der niedrigste Veränderungsdichte von  $(2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/nm<sup>2</sup>, die nach einer sehr kurzen Bestrahlung (3 h) gezählt wird. Dieser Unterschied wird noch größer, wenn man die Zeit mit einberechnet, in der die Laserklappe geöffnet ist  $((8,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-4}$  Veränderungen/(nm<sup>2</sup>h) Dunkelexperiment und  $(6,7 \pm 1,6) \cdot 10^{-3}$  Veränderungen/(nm<sup>2</sup>h)). Bei allen anderen Bestrahlungsexperimenten



**Abbildung A.4:** RTM-Aufnahmen kristalliner Eisstrukturen (a) vor und (b) nach einem Dunkelexperiment für 12 h 37 min, eine Veränderung mit grünem Pfeil markiert (-0,1 V; 2 pA).

wird eine höhere Veränderungsdichte von bis zu  $(1,4 \cdot 0,1) \cdot 10^{-2}$  Veränderungen/(nm<sup>2</sup>h) induziert.

### A.3 Brombenzol/Cu(111)

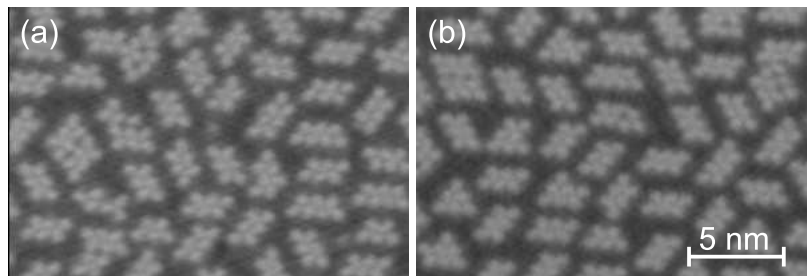


**Abbildung A.5:** RTM-Aufnahmen von Brombenzolstrukturen auf Cu(111) (a) vor und (b) nach einem Dunkelexperiment für 7 h, Veränderung mit grünem Pfeil markiert (-0,5 V; 2 pA).

Während der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 400 nm und 330 nm dissoziieren die Brombenzolkoleküle auf Cu(111). Im Dunkelexperiment wird ausschließlich

die Bewegung mancher Cluster (grün in Abb. A.5) und weder Clusterzerfall noch Moleküldissoziation beobachtet.

## A.4 Chlorbenzol/Cu(111)



**Abbildung A.6:** RTM-Aufnahmen von Chlorbenzol auf Cu(111) (a) vor und (b) nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm (Photonendosis von  $\sim 5,2 \cdot 10^5$  Photonen/Wassermolekül, 0,1 V; 5 pA).

Im Gegensatz zum Brombenzol wird nach der Bestrahlung mit Photonen der Wellenlänge von 326 nm weder eine Veränderung der Chlorbenzolstrukturen noch eine Moleküldissoziation auf Cu(111) beobachtet.



## KAPITEL B

---

# Erklärung der Selbstständigkeit

---

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen hat.

Bochum, den 12. Oktober 2017,

(Cord Bertram)



---

# Akademischer Lebenslauf

---

## Cord Bertram

geboren am 20.07.1986

## Ausbildung

- 9/2012 - 10/2017 **Ruhr-Universität Bochum**, Bochum, Deutschland  
Fachrichtung: Promotion in physikalischer Chemie
- 10/2010 - 8/2012 **Leibniz-Universität Hannover**, Hannover, Deutschland  
Fachrichtung: M.Sc. technische Physik, Abschlussnote 1,6  
Titel der Abschlussarbeit: Vergleichende Untersuchung der Diffusion und der Clusterbildung von Wassermolekülen auf einem Isolator und einem Metall  
Schwerpunkte: Nanoelektronik, Informatik, Oberflächenphysik
- 10/2006 – 9/2010 **Leibniz-Universität Hannover**, Hannover, Deutschland  
Fachrichtung: B.Sc. Physik, Abschlussnote 2,0  
Titel der Abschlussarbeit: Strukturanalyse von amorphen kompaktem Wasser auf Ag(111) mittels Rastertunnelmikroskopie  
Schwerpunkte: Chemie, Analysis, Lineare Algebra, allgemeine Physik, Festkörperphysik, Quantenoptik
- 1999 - 2006 **Kaiser-Wilhelm- und Ratsgymnasium**, Hannover, Deutschland  
Abschluss: Abitur, Abschlussnote: 2,9

