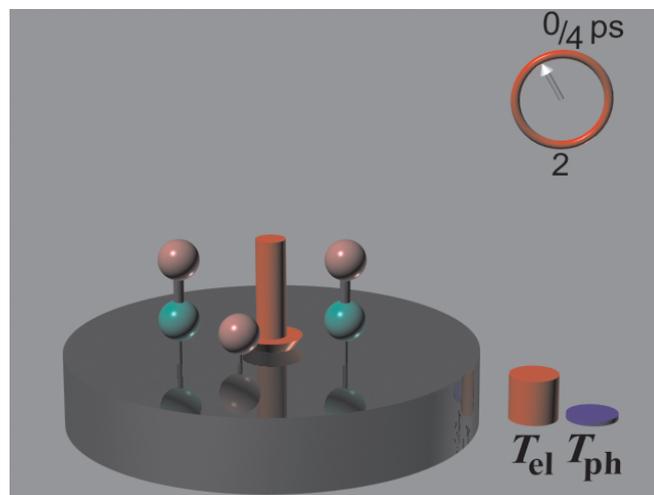


# Ultraschnelle Reaktionsdynamik an Oberflächen: Desorption und Oxidation von CO auf Ru(001) induziert durch Femtosekunden-Laserpulse



Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

von  
**Stephan Funk**  
aus Heidelberg

Oktober 1999



## Zusammenfassung

Der Energietransfer zwischen Metallsubstrat und Adsorbat findet, vermittelt durch Elektronen und Phononen des Substrats, auf einer ultraschnellen Zeitskala statt. Mechanismen und Zeitskalen dieses Transfers wurden für die Desorptions- und Oxidationsreaktion von CO auf einer Ruthenium(001) Einkristalloberfläche untersucht. Angewendete Verfahren schließen die Bestimmung der Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation der Reaktionsausbeute nach Femtosekunden(fs)-Laseranregung, Flugzeitspektroskopie, Isotopenaustauschexperimente und eine neue Technik zur fs-zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenzerzeugung (SFG) ein.

Die Auswertung basiert auf dem Zwei-Temperatur-Modell, welches die Zeitentwicklung der Temperaturen der Elektronen und Phononen nach Anregung des Substrats mit fs-Laserpulsen beschreibt. Die Gültigkeit dieses Modells wird durch die Vorhersage eines Einbruchs in der Oberflächentemperatur der Phononen bei zeitlichem Überlapp in Zwei-Puls-Korrelationsmessungen untermauert, welcher experimentell beobachtet wurde. Ein Modell reibungsgekoppelter Wärmebäder, beschreibt die zur Reaktion führende Schwingungsheizung des Adsorbat-Substrat-Komplexes durch das angeregte Substrat.

Für die Desorption von CO erweist sich die Wechselwirkung mit Substratphononen als treibende Kraft. Eine signifikante Abweichung der Reaktionskinetik vom Gleichgewichtsverhalten wird in der Rate und der Translationsenergie der Produkte beobachtet und in einem dynamischen Bild diskutiert.

Nach fs-Laseranregung von CO/O/Ruthenium(001) wird mit der Oxidation von CO ein für dieses Koadsorbatsystem neuer Reaktionspfad beobachtet. Die Aktivierung des O erweist sich dabei als elektronisch getrieben und ratenbestimmend. Die Oxidation läuft demnach zeitlich vor der konkurrierenden Desorption ab, wodurch die Oxidation trotz höherer Aktivierungsenergie erst ermöglicht wird.

Mittels Schwingungsspektroskopie lassen sich Aussagen über die Adsorbatbewegung treffen. Dazu wurde ein neues Breitband-IR/Schmalband-VIS SFG-Probeschema implementiert, welches transiente Spektren der innermolekularen C–O-Schwingung unter zur Desorption führenden Anregungsbedingungen liefert.

## Abstract

The energy transfer between metal substrates and adsorbates occurs on an ultrafast timescale, mediated by substrate electrons and phonons. Its mechanism and timescale has been studied for the desorption and oxidation reaction of CO over the Ruthenium(001) single-crystal surface. Experiments include fluence-dependent and two-pulse correlation measurements of the reaction yield after femtosecond(fs)-laser excitation, time-of-flight spectroscopy, isotopic substitution and a new technique for fs-time-resolved vibrational spectroscopy by sum-frequency generation (SFG).

Analysis is based on the two-temperature model, providing the time evolution of the electron and phonon temperatures after substrate excitation by fs-laser pulses. The validity of the model is demonstrated by the prediction of a dip in the surface phonon temperature at temporal overlap in two-pulse correlation experiments, which has been observed experimentally. A friction-coupled heat bath model describes the subsequent vibrational heating of the adsorbate-substrate-complex that promotes the reaction.

The desorption of CO is determined to be driven by substrate phonons. Significant deviation of the reaction kinetics from equilibrium behaviour is found in the rate and the translational energy of the products; the findings are discussed in a dynamical picture.

By fs-laser excitation of CO/O/Ruthenium(001) with the oxidation of CO a novel reaction pathway is observed for this coadsorbate system. The activation of O is found to be electronically driven and rate-determining. The Oxidation occurs prior to the competing desorption, allowing the oxidation in spite of a higher activation energy.

By vibrational spectroscopy, insight in the adsorbat motion can be gained. Therefore a new broadband-IR/narrowband-VIS SFG-probe scheme has been implemented, providing transient spectra of the intramolecular C–O-vibration under excitation conditions leading to desorption.

## PACS

82.50.-m; 82.40.Js; 78.47.+p; 63.20.Kr

## Keywords

ultrafast reactions dynamics, surface femtochemistry, substrate mediated photochemistry, phonon–electron and phonon–phonon interactions, two-temperature-model, dip in surface temperature, vibrational heating, phonon-adsorbate and electron-adsorbate interactions, energy transfer time, fs-Laser-induced desorption and oxidation, dynamical cooling in translation, isotope effect, vibrations at surfaces, broadband-IR sum-frequency generation (IR-VIS-SFG)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1996 bis Oktober 1999 am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin in der Arbeitsgruppe von Dr. Martin Wolf unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Ertl erstellt.

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl
2. Gutachter: Prof. Dr. L. Wöste

Die Disputation fand am 03.11.1999 statt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Femtochemie an Oberflächen . . . . .	3
<b>2</b>	<b>Konzepte und Modelle</b>	<b>7</b>
2.1	Zwei-Temperatur-Modell . . . . .	8
2.1.1	Optische Anregung . . . . .	9
2.1.2	Wärmeleitung der Elektronen . . . . .	13
2.1.3	Elektron-Phonon-Kopplung . . . . .	14
2.1.4	Numerische Implementierung . . . . .	17
2.1.5	Ergebnisse für Ruthenium: Der Dip . . . . .	20
2.1.6	Überprüfung: Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen . . . . .	24
2.2	Adsorbatankopplung . . . . .	27
2.2.1	Kopplung eines Oszillators an ein Wärmebad . . . . .	28
2.2.2	Empirisches Reibungsmodell . . . . .	30
2.2.3	Kopplung an die Phononen . . . . .	33
2.2.4	Elektronische Reibung und DIMET . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>41</b>
3.1	Das Lasersystem . . . . .	41
3.1.1	Erzeugung von fs-Laserpulsen . . . . .	41
3.1.2	Verstärkung von fs-Laserpulsen . . . . .	44
3.2	Vakuum-Apparatur . . . . .	48
3.3	Desorptionsmessungen . . . . .	52
3.4	Probenpräparation . . . . .	58
3.4.1	Die (001)-Einkristalloberfläche von Ruthenium . . . . .	58
3.4.2	Das Adsorbatsystem CO/Ru(001) . . . . .	60
3.4.3	Das Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001) . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Desorption von CO/Ru(001)</b>	<b>65</b>
4.1	Fluenzabhängigkeit und Wirkungsquerschnitt . . . . .	65
4.2	Zwei-Puls-Korrelation . . . . .	70
4.3	Modellierung: Mechanismus der CO-Desorption . . . . .	71
4.4	Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und Dynamische Kühlung . . . . .	76

4.4.1	Abweichung vom Arrhenius-Verhalten . . . . .	76
4.4.2	Flugzeitspektroskopie: Dynamische Translationskühlung . . . . .	78
4.4.3	Diskussion: Klass. Trajektorien u. mikroskop. Reversibilität . . . . .	81
4.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	84
<b>5</b>	<b>Desorption und Oxidation von CO/O/Ru(001)</b>	<b>87</b>
5.1	Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation . . . . .	87
5.2	Mechanismus der CO-Oxidation . . . . .	91
5.3	Affinitätsniveau: Ergebnisse aus DFT-Rechnungen . . . . .	97
5.4	Pulsdauerabhängigkeit der CO-Oxidation . . . . .	99
5.5	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	102
<b>6</b>	<b>SFG-Spektroskopie von CO/Ru(001)</b>	<b>105</b>
6.1	Summenfrequenzerzeugung . . . . .	106
6.2	Experimentelles . . . . .	109
6.2.1	Erzeugung von fs-Laserpulsen im mittleren Infrarot . . . . .	109
6.2.2	Aufbau zur zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie . . . . .	110
6.3	Das SFG-Probe-Schema . . . . .	111
6.4	Zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie . . . . .	113
6.5	Transiente Schwingungsspektroskopie mittels SFG . . . . .	115
6.6	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>125</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>134</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>136</b>
	<b>Stichwortverzeichnis</b>	<b>137</b>



# 1 Einleitung

...most chemistry is done by shake and  
bake—by putting things together and ap-  
plying heat. *R. Zare*<sup>1</sup>

Die Dynamik von Energietransferprozessen ist von grundlegender Bedeutung zum Verständnis chemischer Reaktionen an Metalloberflächen. Oberflächenreaktionen laufen nach der traditionellen Vorstellung thermisch aktiviert ab: der Energieübertrag von Gitterschwingungen (Phononen) an die adsorbierten Edukte führt dabei zum Überwinden der Reaktionsbarriere.

Die Effizienz vieler chemischer Reaktionen wird an Metalloberflächen gesteigert, oder sie werden sogar erst ermöglicht, da die Adsorption die Reaktionsbarriere (z. B. für die Dissoziation) absenkt. Dies begründet die enorme technologische Relevanz der heterogenen Katalyse. Das prominenteste Beispiel hierfür ist sicher der Abgaskatalysator von Verbrennungsmotoren, welcher z. B. die Oxidation des giftigen Kohlenmonoxid (CO) zu harmlosem<sup>2</sup> Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) an Effizienz steigert.[Ert97] Der entscheidende Schritt ist dabei die Schwächung der Bindung zwischen den Atomen der Eduktmoleküle bei der Adsorption auf der Oberfläche. Die verbleibende Barriere zur Dissoziation und Reaktion kann durch thermische Anregung leicht überwunden werden.

Gerade im Falle des Autokatalysators zeigt sich, daß eine komplexe, empirisch optimierte Zusammensetzung und amorphe Struktur der Oberfläche besonders günstige Auswirkungen auf die Effizienz besitzt. Zum grundlegenden Verständnis der elementaren Prozesse sind derartige Oberflächen jedoch wegen ihrer Komplexität ungeeignet. Im Rahmen der Grundlagenforschung ist man hingegen an einer Reduzierung der relevanten Freiheitsgrade interessiert, um Modelle zur quantitativen Beschreibung erstellen zu können. Zur Untersuchung der Elementarschritte von heterogen katalytischen Prozessen spielen daher Oberflächen von metallischen Einkristallen eine bedeutende Rolle als Modellsysteme.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen auf der (001)-Oberfläche eines Ruthenium-Einkristalls, einem Übergangsmetall wie die in Abgaskatalysatoren eingesetzten Metalle (Platin, Palladium, Rhodium, *etc.* [Ert97]). Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, welche auf die hohe Zustandsdichte teilweise gefüllter d-Bänder am Fermi-Niveau zurückzuführen ist.[Chr91] Nach dem Blyholder-Modell für die Chemisorption führt

---

<sup>1</sup>aus[Fla94]

<sup>2</sup>in toxischer Hinsicht

diese zu einer starken Schwächung der innermolekularen Bindung bei der Adsorption. So beruht die katalytische Wirkung von Übergangsmetallen bezüglich der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> auf der Dissoziation molekularen Sauerstoffs bei der Koadsorption. Ruthenium (Ru) erweist sich für die CO-Oxidation unter Bedingungen hohen Drucks (Atmosphärendruck) und hoher Temperaturen als besserer Katalysator als z. B. Platin.[Ert97] Unter wohldefinierten Bedingungen im Ultrahochvakuum hingegen werden die Sauerstoffmoleküle bei der Adsorption zwar dissoziiert, der atomare Sauerstoff ist dann jedoch so stark gebunden, daß er hinsichtlich der Oxidation als inaktiv betrachtet werden kann.

Der Ablauf von Reaktionen an Metalloberflächen ist ein wohl studiertes Feld.[Ert97] Moderne Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie (“scanning tunneling microscopy”, STM) erlauben die Abbildung der Reaktionspartner vor und nach der Reaktion auf der charakteristischen Längenskala von wenigen Ångström ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ).[Win96, Zam97] Die Dynamik der Oberflächenreaktionen bleibt bei derartigen Messungen jedoch verborgen, da sie auf einer mit der Längenskala verbundenen Zeitskala von Picosekunden ( $1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ )<sup>3</sup> abläuft. Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung eben dieser Dynamik von Reaktionen an Oberflächen mittels ultraschneller<sup>4</sup> Methoden der Laseranregung und -spektroskopie.

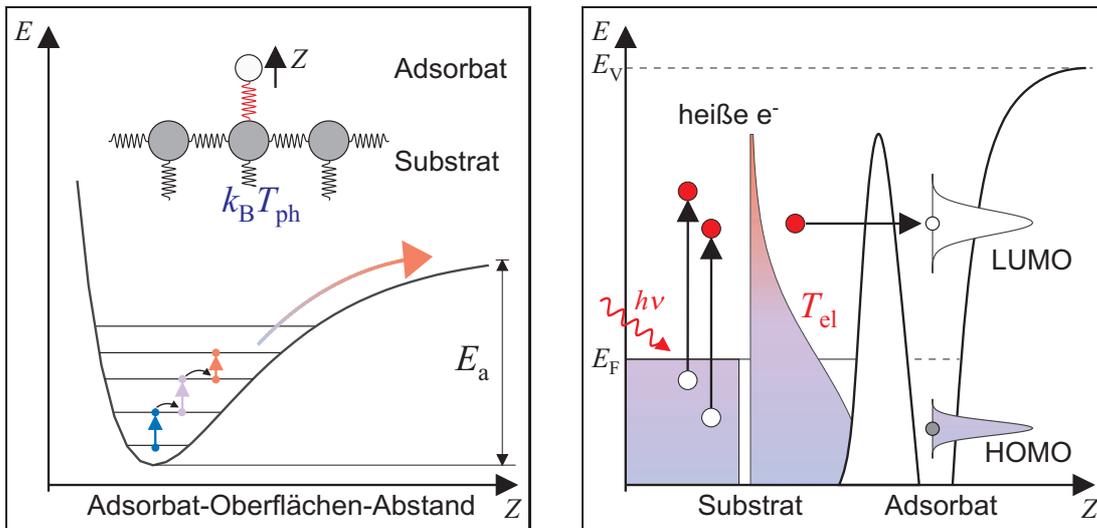
An Festkörperoberflächen ist neben der thermischen Anregung durch Gitterschwingungen (Abbildung 1.1, links) auch eine Kopplung des Adsorbats an das elektronische System des Festkörpers möglich. Wie im rechten Teil von Abbildung 1.1 dargestellt, sind die elektronischen Zustände des Adsorbats aufgrund der endlichen Barriere für den Tunnelprozeß nach der Fermi-Funktion des Festkörpers besetzt. Bei Anregung der Elektronen, sei es optisch durch Absorption von Photonen (Photochemie), oder thermisch, wird diese Besetzung gestört und der einsetzende Tunnelstrom kann letztlich eine Kernbewegung des Adsorbats bewirken.

Die Elektronendynamik an Festkörperoberflächen findet, im Vergleich zur Kernbewegung, auf einer nochmals kürzeren Zeitskala von wenigen Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$ ) statt,[Wol98] ihre Untersuchung soll jedoch nicht Teil dieser Arbeit sein. Vielmehr ist hier die Dynamik des Energieübertrags an das Adsorbat von Interesse, welche jedoch auch von Energietransferprozessen zwischen Elektronen und Phononen des Festkörpers beeinflusst wird (Elektron-Phonon-Kopplung). Insbesondere kann aus der Zeitskala der Dynamik des Energieübertrags vom Substrat an das Adsorbat geschlossen werden, ob ein durch Elektronen oder Phononen vermittelter Anregungsmechanismus zugrunde liegt. Es zeigt sich dabei, daß die unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen diese beiden Mechanismen ablaufen, neue Reaktionspfade erlauben, und damit das Potential zur Steuerung von Oberflächenreaktionen bieten.

---

<sup>3</sup>Licht legt in dieser Zeit eine Strecke von 0.3 mm zurück.

<sup>4</sup>Der Begriff ultraschnell definiert eine Zeitskala, die kürzer ist, als dies durch konventionelle Meßtechnik (schnelle Elektronik) zugänglich ist. Es bleiben alleine optische Methoden.



**Abbildung 1.1:** Der Energieübertrag zwischen Substrat und Adsorbat kann einerseits durch Stöße des Adsorbats mit Gitterschwingungen erfolgen (links) und andererseits auf einer elektronischen Wechselwirkung beruhen, welche durch das Tunneln energetischer Substratelektronen in Adsorbatzustände vermittelt wird. Beide Mechanismen beschreiben sowohl die Energierelaxation von Adsorbatschwingungen, als auch die substratvermittelte Anregung zur Reaktion.

## 1.1 Femtochemie an Oberflächen

Die Photochemie an Metalloberflächen läuft in der Regel substratvermittelt ab, Photonen werden im Metall absorbiert und die Anregung geht durch Wechselwirkung mit Substratphononen oder -elektronen an das Adsorbat über. Der Grund dafür ist die geringe optische Dichte einer monomolekularen Adsorbatschicht, welche bewirkt, daß der Großteil der absorbierten Energie in den obersten Lagen des optisch dichten Metallsubstrats deponiert wird (typ. Eindringtiefe: 10–15 nm). [Has93, Zim95] Selbst bei Resonanz der Photonenenergie mit optischen Übergängen des Adsorbat–Substrat-Komplexes dominiert die direkte Anregung nur in Ausnahmefällen [Yin91].

Die Absorption von Photonen erfolgt im Metall durch Bildung von Elektron–Loch-Paaren, welche, in Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Bandstruktur des Metalls, kontinuierlich über die Energie verteilt sind. Stöße zwischen diesen sogenannten heißen Elektronen bzw. Löchern führen zu einer Thermalisierung auf einer Zeitskala von bis zu wenigen hundert Femtosekunden; das System läßt sich danach durch eine Fermi-Verteilung beschreiben. [Fan92b] Die heiße thermische Elektronenverteilung kühlt auf einer Zeitskala von wenigen Picosekunden durch Wechselwirkung mit den Phononen ab, so daß sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Systemen etabliert. Unter der Annahme von thermischen Verteilungen läßt sich die Zeitentwicklung der Temperaturen durch das Zwei-Temperatur-

Modell beschreiben. Es wird im ersten Teil des folgenden Kapitels ausführlich diskutiert.

Sowohl die thermalisierten als auch die nichtthermalisierten Elektronen bzw. Löcher können, wie im rechten Teil von Abbildung 1.1 dargestellt, durch einen Tunnelvorgang mit dem Adsorbat wechselwirken. Ebenfalls in Abbildung 1.1 ist gezeigt, wie die Phononen an das Adsorbat koppeln. Im zweiten Teil des folgenden Kapitels werden Theorien und Modelle zur Beschreibung dieser Kopplungen an das Adsorbat vorgestellt. Die Anregung des Adsorbats kann in der Regel mit der Heizung einer Schwingung entlang der Reaktionskoordinate identifiziert werden. Der Prozeß ist insofern invers zur Energierelaxation von Schwingungen an Oberflächen, was eine Abschätzung der Kopplungszeiten auf wenige Picosekunden und kürzer<sup>5</sup> ermöglicht [Bud93].

Bei Anregung mit einer Pulsdauer, die länger ist als die Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen, befinden sich diese im thermischen Gleichgewicht. Ein möglicher Kopplungsmechanismus zwischen Substratelektronen und Adsorbat ist in diesem Fall der vereinzelt Übergang nichtthermalisierter Elektronen (DIET, “Desorption induced by electronic transition” [Dai95]).<sup>6</sup> Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist dabei linear von der Anregungsdichte abhängig.

Bei der Anregung mit fs-Pulsen ändert sich das Bild. Aufgrund der zeitlich komprimierten Absorption vieler Photonen baut sich eine sehr hohe elektronische Anregungsdichte auf, welche zu mehrfacher Anregung durch den transienten Übergang von Substratelektronen führen kann. Finden erneute Anregungen statt, bevor das Adsorbat wieder relaxiert, so wird die Überwindung der Reaktionsbarriere möglich. Die Reaktionswahrscheinlichkeit steigt nichtlinear mit der Anregungsdichte an.

Dieser neuartige, durch eine hohe elektronische Anregungsdichte verursachte Reaktionsmechanismus begründet die Klasse femtochemischer Oberflächenreaktionen. Beispiele dazu sind die fs-laserinduzierte Desorption von zweiatomigen Molekülen von Metall- und Metalloxid-Oberflächen<sup>7</sup> und die photochemische Oxidation von CO mit koadsorbiertem Sauerstoff<sup>8</sup>. Zu den charakteristischen Eigenschaften zählt dabei die bereits erwähnte, nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit ( $P_R$ ) von der Anregungsdichte (absorbierte Fluenz  $F$ :  $P_R \propto F^n$  mit  $3 \leq n \leq 8$ ). Desweiteren werden sowohl eine starke Vibrationsanregung der desorbierenden Moleküle beobachtet, als auch von der konventionellen Photochemie<sup>9</sup> verschiedene Verzweungsverhältnisse zwischen Reaktionspfaden.

Aus der nichtlinearen Abhängigkeit von der Anregungsdichte folgt eine Überhöhung in der Korrelationsfunktion der Reaktionswahrscheinlichkeit, induziert durch zwei Anregungsereignisse, sprich Laserpulse. Das Prinzip die-

---

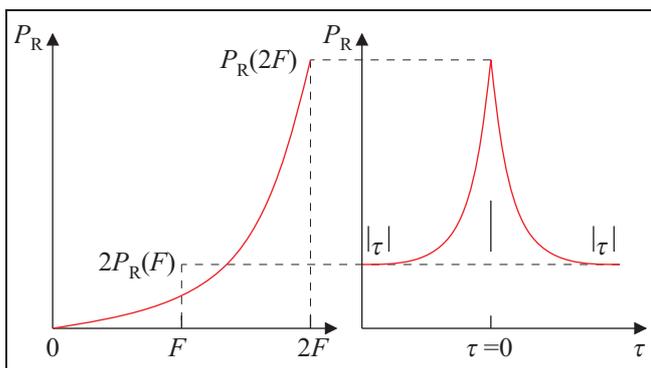
<sup>5</sup>je nach zugrundeliegendem Mechanismus

<sup>6</sup>je nach energetischer Lage der Adsorbatresonanz und Photonenenergie

<sup>7</sup>CO, NO, O<sub>2</sub>, [Pry90, Bud91, Mis92, Pry92, Kao93a, Mis94, Str96, Bus96], [Eic98]

<sup>8</sup>[Kao93b, Del95, Her98]

<sup>9</sup>Anregung mit ns-Pulsen oder cw-Lasern



**Abbildung 1.2:** Eine nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_R$  von der Anregungsdichte  $F$  (links im Bild) bewirkt eine Überhöhung in der Korrelationsfunktion bei der Verzögerungszeit  $\tau=0$  (rechts).

ser zur Untersuchung femtochemischer Reaktionen bedeutenden Zwei-Puls-Korrelationstechnik ist in [Abbildung 1.2](#) dargestellt. Aus der zeitlichen Verzögerung der beiden Pulse gegeneinander lassen sich Aussagen über die Dynamik des Anregungsprozesses treffen. Die in den zuvor erwähnten Beispielen beobachteten Zwei-Puls-Korrelationen der Reaktionswahrscheinlichkeit (0.3 bis 2 ps volle Halbwertsbreite) lassen auf Kopplungszeiten der Elektronen an das Adsorbat von entsprechender Dauer schließen.<sup>10</sup>

Nach der Anregung mit Femtosekunden-Laserpulsen geht die durch das elektronische System absorbierte Energie nur verzögert an das phononische System über (Elektron–Phonon-Kopplung). Für eine Zeitspanne, die der Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen entspricht (typ. einige ps), ist aufgrund des Nichtgleichgewichts eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Beiträgen zur Reaktion möglich. Da auch die Reaktionsrate thermisch aktivierter Prozesse nach dem Arrhenius-Gesetz nichtlinear von der Temperatur abhängt, läßt sich die Kopplungszeit an das phononische System des Festkörpers ebenfalls aus der die Korrelation zweier Anregungspulse bestimmen. Die Breite der Zwei-Puls-Korrelation erlaubt demnach einen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus.

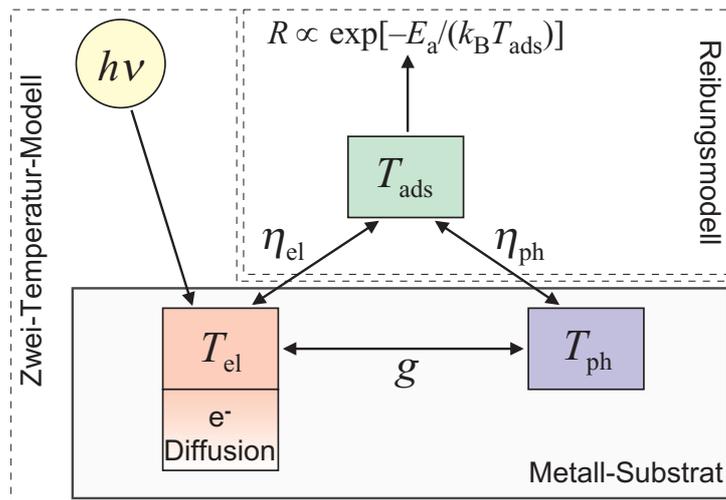
Im Rahmen dieser Arbeit wird die CO-Desorption von Ru(001) u. a. mit Hilfe der Zwei-Puls-Korrelationstechnik charakterisiert. Dabei zeichnet sich ein durch Phononen vermittelter Mechanismus ab. Die extreme Heizrate nach fs-Anregung bewirkt jedoch eine vom thermischen Fall verschiedene Desorptionskinetik. Am Beispiel der CO-Oxidation auf Ru(001) wird im Folgenden gezeigt, daß durch die zeitliche Trennung von elektronisch bzw. phononisch getriebenen Reaktionen auch neue Reaktionspfade eröffnet werden: femtochemische Reaktionen an Oberflächen, die thermisch nicht zugänglich sind. Eine weitere Möglichkeit zur Analyse der Adsorbat–Substrat-Kopplung zwischen CO und Ru bietet die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie. Das Fernziel ist dabei die direkte zeitliche Verfolgung einer Oberflächenreaktion.

<sup>10</sup>[[Bud91](#), [Del95](#), [Str96](#)]



## 2 Konzepte und Modelle

In diesem Kapitel soll anhand von Modellen eine Vorstellung entwickelt werden, wie fs-laserinduzierte Oberflächenreaktionen mechanistisch ablaufen. Mit Abbildung 2.1 sei hierfür eine Gliederung gegeben. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die substratvermittelte Anregung des Adsorbats, was aufgrund der geringen optischen Dichte der Adsorbatschicht in den meisten Fällen gerechtfertigt ist. Zunächst wird die optische Anregung des Substrates und die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen der Elektronen und Phononen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Annahme thermischer Verteilungen für Ruthenium gerechtfertigt ist, und daß das Zwei-Temperatur-Modell eine verlässliche Beschreibung liefert. Im zweiten Teil wird, ausgehend von einer theoretischen Betrachtung zur Kopplung der Adsorbatschwingung an die Wärmebäder der Elektronen und Phononen, ein empirisches Reibungsmodell motiviert. Mit Hilfe der Temperatur der Schwingung in der Reaktionskoordinate läßt sich dann die Reaktionsrate berechnen. Die Bedeutung der Kopplungskonstanten wird ebenso diskutiert, wie die zugrundeliegenden Mechanismen.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des Energieflusses, der ausgehend von einer optische Anregung zur substratvermittelten Oberflächenreaktion führt. Es handelt sich um ein Modell gekoppelter Wärmebäder, die Annahme von thermalisierten Systemen ist dabei entscheidend.

## 2.1 Zwei-Temperatur-Modell

Das Zwei-Temperatur-Modell zur Beschreibung der Zeitentwicklung der thermischen Verteilung der Elektronen und der Phononen in Metallen nach optischer Anregung ist durch das folgende Differentialgleichungssystem gegeben:[Kag57, Ani74, Ani97]

$$C_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \overset{\substack{\text{therm.} \\ \text{Diffusion}}}{\nabla_{\mathbf{r}} \kappa \nabla_{\mathbf{r}}} T_{\text{el}} - \overset{\substack{\text{El.-Phon.-} \\ \text{Kopplung}}}{g(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}})} + \overset{\substack{\text{optische} \\ \text{Anregung}}}{S(\mathbf{r}, t)} \quad (2.1a)$$

$$C_{\text{ph}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = \quad \quad \quad + g(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}). \quad (2.1b)$$

Es handelt sich dabei um Kontinuitätsgleichungen für die Energiedichte  $U(\mathbf{r}, t) = C(T) T(\mathbf{r}, t)$  der Elektronen bzw. der Phononen. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen  $C_{\text{el}}$  ergibt sich aus der Zustandsdichte am Fermi-Niveau, sie läßt sich mit der elektronischen Wärmekapazität  $\gamma$  folgendermaßen berechnen:[Hoo96]

$$C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \gamma T_{\text{el}}. \quad (2.2)$$

Für die spezifische Wärmekapazität der Phononen gilt nach dem Debye-Modell:

$$C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) = 9nk_{\text{B}} \left( \frac{T_{\text{ph}}}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T_{\text{ph}}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.3)$$

wobei  $\theta_{\text{D}}$  die Debye-Temperatur und  $n$  die Atomdichte sind.[Kit96]

Die Wärmeleitung durch thermische Diffusion läßt mit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  berechnen, sie wird in Abschnitt 2.1.2 ausführlich behandelt. Ein Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung kann in Metallen vernachlässigt werden. Dies ist einsichtig, wenn man sich die Wärmeleitung mikroskopisch als Diffusion der Phononen bzw. der Elektronen vorstellt. Dabei bewegen sich die Elektronen mit der Fermi-Geschwindigkeit (typ.  $\approx 10^6$  m/s [Kit96]), während man für die Phononen die Schallgeschwindigkeit ansetzen kann (typ.  $\approx 10^3$  m/s [Kit96]). Da die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit ist,[Iba95]

$$\kappa \propto \langle v^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{\kappa_{\text{ph}}}{\kappa_{\text{el}}} \propto \frac{\langle v_{\text{ph}} \rangle^2}{v_{\text{F}}^2} \leq 1 \times 10^{-5}$$

ist die eine Wärmeleitung durch Phononen (in Gleichung (2.1b)) in Metallen vernachlässigbar.

Die Kopplung zwischen elektronischem und phononischem System wird in Abschnitt 2.1.3 erläutert, sie ist näherungsweise proportional der Temperaturdifferenz der beiden Systeme. Dabei bezeichnet  $g$  die Proportionalitätskonstante, auch Elektron-Phonon-Kopplungskonstante genannt.

Der Quellterm  $S(\mathbf{r}, t)$  beschreibt die optische Anregung der Elektronen durch den Laserpuls, er wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Da der Durchmesser des Profils des Laserpulses deutlich größer ist als die optische Eindringtiefe (vergl. Abbildung 3.9), sind nur sehr schwache Temperaturgradienten lateral zur Oberfläche zu erwarten. Die Dimensionalität des Differentialgleichungssystems (2.1) läßt sich demnach alleine durch eine einzige Koordinate beschreiben, den Abstand von der Oberfläche. Die Absorption von Photonen durch Anregung von Gitterschwingungen ist zu vernachlässigen, bei 1.55 eV Photonenenergie wären hierzu Multiphononenprozesse von hoher Ordnung nötig ( $k_B\theta_D \approx 50$  meV).

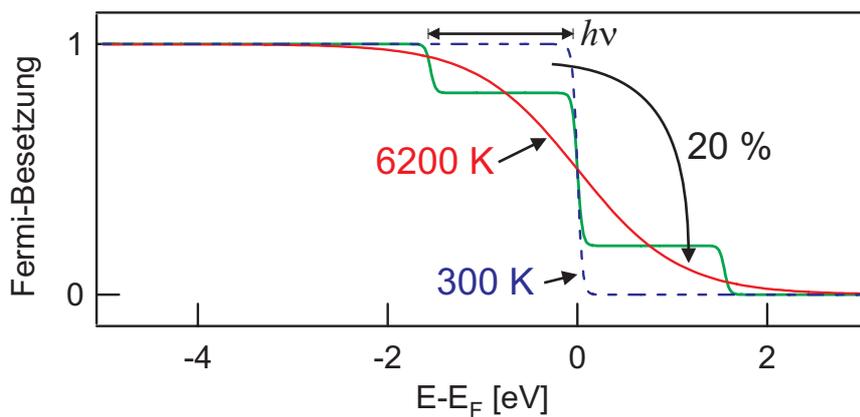
### 2.1.1 Optische Anregung

Konzentrieren wir uns zunächst auf den primären Schritt der optischen Anregung einer Metalloberfläche, die Absorption von Photonen. Mit den hier folgenden Überlegungen wird der Quellterm  $S(z, t)$  in Gleichung (2.1a) begründet und die Beschreibung der Anregung des Systems mittels fs-Pulsen durch Temperaturen gerechtfertigt.

#### Elektron–Loch-Paar-Anregung und Thermalisierung

Photonen werden vom Metall durch Bildung von Elektron–Loch-Paaren absorbiert. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ausgangspunkt sei eine Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen von Raumtemperatur (gestrichelte Linie). Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand der Energie  $E_i$  eines idealen Elektronengases bei der Temperatur  $T$  besetzt ist:

$$f_i = \frac{n_i}{N_i} = \frac{1}{e^{E_i - E_F / (k_B T)} + 1}. \quad (2.4)$$



**Abbildung 2.2:** Absorption eines Laser-Pulses ( $h\nu=1.55$  eV) durch Anregung von Elektron–Loch-Paaren und nachfolgende Thermalisierung. Eine Anregungswahrscheinlichkeit von 20% resultiert in einer Verteilung von 6200 K.

Die Fermi-Energie ist dabei die Energie, bis zu der die verfügbaren Zustände bei  $T=0$  K aufgefüllt sind, sie ist daher abhängig von der Anzahl der Zustände pro Energieintervall und der Gesamtzahl der Elektronen.<sup>1</sup> Der Laserpuls regt in dem gezeigten Beispiel 20% der Elektronen an, für die ein noch unbesetzter, energetisch um die Photonenenergie ( $800\text{ nm} \hat{=} 1.55\text{ eV}$ ) höher gelegener Zustand existiert. Es entsteht also eine Nichtgleichgewichtsverteilung von heißen Elektronen und Löchern, welche nachfolgend durch Elektron–Elektron-Streuung thermalisiert.<sup>2</sup> Unter den gewählten Anregungsbedingungen bildet sich hierbei eine Verteilung von etwa 6200 K aus (durchgezogene Fermi-Verteilung). Die Ergebnisse des Zwei-Temperatur-Modells vorwegnehmend werden elektronische Temperaturen dieser Größenordnung in Ruthenium bei einer absorbierten Laserfluenz von ca.  $250\text{ J/m}^2$  erreicht, einer typischen Fluenz der vorgestellten Experimente.

Für die Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells ist nun von entscheidender Bedeutung, auf welcher Zeitskala diese Thermalisierung der heißen Elektronen stattfindet. Nur bei einer raschen Thermalisierung auf einer Zeitskala der Laserpulsdauer, können die Wärmebäder der Elektronen und Phononen durch Temperaturen beschrieben werden.

Eine Abschätzung der Elektron–Elektron-Streuzeit eines einzelnen hochangeregten Elektronen ( $(E - E_F) \gg k_B T$ ) erlaubt die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten [Pin66]:

$$\tau_{\text{el-el}} \propto \frac{1}{(E - E_F)^2}. \quad (2.5)$$

In ihre Ableitung geht der für die Stöße zur Verfügung stehende Phasenraum ein, welcher durch die Anzahl der Streupartner und die der Endzustände bestimmt ist. Eine Thermalisierung bedarf jedoch vieler Stöße und nach einigen Stößen wird die Voraussetzung  $(E - E_F) \gg k_B T$  nicht mehr gelten.

Phasenraumargumente können trotzdem in Verbindung mit experimentellen Ergebnissen zu einer Abschätzung der Thermalisierungszeit genutzt werden. Mittels zeitaufgelöster Photoemission von Goldfilmen wurde bei einer Laserfluenz von  $0.03\text{ J/m}^2$  eine Thermalisierungszeit von  $\approx 670\text{ fs}$  gemessen, welche sich bei Halbierung der Fluenz etwa verdoppelt ( $1300\text{ ps}$  bei  $0.012\text{ J/m}^2$ ). [Fan92b, Fan92a] Diese Abhängigkeit der Thermalisierungszeit von der Anregungsdichte läßt sich mit Hilfe des Phasenraums für Stöße verstehen. Aus der Nichtgleichgewichtsverteilung in Abbildung 2.2 ist zu ersehen, daß die Anzahl der Streupartner und damit der Phasenraum der Streuung mit steigender Anregungsdichte zunimmt. Bei den vorgestellten Experimenten wird eine absorbierte Laserfluenz von typ.  $250\text{ J/m}^2$  eingesetzt, was zu einer erheblichen Vergrößerung der Dichte angeregter Elektronen im Vergleich zu Gold führt. Hinzu kommt, daß sich die d-Bänder in Ruthenium über einen Bereich über das Fermi-Niveau hinaus erstrecken, der

<sup>1</sup>In der Sprache der Quantenstatistik wird die Fermi-Energie auch chemisches Potential genannt.

<sup>2</sup>Die Streuung zweier Löcher ist vollkommen analog zu der Elektron–Elektron-Streuung.

etwa der Photonenenergie entspricht. In Ruthenium gibt es in diesem Bereich zwischen 0.9 und 2.5 Zustände pro eV und Atom (vergl. Abbildung 4.4, S. 74), während in Gold nur 0.25 Zustände vorhanden sind.[Pap86] Dies wirkt sich erneut auf den Phasenraum aus und bewirkt eine schnellere Thermalisierung in Ruthenium. Zusammenfassend läuft die Thermalisierung der Elektronen unter den in den Experimenten angewendeten Anregungsbedingungen bereits während des Pump-Pulses ab, sie kann in diesem Sinne als quasi-instantan betrachtet werden.

### Optische Eindringtiefe und Reflektion

Um den Anteil der absorbierten Energie des Strahlungsfeldes als Funktion der Tiefe im Festkörper zu berechnen, betrachten wir zunächst die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Medium im Rahmen der klassischen Elektrodynamik:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (2.6)$$

Nach dem Oszillatormodell für die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  eines Mediums, setzt sich das Medium aus Oszillatoren mit materialspezifischen Frequenzen und Dämpfungskonstanten zusammen.[Jac99] Allgemein wird dadurch  $\epsilon$  komplex, wobei der Imaginärteil die sogenannte Drude-Absorption beschreibt. In Leiter zeichnen sich die quasifreien Elektronen durch eine Bindungsfrequenz von  $\omega=0$  aus. Im niederfrequenten Limit ( $\omega \rightarrow 0$ ) des Oszillatormodells verursachen sie den Imaginärteil und damit die Absorption. Da dieser Grenzfall einem induzierten Gleichstrom entspricht, läßt sich unter Verwendung des Ohmschen Gesetzes für die elektrische Stromdichte  $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$  mit der Leitfähigkeit  $\sigma$  der folgende Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante ableiten[Jac99]:

$$\epsilon_L = \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega}. \quad (2.7)$$

Hier beschreibt der Realteil  $\epsilon$  alle übrigen Oszillatoren. In Ausbreitungsrichtung folgt aus der Dispersionsrelation und der Maxwell'schen Beziehung für  $n$

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c} n = \frac{n}{\lambda} \quad \text{und} \quad n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu \epsilon} c : \quad (2.8)$$

$$k^2 = \omega^2 \mu \epsilon \left( 1 + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \right), \quad (2.9)$$

wobei der Realteil den Verschiebestrom darstellt. Der Imaginärteil beschreibt den widerstandsbehafteten Leitungsstrom, welcher zur Absorption führt. Für einen guten Leiter ( $\sigma \gg \omega \epsilon$ ) folgt für den komplexen Wellenvektor

$$k \approx (1 + i) \sqrt{\frac{\mu \sigma \omega}{2}}. \quad (2.10)$$

Dieser Grenzfall ist für optische Frequenzen unter der niedrigsten Resonanzfrequenz gültig. Für höhere Frequenzen wird  $\sigma$  von der Frequenz abhängig,  $k$  läßt sich aber auch dann noch qualitativ durch das Drude-Modell beschreiben.<sup>3</sup>

Im Allgemeinen läßt sich wegen  $k = n/\lambda$  (Dispersionsrelation) der komplexe Wellenvektor auch mit Hilfe des komplexen Brechungsindex darstellen

$$n = n_r + in_i.$$

Die Dämpfung der Intensität des Strahlungsfeldes und damit die Absorption entlang der Ausbreitungsrichtung  $z$  folgt damit einem Lambert-Beer-Gesetz

$$I \propto |E|^2 \propto e^{2z/k_i} = e^{-2n_i z/\lambda} = e^{-z/\delta}, \quad (2.11)$$

wobei die optische Eindringtiefe  $\delta$  vom Imaginärteil des Brechungsindex über

$$\delta = \frac{\lambda}{2n_i} = \frac{1}{2k_i} \quad (2.12)$$

abhängt. Dies ist die Tiefe, bei der die Intensität des Strahlungsfeldes auf  $1/e$  abgefallen ist. Bei  $1/k_i$  ist die Amplitude des E-Feldes auf  $1/e$  abgefallen, diese Tiefe wird auch als „Skintiefe“  $\delta_s$  bezeichnet. Mit Gleichung (2.10) folgt für einen Leiter  $\delta_s = \sqrt{\mu\sigma\omega/2}$ . Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ergibt sich mit Gleichung (2.12) zu

$$\alpha = \frac{1}{\delta} = \frac{2n_i}{\lambda}. \quad (2.13)$$

Zusätzlich zu berücksichtigen ist die Strecke, über die gerade erzeugte (so genannten „naszente“) Elektronen propagieren, bevor sie streuen und dadurch thermalisieren. Diese freie Weglänge führt zu einer Verteilung der in einer Schicht  $dz$  absorbierten Energie über einen größeren Bereich  $\delta_{\text{ball}}$ . Durch eine Modifikation der optischen Eindringtiefe kann dieser ballistische Transport näherungsweise berücksichtigt werden:[Hoh98]

$$\hat{\delta} = \delta + \delta_{\text{ball}}. \quad (2.14)$$

Die Größenordnung des ballistischen Transports läßt sich aus der Thermalisierungszeit und der Geschwindigkeit der Elektronen berechnen. Für Gold ergibt sich, ausgehend von einer Thermalisierungszeit von ca. 100 fs und der Fermi-Geschwindigkeit von 15 Å/fs[Kit96], eine gute Übereinstimmung mit optischen Transportmessungen,[Juh93] sowie transienten Reflektivitätsmessungen an Goldfilmen verschiedener Dicke [Hoh97], welche eine ballistische Eindringtiefe von  $\delta_{\text{ball}} \approx 100$  nm ergeben.<sup>4</sup> Dies liegt daran, daß die Elektronen im Bereich der Photonenenergie um das Fermi-Niveau dispergierenden s/p-Bändern

<sup>3</sup>Dies ist beachtlich, da eine korrekte Beschreibung der Absorption Quanteneffekte (mit Elektronen als Fermionen) berücksichtigen muß.[Mad96]

<sup>4</sup>Diese mittlere freie Weglänge stellt allerdings eine äußerst grobe Mittelung über die angeregten Elektronen der verschiedenen Energien mit stark unterschiedlichen Lebensdauern (vergl. Gl. 2.5) dar.

entstammen.[Pap86] Sie sind delokalisiert und lassen sich näherungsweise als freies Elektronengas betrachten. Die Annahme der Fermi-Geschwindigkeit ist für Gold gerechtfertigt.<sup>5</sup> Bei Ruthenium liegen jedoch schwach dispergierende d-Bänder im entsprechenden Bereich um das Fermi-Niveaus[Pap86] (vergl. Abbildung 4.4, S. 74). Da die Gruppengeschwindigkeit der Elektronenwellenfunktion nach  $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})$  dem Gradienten des Energiebandes entspricht,[Kit96] sind die Elektronen in Ruthenium als lokalisiert anzusehen.<sup>6</sup> Somit kann für Ruthenium der ballistische Transport nichtthermalisierter Elektronen vernachlässigt werden.

Ebenfalls mit Hilfe des komplexen Brechungsindex lassen sich die an der Oberfläche reflektierten und transmittierten Anteile der eingestrahlten Welle berechnen. Die Fresnelschen Formeln beschreiben, welcher Bruchteil der eingestrahlten Amplitude in Abhängigkeit von Polarisation und Einfallswinkel an einer Grenzschicht reflektiert bzw. transmittiert wird. Für senkrechten Einfall ergibt sich, unabhängig von der Polarisation, eine Reflektivität beim Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_1$  in ein Medium mit  $n_2$  von

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \frac{(n_{1r} - n_{2r})^2 + (n_{1i} - n_{2i})^2}{(n_{1r} + n_{2r})^2 + (n_{1i} + n_{2i})^2}. \quad (2.15)$$

Zusammenfassend kann der Quellterm  $S(z, t)$  also durch den Ausdruck

$$S(z, t) = (1 - R) I(t) \hat{\delta}^{-1} e^{-z/\delta} \quad (2.16)$$

beschrieben werden, wobei  $I(t)$  dem zeitlichen Verlauf der Laser-Intensität entspricht, welcher als Gauß-förmig angenommen wird:

$$I(t) = F_0 \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-t^2/(2\sigma^2)}. \quad (2.17)$$

Dabei ist zu beachten, daß die volle Halbwertsbreite  $\Delta_{\text{FWHM}}$  mit dem Abstand zwischen den Wendepunkten  $2\sigma$  der Gauß-Funktion über

$$\Delta_{\text{FWHM}} = \sqrt{2 \ln(2)} 2\sigma \quad (2.18)$$

zusammenhängt. In Tabelle 2.1 (S. 23) sind die optischen Parameter von Ruthenium für die in den Experimenten verwendete Wellenlänge von 800 nm angegeben.

## 2.1.2 Wärmeleitung der Elektronen

Die Wärmeleitung durch die Elektronen läßt sich analog zur Teilchen-Diffusion entlang eines Konzentrationsgefälles beschreiben. Das erste Ficksche Gesetz für die Wärmestromdichte  $\mathbf{j}_T$  entlang eines Temperaturgradienten  $\nabla_{\mathbf{r}} T$  hat dabei die Form

$$\mathbf{j}_T = -\kappa \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (2.19)$$

<sup>5</sup>ähnlich ist die Situation bei Kupfer

<sup>6</sup>gleiches gilt für Chrom, welches ebenfalls ein Übergangsmetall ist

wobei  $\kappa$  die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet [Ash76]. Die Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte  $U$

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial T} + \nabla_r \cdot \mathbf{j}_T$$

mit  $U = C(T)T$ , wobei  $C(T)$  die spezifische Wärmekapazität ist, erhält dann die Form des zweiten Fickschen Gesetzes

$$C(T) \frac{\partial}{\partial t} T = \nabla_r \cdot (\kappa \nabla_r T) + \frac{dU}{dt}. \quad (2.20)$$

Zusammen mit den Quell- und Verlusttermen der Elektron–Phonon-Kopplung und der optischen Anregung für  $dU/dt$  ergibt sich hiermit Gleichung (2.1a) des Zwei-Temperatur-Modells für die zeitliche Entwicklung der elektronischen Temperatur.

Die Wärmeleitfähigkeit durch die Elektronen ist durch deren Geschwindigkeit (Fermi-Geschwindigkeit  $v_F$ ) und Relaxationszeit  $\tau_{el}$  bestimmt: [Abr72, Ash76]

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{el}(T_{el}) v_F^2 \tau_{el}. \quad (2.21)$$

Zu  $\tau_{el}$  tragen die Streuraten der der Elektron–Elektron- ( $1/\tau_{el-el}$ ) bzw. der Elektron–Phonon-Streuung ( $1/\tau_{el-ph}$ ) bei, welche die Relaxation bewirken:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{el-el}} + \frac{1}{\tau_{el-ph}}. \quad (2.22)$$

Ausgehend von diesen Streuzeiten ergibt sich bei nicht zu hohen elektronischen Temperaturen<sup>7</sup> für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit die Form

$$\kappa = \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}}, \quad (2.23)$$

wobei  $\kappa_0$  eine empirische Materialkonstante ist. [Kan98]

### 2.1.3 Elektron–Phonon-Kopplung

Die Kopplung zwischen den freien Valenzelektronen und den Phononen entsteht durch die durch Gitterschwingungen verursachte periodische Störung des Potentials, in dem sich die Elektronen bewegen. Die Wechselwirkung findet dabei zwischen den Valenzelektronen und den Ionenrümpfen statt. Quantenmechanisch formuliert beschreibt der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el-ion} \quad (2.24)$$

<sup>7</sup>dies ist bei Ruthenium für 110 fs-Pulsen (800 nm) bis zur Zerstörschwelle gültig

das Gesamtsystem, wobei sich die Operatoren der Elektronen  $\mathcal{H}_{\text{el}}$  und der Ionen  $\mathcal{H}_{\text{ion}}$  aus deren kinetischer Energie und der Wechselwirkung innerhalb der Systeme zusammensetzen.[Mad96] Für ein Wechselwirkungspotential zwischen den Systemen, welches vom Abstand der Elektronen am Ort  $\mathbf{r}$  und der Ionen am Ort  $\mathbf{R}$  abhängt, hat der Wechselwirkungsoperator  $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}$  zwischen den Systemen die Form<sup>8</sup>

$$\mathcal{H}_{\text{el-ion}} = \sum_{e,i} V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_i). \quad (2.25)$$

Die Gitterschwingungen können als kleine Störungen  $\delta\mathbf{R}_i$  der Positionen der Kerne betrachtet werden.  $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}$  zerfällt dann in

$$\mathcal{H}_{\text{el-ion}} = \mathcal{H}_{\text{el-ion}}^0 + \mathcal{H}_{\text{el-ph}}, \quad (2.26)$$

wobei  $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}^0$  die Gleichgewichtspositionen der Ionenrümpfe und  $\mathcal{H}_{\text{el-ph}}$  die Störung durch Gitterschwingungen beschreibt. Der Störoperator kann nun in erster Ordnung entwickelt und quantisiert werden.[Mad96, Gro92a] Es treten dabei Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für quantisierte Gitterschwingungen, also Phononen auf. Die fundamentalen Streuprozesse der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind die Emission bzw. die Absorption eines Phonons durch ein Elektron.<sup>9</sup> Dabei gilt natürlich Impuls- und Energieerhaltung. Die Übergangsrate zwischen zwei Vielteilchen-Zuständen<sup>10</sup>  $|i\rangle$  und  $|f\rangle$  läßt sich mit Fermis Goldener Regel berechnen

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{\text{el-ph}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.27)$$

Aus dieser Übergangsrate folgt durch Integration der Energieübertrag (pro Volumen und Zeit) zwischen dem System der Elektronen und dem der Phononen.[Gro92b, Hoh98] Dieser hängt folglich von der Verteilung der Besetzungszahlen der Phononen- und der Elektronenzustände ab. Quantenstatistisch gilt hierbei im thermischen Gleichgewicht für die Elektronen die Fermi-Dirac-Verteilung (2.4), für die Phononen hingegen die Bose-Einstein-Verteilung<sup>11</sup>

$$N_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_B T)} - 1}. \quad (2.28)$$

Für den Energieübertrag (pro Volumen und Zeit) zwischen den thermalisierten Systemen der Elektronen und Phononen erhält man nach aufwendiger Rechnung die Kopplungsfunktion<sup>12</sup>

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = f(T_{\text{el}}) - f(T_{\text{ph}}) \quad (2.29)$$

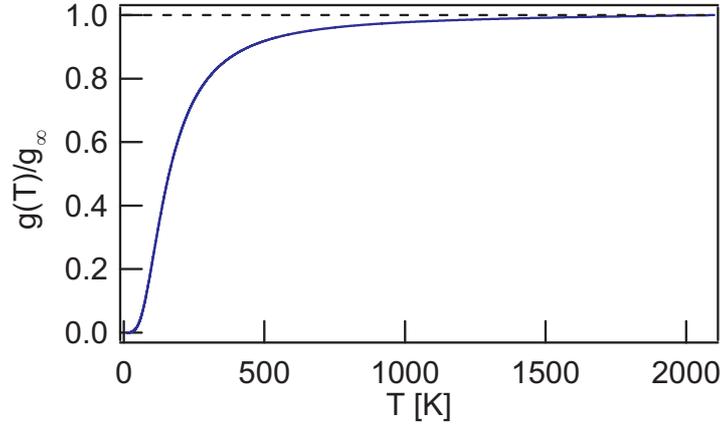
<sup>8</sup>Hier fließt die Born-Oppenheimer-Näherung ein, die Kernkoordinaten werden als statisch auf der Zeitskala der Elektronenbewegung angesehen.

<sup>9</sup>Es zeigt sich, daß nur longitudinale akustische Phononen zur Kopplung an die Elektronen beitragen.[Mad96]

<sup>10</sup>diese besitzen ein quasi-kontinuierliches Spektrum

<sup>11</sup>Das chemische Potential entfällt, da die Teilchenzahl keine Erhaltungsgröße ist.[Kop93]

<sup>12</sup>Eine ausführliche Darstellung findet sich in [Den99].