## Berufserfahrung

- 9/2012 – 10/2017 **Ruhr-Universität Bochum**, Lehrstuhl für physikalische Chemie I: Oberflächenchemie, Bochum, Deutschland  
Wissenschaftlicher Mitarbeiter und Doktorand

- DFG Projekt zur Wechselwirkung langlebiger solvatisierter Elektronen mit Adsorbaten an der Eisoberfläche
- Mitarbeit im Exzellenzcluster RESOLV in der Research Area C – Solvation von Ionen und Ladungstransport an Grenzflächen
- Einrichtung und Inbetriebnahme des Physik-Labors
- Experimente am Tieftemperatur-UV-Laser-Rastertunnelmikroskop
- Planung einer rauscharmen Messelektronik
- Präsentation und Publikation von Forschungsergebnissen
- Netzwerkadministrator des Lehrstuhls
- Lehrtätigkeit

01/2015 - 03/2015 **Israel Institute of Technology, Technion**, Haifa, Israel  
Forschungsaufenthalt für acht Wochen bei Prof. Dr. Gil Alexandrovicz

- He3-Spin-Echo Spektroskopie: Vorbereitung und Messung ultraschneller Diffusion von Natriumatomen auf Cu(511)

06/2012 – 08/2012 **Continental Reifen Deutschland GmbH**, Hannover, Deutschland  
Praktikum für drei Monate in der Forschungsabteilung „Noise, Vibrations, Harshness“

- Durchführung und Auswertung von Lauf-, Geräusch- und Vibrationsversuchen

11/2008 – 2/2011 **Leibniz-Universität Hannover**, Institut für Festkörperphysik, Hannover, Deutschland  
Studentische Hilfskraft

- Konzeption und Einkauf von Hochvakuumanlagen
- Verschaltung und Aufbau von Kühl- und Schalldämmungsanlagen
- Unterstützung bei Laborexperimenten
- Tutor in Mathematik für Chemiker, Biologen und Pflanzenbiotechnologen

## Lehrtätigkeit

Sommer 2017 Betreuung des Studentenseminars zum Fortgeschrittenenpraktikum in der physikalischen Chemie



---

Winter 2016	Betreuung einer Masterarbeit, Betreuung eines Vertiefungspraktikums im Experimentallabor
Sommer 2016	Betreuung des Studentenseminars zum Fortgeschrittenenpraktikum in der physikalischen Chemie, Betreuung mehrerer Vertiefungspraktika im Experimentallabor
Sommer 2015	Betreuung des Studentenseminars zum Fortgeschrittenenpraktikum in der physikalischen Chemie, Betreuung einer Bachelorarbeit
Sommer 2014	Betreuung des Studentenseminars zum Fortgeschrittenenpraktikum in der physikalischen Chemie
Sommer 2013	Betreuung einer Masterarbeit, Betreuung eines Vertiefungspraktikums

- Publikationen**
- F. Matthaai, S. Heidorn, K. Boom, **C. Bertram**, A. Safiei, J. Henzl, and K. Morgenstern, *Coulomb attraction during the carpet growth mode of NaCl*, Journal of Physics: Condensed matter 24, 354006 (2012)
- S. Heidorn, **C. Bertram**, J. Koch, K. Boom, F. Matthaai, A. Safiei, J. Henzl, and K. Morgenstern, *Influence of Substrate Surface-Induced Defects on the Interface State between NaCl(100) and Ag(111)*, The Journal of Physical Chemistry C 117, 16095-16103 (2013)
- S.-C. Heidorn, **C. Bertram**, P. Cabrera-Sanfeliix, and Karina Morgenstern, *Consecutive Mechanism in the Diffusion of D2O on a NaCl(100) Bilayer*, ACS Nano 9, 3572-3578 (2015)
- O. Godsi, G. Corem, T. Kravchuk, **C. Bertram**, K. Morgenstern, H. Hedgeland, A. P. Gardine, W. Allison, J. Ellis, and G. Alexandrowicz, *How Atomic Steps Modify Diffusion and Inter-adsorbate Forces: Empirical Evidence from Hopping Dynamics in Na/Cu(115)*, The Journal of Physical Chemistry Letters 6, 4165-4170 (2015)
- S.-C. Heidorn, **C. Bertram**, and K. Morgenstern, *The fractal dimension of ice on the nanoscale*, Chemical Physics Letters 665, 1-5 (2016)
- C. Zaum, **C. Bertram**, K. M. Meyer auf der Heide, M. Mehlhorn, and K. Morgenstern, *Temperature calibration for diffusion experiments to sub-Kelvin precision*, Review of Scientific Instruments 87, 053902 (2016)