**Abbildung 2.3:** Temperaturabhängige Abweichung der Elektron–Phonon-Kopplungsfunktion vom Grenzfall hoher Temperaturen für Ruthenium ( $\theta_D=600$  K).

$$\text{mit} \quad f(T) = 4g_\infty \theta_D \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx.$$

$g_\infty$  bezeichnet hier die Elektron–Phonon-Kopplungskonstante.  $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$  beschreibt also den Kopplungsterm, der idealerweise im Zwei-Temperatur-Modell in Gleichung (2.1a) zu berücksichtigen wäre. Im Folgenden sollen einige Näherungen zur Vereinfachung dieser Kopplungsfunktion betrachtet werden.

Für den Grenzfall ( $T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} \ll T_{\text{ph}}$ ) vereinfacht sich Gleichung (2.29) analytisch exakt zu

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g(T_{\text{ph}})(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (2.30)$$

$$\text{mit} \quad g(T) \equiv \frac{df}{dT} = 4g_\infty \left( \frac{\theta_D}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^5 e^{x\theta_D/T}}{(e^{x\theta_D/T} - 1)^2} dx. \quad (2.31)$$

wobei  $g(T)$  eine temperaturabhängige Elektron–Phonon-Kopplungskonstante ist. Diese Funktion ist, normiert auf für  $g_\infty$ , in Abbildung 2.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß für  $T_{\text{ph}} \gg \theta_D$  eine weitere Vereinfachung zu

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g_\infty(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (2.32)$$

gerechtfertigt ist.

Gleichung (2.32) wird dabei üblicherweise in der Beschreibung fs-laserinduzierter Reaktionen im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells angewandt. Gerade während der ersten ps nach einer Anregung mit fs-Pulsen sind die Temperaturen der Elektronen und die der Phononen jedoch nicht equilibriert, die Näherung ( $T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} \ll T_{\text{ph}}$ ) ist nicht erfüllt. Die Gültigkeit der Näherung  $T_{\text{ph}} \gg \theta_D$  hängt insbesondere bei Metallen mit hoher Debye-Temperatur wie Ruthenium stark von den Anregungsbedingungen ab. Ein Vergleich der berechneten Temperaturprofile unter Verwendung von Gleichung (2.29) bzw. (2.32) ergab jedoch nur eine Diskrepanz von wenigen Prozent. [Den99]

In der bisherigen Betrachtung bleiben nicht thermalisierte Elektronen unberücksichtigt. Nun besitzen Elektronen mit einer Anregungsenergie größer als  $k_B\theta_D$  eine konstante Phononenemissionsrate.[Gro92a] Während der Thermalisierung erhöht sich jedoch zunächst die Anzahl der Elektronen mit jedem Elektron–Elektron-Streueignis, die Elektron–Phonon-Kopplung nimmt demnach während der Thermalisierung stark zu. Insbesondere bei einer kurzen Thermalisierungszeit läßt sich folglich der Energieübertrag durch nicht thermalisierte Elektronen an das Gitter vernachlässigen.

Zur Bestimmung von  $g_\infty$  können unter anderem Kenntnisse über die Supraleitung des betreffenden Metalls genutzt werden. Aufgrund der fundamentalen Bedeutung der Elektron–Phonon-Kopplung für die Supraleitung läßt sich im Rahmen der entsprechenden Theorien der Wert von  $g_\infty$  bestimmen. So tritt nach der BCS-Theorie (Bardeen-Cooper-Schrieffer) die Supraleitung bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  ein, wo eine über Phononen vermittelte Elektron–Elektron-Wechselwirkung einsetzt.<sup>13</sup>

### 2.1.4 Numerische Implementierung

Das gekoppelte Differentialgleichungssystem des Zwei-Temperatur-Modells (2.1) ist nur durch numerische Integration zu lösen. Bevor hier auf die numerische Implementierung eingegangen wird, soll die Differentialgleichung für die Temperatur der Elektronen jedoch in die gut studierte Form einer Diffusionsgleichung gebracht werden.

Unter Verwendung von Gleichung (2.2) für die spezifische Wärmekapazität und Gleichung (2.23) für die Wärmeleitung der Elektronen erhält Gleichung (2.1a) in einer Dimension die folgende Gestalt:

$$\gamma T_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \kappa_0 \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) - g_\infty (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + S(z, t). \quad (2.33)$$

Der Diffusionsterm läßt sich mit der Produktregel umschreiben zu

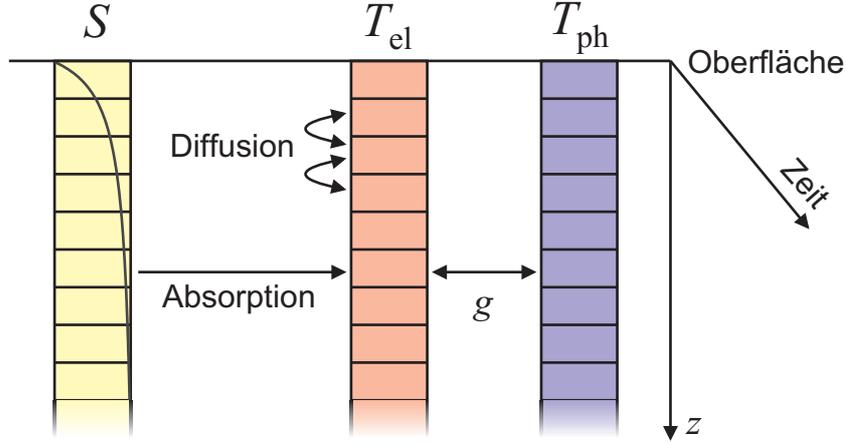
$$\frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{1}{2T_{\text{el}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}}^2 \right) \quad (2.34)$$

$$\approx \frac{1}{2T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2. \quad (2.35)$$

Um die Näherung einzusehen ist es zweckmäßig, zwei Fälle zu unterscheiden. Für Zeiten vor der Equilibrierung von  $T_{\text{el}}$  und  $T_{\text{ph}}$  ist der Gradient von  $1/T_{\text{ph}}$  vernachlässigbar,  $T_{\text{ph}}$  kann vor die Ableitung gezogen werden. Für Zeiten nach der Equilibrierung gilt mit  $T_{\text{ph}}=T_{\text{el}}$  für den Näherungsterm (2.35)

$$\frac{1}{2T_{\text{el}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 = \frac{1}{T_{\text{el}}} \left( \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}},$$

<sup>13</sup>Für eine detaillierte Darstellung siehe [Den99].



**Abbildung 2.4:** Visualisierung der numerischen Implementierung des Zwei-Temperatur-Modells. In jedem diskreten Zeitschritt werden die gezeigten Energieüberträge zwischen dem elektronischen und dem phononischen System für jede diskrete Tiefe berechnet.

wobei der erste Summand vernachlässigbar ist<sup>14</sup> und der zweite dem Ausgangspunkt in Gleichung (2.34) entspricht ( $T_{\text{ph}}/T_{\text{el}}=1$ ).

Ebenfalls durch Anwendung der Produktregel („rückwärts“) auf die Zeitableitung in Gleichung (2.33) bekommt das gekoppelte Differentialgleichungssystem des Zwei-Temperatur-Modells schließlich die Form

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}}^2 = \frac{\kappa_0}{\gamma T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 - \frac{2}{\gamma} g_{\infty} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + \frac{2}{\gamma} S(z, t) \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = \frac{g_{\infty}}{C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}})} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}). \quad (2.37)$$

Die numerische Implementierung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems ist in Abbildung 2.4 schematisch für einen Zeitschritt dargestellt. Die Ortsabhängigkeit der Temperaturen ist mit  $\Delta z$  diskretisiert. Randbedingungen sind hier die Oberfläche zum Vakuum hin, mit dem kein Energieaustausch erfolgt<sup>15</sup> und eine eventuelle Filmdicke. Für Volumenmaterial wird die berücksichtigte Tiefe dynamisch angepaßt, der Kristall besitzt dann eine unendliche Ausdehnung. Eine weitere, allerdings zeitlich veränderliche Randbedingung stellt der Quellterm  $S(z, t)$  dar. Startbedingung ist ein equilibriertes System:  $T_{\text{el}} = T_{\text{ph}} = T_{\text{start}}$  für alle  $z$ . In jedem Zeitschritt  $\Delta t$  werden nun die Energieüberträge gemäß Gleichung (2.36) und (2.37) berechnet (diese werden dazu mit  $\Delta t$  multipliziert).

<sup>14</sup>Lediglich am Wendepunkt, wo die zweite Ableitung eine Nullstelle besitzt, ist das Quadrat der ersten Ableitung (welche hier ihr Maximum hat) größer als der Betrag der zweiten Ableitung. In [Den99] findet sich hierzu eine Visualisierung.

<sup>15</sup>Die Adsorbatschicht kann aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität ebenso vernachlässigt werden wie Strahlungsverluste während der kurzen Zeitspanne der hoher Temperaturen.

Als besonders kritisch im Hinblick auf die numerische Stabilität erweist sich der Diffusionsterm für die Elektronentemperatur. Er soll im Folgenden genauer beleuchtet werden. Der homogene Teil von Gleichung (2.36) entspricht einer eindimensionalen Diffusionsgleichung in  $T_{\text{el}}^2$  mit der Diffusionskonstante  $D$

$$\frac{\partial}{\partial t}u = D \frac{\partial^2}{\partial z^2}u, \quad \text{wobei } u(z, t) = T_{\text{el}}^2. \quad (2.38)$$

Die numerische Integration dieser in vielen Bereichen der Physik und Mathematik bedeutenden Gleichung ist gut verstanden. [Pre94] Es gibt dabei mehrere Methoden, die sich in Rechenaufwand, Stabilität und Präzision unterscheiden. Hier soll nur die explizite Bildung des Differenzenquotienten betrachtet werden.<sup>16</sup> Mit der Notation

$$u_j \hat{=} u(z, t)|_{z=j} \quad u^n \hat{=} u(z, t)|_{t=n}$$

ergibt sich hiernach

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D \left[ \frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right]. \quad (2.39)$$

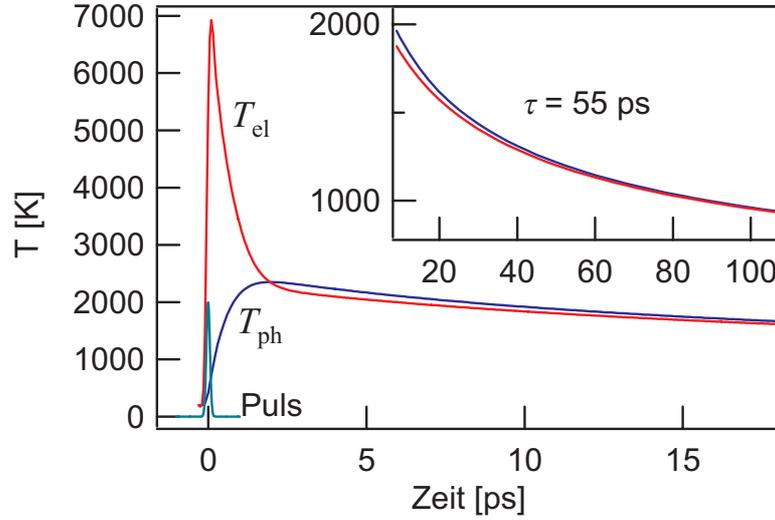
Für eine numerisch stabile Integration müssen dabei die Zeit- und Ortsschritte das von Neumannsche Stabilitätskriterium für dieses Schema erfüllen:

$$\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1. \quad (2.40)$$

Die Diskretisierung im Ort  $\Delta x$  muß also kleiner sein als die Diffusionslänge in der Zeit  $\Delta t$ . Auf der anderen Seite gibt es aber physikalische Gegebenheiten, die eine minimale Diskretisierung im Ort bzw. in der Zeit erfordern, beispielsweise die optische Eindringtiefe bzw. die Pulsdauer des Lasers. Die Diskretisierung im Ort stellt sich dabei als limitierend heraus, es werden typischerweise 1/10 der optischen Eindringtiefe  $\hat{\delta}$  gewählt (vergl. Abschnitt 2.1.1). Bei der Implementierung der Diffusion muß besonders auf die Randbedingung an der Oberfläche geachtet werden. Diese läßt sich durch die Gültigkeit der Energieerhaltung überprüfen. Eine zusätzliche Methode zur Überprüfung der reinen Diffusion ist die zeitliche Entwicklung einer anfänglichen Delta-Verteilung. Diese zerfließt in eine Gauß-Verteilung, wobei die Breite ( $\sigma \hat{=} \text{Abstand Zentrum zu Wendepunkt}$ ) von der Zeit und der Diffusionskonstante  $D$  abhängt:  $\sigma = 2\sqrt{Dt}$ . [Mar65]

Die Codierung des Algorithmus wurde in der Programmiersprache C durchgeführt, wobei einige Bibliotheksfunktionen der “Numerical Recipes” [Pre94] Anwendung fanden. Compiliert wurde für die Zielplattformen Intel-PC unter Windows95/NT mit Microsoft VisualC++ sowie für UltraSPARC-Systeme unter SunOS mit einem “Dual-Pass”-C-Compiler von Sun. Die Rechenzeit beträgt für eine Zwei-Puls-Korrelation nach Abbildung 4.3 (S. 72) ca. 24 Stunden.

<sup>16</sup>Dieses Verfahren wird auch “Forward Time Centered Space” genannt. Zusätzlich wurden auch ein impliziter Algorithmus und eine Mischform (Crank-Nicholson) implementiert, [Pre94] alle mit den gleichen Ergebnissen.



**Abbildung 2.5:** Die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen von Ruthenium nach Absorption eines 130 fs-Pulses mit  $F=250 \text{ J/m}^2$  nach dem Zwei-Temperatur-Modell.

### 2.1.5 Ergebnisse für Ruthenium: Der Dip

In diesem Abschnitt sollen nun Ergebnisse der Anwendung des Zwei-Temperatur-Modells auf Ruthenium unter den in unseren Experimenten typischen Anregungsbedingungen vorgestellt werden. In Tabelle 2.1 (S. 23) sind alle für die Rechnung relevanten Parameter aufgeführt.

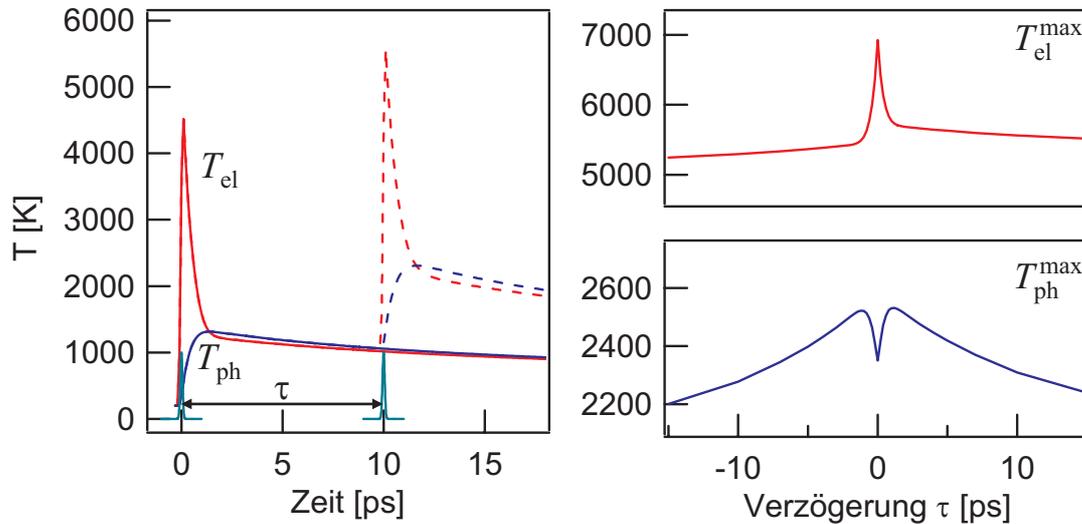
Die Anregung des Ruthenium-Kristalls mit einem Puls von 130 fs Dauer und einer absorbierten Fluenz von  $F=250 \text{ J/m}^2$  führen zu den in Abbildung 2.5 dargestellten Temperaturtransienten für die Elektronen- und Phonontemperatur an der Oberfläche. Die Energie des Pulses wird von den Elektronen absorbiert,  $T_{el}$  steigt, solange Energie durch den Puls zugeführt wird. Die Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Equilibrierung der beiden Systeme, welche nach ca. 2 ps erreicht ist. Diese Equilibrierungszeit<sup>17</sup>  $\tau_{el-ph}$  ist durch die Wärmekapazität der Phononen und die Kopplungsstärke bestimmt (vergl. Gleichung (2.37)):

$$\tau_{el-ph} = C_{ph}/g_{\infty} = 1.6 \text{ ps.} \quad (2.41)$$

Da der Wärmetransport in den Festkörper hinein durch die Elektronen bewältigt wird, gilt von nun an  $T_{ph} > T_{el}$ . Dieser Wärmetransport in den Festkörper findet auf einer Zeitskala von ca. 50 ps statt.

Wird der Anregungspuls in zwei Pulse geteilt, welche gegeneinander verzögert werden, so ergibt sich das in Abbildung 2.6 dargestellte Bild. Im rechten Teil sind die maximalen Temperaturen der Elektronen bzw. Phononen dargestellt. Das

<sup>17</sup>nicht zu verwechseln mit der Elektron-Phonon-Streuzeit aus Abschnitt 2.1.3

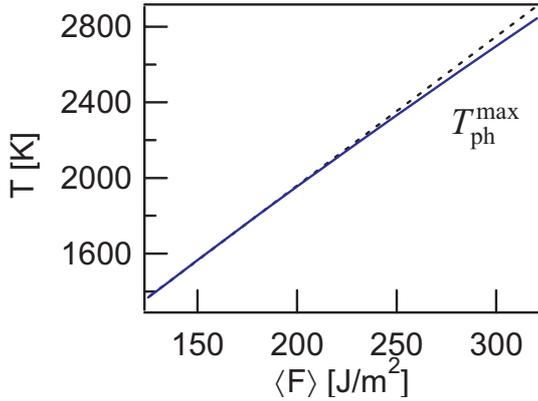


**Abbildung 2.6:** In Zwei-Puls-Experimenten wird die Autokorrelation der Temperaturtransienten erzeugt. Rechts sind die maximalen Elektronen- und Phonontemperaturen als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Man beachte den Dip in  $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$ : wird dieselbe Fluenz in kürzerer Zeit im Metall deponiert, so bleibt das Gitter an der Oberfläche kälter. (Rechnung für Ruthenium,  $F=250 \text{ J/m}^2$  wie in Abb. 2.5, Verhältnis 52/48.)

Zeitverhalten dieser Kurven entspricht den Autokorrelationsfunktionen der jeweiligen Temperaturtransienten. Dementsprechend ergibt sich für  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  eine starke Überhöhung mit einer vollen Halbwertsbreite von ca. 0.8 ps. Die Asymmetrie rührt daher, daß die Pulse ein Fluenzverhältnis von 52/48 haben, wobei bei negativen Verzögerungszeiten der stärkere Puls dem schwächeren zuvorkommt. Die Überhöhung von  $T_{\text{ph}}$  hat hingegen eine volle Halbwertsbreite von ca. 70 ps, in der Abbildung ist nur ein Ausschnitt zu sehen. Es fällt auf, daß der Überhöhung in  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  ein Einbruch in  $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$  von etwa gleicher Breite gegenübersteht.

Dieser Einbruch, er sei im Folgenden „Dip“ genannt, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals beachtet, und es soll nun die Ursache diskutiert werden. Die Tatsache, daß die Breite des Dips mit der Breite der Überhöhung von  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  korreliert, legt die folgende Interpretation nahe: je heißer die Elektronen werden, um so kühler bleibt die maximale Phonontemperatur an der Oberfläche. Dieser Zusammenhang wird auch aus der Fluenzabhängigkeit der maximalen Phonontemperatur deutlich, welche in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Man beachte eine schwache Abweichung von einem linearen Anstieg mit der Fluenz (gestrichelte Linie).<sup>18</sup>

<sup>18</sup>Die Fluenzabhängigkeit alleine kann die genannte Interpretation nicht motivieren, beispielsweise könnte eine temperaturabhängige Wärmekapazität der Phononen einen ähnlichen Effekt bewirken.



**Abbildung 2.7:** Abhängigkeit von  $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$  von der Fluenz. Man beachte die Abweichung von einem linearen Anstieg (gestrichelt).

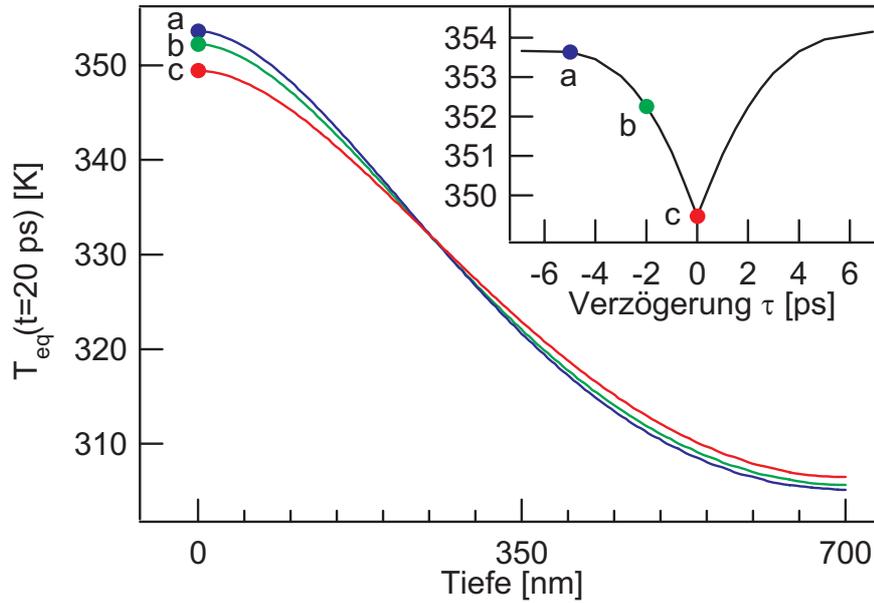
Eine mögliche Ursache wäre, daß die Energie mit steigenden Elektronentemperaturen effektiver von der Oberfläche in den Festkörper hinein transportiert wird. Betrachten wir dazu die inhomogene Diffusionsgleichung der Elektronentemperatur (2.36):

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}}^2 = \frac{\kappa_0}{\gamma T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 - \frac{2}{\gamma} g_{\infty} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + \frac{2}{\gamma} S(z, t).$$

Neben dem Quellterm bestimmen zwei konkurrierende Prozesse die zeitliche Entwicklung von  $T_{\text{el}}$ : die Diffusion in den Festkörper, welche die Energie von der Oberfläche abführt, und die Elektron-Phonon-Kopplung, welche durch „Zwischenspeicherung“ der Energie im Gitter (Gleichung (2.37)) die Energie eher an der Oberfläche hält. Wären beide Prozesse linear in  $T_{\text{el}}$ , so würde sich bei steigender deponierter Energie immer die gleiche Balance zwischen den beiden Prozessen einstellen; letztlich wäre die Fluenzabhängigkeit von  $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$  linear und kein Dip wäre zu beobachten. Nun ist aber die thermische Diffusion der Elektronen quadratisch in  $T_{\text{el}}$ , so daß sich bei steigender deponierter Energie die Balance in Richtung Diffusion verschiebt. Dies liegt daran, daß die für die Diffusion maßgebliche Divergenz des Gradienten (Krümmung) von  $T_{\text{el}}^2$  immer größer ist, als die von  $T_{\text{el}}$ . Mit zunehmender Krümmung von  $T_{\text{el}}$  bei steigender deponierter Energie nimmt die Krümmung von  $T_{\text{el}}^2$  und damit der Wärmetransport um so stärker zu.

Abbildung 2.8 zeigt nun, daß die Energie mit steigenden Elektronentemperaturen in der Tat effektiver von der Oberfläche in den Festkörper hinein transportiert wird. Dazu ist das Tiefenprofil der Phonontemperatur nach der Equilibrierung mit den Elektronen für drei verschiedene Verzögerungszeiten und damit verschiedene maximale Elektronentemperaturen  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  dargestellt. Mit steigendem  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  ist die Energie aufgrund der effektiveren Diffusion tiefer in den Festkörper (Film) abgeführt worden. An der Oberfläche entsteht folglich der Dip in der Phonontemperatur.

Damit wird auch die Asymmetrie in der Korrelationsfunktion von  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$  verständlich (Abbildung 2.6). Wird der stärkere Puls zuerst absorbiert ( $\tau < 0$ ), so findet ein effektiverer Wärmetransport in den Festkörper statt als für  $\tau > 0$ .

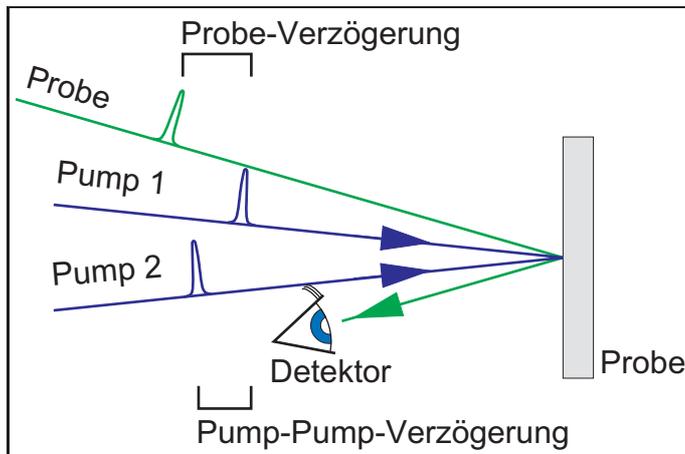


**Abbildung 2.8:** Tiefenprofil der Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{eq}}$ , berechnet 20 ps nach dem späteren der beiden Pulse für einen 700 nm Goldfilm. Eine kürzere Verzögerungszeit bewirkt ein höheres  $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ , was zu effektiverer Diffusion führt. Dies bewirkt einen Dip in der Oberflächentemperatur um  $\tau=0$  ps.

Nach der Equilibrierung trifft der zweite Puls dann für  $\tau < 0$  eine relativ kältere Oberfläche an als für  $\tau > 0$ . Dies bewirkt eine zusätzliche Asymmetrie zum Verhältnis der Pulsenergien.

Ruthenium			
elektronische Wärmekapazität	$\gamma$	400	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	$\kappa_0$	117	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Debye-Temperatur	$\theta_D$	600	K
Elektron-Phonon-Kopplung	$g_\infty$	185	$10^{16}\text{Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$
Atomdichte	$n$	7.4	$10^{28} \text{ m}^{-3}$
Brechungsindex (800 nm)	$n_r + in_i$	5.04 + i3.94	
Eindringtiefe (800 nm)	$\hat{\delta}$	16.2	nm
Reflektivität (800 nm)	$R$	61.3	%

**Tabelle 2.1:** Die im Zwei-Temperatur-Modell verwendeten Materialkonstanten von Ruthenium (aus [Kit96]) sowie die optischen Eigenschaften bei 800 nm ( $\hat{=} 1.55 \text{ eV}$ ) (aus [Wea81]).



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung der Drei-Puls-Reflektivitätsmessung. Nach Anregung des Metalls durch die beiden variabel gegeneinander verzögerten Pump-Pulse wird die Reflektivität eines ebenfalls variabel verzögerten schwachen Probe-Pulses gemessen.

### 2.1.6 Überprüfung: Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen

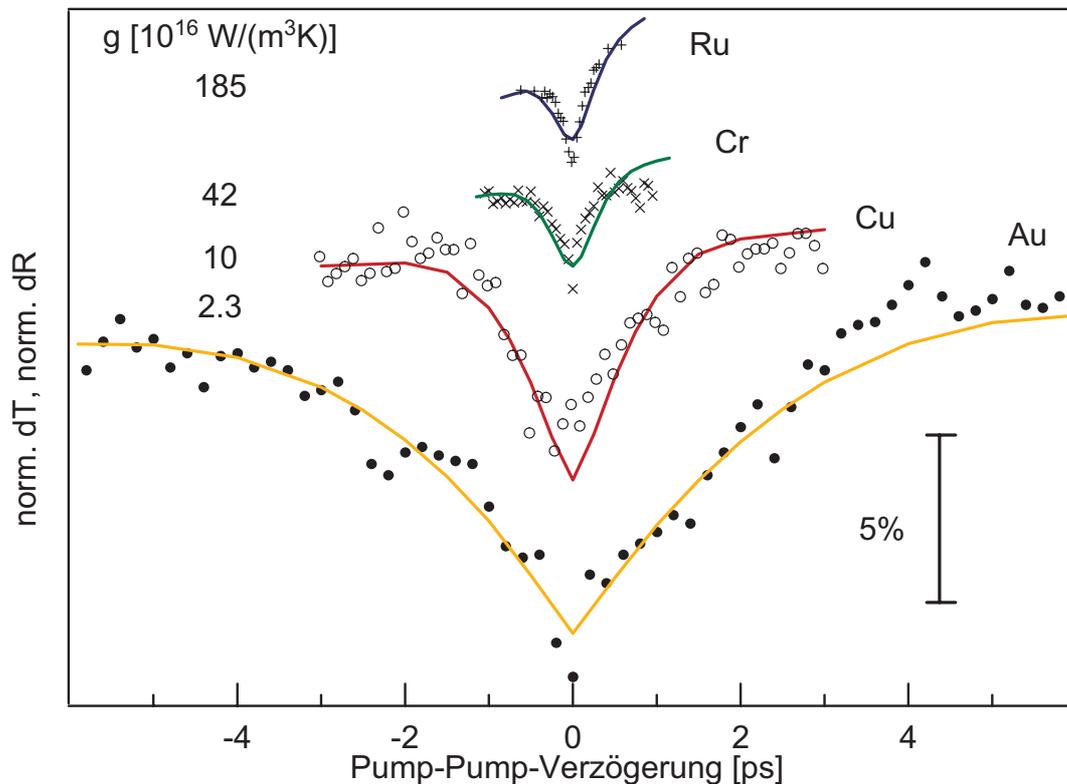
Da die Modellierung der Desorptionsausbeute im Rahmen des Reibungsmodells auf dem Zwei-Temperatur-Modell aufsetzt, ist auch eine Auswirkung des Dips auf die berechnete Desorptionsausbeute zu erwarten. Der bisher unbeachtete Transporteffekt, welcher den Dip verursacht, bedarf also einer experimentelle Überprüfung.

Die Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells für die Oberflächentemperaturen lassen sich durch zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen testen. Hierbei wird nach Anregung des Metalls mit einem Pump-Puls die Reflektivität der Oberfläche durch einen zeitlich variabel verzögerten Probe-Puls gemessen. Im Prinzip lassen sich damit die Temperaturtransienten experimentell bestimmen. Die Reflektivität ist dabei von  $T_{el}$  und  $T_{ph}$  und zusätzlich von der Photonenenergie abhängig, was eine Extrahierung der Temperaturtransienten erschwert und zu Uneindeutigkeiten führen kann.[Bon99a] Der Dip und die Abweichung von einer linearen Fluenzabhängigkeit sind jedoch im Gleichgewicht zu beobachten, obwohl der zugrundeliegende Transporteffekt im Nichtgleichgewicht stattfindet. Die Reflektivität des equilibrierten Systems läßt sich eichen, so daß eine absolute Messung der Oberflächentemperatur möglich ist. Die so bestimmten Gleichgewichtstemperatur enthält die Informationen über die ultraschnelle Dynamik des elektronischen Systems.

In Abbildung 2.9 ist der prinzipielle Aufbau eines Drei-Puls-Reflektivitätsexperimentes zur Messung des Dips dargestellt.<sup>19</sup> Die beiden Pump-Pulse übernehmen die Anregung analog den Zwei-Puls-Korrelationen in Abbildung 2.6. Nach der Equilibrierung wird zusätzlich ein schwacher Probe-Puls<sup>20</sup> von geeigneter Wellenlänge eingestrahlt, dessen reflektierte Intensität die Meßgröße darstellt. Diese

<sup>19</sup>Eine Messung der Nichtlinearität in der Fluenzabhängigkeit scheint aussichtslos, da die Bestimmung der Fluenz immer mit einem, im Vergleich zur erwarteten Nichtlinearität von wenigen Prozent, relativ hohen Fehler behaftet ist.

<sup>20</sup>er soll die Anregungsbedingungen nicht verändern



**Abbildung 2.10:** Die mit dem Aufbau aus Abb. 2.9 gemessenen Reflektivitätsänderungen nach der Equilibrierung für Gold (700 nm Film, gleiche Modellrechnung wie Abb. 2.8), Kupfer ((100)-Einkristalloberfläche), Chrom (200 nm Film) und Ruthenium ((001)-Einkristalloberfläche), siehe auch Tab. 2.2.

Experimente wurden von M. Bonn und D. N. Denzler in Zusammenarbeit mit J. Hohlfeld und S.-S. Wellershof in deren Labor in der Arbeitsgruppe von Prof. E. Matthias am Fachbereich Physik der FU Berlin durchgeführt, da dort bereits ein Aufbau für transiente Reflektivitätsmessungen bestand. Für eine Beschreibung des Aufbaus und eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse sei auf [Bon99a] und [Den99] verwiesen. Hier sollen nur einige entscheidende Punkte diskutiert werden.

In Abbildung 2.10 sind die Ergebnisse dieser Messungen für Gold, Kupfer, Chrom und Ruthenium zusammen mit den Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells dargestellt. Die den Experimenten und der Modellierung zugrundeliegenden Parameter sind in Tabelle 2.2 für die verschiedenen Metalle aufgeführt. Deutlich zu erkennen ist, daß die Breite des Dips mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante skaliert. Für die beiden Übergangsmetalle Chrom und Ruthenium ist diese besonders hoch, was zu der geringen Breite des Dips führt. Im übrigen skaliert die Breite des Dips etwa mit  $1/g_\infty$  (vergl. Gleichung (2.41)).

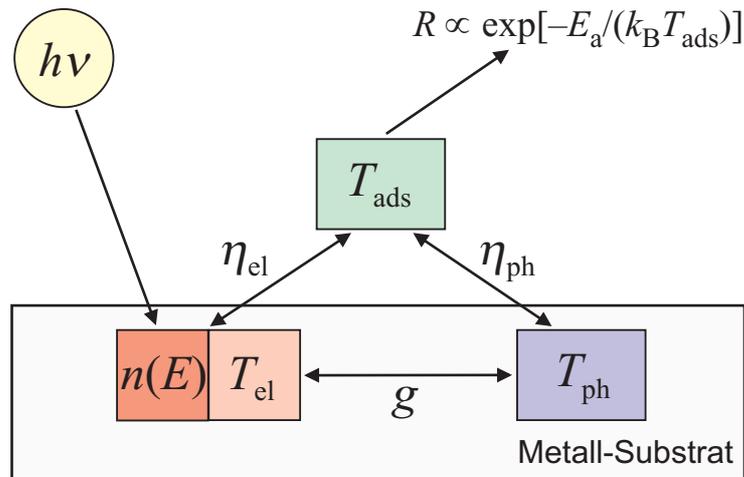
Die Übereinstimmung der Modellierung (ohne freie Parameter) mit den Daten ist beeindruckend. Aufgrund der Empfindlichkeit der Breite und Form des Dips

	Au	Cu	Cr	Ru	
$g_\infty$	2.3	10	42	185	$10^{16} \text{Wm}^{-3} \text{K}^{-1}$
$\theta_D$	165	343	630	600	K
$\delta + \delta_{\text{ball}}$	16.3+100	14.4+100	8.9+0	6.9+0	nm
$\gamma$	71	98	194	400	$\text{Jm}^{-3} \text{K}^{-2}$
$\kappa_0$	317	401	94	117	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
$n$	5.9	8.5	8.3	7.4	$10^{28} \text{m}^{-3}$
Reflektivität (Pump)	39.1	51.0	68.6	71	%
Probe-Wellenlänge	490	565	660	606	nm
Probe-Verzögerung	20	15	50	15	ps

**Tabelle 2.2:** Einige materialspezifische Parameter der Reflektivitätsmessungen und der Modellierung [Den99, Bon99a]. Die gesamte eingestrahlte Pump-Fluenz betrug in allen Experimenten etwa  $40 \text{ J/m}^2$ , die Pump-Wellenlänge  $400 \text{ nm}$ .

auf die Elektron–Phonon-Kopplungskonstante können die vorgestellten Messungen also auch zur experimentellen Bestimmung von  $g_\infty$  herangezogen werden. So wurde der theoretische Wert für Ruthenium im Rahmen dieser Experimente erstmals experimentell bestätigt.

Diese Untersuchungen sollen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur die Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells untermauern. Die Transporteffekte werden demnach durch das Modell bis ins Detail gut beschrieben. Eine zusätzliche Überprüfung der absoluten Oberflächentemperatur für die Anregungsbedingungen der Desorptions- und Oxidationsmessungen in den UHV-Experimenten (vergl. Abschnitt 2.1.5) mit Hilfe von geeichten Reflektivitätsmessungen wäre jedoch hilfreich. Diese würde die Gültigkeit der verwendeten Parameter verifizieren.



**Abbildung 2.11:** Kopplung von Substratelektronen und -phononen an das Adsorbat. Auch eine nichtthermalisierte Elektronenverteilung  $n(E)$  kann an das Adsorbat koppeln (Abschnitt 2.2.4). In dem angewandten empirischen Reibungsmodell wird jedoch von thermischen Verteilungen aller drei Bäder ausgegangen. Die Reaktionsrate folgt dann nach einem Arrhenius-Ausdruck wie bei der thermischen Desorption. Die Parameter des Modells sind im wesentlichen die Reibungskoeffizienten  $\eta_{el}$  und  $\eta_{ph}$  sowie die Aktivierungsenergie  $E_a$ .

## 2.2 Adsorbatankopplung

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen der Kopplung des Substrates – bestehend aus den Subsystemen der Elektronen und Phononen – an die Adsorbatschicht diskutiert. Ein daraus entwickeltes Modell erlaubt die Interpretation der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Daten. Bei der Ableitung der Differentialgleichung für die Anregung des Adsorbats zeigt sich, daß sich nur mit thermischen Verteilungen ein überschaubares Modell aufstellen läßt. Dieses ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Ausgehend vom Zwei-Temperatur-Modell werden dabei die Wärmebäder der Elektronen und Phononen an das des Adsorbats angekoppelt. Aus dem zeitlichen Verlauf der so bestimmten Temperatur der Schwingung des Adsorbats entlang der Reaktionskoordinate wird dann die Reaktionsrate nach einem Arrhenius-Ausdruck berechnet. Auf die Bedeutung nicht thermalisierter Elektronen wird in der Diskussion von DIET und DIMET in Abschnitt 2.2.4 eingegangen. Wie in Abschnitt 2.1.1 begründet, spielen diese jedoch in Ruthenium bei fs-Anregung aufgrund der sehr schnellen Thermalisierung eine unbedeutende Rolle.

Es sei vorangestellt, daß obwohl die vorgestellten Modelle zur Beschreibung von Desorptionsprozessen entwickelt wurden, sie sich prinzipiell zur Modellierung substratvermittelter Oberflächenreaktionen im Allgemeinen eignen: es muß dabei die angemessene Reaktionskoordinate gewählt werden. Wenn im Folgenden

von Desorption die Rede ist, so ist das in diesem Sinne auch auf Reaktionen im allgemeinen zu übertragen. Einige der Modelle lassen sich auch bei mehrdimensionalen Reaktionskoordinaten anwenden, die vorliegende Abhandlung beschränkt sich jedoch auf den eindimensionalen Fall.

### 2.2.1 Kopplung eines Oszillators an ein Wärmebad

Im Folgenden soll zunächst beschrieben werden, wie im Rahmen der Quantenmechanik ein harmonischer Oszillator an ein Wärmebad gekoppelt wird.<sup>21</sup> Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems hat die Form [Wei65]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{osc}} + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_{\text{bath}} \quad (2.42)$$

und setzt sich aus dem freien Oszillator

$$\mathcal{H}_{\text{osc}} = \hbar\omega b^+b, \quad (2.43)$$

dem Bad ( $\mathcal{H}_{\text{bath}}$ ), welches sich im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur  $T_B$  befindet, und einem Wechselwirkungsoperator

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = g(b^+ + b)\Gamma \quad (2.44)$$

zusammen, wobei  $g$  die Stärke der Kopplung beschreibt und der Operator  $\Gamma$  nur auf Badzustände wirkt. Für einen Eigenzustand  $|n\rangle$  des Besetzungszahloperators des freien Oszillators  $\hat{n} = b^+b$

$$b^+b|n\rangle = n|n\rangle, \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(b^+)^n|0\rangle.$$

gelten die Leiteroperatoren (Erzeugungs- ( $b^+$ ) und Vernichtungsoperatoren ( $b$ ) von Schwingungsquanten)

$$b^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad b|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle.$$

Im speziellen gilt

$$[b, b^+] = bb^+ - b^+b = 1.$$

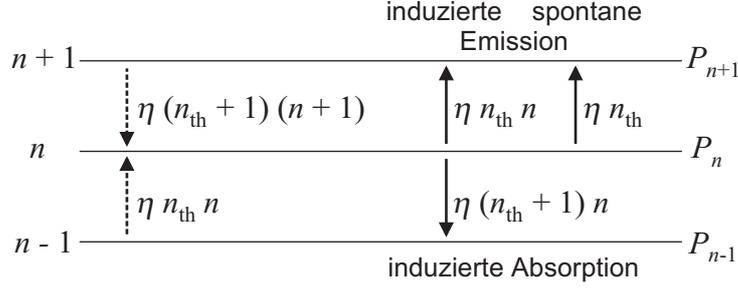
Für den statistischen Operator des Oszillators („reduzierte Dichtematrix“)

$$\rho_{n,m} = \langle n|\rho|m\rangle$$

lassen sich damit die folgenden Bewegungsgleichungen ableiten (die aufwendige Ableitung findet sich in [Wei65])

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho &= -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho] \\ &= -i\omega[b^+b, \rho] + \tilde{\eta}(n_{\text{th}} + 1)([b, \rho b^+] + [b\rho, b^+]) + \tilde{\eta}n_{\text{th}}([b^+, \rho b] + [b^+\rho, b]) \\ &= -i\omega[b^+b, \rho] + \tilde{\eta}([b\rho, b^+] + [b, \rho b^+] + 2n_{\text{th}}[[b, \rho], b^+]). \end{aligned}$$

<sup>21</sup>Eine derartige Kopplung ist von großer Relevanz für die Laser-Theorie und wurde in diesem Rahmen eingeführt. Das Laserfeld nimmt hier die Rolle des Oszillators ein.



**Abbildung 2.12:** Veranschaulichung der Übergangsraten zwischen den Oszillatormoden nach der Mastergleichung (2.49). Die Verlustrate des Zustands  $n$  setzt sich zusammen aus  $p_{n \rightarrow n+1}$  (induzierte und spontane Emission einer Oszillatormode durch das Bad) und  $p_{n \rightarrow n-1}$  (induzierte Absorption). Die Übergangsrate in den Zustand  $n$  ergibt sich als Summe der Verlustraten der benachbarten Zustände.

Hier ist der Reibungskoeffizient  $\tilde{\eta}$  u. a. eine Funktion der Kopplungsstärke  $g$ . Die Anzahl der bei der Temperatur des Bades  $T_B$  thermisch besetzten Schwingungsquanten ist

$$n_{\text{th}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T_B)} - 1}. \quad (2.45)$$

Für die einzelnen Matrixelemente ergibt sich [Ris89]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{n,m} &= -i\omega(n-m)\rho_{n,m} + 2\tilde{\eta}(n_{\text{th}}+1)\sqrt{n+1}\sqrt{m+1}\rho_{n+1,m+1} \\ &= -\tilde{\eta}[(1+2n_{\text{th}})(n+m) + 2n_{\text{th}}]\rho_{n,m} + 2\tilde{\eta}n_{\text{th}}\sqrt{n}\sqrt{m}\rho_{n-1,m-1}. \end{aligned}$$

Die zeitliche Entwicklung der Diagonalelemente  $P_n = \rho_{n,n}$  folgt also der Gleichung

$$\frac{d}{dt} P_n = \eta \{ (n_{\text{th}}+1)(n+1) P_{n+1} - [(n_{\text{th}}+1)n + n_{\text{th}}(n+1)] P_n + n_{\text{th}}n P_{n-1} \} \quad (2.46)$$

( $2\tilde{\eta} = \eta$ ), welche einen Spezialfall der allgemeinen Mastergleichung

$$\frac{d}{dt} P_n = \sum_m [p_{m \rightarrow n} P_m - p_{n \rightarrow m} P_n] \quad (2.47)$$

für Übergänge ausschließlich zwischen nächsten Nachbarn darstellt. Abbildung 2.12 veranschaulicht die Übergangsraten dazu. Eine stationäre Lösung dieser Gleichung ist

$$P_n = \frac{1}{1+n_{\text{th}}} \left( \frac{n_{\text{th}}}{1+n_{\text{th}}} \right)^n = (1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T_B)}) e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}, \quad (2.48)$$

was genau einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Temperatur  $T_B$  für ein Teilchen entspricht:

$$P_n = \frac{e^{-E_n/(k_B T_B)}}{Z} = \frac{e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}}{\sum_{r=0}^{\infty} e^{-r\hbar\omega/(k_B T_B)}} = (1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T_B)}) e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}.$$

Die Zustandssumme  $Z$  wurde hierbei unter Verwendung der geometrischen Reihe ausgewertet.

Mit und Gleichung (2.45) kann Gleichung (2.46) umgeschrieben werden zu

$$\frac{d}{dt}P_n = \frac{\eta}{e^{\hbar\omega/k_B T_B} - 1} [(n+1)e^{\hbar\omega/k_B T_B} P_{n+1} + n P_{n-1} - (n+1 + n e^{\hbar\omega/k_B T_B}) P_n] \quad (2.49)$$

Die mittlere Schwingungsenergie  $U_{\text{vib}}$  sei nun definiert als [New86, Bud93]

$$U_{\text{vib}} = \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n P_n. \quad (2.50)$$

Ihre zeitliche Entwicklung ergibt sich mit Gleichung (2.49) zu

$$\frac{d}{dt}U_{\text{vib}} = -\eta(U_{\text{vib}} - U_B), \quad (2.51)$$

wobei  $U_B$  die Energie des Oszillators darstellt, befände er sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Bad bei  $T_B$ . Die mittlere Schwingungsenergie des Oszillators  $U_{\text{vib}}$  läßt sich ebenfalls durch eine Temperatur  $T_{\text{vib}}$  beschreiben. Für die Energie im Wärmebad  $x$  gilt

$$U_x = \frac{h\nu_{\text{ads}}}{e^{h\nu_{\text{ads}}/(k_B T_x)} - 1}. \quad (2.52)$$

Dieses recht einfache Ergebnis ist jedoch nur gültig, falls die anfängliche Verteilung der Besetzung der Oszillatormoden thermisch ist, was im allgemeinen der Fall ist. Voraussetzung von Gleichung (2.51) und Gleichung (2.52) ist somit, daß sowohl das System des Oszillators, als auch das des Bades, jeweils in ihrem eigenen thermischen Gleichgewicht der Temperatur  $T_{\text{vib}}$  bzw.  $T_B$  befinden. Dann jedoch lassen sich die Systeme für alle Zeiten durch thermische Verteilungen darstellen. Es sei angemerkt, daß zu Gleichung (2.51) eine analytische Lösung existiert.

## 2.2.2 Empirisches Reibungsmodell

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Kopplung eines harmonischen Oszillators an ein Wärmebad wurde von Budde *et al.* genutzt, um die Zeitentwicklung der Anregung der innermolekularen Schwingung von NO bei der fs-laserinduzierten Desorption von Palladium zu beschreiben.[Bud93] Da diese Schwingung während der Desorption nicht zu stark angeregt wird (NO dissoziiert nicht) ist die harmonische Näherung des Potentials gerechtfertigt. Als Wärmebad waren hier nur die Elektronen von Interesse. Germer *et al.* fügten eine zusätzliche Kopplung an das Bad der Phononen hinzu.[Ger94] Gleichung (2.51) bekommt dann die Form

$$\frac{d}{dt}U_{\text{ads}} = \eta_{\text{el}}(U_{\text{el}} - U_{\text{ads}}) + \eta_{\text{ph}}(U_{\text{ph}} - U_{\text{ads}}). \quad (2.53)$$

Um bei niedrigen Anregungsintensitäten das Zeitverhalten der innermolekularen Schwingung von CO auf Kupfer nach ps-Laseranregung zu erklären, wurde eine anharmonische Kopplung der innermolekularen Schwingung an die niederfrequenten frustrierte Translation angenommen.

Dieses Modell läßt sich nun auch nutzen, um die fs-laserinduzierte Desorption durch die Schwingungsheizung in der Reaktionskoordinate zu beschreiben. Dies wurde von Struck *et al.* für die CO-Desorption von Kupfer eingeführt.[Str96] Bei der Desorption wird jedoch das Morsepotential bis zum Bindungsbruch erklimmt. Die Anwendung des obigen Modells auf die Desorption impliziert also formal, daß das Morsepotential durch einen abgeschnittenen harmonischen Oszillator angenähert wird. In Frage kommende Moden sind bei der Desorption die niederfrequenten Moden der Bindung an das Metall, also die Adsorbat-Substrat-Streckschwingung, sowie die frustrierte (gehinderte) Translation und Rotation des Adsorbats gegen die Unterlage.

Die Kopplungskonstanten, also die Reibungskoeffizienten  $\eta$ , werden empirisch bestimmt, d. h. an die Daten angepaßt. Da die Schwingungsrelaxation und die hier betrachtete Schwingungsheizung inverse Prozesse zueinander sind, können die Reibungskoeffizienten als inverse Energierelaxationszeiten der Schwingung interpretiert werden:

$$\eta_{\text{el}} = \frac{1}{\tau_{\text{el}}} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{ph}} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}}. \quad (2.54)$$

Unter Vernachlässigung der Dephasierung sind die Reibungskoeffizienten in dieser Hinsicht mit der IR-Linienbreite der entsprechenden Schwingung verbunden. Das Modell läßt sich dementsprechend auch zur Beschreibung der Energierelaxation ( $T_1$ ) von Schwingungen an Oberflächen anwenden.

Ausgehend von der mit Hilfe der Differentialgleichung (2.53) bestimmten Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  kann nun, in Anlehnung an die thermische Desorption, die Reaktionsrate als zeitliche Abnahme der Bedeckung berechnet werden. Hierzu dient ein Arrhenius-Ausdruck für einen thermisch aktivierten, barrierebehafteten Prozesses, in den die Aktivierungsenergie  $E_a$  und der präexponentielle Faktor  $k_0$  eingeht[Str96]:

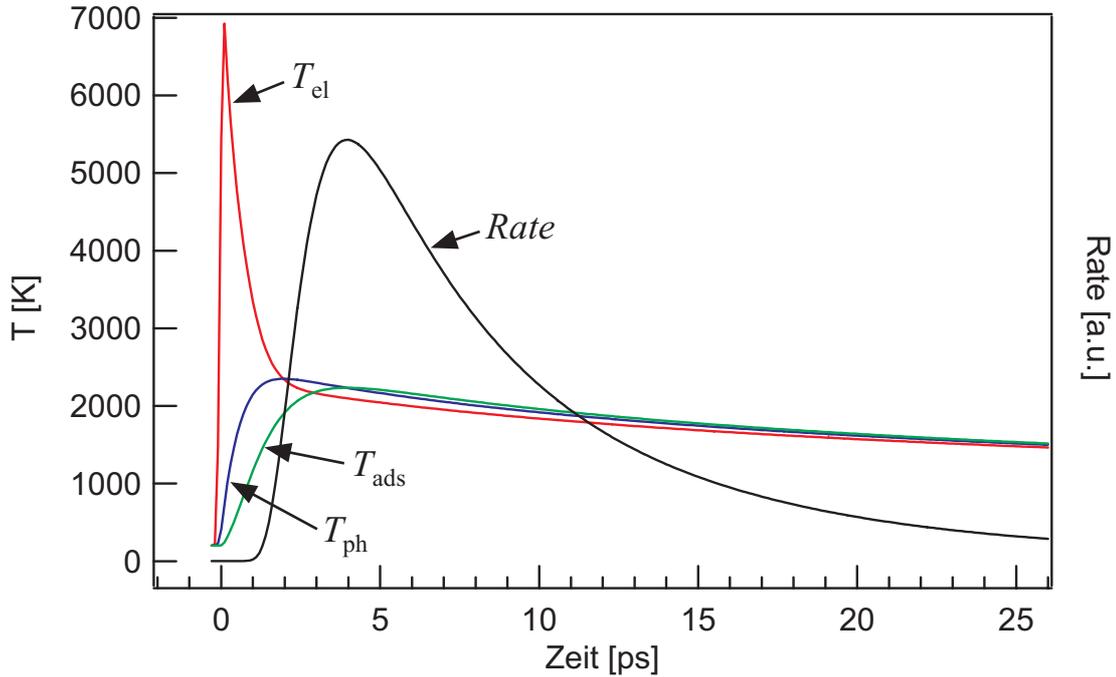
$$R = -\frac{d}{dt}\theta = \theta k_0 e^{-E_a/(k_B T_{\text{ads}})}. \quad (2.55)$$

Es wird eine Desorptionskinetik erster Ordnung vorausgesetzt. Zeitliche Integration über die Rate führt zur Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$

$$P_{\text{des}} = \int dt R. \quad (2.56)$$

Dieses im wesentlichen empirisch begründete Modell<sup>22</sup> hat also lediglich vier Pa-

<sup>22</sup>Empirisch in dem Sinne, daß keine physikalischen Ableitungen der Reibungskoeffizienten eingehen, sie werden an die Daten angepaßt. Gleichwohl wird die physikalische Bedeutung in den folgenden Abschnitten für die zugrundeliegenden Mechanismen diskutiert. Zudem folgt die Rate den empirisch bestimmten Parametern des Arrhenius-Gesetzes.