S.-C. Heidorn, K. Lucht, **C. Bertram**, and K. Morgenstern, *Preparation-Dependent Orientation of Crystalline Ice Islands on Ag(111)*, The Journal of Physical Chemistry B (2017, in print)

**C. Bertram**, P. Pedevilla, W. Fang, A. Michaelides, and K. Morgenstern, *Diffusion of hydrogen bonded dimers*, ready for publication

**C. Bertram**, P. Auburger, M. Bockstedte, and K. Morgenstern, The local signature of solvated electrons, ready for publication

Ph. Auburger, I. Agarwal, **C. Bertram**, M. Ligges, M. Bockstedte, U. Bovensiepen, and K. Morgenstern, *How does ice mediate photochemistry in the atmosphere?*, submitted

26. Januar 2018

---

## Danksagung

---

Diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung vieler Leute so nie zustande gekommen. Zualererst möchte ich mich bei Prof. Dr. Karina Morgenstern für viele Jahre der Ausbildung in der Oberflächenphysik und -Chemie bedanken. Viele wissenschaftliche Diskussionen haben mich immer wieder motiviert und enden nun in dieser Arbeit. Dabei konnte ich mich im Laufe der Promotion immer wieder glücklich schätzen, Prof. Dr. Uwe Bovensiepen als mein Zweitgutachter und Zweitbetreuer gewonnen zu haben. Denn zusammen mit Prof. Dr. Michel Bockstedte, Dr. Manuel Ligges, Ishita Agarwal und Philipp Auburger haben wir im Rahmen des gemeinsamen DFG-Projektes ein sehr starkes wissenschaftliches Team gebildet, zu dem ich stolz dazu gehören durfte. Das waren aber nicht die einzigen Menschen, die meine persönliche Entwicklung beeinflusst haben. In regen Email-Konversationen konnte ich mich immer wieder mit Prof. Dr. Eva Zurek, Prof. Dr. Angelos Michaelides, Dr. Julia Stähler, Dr. Philipp Pedevilla, Christina Pentzek, Wei Fang und Daniel Miller so stark wissenschaftlich austauschen, dass ich den Eindruck gewonnen habe, Teil von zwei weiteren Teams geworden zu sein. Nicht nur in der weiten Welt, sondern auch in Bochum, konnte ich mir der Unterstützung vieler Freunde sicher sein. Daher möchte ich mich bei meinem Kollegen (zu denen ich alle Mitarbeiter zähle) bedanken, die mich gerade in der Endphase tatkräftig unterstützt haben. Davon danke ich insbesondere Dr. Alexander Birkner, der mir immer wieder den einen oder anderen Schub in die richtige Richtung verpasst hat. Zudem möchte ich mich bei meinem ehemaligen Masterstudenten und mittlerweile hochgeschätzten Laborpartner Karsten Lucht sowie dem nicht weniger geschätzten Laborpartner Marvin Quack bedanken, denn als Chemiker-Physiker-Trio konnten wir immer wieder unsere Stärken eindrucksvoll verbinden und sogar Spaß bei der Arbeit haben. Die für mich wichtigste Person kommt am Schluss: Meine Lebenspartnerin Magali hat mich in jeder Phase unterstützt.

PS: Mama, Papa, Robbi, Halina: ich habe abgegeben! Danke auch an euch für die jahrelange Unterstützung :-)