**Abbildung 2.13:** Zeitentwicklung der Adsorbattemperatur und der Desorptionsrate als Folge der Ankopplung an die Wärmebäder der Elektronen und der Phononen nach dem empirischen Reibungsmodell ( $\tau_{\text{ph}}=1$  ps,  $\tau_{\text{el}}=\infty$  ps). Eine schnelle Ankopplung an die Elektronen würde bewirken, daß  $T_{\text{ads}}$  eher  $T_{\text{el}}$  folgt, und damit zu einer höher, zeitlich stärker fokussierten Rate führen.

parameter, nämlich die Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}$  und  $\eta_{\text{ph}}$  sowie die Aktivierungsenergie  $E_a$  und den präexponentiellen Faktor  $k_0$ .

Abbildung 2.13 zeigt das Ergebnis des empirischen Reibungsmodells für die CO-Desorption von Ruthenium. Ausgehend von den Temperaturen der Elektronen und Phononen, welche mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells berechnet wurden, ist hier die Adsorbattemperatur für einen Parameter-Satz gezeigt, welcher einer schnellen Kopplung ausschließlich an die Phononen entspricht ( $\tau_{\text{ph}}=1$  ps,  $\tau_{\text{el}}=\infty$  ps,  $\nu_{\text{ads}}=1.3 \times 10^{13}$  s $^{-1}$ ). Ebenfalls aufgetragen ist die berechnete Desorptionsrate ( $E_a=1.2$  eV,  $R$  in willkürlichen Einheiten, z. B.  $k_0=1$  s $^{-1}$ ); bei  $P_{\text{des}} \ll 1$  ist sie aufgrund des zugrundeliegenden Arrhenius-Verhaltens bei maximaler Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  maximal.

Es sei angemerkt, daß der in Abschnitt 2.1.5 (S. 20) diskutierte Dip in  $T_{\text{ph}}$  in einem ausschließlich durch Phononen getriebenen Szenario zu einem Dip in  $T_{\text{ads}}$  führt. In der Desorptionswahrscheinlichkeit sollte der Dip dann ebenfalls auftreten und sogar durch den Boltzmann-Faktor im Arrhenius-Ausdruck für die Desorptionsrate (Gleichung (2.55)) verstärkt werden.

### 2.2.3 Kopplung an die Phononen

Nach Gleichung (2.54) ist der Reibungskoeffizient mit der Energierelaxationszeit der Adsorbatschwingung verknüpft. Diese kann nun quantenmechanisch aus der Zerfallsrate der Schwingungsanregung des Adsorbats gegen die Oberfläche durch Stöße mit dem Gitter beschrieben werden.[Per84] Hier werden die Schwingungen des Gitters als Störung des Oszillators betrachtet, der aus Adsorbat und Metallatom besteht. Mit Hilfe der Goldenen Regel kann nun die Zerfallsrate von  $|n = 1\rangle$  nach  $|n = 0\rangle$  einer lokalisierten Adsorbatschwingung der Frequenz  $\omega$  unter Erzeugung zweier (oder mehrerer) Phononen berechnet werden, vorausgesetzt, der Übergang ist energetisch erlaubt. Bei einem Zwei-Phononen-Prozeß erfordert dies  $\omega_D < \omega_{\text{ads}} < 2\omega_D$ , wobei  $\omega_D$  die Debye-Frequenz des Metalls ist. Für diesen Fall zeigen die Rechnungen, daß drei- und Mehrphononenprozesse vernachlässigt werden können, und daß die Zerfallsrate stark temperaturabhängig ist. Konkret wird für die Schwingung von adsorbiertem CO gegen die Nickel(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur eine Kopplungszeit von  $\tau_{\text{ph}}=1.6$  ps errechnet, was unter Vernachlässigung der Dephasierung<sup>23</sup> zu einer IR-Linienbreite führt, die mit experimentellen Daten gut übereinstimmt.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\eta_{\text{ph}}$  ließe sich natürlich in dem empirischen Reibungsmodell (voriger Abschnitt) berücksichtigen, jedoch zeigt Abbildung 2.11, daß die phononische Temperatur während der Desorption ( $R \neq 0$ ) nicht stark variiert. Auch die Breite einer modellierten Zwei-Puls-Korrelation wird aufgrund der langsamen Abkühlung des Systems von einem temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten nicht wesentlich beeinflusst. Bei einer Zeitskala der Abkühlung von 55 ps (Abbildung 2.5) spielt es keine große Rolle, ob die Kopplungszeit  $\tau_{\text{ph}}$  zwei oder fünf Picosekunden beträgt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, führt der in Abschnitt 2.1.5 (S. 20) diskutierte Dip in  $T_{\text{ph}}$  in einem ausschließlich durch Phononen getriebenen Szenario auch zu einem Dip in  $T_{\text{ads}}$ . Für einen mit steigenden Temperatur zunehmenden Reibungskoeffizient  $\eta_{\text{ph}}$  wird dieser Dip in  $T_{\text{ads}}$  zusätzlich verstärkt werden, was dann auch auf die Desorptionswahrscheinlichkeit einen verstärkten Einbruch bedeutet.

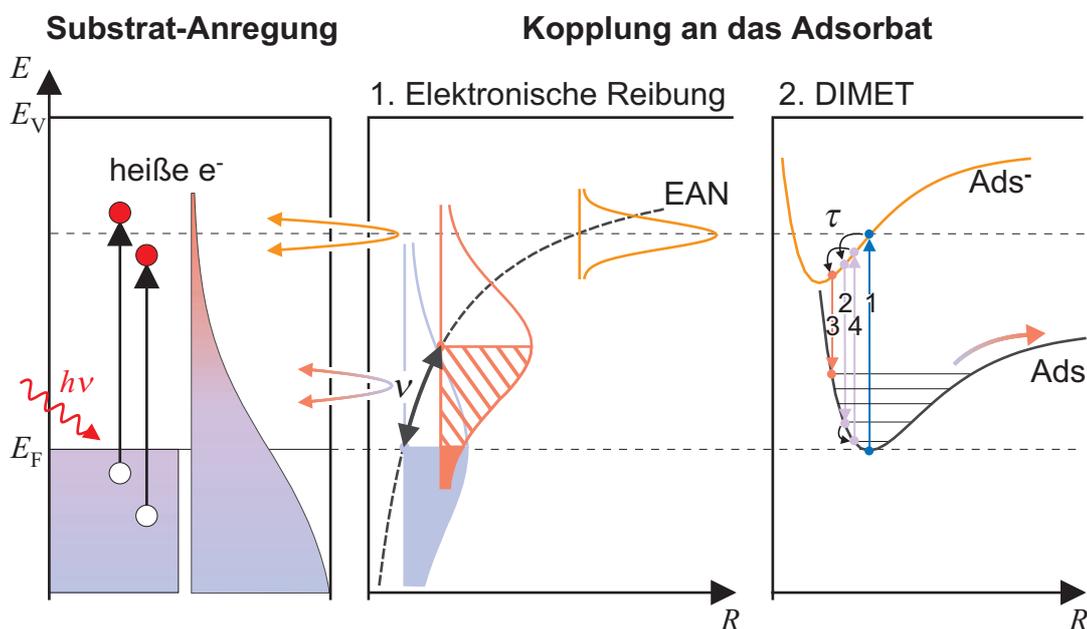
### 2.2.4 Elektronische Reibung und DIMET

Im Folgenden soll auf die elektronenvermittelte Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat eingegangen werden. Es wird eine Interpretation des Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}$  gegeben und ein alternatives Reibungsmodell vorgestellt. Ferner wird der Zusammenhang zwischen elektronischer Reibung und dem Bild der Kopplung durch elektronische Übergänge (DIET und DIMET) beleuchtet.

<sup>23</sup>siehe hierzu auch Abschnitt 4.3 (S. 71)

## Elektronische Reibung

Die für den Desorptionsprozeß relevante Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Subsystem des Substrats und dem Adsorbat ist die elektronische Reibung beim Übergang von Elektronen vom Substrat zu einem antibindenden Elektronen-Affinitätsniveau des Adsorbats oder umgekehrt. Dieses Elektronen-Affinitätsniveau ist ein normalerweise unbesetztes oder teilweise besetztes Molekülorbital (LUMO "lowest unoccupied molecular orbital", niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Für CO auf Ruthenium handelt es sich hierbei z. B. um das



**Abbildung 2.14:** Mechanismen der elektronischen Kopplung zwischen Metall und Substrat, ausgehend von heißen Elektronen nach der Absorption von Photonen. **1.** Elektronische Reibung für ein Elektronen-Affinitätsniveau (EAN) nahe des Fermi-Niveaus. Besetzung des EAN führt zu einer Kernbewegung und damit zu Heizung der Schwingung in der Reaktionskoordinate  $R$ . Umgekehrt wird eine Schwingung  $\nu$  durch einen widerstandsbehafteten Strom an der Fermi-Kante gedämpft (Schwingungsrelaxation, keine heißen Elektronen). **2.** DI(M)ET für ein EAN weit über dem Fermi-Niveau. Der elektronische Übergang des Adsorbats in die Potentialfläche des Affinitätsniveaus ( $\text{Ads} \rightarrow \text{Ads}^-$ ) bewirkt eine Kernbewegung, welche in Abhängigkeit von der Verweilzeit  $\tau$  zu einer Schwingungsanregung im Grundzustand führt. Hinzu kommt der Gewinn an kinetischer Energie. Bei hohen Anregungsdichten kann der Zyklus mehrmals durchlaufen werden, bevor eine Schwingungsrelaxation stattfindet. Bei niedrigen Anregungsdichten wird DIET durch nicht thermalisierte Elektronen getrieben und es existiert eine Schwelle für die Photonenenergie. DIMET und die elektronische Reibung können sowohl durch thermalisierte als auch durch nicht thermalisierte Elektronen getrieben werden.

$2\pi^*$ -Orbital (vergl. Abbildung 3.15, S. 61). Im mittleren Teil von Abbildung 2.14 ist die Lage und die Breite dieses Niveaus schematisch als Funktion des Abstands zwischen Adsorbat und Substrat dargestellt. Bei Annäherung an das Substrat schiebt das Affinitätsniveau aufgrund der steigenden Bildladungskraft zu niedrigeren Energien. Ebenso wird es verbreitert, da die Lebensdauer aufgrund des zunehmenden Überlapps mit dem Fermi-Niveau kürzer wird.

Die elektronische Reibung soll zunächst für den Fall der Energierelaxation einer Adsorbatschwingung erläutert werden (in diesem Fall gibt es keine heißen Elektronen). Schwingt das Adsorbat gegen das Substrat, so ändert sich die Position und damit der Überlapp der Resonanz mit dem Fermi-Niveau. Aufgrund der geringen Tunnelbarriere zum elektronischen System des Substrats ist jedoch auch das Affinitätsniveau nach der Fermi-Funktion besetzt, es fließt also ein Strom zwischen Adsorbat und Substrat um diese Gleichbesetzung wiederherzustellen. In diesem Bild bewirkt der Widerstand, den der Strom erfährt, die Reibung, welche zu einem Energieübertrag und letztlich zur Dämpfung der Adsorbatschwingung führt. Umgekehrt führt natürlich eine plötzliche Umbesetzung der Elektronen im Metall, die durch den Laserpuls induziert wird, ebenfalls zu Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat und damit letztlich zu einer Kernbewegung des Adsorbats.<sup>24</sup> Auf diese Art können Schwingungsfreiheitsgrade entlang der Reaktionskoordinate angeregt werden, was zur Desorption führen kann.

Für sehr hohe Temperaturen des elektronischen Subsystems des Metalls, d. h. für  $\hbar\omega/(k_B T_{el}) \ll 1$ , was dem klassischen Grenzfall entspricht, geht die Mastergleichung (2.49) des harmonischen Oszillators in eine Fokker-Planck-Gleichung über. Diese beschreibt die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit  $W(\epsilon, t)$ , mit der sich das System in einem Zustand der Energie  $\epsilon$  über dem Potentialboden befindet: [New91]

$$\frac{\partial}{\partial t} W = \eta_{el}(t) \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left( \epsilon \left[ 1 + T_{el}(t) \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right] W \right). \quad (2.57)$$

Unter den Randbedingungen, daß die Verteilung  $W$  anfänglich am Potentialboden konzentriert ist, und daß Moleküle bei Überschreitung der Bindungsenergie  $E_a$  desorbieren ( $W(E_a, t)=0$ ), findet sich folgende Lösung

$$W(\epsilon, t) = \frac{1}{T_{ads}(t)} e^{-E_a/(k_B T_{ads})}, \quad (2.58)$$

in welche eine zeitabhängige Boltzmann-Verteilung der Adsorbattemperatur eingeht, und welche ihrerseits der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt} T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}) \quad (2.59)$$

<sup>24</sup>Nicht nur ein Fluß von Ladung in einen antibindenden Zustand des Adsorbats schwächt die Bindung, sondern auch ein Abfluß von Ladung aus einem bindenden Zustand in heiße Vakanzen (Löcher).

folgt. Dies ist genau das Ergebnis, daß sich aus Gleichung (2.51) für den klassischen Grenzfall ( $\hbar\omega/(k_B T_{el}) \ll 1$ ) ergibt, da nach Gleichung (2.52) dann  $U_x = k_B T_x$  gilt (Entwicklung der Exponentialfunktion in erster Ordnung, vgl. S. 30). Die quantenmechanisch exakte Lösung (2.51) ist für niedrige Temperaturen des Bades zu wählen, insbesondere also für die Kopplung an die Phononen, während für hohe elektronische Temperaturen im klassischen Grenzfall auch Gleichung (2.59) gilt.

Die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt sich zu

$$P_{\text{des}} = E_a \int_0^\infty dt \frac{\eta_{el}}{T_{\text{ads}}} e^{-E_a/(k_B T_{\text{ads}})}. \quad (2.60)$$

Die Tatsache, daß der Reibungskoeffizient  $\eta_{el}$  nicht nur in die Differentialgleichung für  $T_{\text{ads}}$  eingeht, sondern auch in die Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  ist eine Folge der Integration der Fokker-Planck-Gleichung (2.57).

Diese Ergebnisse sollen nun aus thermodynamischer Sicht diskutiert werden. Gleichung (2.57) ist analog zu der Fokker-Planck-Gleichung einer Brownschen Bewegung eines Teilchens in einem harmonischen Potential<sup>25</sup> mit Kontakt zu einem Wärmebad im Limes niedriger Reibung  $\eta_{el}$ . [Ris89, Kap. 11.4] In diesem Grenzfall ist die Energie des Teilchens die relevante Variable, da sie nur langsam fluktuiert (bei  $\eta_{el}=0$  ist die Energie eine Erhaltungsgröße, es findet keine Wechselwirkung mit dem Bad statt). Verfolgt man die Analogie zur Brownschen Bewegung weiter, so entspricht dem Teilchen das Adsorbat, welches sich im Wärmebad der Elektronen bewegt. Die elektronische Reibung koppelt nun das Langevin-Rauschen des Bades (der Temperatur  $T_{el}$ ) in die Schwerpunktsbewegung des Adsorbats ein (Oszillator mit  $T_{\text{ads}}$ ). Diese Schwingungsheizung kann zur Desorption führen.

In angepaßten Koordinaten ( $Q$  ist Ortskoordinate) kann man eine Langevin-Gleichung für das Adsorbat in dem harmonischen Potential aufstellen [Bra95]<sup>26</sup>

$$M\ddot{Q} + \frac{dV(Q)}{dQ} + \eta_{el}(Q)\dot{Q} = f(t). \quad (2.61)$$

Der Zeitmittelwert der fluktuierenden Kraft  $f(t)$  verschwindet ( $\langle f(t) \rangle_{t=0} = 0$ ) und ihre Korrelationsfunktion ist über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit dem Reibungskoeffizienten verbunden

$$\langle f(t) f(0) \rangle = K(t) \quad \eta_{el} = \frac{1}{2k_B T_{el}} \int dt K(t).$$

Nach einer komplexen Ableitung folgt damit für den Grenzfall niedriger elektronischer Temperaturen ein Reibungskoeffizient, der unabhängig von Ort und

<sup>25</sup>Die Kraft, die auf das Teilchen wirkt, muß im Limes niedriger Reibung sehr klein sein. Ein harmonisches Potential wird hier angenommen um eine periodische, und damit stationäre Lösung zu erhalten.

<sup>26</sup>Hier findet sich die exakte quantenmechanische Ableitung. Die sich ergebenden Pfadintegrale lassen sich wahrscheinlichkeitstheoretisch als Langevin-Gleichung interpretieren.

Temperatur und damit zeitlich konstant ist:[Bra95]

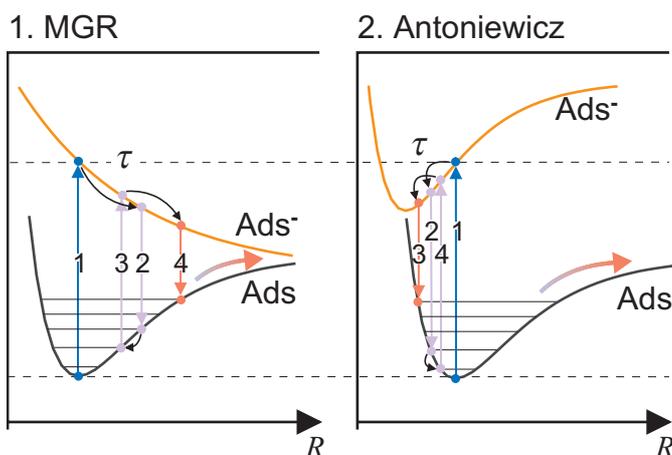
$$\eta_{\text{el}} \propto \frac{1}{M}. \quad (2.62)$$

Da  $\eta_{\text{el}}$  an die Daten angepaßt wird, interessiert hier nur die Massenabhängigkeit um diese bei der Modellierung einer Isotopenabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen. Die Massenabhängigkeit läßt sich anschaulich in der Analogie der Brownschen Bewegung verstehen, wenn man bedenkt, daß eine leichteres Adsorbat stärker durch eine fluktuierende Kraft beschleunigt wird, es zählt hier die träge Masse.

### DIET und DIMET

Eine alternative Betrachtung der elektronischen Kopplung zwischen Metall und Adsorbat ist im rechten Teil von Abbildung 2.14 dargestellt. Es ist ein Bild für energetisch hochliegende Elektronenaffinitätsniveaus, welche einen geringen Überlapp mit dem Fermi-Niveau haben. Ein einzelnes laserangeregtes heißes Elektron kann nun mit einer Wahrscheinlichkeit in die Adsorbatresonanz tunneln, welche durch die Tunnelbarriere bestimmt wird. Dies entspricht einem Franck-Condon-Übergang von der Potentialfläche des Grundzustands in einen ionischen, angeregten Zustand. Dieser kann nun, wie in der Abbildung gezeigt, bindenden Charakter haben. Es kommt zu einer Kernbewegung, um die potentielle Energie des Systems zu minimieren. Die Lebensdauer  $\tau$  der Ionenresonanz ist jedoch aufgrund der Tunnelwahrscheinlichkeit für das Elektron zurück ins Metall sehr kurz. Nach einem erneuten Franck-Condon-Übergang zurück in den Grundzustand hat das System jedoch an potentieller Energie gewonnen, es ist vibronisch angeregt. Hinzu kommt die kinetische Energie, die es im angeregten Zustand aufgebaut hat. Die Größenordnung des Energiegewinns hängt entscheidend von der Lebensdauer  $\tau$  und den Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands ab; er kann ausreichen, um zur Desorption zu führen. Dies ist die Desorption induziert durch einen elektronischen Übergang (DIET, “Desorption induced by electronic transition”). Die Anregungswahrscheinlichkeit, und damit auch die Desorptionswahrscheinlichkeit hängt hierbei linear von der elektronischen Anregungsdichte im Metall ab.

Ein derartiger Anregungsmechanismus wurde z. B. für photochemische Oberflächenreaktionen ausgelöst durch ns-Pulse gefunden.[Zim95] Die charakteristische lineare Fluenzabhängigkeit ist nicht kompatibel mit einem durch Phononen getriebenen Prozeß, da hier die Rate, dem Arrhenius-Gesetz folgend, nichtlinear mit der Temperatur ansteigt. Dem Zwei-Temperatur-Modell zufolge sind Phononen und Elektronen auf einer ns-Zeitskala immer im Gleichgewicht. Es bildet sich keine Verteilung heißer Elektronen aus, welche eine höhere Temperatur hat, als die Phononen. Aus diesem Grund müssen unter diesen Bedingungen nicht thermalisierte, energetische Elektronen die Kopplung an das Adsorbat ausmachen. Dies



**Abbildung 2.15:** Mechanismus von DI(M)ET für den von Menzel, Gomer und Redhead vorgeschlagenen Fall eines antibindenden Elektronenaffinitätsniveaus und den von Antoniewicz betrachteten gebundenen Zustand.

drückt sich in einer Schwelle für die Energie der verwendeten Photonen aus und ist ebenfalls charakteristisch für den DIET-Prozeß (siehe Abbildung 2.14). [Wei93]

Der theoretische Rahmen für DIET wurde von Menzel, Gomer und Redhead für ein repulsives Potential im angeregten Zustand (MGR-Modell) eingeführt, was einem antibindenden Affinitätsniveau entspricht. [Men64, Red64] Der Energiegewinn durch die vorübergehende Schwächung der Bindung ist hier der Reaktionsmechanismus. Antoniewicz zeigte, daß der gleiche Formalismus auch für ein bindendes Affinitätsniveau genutzt werden kann, welcher eine Gleichgewichtsposition näher an der Oberfläche besitzt. [Ant80] Eine derartige Situation erwartet man für eine Ionenresonanz, bei der die zusätzliche Ladung am Adsorbat lokalisiert ist, wie z. B. das  $2\pi^*$ -Orbital bei CO/Ru. In diesem Fall verursacht die Coulomb-Wechselwirkung mit der Bildladung einen gebundenen Zustand. Der Energiegewinn durch eine Beschleunigung auf das Metall zu, bestimmt in diesem Fall die Reaktionsrate. Beide Mechanismen sind in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt.

Laser-Anregung mit fs-Pulsen führt jedoch zu viel höheren Anregungsdichten der Elektronen als dies bei Verwendung von ns-Pulsen der Fall ist. Wird im DIET-Prozeß die Barriere zur Desorption nicht überwunden, so relaxiert das vibronisch angeregte Adsorbat wieder in den Ausgangszustand. Eine ausreichende Anregungsdichte vorausgesetzt, kann es jedoch vor Vollendung der Schwingungsrelaxation zu einem erneuten elektronischen Übergang in den angeregten Zustand kommen, was zu einem weiteren Energiegewinn im Grundzustand führt. Diese Zyklen können mehrmals durchlaufen werden und letztlich zur Desorption führen, es kommt zur Desorption induziert durch mehrfache elektronische Übergänge (DIMET, "Desorption induced by multiple electronic transition"). [Mis92] Die resultierende Desorptionswahrscheinlichkeit ist dann aufgrund der kumulativen Wirkung der Elektronen nicht mehr linear von der Anregungsdichte und damit der Laserfluenz abhängig.

Von experimenteller Seite wurden für DIMET Abhängigkeiten der Desorpti-

onswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  von der Fluenz  $F$  gefunden, welche durch ein Potenzgesetz  $P_{\text{des}} \propto F^n$  mit  $3 \leq n \leq 8$  parametrisiert werden können. Ein besonders schönes Beispiel ist hier die Desorption von  $\text{O}_2$  und  $\text{CO}_2$ -Bildung von dem Koadsorbatensystem  $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$ . [Bus96] Hier wurde in der Fluenzabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit direkt der Übergang von DIET (lineare Abhängigkeit bei niedriger Fluenz) zu DIMET (nichtlineare Abhängigkeit bei hoher Fluenz) beobachtet. Eine Verringerung der Photonenenergie (von 310 nm zu 620 nm) senkte das DIET-Signal der  $\text{O}_2$ -Desorption unter die Nachweisempfindlichkeit, was sich durch die oben genannte Einsatzschwelle für die Photonenenergie erklären läßt. Anregung mit ns-Pulsen führt bei diesem System ebenfalls zu einer linearen Fluenzabhängigkeit nach dem DIET-Prozeß.

Da eine hohe Anregungsdichte der Elektronen zu einer heißen thermischen Verteilung der Elektronen führt, bei der auch Zustände über  $h\nu + E_F$  besetzt werden können (siehe Abbildung 2.2), verwischt der Schwellwert für die Photonenenergie. Liegt die Resonanz energetisch unterhalb dieser Schwelle, so können sowohl thermalisierte, als auch nicht thermalisierte Elektronen die Kopplung bewerkstelligen.<sup>27</sup>

Im DIMET-Prozeß muß  $n$  nicht unbedingt der Anzahl der zur Desorption benötigten elektronischen Anregungen (Zyklen) entsprechen, denn je nach Form der Potentialflächen und Verweilzeit im angeregten Zustand, kann es zu Verstärkungs-, aber auch zu Dämpfungsprozessen kommen. Aufwendige Trajektorienrechnungen sind nötig, und eine gute Kenntnis der Potentiale ist Voraussetzung, um die Desorptionsrate zu berechnen. Aufgrund der Vielzahl der Parameter und des Aufwands der Rechnung scheint dieses Modell daher ungeeignet, die Meßdaten damit zu analysieren.

Abschließend sei angemerkt, daß auch DIMET in den theoretischen Rahmen der elektronischen Reibung eingebunden werden kann. [Bra95] Es entspricht hier dem Grenzfall einer energetisch hochliegenden und daher schmalen Adsorbatresonanz, deren Wechselwirkung mit dem Substrat hoher elektronischer Temperaturen und damit Anregungsdichten bedarf. Die Komplexität von DIMET manifestiert sich dann durch eine Temperatur- und Ortsabhängigkeit des elektronischen Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}(t) = \eta_{\text{el}}(Q(t), T(t))$ . Es kann gezeigt werden, daß in diesem Bild Zwei-Puls-Korrelationen geringerer Breite zu erwarten sind, als im Falle konstanter Reibung. [Bra95] Auch die Massenabhängigkeit des Reibungskoeffizienten läßt sich im DIMET-Bild anschaulich fassen. Bei identischen Potentialflächen und identischer Verweilzeit im angeregten Zustand nehmen unterschiedlich schwere Adsorbate zwar gleichviel kinetische Energie bei der Beschleunigung im angeregten Zustand auf, beim leichteren wird dies jedoch zu einer schnelleren Kernbewegung und damit zu einer weiteren Entfernung von der Gleichgewichtslage des Grundzustands führen. Zurück im Grundzustand führt

---

<sup>27</sup>Umgekehrt kann man bei einer Resonanz über der Photonenenergie aus einer vorhandenen Desorptionsausbeute den Beitrag nicht thermalisierter Elektronen ausschließen.

dies zu einer stärkeren Schwingungsanregung (vergl. Abbildung [2.15](#)).

## 3 Experimentelles

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Experimente im Detail erläutert. Neben der Beschreibung des verwendeten fs-Lasersystems und der Ultrahochvakuum-Apparatur wird auf das konkrete Vorgehen bei den verschiedenen Desorptions- (und Oxidations-)Experimenten eingegangen. Der bei den SFG-Experimenten verwendete optische Aufbau, sowie die Erzeugung von fs-Pulsen im mittleren infraroten Spektralbereich ist in Abschnitt 6.2 (S. 109) dargestellt.

Die Beschreibung der Präparation der betrachteten Adsorbatsysteme sowie eine knappe Abhandlung über deren Oberflächenphysik und -chemie beschließen diesen eher technischen Teil.

### 3.1 Das Lasersystem

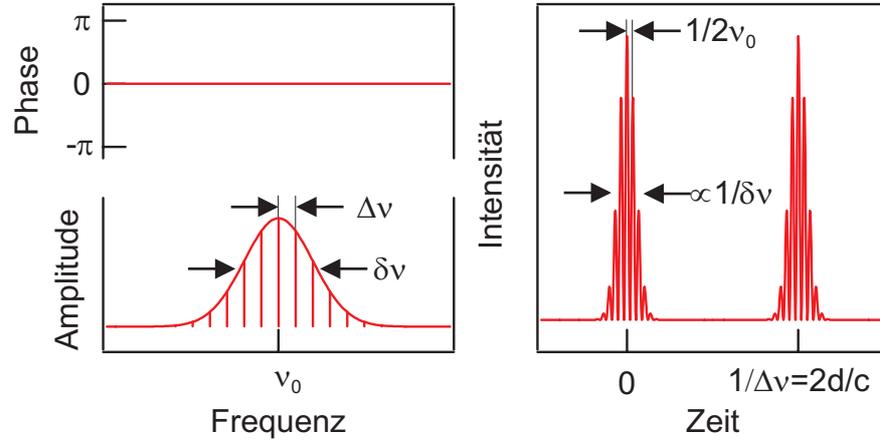
Zur Durchführung der Experimente wird ein, aufgrund der hohen Pulsenergie der Ausgangspulse nicht ganz gewöhnliches (kommerzielles) Lasersystem eingesetzt, welches im Rahmen dieser Arbeit implementiert wurde. Die Erzeugung von fs-Laserpulsen in einem Oszillator bildet die Grundlage für den nachfolgenden Verstärkungsprozeß. Eine Charakterisierung der Pulse ist Voraussetzung für die Modellierung der physikalischen Zusammenhänge der durchgeführten Experimente.

#### 3.1.1 Erzeugung von fs-Laserpulsen

Mit Blitzlampen lassen sich bestenfalls Lichtpulse von ns-Pulsdauer erreichen. Um kürzere Pulse zu erzeugen, macht man sich die Kohärenz des Laser-Prozesses zunutze, d. h. die Eigenschaft, daß eine Lasermode<sup>1</sup> mit einer Phase schwingt. Eine einzelne Mode bewirkt im zum Frequenzbild Fourier-transformierten Ortsbild eine kontinuierlich andauernde Schwingung der Grundfrequenz. Besitzt das Verstärkungsmedium des Lasers eine große spektrale Breite über der Laserschwelle, und befinden sich keine modenselektierenden Elemente im Resonator, so schwingen viele Moden an, jedoch ohne feste Phasenbeziehung, da es keine Wechselwirkung zwischen den Moden gibt. Im Fourier-transformierten Ortsbild ergibt

---

<sup>1</sup>stehende Welle einer bestimmten Frequenz im Resonator



**Abbildung 3.1:** Die Modenkopplung zur Erzeugung von fs-Laserpulsen beruht auf einer Synchronisation der Phasen der spektralen Komponenten (links), die Fouriertransformation ergibt eine Pulssequenz, wobei die Pulsdauer von der spektralen Breite abhängt (rechts, für die Intensität).

sich aufgrund von Interferenz-Effekten eine zeitlich fluktuierende Intensitätsverteilung. Die Situation ändert sich jedoch, wenn alle Moden eine feste Phasenbeziehung haben, wie in Abbildung 3.1 dargestellt. Innerhalb der Laserbandbreite  $\delta\nu$  schwingen  $\delta\nu/\Delta\nu$  Moden, welche aufgrund der Resonanzbedingung den Abstand  $\Delta\nu = 2d/c$  haben, wobei  $d$  die Resonatorlänge ist. Die Fourier-Transformation ins Ortsbild ergibt als zeitliche Intensitätsverteilung eine Pulssequenz mit dem zeitlichen Abstand  $2d/c$ , also der Resonatorumlaufzeit. Das elektromagnetische Feld schwingt mit der Grundfrequenz  $\nu_0$ . Die Pulsbreite wird von der Laserbandbreite bestimmt, das Zeit-Bandbreiten-Produkt hängt im Idealfall nur von der spektralen Form der Bandbreite ab („transform-limitiert“), in realen Systemen wird der Puls jedoch z. B. aufgrund von Materialdispersion noch zusätzlich verbreitert.

Um die Modenkopplung zu bewerkstelligen gibt es eine Reihen von aktiven Verfahren (z. B. akustooptische Modulatoren), mit denen jedoch keine fs-Pulse erreicht werden können. Hierfür findet die passive Modenkopplung bei Festkörperlaser (überwiegend Ti:Saphir) die verbreitetste Anwendung.<sup>2</sup> Sie wird durch den nichtlinearen Anteil des Brechungsindex des Verstärkungsmediums

$$n(\omega, I) = n_0(\omega) + n_2 I(t) \quad (3.1)$$

bewirkt, welcher zu einer Wechselwirkung zwischen den Moden führt.

Im Frequenzbild wirkt sich der Brechungsindex nach

$$\phi = \omega t - kz = \omega t - \frac{\omega n z}{c} = \omega \left( t - \frac{n_0 z}{c} \right) - AI(t) \quad \text{mit} \quad A = \frac{n_2 \omega z}{c} \quad , \quad (3.2)$$

<sup>2</sup>Es gibt auch Farbstoff-Laser mit Modenkopplung durch gegenläufige Pulse in einem Ringresonator, in dem ein sättigbarer Absorber Pulse gegenüber einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung bevorzugt (CPM, „Collision Pulse Modelocking“).

auf die Phase des elektrischen Feldes aus (hier wurde die Dispersionsrelation  $\omega/k = c$  verwendet), welche wegen

$$\omega = \frac{d\phi}{dt} = \omega_0 - \frac{AdI}{dt} \quad (3.3)$$

zu der benötigten Wechselwirkung zwischen Phasen der Moden und damit zur Modenkopplung führt, falls eine ausreichende Änderung der Intensität  $dI/dt$  vorliegt.<sup>3</sup> Diese kann sowohl durch die statistische Fluktuation der Intensität als auch durch gezielte Störung des Resonators initiiert werden, bevor der entstehende Puls sie dann selbst sicherstellt. Im Ortsbild läuft dann ein Puls im Resonator hin und her, welcher bei jedem Durchgang durch das verstärkende Kerr-Medium in den Phasen gekoppelt wird. Da die Verstärkung von der Inversion und der Photondichte abhängt, wird der stärkste Puls bevorzugt verstärkt und die Inversion geht verloren, was den Umlauf nur eines Pulses sicherstellt.

Im Ortsbild bewirkt der nichtlineare Anteil des Brechungsindex eine der transversalen Mode entsprechende transversale Variation der Brechzahl, wodurch das Kerr-Medium zu einer Linse („Kerr-Linse“) wird, deren Brennweite von der Intensität abhängt. Wird diese in der Auslegung des Resonators berücksichtigt<sup>4</sup>, sei es durch Einführung einer Blende oder Einberechnung in die Resonatorgeometrie, so werden Pulse einer kontinuierlichen Intensitätsverteilung bevorzugt, was im Frequenzbild der Modenkopplung entspricht.

Ein mit Titan dotierter Saphirkristall ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), kurz Ti:Saphir, hat sich als Verstärkungsmedium durchgesetzt. Dies liegt einerseits an dem breiten Emissions- und damit Verstärkungsspektrum (600–1000 nm, Maximum bei 790 nm) sowie dem breiten Absorptionsspektrum (400–600 nm), welches das optische Pumpen mit mehreren Moden erlaubt, was aufgrund der langen Lebensdauer dieser angeregten Laserniveaus zu einer sehr hohen Inversion führt. Auf der anderen Seite bedingen die thermischen und mechanischen Eigenschaften dieses Kristalls eine sehr hohe Zerstörschwelle, welche die hohen Spitzenleistungen im Resonator und damit den erwähnten nichtlinearen Effekt erst ermöglicht.

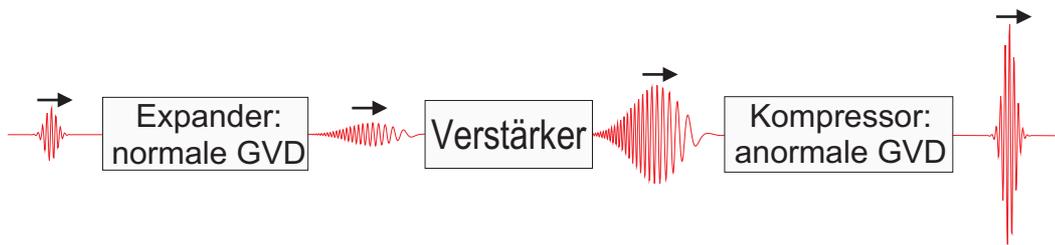
Um fs-Pulse zu erzeugen, reicht die beschriebene Modenkopplung jedoch nicht aus, da die Dispersion  $n$  im verstärkenden Medium selbst, aber auch in der dielektrischen Beschichtung der Spiegel und in anderen Komponenten, zu einer Dispersion der Gruppengeschwindigkeit  $v_g$  führt (GVD, „group velocity dispersion“):[Dem98, Jac99]

$$\frac{dv_g}{d\omega} \quad \text{mit} \quad v_g = \left. \frac{d\omega}{dk} \right|_0 = \left. \frac{d}{dk} (v_{\text{Ph}} k) \right|_0 = \left. \frac{d}{dk} \left( \frac{c}{n(k)} k \right) \right|_0 = \frac{c}{n + \omega \frac{dn}{d\omega}} \quad (3.4)$$

(mit der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{Ph}}$  und deren Dispersionsrelation  $v_{\text{Ph}} = \omega/k = c/n$ ). Für normale lineare Dispersion ( $dn_0/d\lambda < 0$ ) folgt eine höhere Gruppene-

<sup>3</sup>Die Verbreiterung des Spektrums beim Durchgang eines Pulses durch ein solches Kerr-Medium wird auch Selbstphasenmodulation genannt.

<sup>4</sup>die Kerr-Linse spielt dann die Rolle eines sättigbaren Absorbers



**Abbildung 3.2:** Zur Verstärkung werden die Pulse in einem Expander auf typ. 130 ps gechirpt, um die Spitzenleistungen im Verstärker herabzusetzen. Erst im Kompressor werden alle Frequenzkomponenten wieder zeitgleich übereinander gelegt um erneut fs-Pulse zu erreichen.

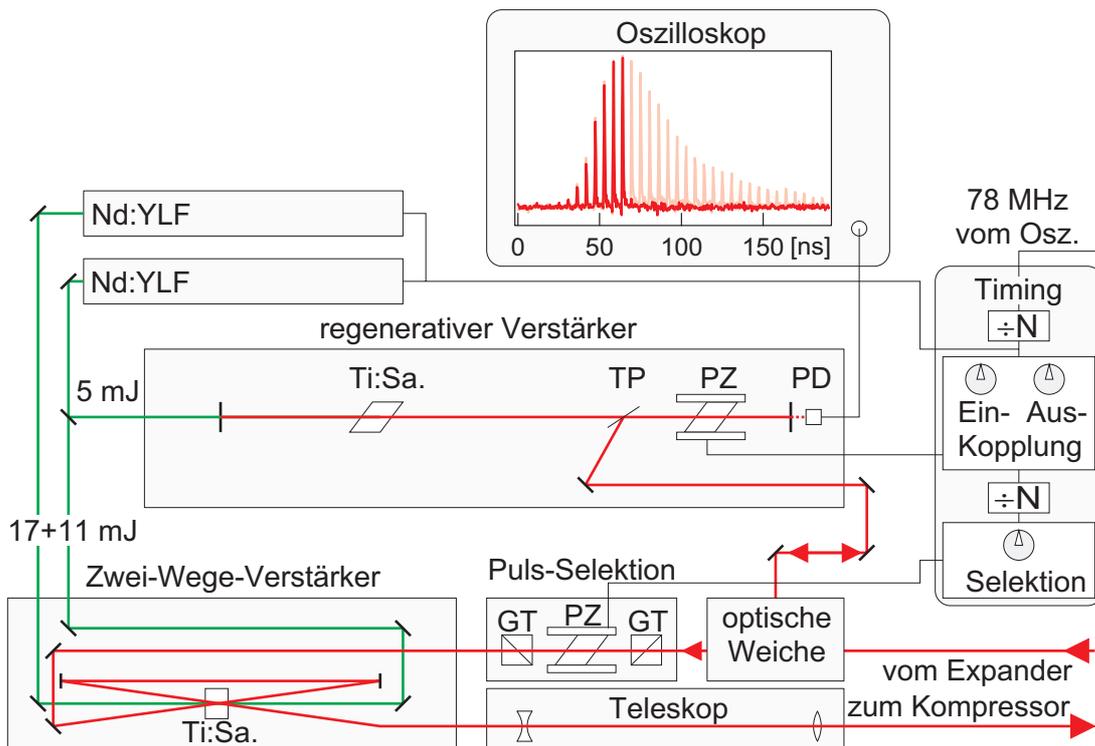
schwindigkeit der „rote“ als der „blauen“ Anteile. Der Puls läuft zeitlich auseinander, wobei sich die spektralen Komponenten zeitlich trennen, der Puls hat dann einen „Chirp“ (er „zwitchert“). Durch Einbringung eines Elementes mit variabler anormaler GVD in den Resonator läßt sich dieser Chirp kompensieren. Hierzu werden in der Regel geeignete Anordnungen aus Prismen oder Gittern verwendet. Deren Dispersion bewirkt für „rote“ Komponenten einen längeren optischen Weg als für „blaue“, was effektiv einer anormalen GVD entspricht. [Dem98]

Der verwendete Oszillator<sup>5</sup> (Coherent Mira 900-F) wird durch einen Argon-Ionenlaser (Coherent Innova 420) mit 8 W (cw) gepumpt und liefert Pulse mit einer vollen Halbwertsbreite (FWHM, „full width at half maximum“) von 95 fs. Die spektrale Breite beträgt 12.2 nm um die Zentralwellenlänge von 790 nm und erlaubt eine weitere Komprimierung auf ca. 80 fs, die Ausgangspulse sind noch linear „gechirpt“. Die Pulsenergie beträgt 13 nJ und die Repetitionsrate 78 MHz.

### 3.1.2 Verstärkung von fs-Laserpulsen

Im Folgenden wird das verwendete Verstärkersystem (Quantronix Titan II, 1996) näher beschrieben. [Fu97] Um die Energie pro Puls zu erhöhen, läßt man die Pulse außerhalb des Resonators durch weitere verstärkende Medien (i. A. ebenfalls Ti:Saphir) zusätzlich Energie gewinnen. Aufgrund der Zerstörschwelle dieses Mediums darf jedoch eine maximale Leistungsdichte nicht überschritten werden. Dazu wird die Dauer der Pulse gezielt verlängert, wie in Abbildung 3.2 dargestellt. Ein Pulsexpander („Stretcher“) prägt dabei dem Puls durch seine normale GVD einen linearen Chirp auf. Diese Pulse von typischerweise einigen hundert ps Dauer werden verstärkt und anschließend durch einen Kompressor mit anormaler GVD wieder komprimiert. Ebenso kann durch den Kompressor der im Verstärkungsprozeß zusätzlich entstandene (lineare) Chirp kompensiert werden. Die Pulsdauer nach der Komprimierung ist unter anderem durch das Spektrum

<sup>5</sup>Der Oszillator wurde im Labor bereits als „Seed“-Laser für ein 200 kHz-Verstärkersystem (Coherent RGA 9000) eingesetzt, er wird nun zum Betrieb beider Verstärkersystem genutzt.



**Abbildung 3.3:** Das Verstärkersystem besteht aus einem regenerativen Verstärker und einem Zwei-Wege-Nachverstärker (siehe Text).

nach der Verstärkung und durch Anteile höherer Ordnung am Chirp bestimmt.

Die eigentliche Verstärkung findet in zwei Stufen statt, sie sind in Abbildung 3.3 dargestellt. Die Pulse gelangen über eine optische Weiche in die erste Stufe, einen regenerativen Verstärker (“regenerative amplifier”, RGA, Quantronix 4810 Ti:Sa RGA). Die Weiche ist aus Filmpolarisatoren aufgebaut, durch Ausnutzung der unterschiedlichen Polarisationsrichtungen der Strahlen zum bzw. vom RGA werden unterschiedliche Wege je nach Durchlaufrichtung realisiert. Als Lasermedium befindet sich ein Ti:Saphirkristall im Resonator des RGA, welcher durch einen frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser<sup>6</sup> (Quantronix Series 100) gepumpt wird. Eine Pockelszelle (PZ) öffnet dabei in Verbindung mit einem Filmpolarisator (TP) zunächst den Resonator für die Polarisation, die durch den Brewsterwinkel des Lasermediums festgelegt ist (“Cavity Dumper”). Die Kombination wirkt als Güteschalter, welche die Verstärkung spontaner Emission des Lasermediums verhindert. Aber auch für die zu verstärkenden Pulse ist der Resonator offen, sie werden ebenfalls nicht verstärkt. Die Pumplaser lassen sich synchron zum Oszillator zünden, jedoch mit einer in diesem Fall durch den Pumplaser bestimmten Repetitionsrate (typ. 400 Hz, max. 1 kHz). Das Timing wird dabei

<sup>6</sup>Ein mit Nd dotierter Yttrium-Lithium-Fluorit-Kristall welcher durch eine Blitzlampe gepumpt wird, Pulsdauer ca. 100 ns, Wellenlänge nach Verdopplung im Resonator 527 nm.

durch Teilung der Repetitionsrate des Oszillators gewonnen. Ist die maximale Inversion im Lasermedium erreicht, so wird der Resonator geschlossen. Dies geschieht mit Hilfe der Pockelszelle, welche eine durch die angelegte Spannung (einige kV) bestimmte Drehung der Polarisation bewirkt. Der Puls, der sich gerade im Resonator befindet, wird bei jedem Umlauf verstärkt. Dies kann mit Hilfe einer schnellen Photodiode (PD), welche durch Transmissionsverluste eines Endspiegels beleuchtet wird, auf einem schnellen Oszilloskop (Tektronix TDS620B) verfolgt werden (oberer Teil von Abbildung 3.3). Nach ca. 18 Umläufen erreicht der Puls seine maximale Energie, die Inversion ist aufgebraucht und Verluste führen zur Abschwächung des Pulses (in der Abbildung sind aufgrund der Detektionsschwelle nicht alle Umläufe zu sehen). Die Auskopplung aus dem Resonator erfolgt bei maximaler Verstärkung durch eine erneute Drehung der Polarisation mit Hilfe der Pockelszelle. Die Pulsenergie nach der regenerativen Verstärkung beträgt typischerweise 0.4 mJ.

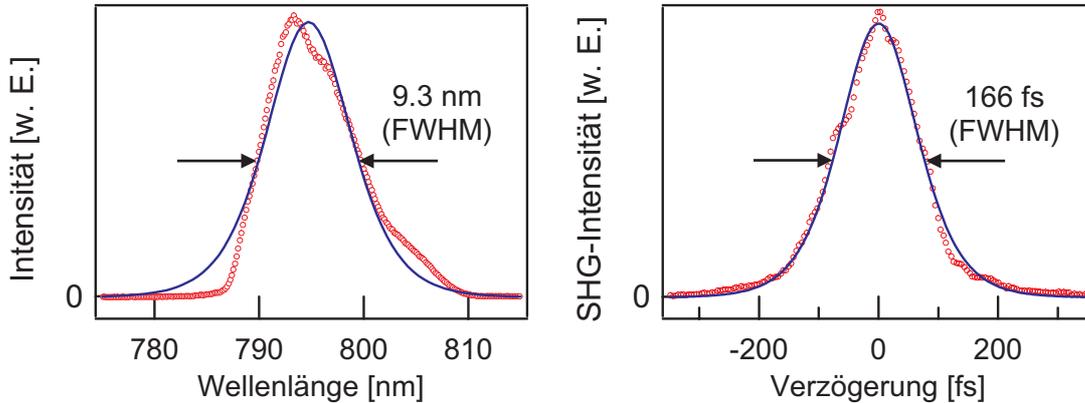
Nach Durchgang durch die optische Weiche wird in einer Kombination aus gekreuzten Glenn-Thomson-Polarisatoren (GT) und einer weiteren Pockelszelle nur dieser verstärkte Puls selektiert. Dies ist notwendig, um in der darauf folgenden Nachverstärkungsstufe eine Verstärkung der vorangehenden bzw. nachfolgenden unverstärkten Pulse aus dem Resonator zu verhindern. Durch eine Teilung der Steuerfrequenz läßt sich zudem die Repetitionsrate verringern, ohne die auf 400 Hz optimierte Justage des RGA zu verlieren.

Die Nachverstärkung beruht auf dem zweifachen Durchgang durch einen weiteren Ti:Saphirkristall, welcher mit 28 mJ von zwei frequenzverdoppelten Nd:YLF-Laser gepumpt wird. Der zweite Durchgang ist dabei gesättigt, wodurch die Puls-zu-Puls-Schwankungen minimiert werden ( $\pm 3\%$ ). Die Ausgangsleistung und das transversale Pulsprofil werden entscheidend durch den räumlichen Überlapp der beiden Pump-Strahlen mit den beiden Pulsdurchgängen bestimmt. Das Profil ist bei optimaler Justage des Zwei-Wege-Verstärkers fast ideal Gauß-förmig, es wird jedoch durch thermische Linseneffekte auf dem Gitter des nachfolgenden Kompressors etwas abgeflacht. Bevor der Puls zum Kompressor gelangt, wird er durch ein Teleskop im Durchmesser vergrößert, um die Leistungsdichte auf dem Gitter zu verringern.

Die typische Energie der Ausgangspulse des Systems beträgt 4.5 mJ. In Abbildung 3.4 ist das (Intensitäts-)Spektrum mit einer Breite von 9.3 nm (FWHM) dargestellt. Zur Charakterisierung der Pulse kann die (Intensitäts-)Autokorrelation

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t')I(t' - t) \quad (3.5)$$

mit Hilfe eines Einzelschußautokorrelators (Light Conversion “Tilted Wave Front Autocorrelator”) gemessen werden. Nach Durchgang durch einen Strahlteiler und Verzögerung der beiden Teilpulse gegeneinander treffen diese in einem dünnen Verdopplungskristall (Kalium-Dihydrogen-Phosphat, KDP,  $\text{FH}_2\text{PO}_4$ ) erneut unfokussiert aufeinander. Durch einen Winkel zwischen beiden Strahlengängen wird



**Abbildung 3.4:** Spektrum und Autokorrelation der verstärkten Pulse. Die Auswertung der Autokorrelation ergibt eine Pulsdauer von 108 fs. Das Zeit-Bandbreiten-Produkt liegt beim 1.5-fachen der Transformlimitierung, was auf das asymmetrische Spektrum (verursacht durch den CPA-Prozeß) zurückzuführen ist.

die Verzögerung zwischen den Pulsen in einen transversalen Abstand in der Ebene beider Strahlengängen umgesetzt.<sup>7</sup> Das frequenzverdoppelte Signal (SHG, “Second Harmonic Generation”, vergl. Abschnitt 6.1) kann durch eine CCD-Kamera detektiert werden, in Abbildung 3.4 ist der Schnitt durch das Kamerabild entlang der beschriebenen Achse dargestellt. Die Autokorrelationsbreite beträgt 166 fs (FWHM). Die Daten sind angepaßt unter der Annahme einer Secans-Hyperbolicus-artigen Funktion für die Intensität

$$I(t) = \frac{1}{2\tau} \operatorname{sech}^2\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad \text{mit} \quad \operatorname{sech}(x) = \frac{1}{\cosh(x)} = \frac{2}{e^x + e^{-x}}. \quad (3.6)$$

Für die Pulsdauer wird durch die Entfaltung ein Wert von 108 fs (FWHM) ermittelt.<sup>8</sup>

Die maximale Leistung eines typischen Pulses am Ausgang des Systems beträgt 38 GW was bei einem Strahldurchmesser von 5 mm einer Leistungsdichte von 54 TW/m<sup>2</sup> entspricht.<sup>9</sup> Aufgrund dieser hohen Leistungsdichte müssen alle optischen Komponenten, die sich nach der Kompression im Strahlengang befinden, sorgfältig ausgesucht werden, um einerseits die Zerstörung der Komponenten zu verhindern und andererseits eine Beeinflussung des Pulses durch nichtlineare optische Effekte in den Komponenten zu minimieren.<sup>10</sup>

<sup>7</sup>In die dazu orthogonale Richtung wird zusätzlich eine Verkippung der Wellenfront umgesetzt.

<sup>8</sup>Im Folgenden wird ein Gauß-förmiges zeitliches Pulsprofil angenommen, der Fehler hierdurch ist vernachlässigbar.

<sup>9</sup>Zur Veranschaulichung: nur geringe Fokussierung reicht aus, um in Luft ein Plasma zu zünden, indem ein Weißlichtkontinuum erzeugt werden kann.

<sup>10</sup>Beobachtet wurden in diesem Zusammenhang Selbstphasenmodulation, Frequenzverdopplung und Weißlichterzeugung, thermische Linseneffekte und Kerr-Linseneffekte bis zum Zu-

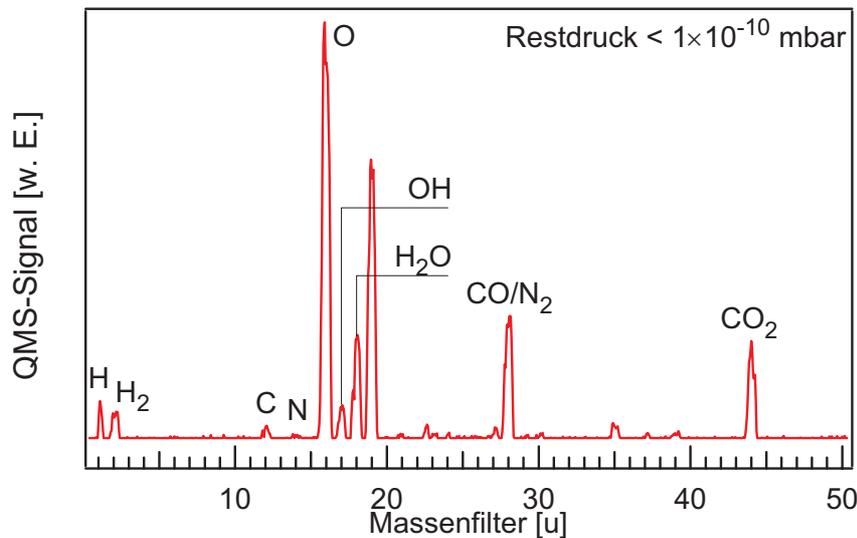
## 3.2 Vakuum-Apparatur

Die Experimente werden im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt, um eine Beeinflussung der Bedingungen an der Oberfläche während den Experimenten zu verhindern. So würde z. B. die Anwesenheit von Luft bei Atmosphärendruck ( $1 \times 10^3$  mbar) zu einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche (u. a. mit Wasser) innerhalb von  $1 \times 10^{-10}$  s führen. Erst im Ultrahochvakuum ( $< 1 \times 10^{-10}$  mbar) bleibt die Oberfläche für die Dauer der Experimente nahezu unverändert. Die Edelstahlkammer (Spezialanfertigung, Vakuum-Anlagenbau VAB, 1996) wird durch eine Turbomolekularpumpe (Balzers TMU260, Saugleistung 220 l/s) evakuiert, welche zum Betrieb ein Vorvakuum von typ.  $1 \times 10^{-4}$  mbar benötigt. Dieses wird durch eine Turbomolekularpumpe mit "Drag"-Stufe (Balzers TMU065, Saugleistung 48 l/s) mit vorgeschalteter Membranpumpe (Balzers MZ2T, Saugleistung  $2 \text{ m}^3/\text{h}$ ) sichergestellt. Der erreichbare Enddruck ist durch die Pump- und die unvermeidliche Leckrate bestimmt. Zur Leckrate zählen dabei auch an den Kammerwänden kondensierte Gase, die langsam abdampfen. Um diese schneller abzapfen zu können wird die Kammer für ca. 36 Stunden bei  $160^\circ\text{C}$  ausgeheizt, wodurch ein typischer Restdruck kleiner  $1 \times 10^{-10}$  mbar erreicht wird. Zur Messung des Druckes wird ein Ionisationsmanometer (Bayard-Alpert, Bereich  $1 \times 10^{-10}$ – $1 \times 10^{-4}$  mbar) verwendet. Die Zusammensetzung des Restgases kann mit einem Massenspektrometer (Balzers QMG 421, 1992) bestimmt werden und ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Der Partialdruck bei einer bestimmten Masse kann sich dabei aus verschiedenen Komponenten zusammensetzen. Außerdem werden manche Gase im Ionisator des Massenspektrometers dissoziiert und sind nur durch die entstehenden Bruchstücke im Restgasspektrum nachweisbar. Da das Pump-System weitestgehend frei von Öl ist, treten die bei Diffusionspumpen üblichen Spuren von Kohlenwasserstoffen im Restgasspektrum nicht auf.

Die Probe ist wie in Abbildung 3.6 dargestellt in der Kammer montiert. In ihr befinden sich oben und unten Schlitze, in die Montagedrähte aus Tantal (0.4 mm) eingepaßt sind. Dadurch wird ein guter thermischer Kontakt gewährleistet. Die Tantaldrähte sind an die Steher aus Wolfram (2 mm) punktgeschweißt, welche wiederum in Kontaktblöcke aus Kupfer eingepaßt und verschraubt sind. Um einerseits guten thermischer Kontakt zum Halter zu gewährleisten, welcher direkt mit einem Dewar verschraubt ist, und andererseits eine elektrische Isolation der Probe gegen die Kammer zu realisieren, sind beide Kontaktblöcke isoliert durch große Saphir-Scheiben gegen den Halter gepreßt. Die Kontaktblöcke sind dazu gegeneinander verschraubt, wobei Isolationsscheiben aus „Vespel“ elektrischen Kontakt verhindern. Auf diese Weise ist unter Verwendung von flüssigem Stickstoff als Kühlmittel im Dewar (Siedepunkt 77.4 K) eine Kühlung der Probe bis auf 90 K möglich. Um die Temperatur beliebig einzustellen, kann durch eine Wider-

---

sammenziehen des Strahls auf einen extrem kleinen Durchmesser bei Zerstörung der Komponente.

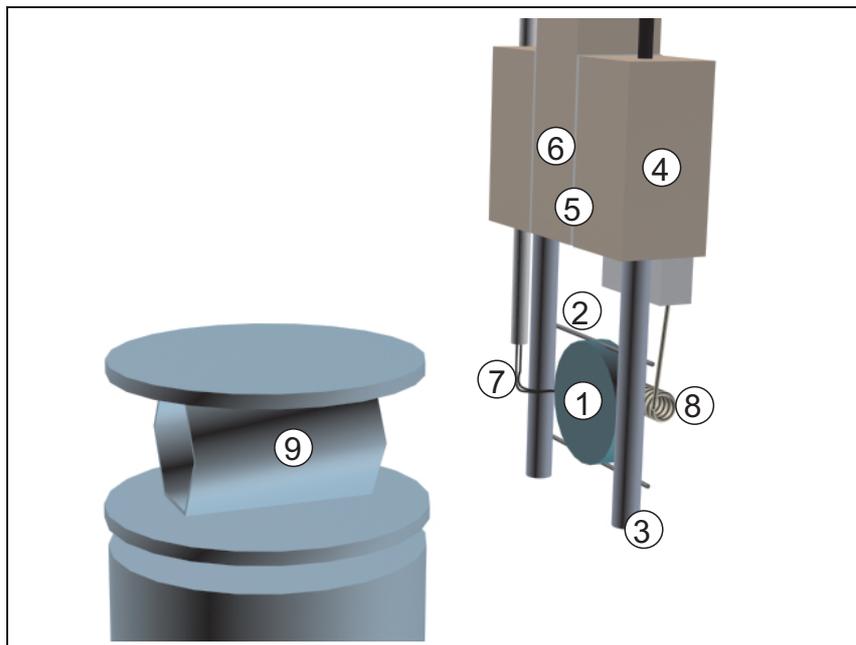


**Abbildung 3.5:** Restgasspektrum bei einem Kammerdruck  $< 1 \times 10^{-10}$  mbar. Ein Großteil des Signals bei 16 u (O) sowie die Signale bei 19 u (F) und 35/37 u (Cl) sind Artefakte einer durch Elektronen stimulierten Desorption im Ionisator (u: atomare Masseneinheit, 1/12 der Masse des  $^{12}\text{C}$ -Isotops).

standsheizung gegengeheizt werden. Eine zwischen den Kontaktblöcken angelegte Spannung und der dadurch fließende Strom (5–30 A, Strom- bzw. Spannungs-konstanter von Deltaelektronik BV SM30-100D) bewirkt eine Erwärmung der Halte drähte, und letztlich auch der Probe. Die Temperatur der Probe läßt sich über die Thermospannung eines Nickel-Chrom/Nickel-Kontaktes (Typ K) bestimmen, welcher seitlich auf die Probe punktgeschweißt ist. Der Schmelzpunkt dieses Thermoelements (ca. 1600 K) ist gleichzeitig die obere Grenze der mit dieser Anordnung zu realisierenden Probertemperatur von typ. 1530 K (51 mV). Die Thermospannung wird im Computer linearisiert, d. h. in eine Temperatur umgerechnet. Um den Probenhalter mechanisch nicht zu extrem zu belasten, werden die hohen Temperaturen mittels einer Elektronenstoßheizung erzielt. Dazu befindet sich dicht hinter dem Kristall ein Filament, welches durch Glühemission (bei 1–3 A Filamentstrom) Elektronen liefert, welche durch eine zusätzlich angelegte Hochspannung (0.8–1.8 kV) zwischen Filament und Probe auf die Probe beschleunigt werden (Filament- und Hochspannungsversorgung, Elektronikwerkstatt des FHI). Der Strom energiereicher Elektronen heizt die Probe stark auf, es wurden Heizraten bis 150 K/s realisiert. Dabei läßt sich wahlweise entweder die Probe erden (Filament auf negativer Hochspannung), oder auf positive Hochspannung<sup>11</sup> setzen (Filament geerdet).<sup>12</sup>

<sup>11</sup>Am Thermoelement liegt dann ebenfalls Hochspannung an, was einen Trennverstärker zur Messung der Thermospannung notwendig macht.

<sup>12</sup>Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Probe geerdet, was den Nachteil hat, daß die Elektro-



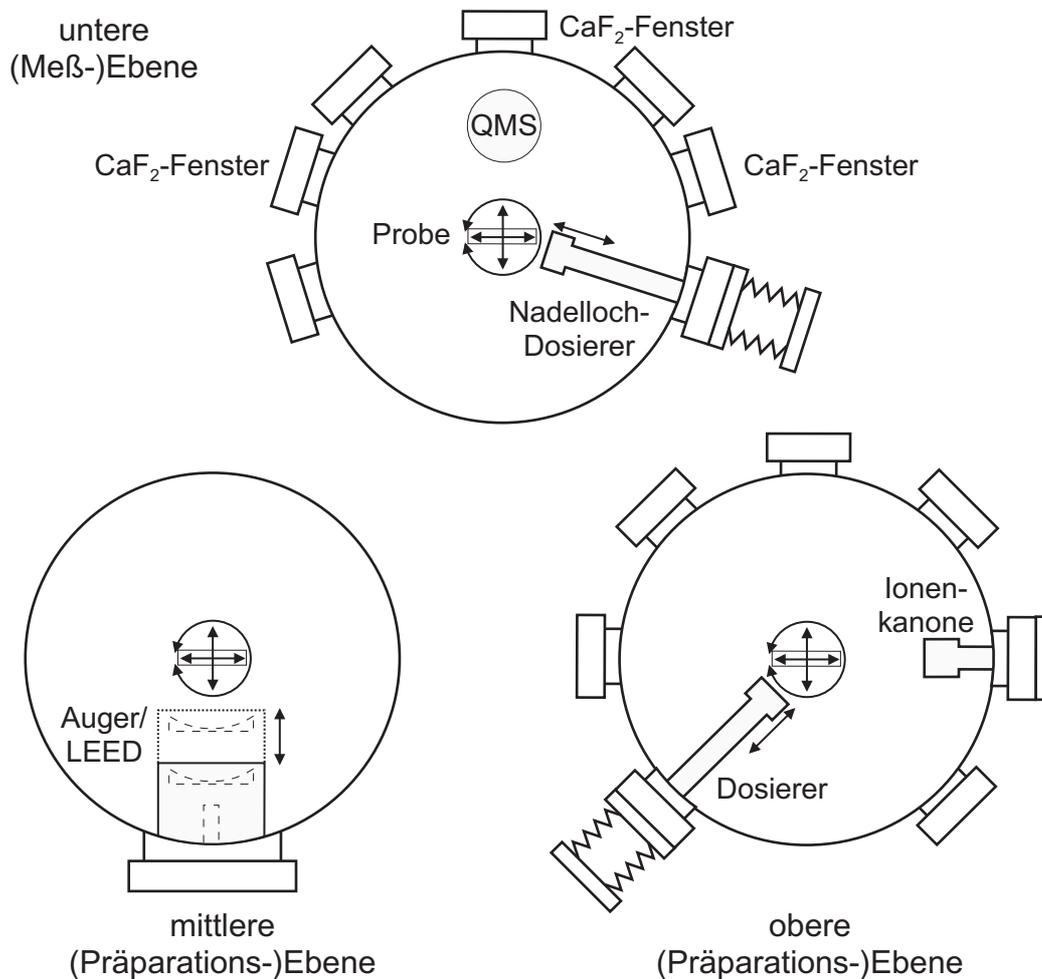
**Abbildung 3.6:** Die Halterung der Probe und die bei den Desorptionsexperimenten übliche Positionierung zum Massenspektrometer: ① Ru(001)-Kristall, ② Montagedrähte (Ta), ③ Steher (W), ④ Kontaktblöcke (Cu), ⑤ Isolationsscheiben (Saphir), ⑥ Halter (Cu), ⑦ Thermoelement (NiCr/Ni), ⑧ Filament (12V/50W), ⑨ Ionisationsvolumen des Massenspektrometers.

Die Kombination aus Dewar und Probenhalter ist von oben in die Kammer eingebaut, ein Manipulator erlaubt dabei die Positionierung der Probe in der Ebene innerhalb eines Kreises von 25 mm Durchmesser. Zusätzlich läßt sich die Kombination um  $360^\circ$  drehen (differentiell gepumpte Drehdurchführung) und um 10 cm anheben. Dadurch werden alle Ebenen der UHV-Apparatur zugänglich, welche in Abbildung 3.7 dargestellt ist. Die unterste Ebene ist dabei die Meßebe, in ihr befindet sich das Ionisationsvolumen des Massenspektrometers (Seitenansicht siehe Abbildung 3.6) sowie die Fenster zur Ein- bzw. Auskoppelung der Laserpulse. Die verwendeten Kalzium-Fluorid-Fenster ( $\text{CaF}_2$ ) haben eine Transmission von  $>90\%$  bis zu einer Wellenlänge von  $5\ \mu\text{m}$  ( $>80\%$  bis  $7\ \mu\text{m}$ ) und eignen sich so zum Einsatz bei der Schwingungsspektroskopie.<sup>13</sup> Außerdem ist der nichtlineare Anteil des Brechungsindex geringer als bei üblichen Gläsern (für 800 nm), was Effekte wie Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation reduziert. Die Kammer ist in einen Ausschnitt des schwingungsgedämpften Laserti-

---

nen auch auf alle anderen geerdeten Komponenten zu beschleunigt werden und dabei durch Elektronen-stimulierte Desorption den Hintergrunddruck erheblich verschlechtern. Dies verhindert eine Abschirmung um das Filament, welche ebenfalls auf negative Hochspannung gelegt wird (nicht in der Abbildung).

<sup>13</sup>Alternativ können Zink-Selenit-Fenster ( $\text{ZnSe}$ ) bis  $15\ \mu\text{m}$  eingesetzt werden, allerdings bei reduzierter Transmission ( $>70\%$ ).



**Abbildung 3.7:** Die drei Ebenen der UHV-Apparatur in der Aufsicht. Die Stellung der Probe zum Massenspektrometer in der Meßebeine ist in Abb. 3.6 dargestellt. Diese Ebene ist auf die Höhe der Strahlengänge auf dem Lasertisch ausgerichtet und mit CaF<sub>2</sub>-Fenstern für optischen Zugang bis zu einer Wellenlänge von 7  $\mu\text{m}$  ausgestattet. In den Präparationsebenen befinden sich eine Ionenkanone und eine kombinierte Elektronenoptik für LEED (Rückansicht) und AES. Zwei Dosierer unterschiedlicher Ausführung erlauben das Dosieren beliebiger Gase.

sches montiert und die Meßebeine befindet sich in der üblichen Höhe der optischen Komponenten (ca. 14 cm über dem Tisch). Dies erleichtert die Justage der Strahlengänge und ermöglicht einen über lange Zeit stabilen Meßbetrieb. Zusätzlich ist in der Meßebeine noch ein Nadellochdosierer eingebaut, mit dem Adsorbate auf die Oberfläche dosiert werden können. Er läßt sich über eine Linearversteller bis ganz an die Probe heranzufahren und weit aus der Kammermitte zurückziehen. Die Präparation und Analyse der Oberfläche findet in den beiden oberen Ebenen statt. In der obersten Ebene ist dazu eine Ionenkanone angebracht, mit der die Oberfläche "gesputtert" werden kann (siehe Abschnitt 3.4.1). Ein weiterer Dosierer eignet sich durch ein zu regelndes Ventil eher zum indirekten Dosieren von Adsorbaten über ein Hintergrundgas. In dieser Ebene befinden sich außerdem Fenster, um Einblick in die Kammer zu gewähren. Zur Charakterisierung der Oberfläche mittels LEED ("Low Energy Electron Diffraction", Beugung niederenergetischer Elektronen) und Auger-Elektronenspektroskopie (AES) ist die Apparatur in der mittleren Ebene mit einer verschiebbaren Elektronenoptik (VSI ErLEED 100/150) ausgestattet (siehe Abschnitt 3.4). Die Turbomolekularpumpe sowie das Ionisationsmanometer und das Massenspektrometer sind am Boden der Apparatur montiert.

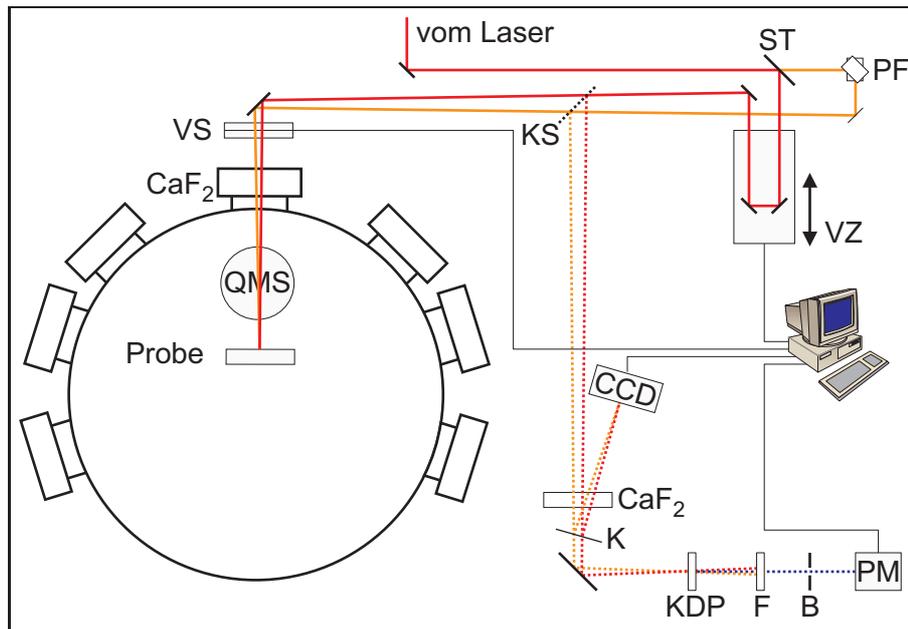
Beide Dosierer sind mit einem System zur einfachen Handhabung der Gase verbunden (nicht abgebildet).<sup>14</sup> Es ermöglicht unter anderem die Mischung von Gasen in beliebigen Verhältnissen. Zur Reinhaltung kann das System mit Hilfe der Vorvakuumpumpe evakuiert werden.

### 3.3 Desorptionsmessungen

Bei den Messungen zur laserinduzierten Desorption befindet sich die Probe in der in Abbildung 3.6 gezeigten Stellung zum Ionisationsvolumen des Massenspektrometers, welches als Detektor dient. Die Laserpulse werden senkrecht auf die Oberfläche eingestrahlt, sowohl der einfallende als auch der reflektierte Strahl passieren dabei das Ionisationsvolumen.<sup>15</sup> In Abbildung 3.8 sind der Aufbau und der Strahlengang für Zwei-Puls-Korrelationsmessungen dargestellt. Nach dem Strahlteiler passiert einer der Pulse eine Verzögerungsstrecke, während der andere durch ein Periskop in der Polarisation gedreht wird, bevor beide Pulse auf der Probe in Überlapp gebracht werden. Je nach der Zielsetzung des Experimentes wird der Strahlteiler durch einen Spiegel ersetzt, um die Probe mit einer Sequenz einzelner Pulse zu beleuchten. Ein mechanischer Verschluss ermöglicht eine genaue Bestimmung dieser Pulssequenz. Durch einen Klappspiegel können die Pulse auf den alternativen Referenzstrahlengang gebracht werden. Der Reflex von der Vorderseite einer Keilplatte beleuchtet eine CCD-Kamera um eine Registrierung des Bildes

<sup>14</sup>Aufgebaut aus Komponenten von Svagelock und VCR sowie unterschiedlichen Hähnen.

<sup>15</sup>Dabei dürfen die Pulse am Ionisator keine Desorption auslösen, was durch ein Flugzeitspektrum leicht zu überprüfen ist.



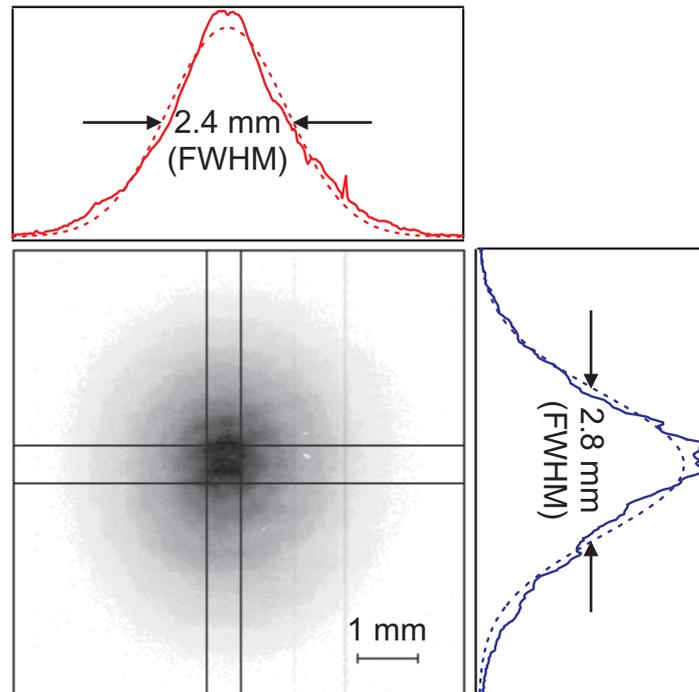
**Abbildung 3.8:** Experimenteller Aufbau für Desorptionsmessungen: Fenster und Referenzfenster ( $\text{CaF}_2$ ), Strahlteiler (ST), Periskop zur Drehung der Polarisierung (PF), Verzögerungsstrecke (VZ), mechanischer Verschluss (VS), Klappspiegel (KS), Filter spektral neutraler optischer Dichte (Graufilter, ND), Keilplatte (K), Verdopplungskristall (KDP), Filter (F), Blende (B), Photodetektor mit SEV (PM).

des Pulsprofils im Rechner zu ermöglichen. Die Positionierung der CCD-Kamera entspricht dabei exakt der Stellung der Probe. Um Änderungen des Pulsprofils durch Selbstfokussierung beim Durchgang durch das Fenster der Vakuumapparatur zu berücksichtigen, befindet sich zusätzlich ein Referenzfenster an entsprechender Stelle im Referenzstrahlengang. Ein Autokorrelationsaufbau ermöglicht die Eichung des Nullpunkts der Verzögerungsstrecke (s. u.).

Um eine gewünschte Flächendichte der eingestrahnten Energie, die sogenannte Fluenz (Einheit  $\text{J}/\text{m}^2$ ), zu realisieren, wird die Ausgangsleistung des Lasersystems durch Anpassung der Leistung desjenigen Nd:YLF-Lasers variiert, der ausschließlich den Zwei-Wege-Verstärker pumpt<sup>16</sup>. Dadurch wird jedoch aufgrund von thermischen Effekten auf dem Gitter des Kompressors auch der Durchmesser des Pulsprofils beeinflusst. Diese Änderungen werden in der Auswertung ebenso berücksichtigt, wie die Selbstfokussierung in den Fenstern (vergl. Abschnitt 4.1). Durch eine Dejustage des Teleskops vor dem Kompressor (Abbildung 3.3, S. 45) kann der Durchmesser des Pulsprofils über einen weiten Bereich eingestellt werden. In Abbildung 3.9 ist ein typisches Pulsprofil am Ort der Probe abgebildet.

Die Durchführung der Versuche sowie die Datenaufnahme erfolgt rechnerun-

<sup>16</sup>Der kritische regenerative Verstärkungsprozeß bleibt so unbeeinflusst.



**Abbildung 3.9:** Ein bei den Desorptionsmessungen typisches Pulsprofil, aufgenommen am Ort der Probe mit der CCD-Kamera. Die Pulsenergie beträgt 2 mJ, die absorbierte, mit der Ausbeute gewichtete Fluenz  $\langle F \rangle = 130 \text{ J/m}^2$  ( $Y \propto F^n$ ,  $n=4.5$ , siehe Abschn. 4.1).

terstützt unter einer einheitliche Benutzeroberfläche (erstellt mit LabView, National Instruments). Im Folgenden soll das Verfahren für die verschiedenen Messungen erläutert werden.

Dabei kommen zwei unterschiedliche Techniken zur Bestimmung der eigentlichen Meßgröße, des Molekülstroms von der Oberfläche, mit Hilfe des QMS zur Anwendung. Im Einzelereignis-Modus liefert der niederohmig abgeschlossene Sekundärelektronenverstärker (SEV) des Ionendetektors einzelne Spannungspulse je Detektionsereignis (vergl. Abbildung 3.10). Dabei muß die Zählrate deutlich geringer sein, als die inverse Pulsdauer (20 ns) und Totzeit (ca. 10 ns) aller Komponenten, da sonst einige Ereignisse bei der Zählung unberücksichtigt bleiben. Eine derartige Sättigung tritt typischerweise ab einer Zählrate von  $1 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  ein. Die Zählrate läßt sich über einen weiten Bereich einstellen, da sie von der Ionisationswahrscheinlichkeit und damit vom Ionisationsstrom im Ionisator des Massenspektrometers abhängt. Durch eine Verringerung der Ionisationswahrscheinlichkeit geht jedoch Statistik verloren, so daß bei hohen Zählraten ein anderer Modus sinnvoller ist. In diesem sogenannten Ionenstrom-Modus wird der SEV hochohmig abgeschlossen und eine dem verstärkten Ionenstrom proportionale Spannung gemessen (vergl. Abbildung 3.12).<sup>17</sup>

Während jeder Messung wird die Pulsenergie bestimmt<sup>18</sup> und unmittelbar danach ein Strahlprofil mit der CCD-Kamera (Lasercam, Coherent) aufgenommen und gespeichert<sup>19</sup>. Dadurch läßt sich die Fluenz nach dem später erläuterten Verfahren bestimmen (Abschnitt 4.1, S. 65).

Zu Beginn jeder Messung liegt eine definierte Ausgangsbedeckung vor. Dies wird in der Regel durch Dosierung über ein entsprechendes Hintergrundgas in der Kammer bewerkstelligt. Zwischen zwei Messungen wird solange gewartet, bis die Ausgangsbedeckung sich wieder eingestellt hat.

### Messung der Flugzeit-Verteilung

Die Flugzeitverteilungen lassen sich im Einzelereignis-Modus in der in Abbildung 3.10 dargestellten Weise bestimmen. Die Spannungspulse werden mit einem Vielkanalzähler ("Multichannel Scaler", Stanford Research Systems SR430) gezählt. Ein Laserschuß startet die Datenaufnahme, alle 1.28  $\mu\text{s}$  (interne Zeitbasis) wird in den nächsten Kanal gezählt und beim nächsten Laserpuls wieder bei Kanal Null begonnen. Die Kanäle entsprechen also der Zeitachse. Dabei werden immer nur die ersten Schüsse nach dem Öffnen des Verschlusses registriert, um eine Flugzeitverteilung der Ausgangsbedeckung zu erhalten. Die Prozedur wird wiederholt, bis ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht ist. Um alleine die Flugzeit von der Oberfläche bis zum Detektionsvolumen zu berücksichtigen, wird die massenabhängige Driftzeit der Ionen durch das Massenfilter abgezogen, welche durch laserinduzierte Desorption direkt am Ionisator zu bestimmen ist.

Im Ionenstrom-Modus kann die Flugzeitverteilung eines einzelnen Schusses direkt auf einem Oszilloskop dargestellt werden. Allerdings ist sie um die Zeitkonstante des RC-Gliedes aus Abschlußdynode und Abschlußwiderstand verbreitert, so daß die gewonnen Daten nicht zur Analyse geeignet sind.

Die Daten werden über einen parallelen Bus ("General Purpose Interface Bus", GPIB oder IEEE488) an den Meßrechner (Schnittstellenkarte PCI-GPIB, National Instruments) übergeben und dort registriert.

### Messung der Desorptionsausbeute

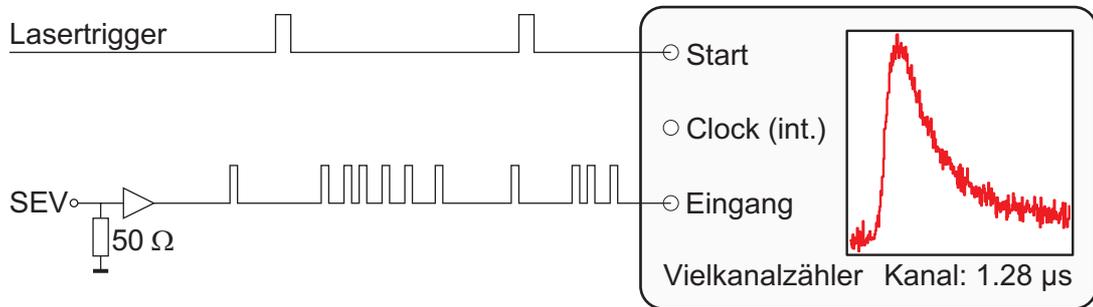
Zur Messung der Desorptionsausbeute eignen sich die beiden beschriebenen Modi, je nach Signalintensität ist der günstigere zu wählen. Im Einzelereignis-Modus läuft die Messung wie in Abbildung 3.11 dargestellt ab. Der Lasertrigger wird verwendet, um bei jedem Laserschuß mit Hilfe eines Pulsgenerators (Stanford Research Systems SR430) eine Folge aus zwei Trigger-Pulsen zu generieren: der

---

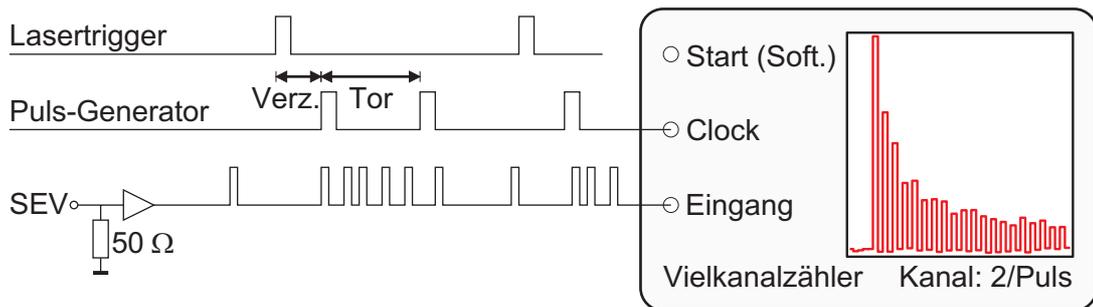
<sup>17</sup>Da die Spannung zwischen den Dynoden des SEV in diesem Modus deutlich geringer ist, bleiben bei nicht zu hohen Strömen auch Sättigungseffekte (z. B. Zusammenbruch der Beschleunigungsspannung) in der lawinenartigen Verstärkung im SEV aus.

<sup>18</sup>Die Energie eines Reflexes ist auf die Pulsenergie geeicht, so daß diese synchron zur Messung bestimmt werden kann.

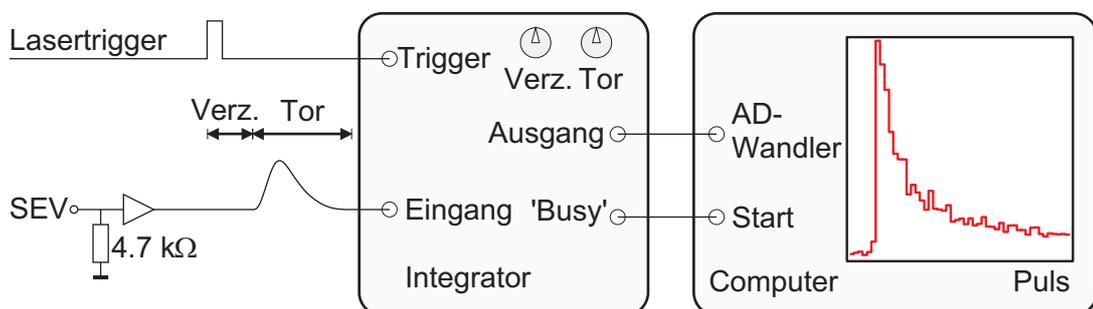
<sup>19</sup>Video-Eingang der Graphikkarte unter Einbindung entsprechender Bibliotheken in LabView



**Abbildung 3.10:** Zur Messung von Flugzeitverteilungen wird der SEV des Massenspektrometers niederohmig abgeschlossen (Einzelereignis-Modus) und die einzelnen Detektionsereignisse in einem Vielkanalzähler gezählt. Die Kanalfortschaltung erfolgt durch eine interne Zeitbasis und wird vom Laser gestartet.



**Abbildung 3.11:** Um die Desorptionsausbeute eines Pulses zu bestimmen werden alle Ereignisse während einer Torzeit aufaddiert (Einzelereignis-Modus). Der Verschluß wird zu einer definierten Zeit während der Messung geöffnet.



**Abbildung 3.12:** Alternativ kann der verstärkte Ionenstrom (SEV hochohmig abgeschlossen) während einer Torzeit integriert werden (Ionenstrom-Modus).

erste Puls wird nach einer einstellbaren Verzögerung erzeugt und der zweite bildet zusammen mit dem ersten ein Tor, während dessen die Detektion stattfinden soll und welches der Flugzeitverteilung angepaßt ist um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern.<sup>20</sup> Diese Sequenz schaltet nun die Kanäle des Vielkanalzählers weiter, in jeden ersten Kanal werden dementsprechend die Ereignisse während der Torzeit gezählt, und in jeden zweiten zu verwerfende Hintergrundereignisse. Der Meßrechner startet die Datenaufnahme per Software und etwas verzögert dazu öffnet er den Verschuß<sup>21</sup> (beides über digitale Steuerleitungen, Multifunktionskarte AT-MIO E10, National Instruments). Die Oberfläche wird beleuchtet und die Bedeckung durch die folgende Pulssequenz abnehmen.

Im Ionenstrom-Modus (Abbildung 3.12) wird ebenfalls eine Torzeit bei der Integration des verstärkten Ionenstroms berücksichtigt ("Gated Integrator and Boxcar Averager", Stanford Research Systems SR250). Diese ist ebenfalls an die Flugzeitverteilung angepaßt, jedoch ist hier die oben erläuterte Verbreiterung zu beachten. Die Analog-Digital-Wandlung findet im Meßrechner statt (Multifunktionskarte, 12 Bit Auflösung) nachdem der Integrator durch eine entsprechende Steuerleitung die Vollendung der Integration meldet. Das Öffnen des Verschlusses übernimmt wieder der Rechner, so daß eine Abklingkurve gemessen wird.

### Zwei-Puls-Korrelationsmessungen

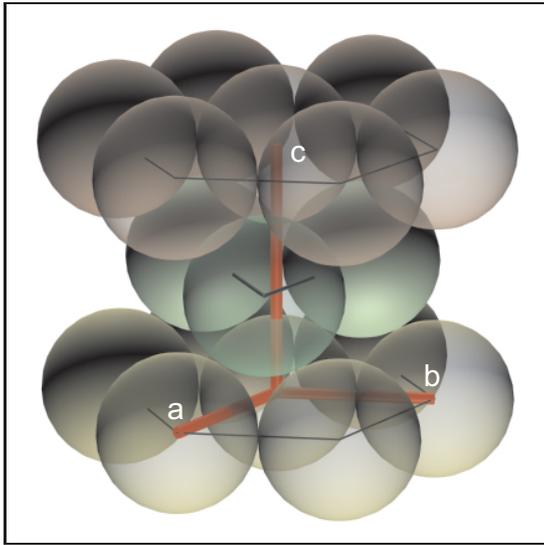
Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen werden wie beschrieben durchgeführt (Abbildung 3.8). Zusätzlich zu beachten ist hier jedoch die Verzögerung zwischen den beiden Pulsen durch eine servogetriebenen Verzögerungsstrecke von 30 cm Länge (max. Verzögerung  $\pm 1$  ns, PI-535, Physikalische Instrumente) mit einer Positionierungsgenauigkeit von ca.  $2\mu\text{m} \hat{=} 13$  fs). Die Ansteuerung erfolgt geregelt (PID) durch eine Motorsteuerungskarte im Meßrechner (C-842, Physikalische Instrumente). Der Nullpunkt, also der Punkt exakt gleicher Laufstrecken beider Teilpulse, wird durch eine Autokorrelationsmessung im Referenzstrahlengang bestimmt. Das SHG-Signal eines Verdopplungskristall (KDP) wird dazu gefiltert und mit Hilfe eines Photodetektors mit SEV als Funktion der Verzögerungszeit gemessen.

Abschließend sei angemerkt, daß es trotz orthogonaler Polarisation der beiden Teilpulse zueinander zu räumlichen Interferenzen auf der Probe kommt, die eine Modulation der Intensität von 10% bewirken.

---

<sup>20</sup>Dies ist insbesondere dann nötig, falls sich ein Gas der zu detektierenden Moleküle zum Redosieren in der Kammer befindet.

<sup>21</sup>Die Zeitbasis dazu gibt der Laser vor, was den sowieso unwahrscheinliche Fall verhindert, daß der Verschuß den Laserpuls teilweise bedeckt.



**Abbildung 3.13:** Elementarzelle der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) von Ruthenium. Die primitive Einheitszelle wird von den Basisvektoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  aufgespannt ( $a=b=2.71 \text{ \AA}$ ,  $c=4.28 \text{ \AA}$  [Lan94]). Sie besitzt eine zweiatomige Basis ( $(0,0,0)$  und  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$ ). Drei primitive Einheitszellen bilden die Elementarzelle. Die (001)-Oberflächen weisen wie die Grundfläche eine hexagonale Struktur auf.

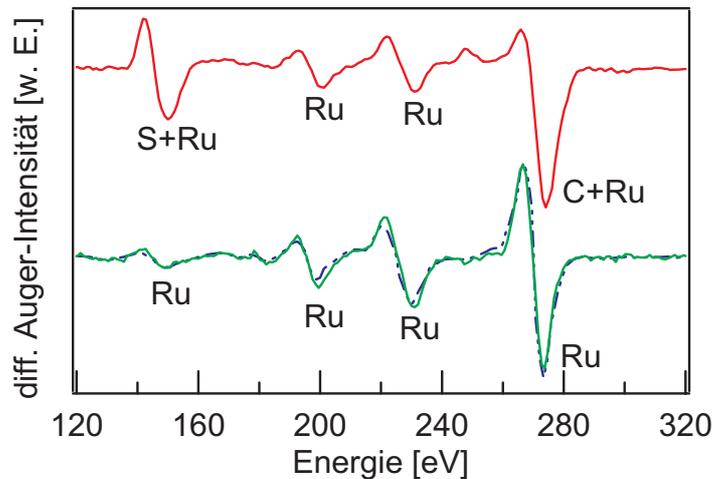
## 3.4 Probenpräparation

Die Definition der Bedingungen, unter denen die Experimente an Einkristalloberflächen im Ultrahochvakuum stattfinden, ist Grundlage des physikalischen Verständnisses der untersuchten Prozesse. Im Rahmen dieser Arbeit kann der interessante Teilbereich der Oberflächenphysik, der sich mit der Strukturbestimmung befaßt, jedoch nur ansatzweise beleuchtet werden. Auch hier sollen technische Aspekte im Vordergrund stehen.

### 3.4.1 Die (001)-Einkristalloberfläche von Ruthenium

Bei einer Kristallisationstemperatur von 2527 K bildet sich das Rutheniumgitter in der hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp, “hexagonal closed packed”), die Elementarzelle ist in Abbildung 3.13 dargestellt. Die (001)-Flächen weisen eine hexagonale Struktur auf.

Die verwendete Probe wurde aus einem gezogenen Einkristall-Stab mit ca. 8 mm Durchmesser geschnitten und poliert (kleinste Korngröße  $0.25 \mu\text{m}$ ), die Ausrichtung der Oberfläche (besser  $0.5^\circ$ ) wurde dabei mit Hilfe des Laue-Verfahrens vorgenommen (Kristalllabor des FHI). Die natürlichen Verunreinigungen von Ruthenium sind Schwefel und Kohlenstoff. Beide Elemente waren durch ein Auger-Elektronenspektrum direkt nach dem Einbau der Probe nachweisbar (Abbildung 3.14). Die Restrauhigkeit der Oberfläche nach dem Polieren ist durch intensive “Sputter”- und Ausheilzyklen zu beseitigen. Dazu wird die Probe abwechselnd mit hochenergetischen  $\text{Ar}^+$ -Ionen beschossen (“gesputtert”, Energie 3 keV, Ionenstrom  $5 \mu\text{A}$ , bei 1000 K Oberflächentemperatur), und anschließend auf 1700 K geheizt (10 min). Bei derart hohen Temperaturen sind die Rutheniumatome sehr beweglich (der Kristall glüht rötlich weiß), wodurch sich



**Abbildung 3.14:** Differentielles Auger-Elektronenspektrum ( $dI(E)/dE$ ) des Ru(001)-Kristalls vor (oben) und nach (unten) der Reinigungsprozedur. Die einzelnen Elemente lassen sich durch charakteristische Übergänge zwischen den Schalen identifizieren: S (LMM-), C (KLL-) bzw. Ru (MNN-Übergängen).<sup>[Ert85]</sup> Im unteren Spektrum ist zusätzlich das Referenzspektrum eines reinen Rutheniumkristalls dargestellt (gestrichelte Linie).<sup>[Dav82]</sup>

die Oberfläche ausgleicht (ausheilt) und Verunreinigungen bevorzugt an die Oberfläche diffundieren.<sup>22</sup> Sauerstoff im Hintergrundgas ( $1 \times 10^{-7}$  mbar) ermöglicht dabei die Oxidation und anschließende Desorption der S- und C-Verunreinigungen. Das Auger-Elektronenspektrum zeigt nach diesen Zyklen eine von Schwefel und Kohlenstoff befreite Oberfläche, die Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen ist jedoch gering.<sup>23</sup> Hinzu kommt, daß sowohl die Schwefel- als auch die Kohlenstoffübergänge mit Rutheniumübergängen überlappen.

Thermische Desorptionsspektren erweisen sich als deutlich empfindlicher auf Verunreinigungen. Nach Adsorption von Sauerstoff werden bei anschließendem Heizen der Probe die vornehmlich verbleibenden Kohlenstoffverunreinigungen bei ca. 800–1100 K oxidiert und desorbieren als CO. Der Sauerstoff desorbiert erst bei ca. 1300–1500 K. Erreicht die Fläche dieses Sauerstoffsignals im TDS ein konstantes Maximum, so kann von einer reinen Oberfläche ausgegangen werden, da die Sauerstoffbedeckung stark von Verunreinigungen beeinflusst wird. Die Adsorption von CO und anschließende TD-Spektroskopie ist ebenfalls sehr empfindlich auf die Qualität der Oberfläche. Ein Vergleich mit Referenzspektren ermöglicht die Beurteilung der Oberflächenqualität (vergl. Abbildung 3.18).

Die tägliche Präparation der Oberfläche erfolgt nach der folgenden Proze-

<sup>22</sup>Das Ausheilen bei 1700 K war nur nach dem anfänglichen starken Sputtern nötig. Die über dem Schmelzpunkt des Thermoelements liegende Temperatur wurde mittels eines Pyrometers überwacht.

<sup>23</sup><1% ([Lin94]) und bei dem verwendeten “Retarding-Field”-Analytator bestimmt geringer

dur[Mad75, Pfn84, Kos97]. Um die Oberfläche für die Adsorption von Sauerstoff vorzubereiten genügt i. A. kurzzeitiges Sputtern (120 s bei 500–1000 eV, 5  $\mu$ A). Das anschließende Ausheilen wird mit Sauerstoff-Adsorptions- (bei 1000 K über den Hintergrund) und Heizzyklen (bis 1500 K) kombiniert, wobei verbleibende Verunreinigungen oxidiert und desorbiert werden. Nach erfolgter Reinigung wird der Sauerstoff durch mehrmaliges Heizen auf 1530 K desorbiert, der Erfolg ist mit Hilfe von CO-TD-Spektren leicht zu überprüfen (vergl. Abbildung 3.18).<sup>24</sup>

### 3.4.2 Das Adsorbatsystem CO/Ru(001)

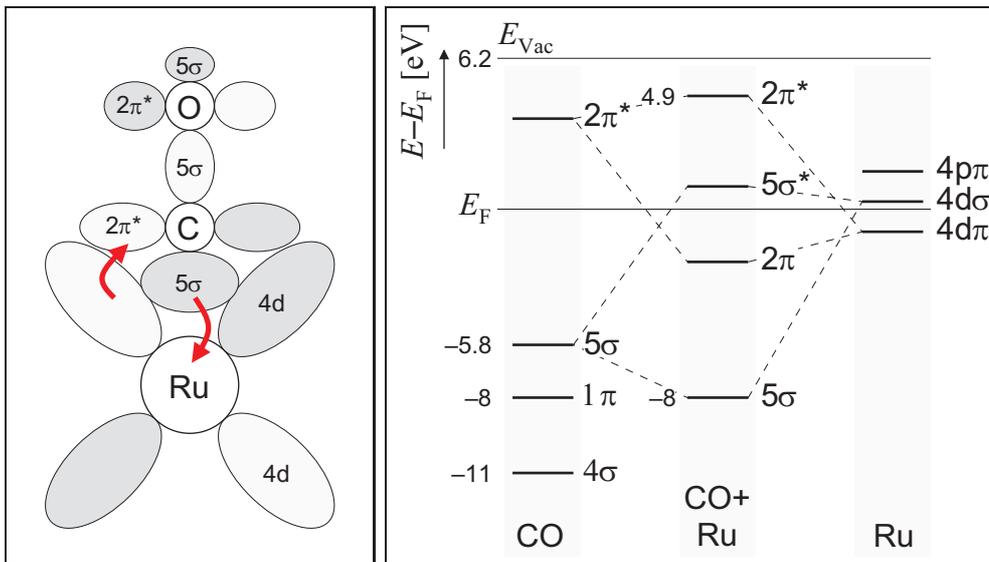
Bei Adsorption von CO auf Ruthenium kommt es zur Bildung einer kovalenten Bindung, CO chemisorbiert auf Ruthenium. Die Bindung kann durch das Blyholder-Modell beschrieben werden,[Bly64, Ove96, Ove98] der Mechanismus ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Das höchste besetzte Molekülorbital (“highest occupied molecular orbital”, HOMO) des freien CO’s, das  $5\sigma$ -Orbital hybridisiert bei Annäherung an ein Rutheniumatom der Oberfläche durch Wechselwirkung mit Bändern gleicher Symmetrie in das bindende  $5\sigma$  und das antibindende  $5\sigma^*$ . Dabei geht Ladung des CO’s teilweise zum Metall über (“donation”). Aufgrund des Prinzips der Elektroneutralität ist das Metall bestrebt, keine Ladung aufzubauen. Es kommt zur Rückbindung (“back-donation”) durch Ladungstransfer vom Metall in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (“lowest unoccupied molecular orbital”, LUMO) des freien CO’s, das  $2\pi^*$ -Orbital, welches ebenfalls hybridisiert. Beide Beiträge zur Bindung sind aufgrund der Elektroneutralität gekoppelt, man spricht von einem Donor-Akzeptor-Mechanismus (“donation/back-donation”,  $5\sigma$ -Orbital ist Donor,  $2\pi^*$ -Orbital ist Akzeptor). Da das  $2\pi^*$ -Orbital des freien CO’s einen antibindenden Charakter bezüglich der innermolekularen C–O-Bindung hat, wird diese Bindung bei der Adsorption geschwächt, was mittels IR-Spektroskopie zu beobachten ist.[Cam90]

Sowohl das  $5\sigma$ - als auch das  $2\pi^*$ -Orbital haben eine großer Ladungsdichte auf der Seite des Kohlenstoffs, so daß CO mit dem Kohlenstoff zum Metall hin adsorbiert. Die Adsorptionsgeometrie erweist sich als abhängig davon, welcher Bindungsteil dominiert. Der Überlapp des  $5\sigma$ -Orbitals mit dem Metall ist auf einem Rutheniumatom am größten (“on-top”), während der Überlapp der  $2\pi$ -Orbitale mit dem Metall für höher koordinierte Plätze größer ist (wie Brücken- oder dreifach koordinierte (“hollow”-)Plätze). LEED-Untersuchungen (Beugung niederenergetischer Elektronen) ergeben für Bedeckungen  $\leq 1/3$  ML eine “on-top”-Adsorptionsgeometrie mit einer  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur<sup>25</sup>. [Ove93] Dies ist im oberen Teil von Abbildung 3.16 dargestellt.

Zunehmende Bedeckung führt zur Komprimierung dieser Struktur und aufgrund der repulsiven Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten wird eine Sätti-

<sup>24</sup>LEED-Bilder geben ebenfalls Aufschluß über verbleibenden Sauerstoff (vergl. Abb. 3.17).

<sup>25</sup>Die maximale Bedeckung dieser Struktur (0.33 ML) sei kurz  $\sqrt{3}$ -Bedeckung genannt.

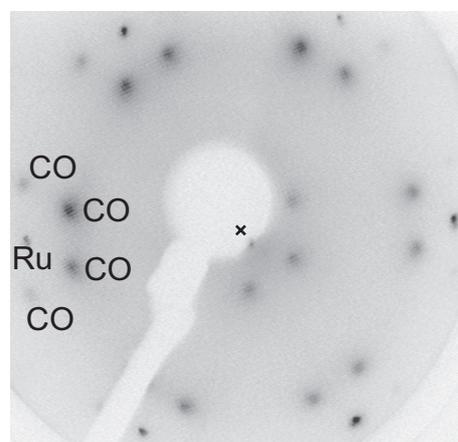
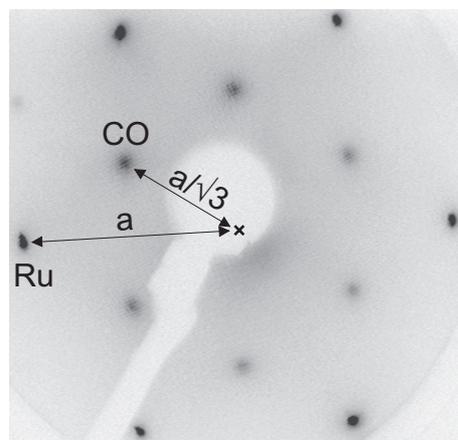
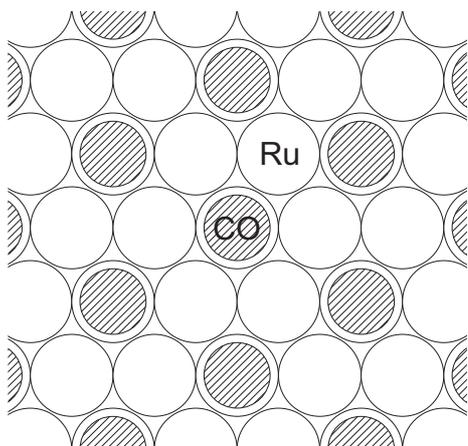


**Abbildung 3.15:** Chemisorption von CO/Ru nach dem Donor-Akzeptor-Mechanismus (Blyholder-Modell). Die beteiligten Molekülorbitale sind das normalerweise besetzte  $5\sigma$ - (HOMO) und das normalerweise unbesetzte  $2\pi^*$ -Orbital (LUMO). Die größere Ladungsdichte beider Orbitale am Kohlenstoff bedingt die Orientierung des adsorbierten CO's.

gungsbedeckung von ca. 0.68 ML erreicht. Im unteren Teil von Abbildung 3.16 ist das LEED-Bild dieser Bedeckung dargestellt. Hierfür wird eine Struktur mit einer Einheitszelle der Größe  $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})R30^\circ$  vorgeschlagen, in der sich 50 CO-Moleküle befinden (0.66 ML). [Wil79, Bra97, Den99] Einige der Moleküle sitzen also nicht mehr auf den energetisch günstigsten Plätzen, sie sind schwächer gebunden. Im thermischen Desorptionsspektrum (Abbildung 3.18) wird dies aus der Bildung eines neuen Maximums bei niedrigeren Temperaturen ersichtlich.

Um die gewünschte Bedeckung bei den Desorptionsexperimenten sicherzustellen, bei denen das CO über ein Hintergrundgas dosiert wird, läßt sich die Probertemperatur für die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung auf 430 K regeln (Minimum im TDS), während sich bei 100–300 K die Sättigungsbedeckung einstellt.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, daß die  $5\sigma^*$ - und  $2\pi$ -Resonanzen eher einen 4d-Charakter besitzen, im Gegensatz zu den  $5\sigma$ - und  $2\pi^*$ -Resonanzen, deren Charakter mehr durch den Molekülanteil bestimmt ist. Insbesondere die  $5\sigma^*$ -Resonanz ist also im Metall lokalisiert, weshalb von einer sehr kurzen Lebensdauer auszugehen ist. [Joh77, Cam90] Trotz einer erleichterten Anregung durch heiße Substratelektronen ist aus diesem Grund kein nennenswerter Energieübergang (durch elektronische Reibung bzw. DI(M)ET) über dieses Resonanz an das Adsorbat zu erwarten. Die am Adsorbat lokalisierte  $2\pi^*$ -Resonanz zeigt hierfür deutlich bessere Voraussetzungen.

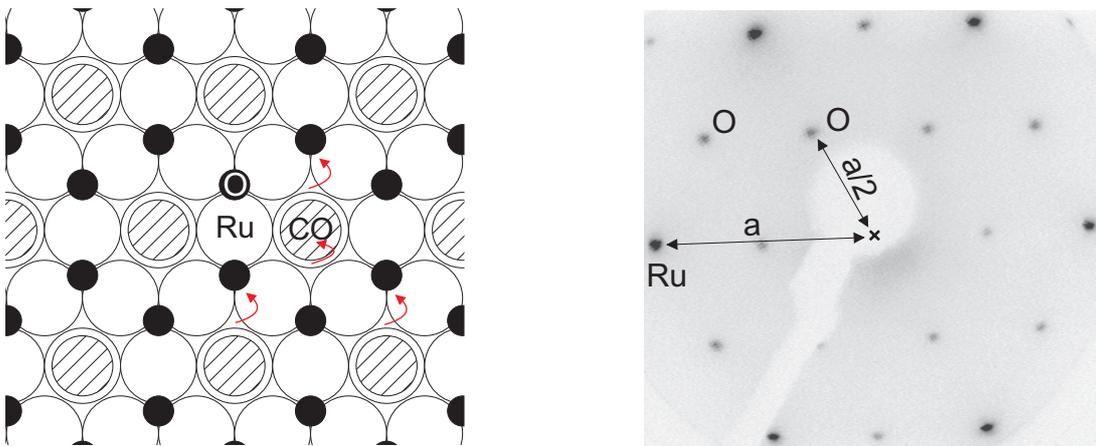


**Abbildung 3.16:** Adsorptionsstruktur von CO auf Ru(001). Oben: Strukturmodell und LEED-Bild ( $k$ -Raum) der  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  CO-Bedeckung (0.33 ML). Weitere Adsorption von CO führt zur Komprimierung dieser Struktur bis zur CO-Sättigungsbedeckung (0.68 ML), deren LEED-Bild im unteren Teil dargestellt ist.

### 3.4.3 Das Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001)

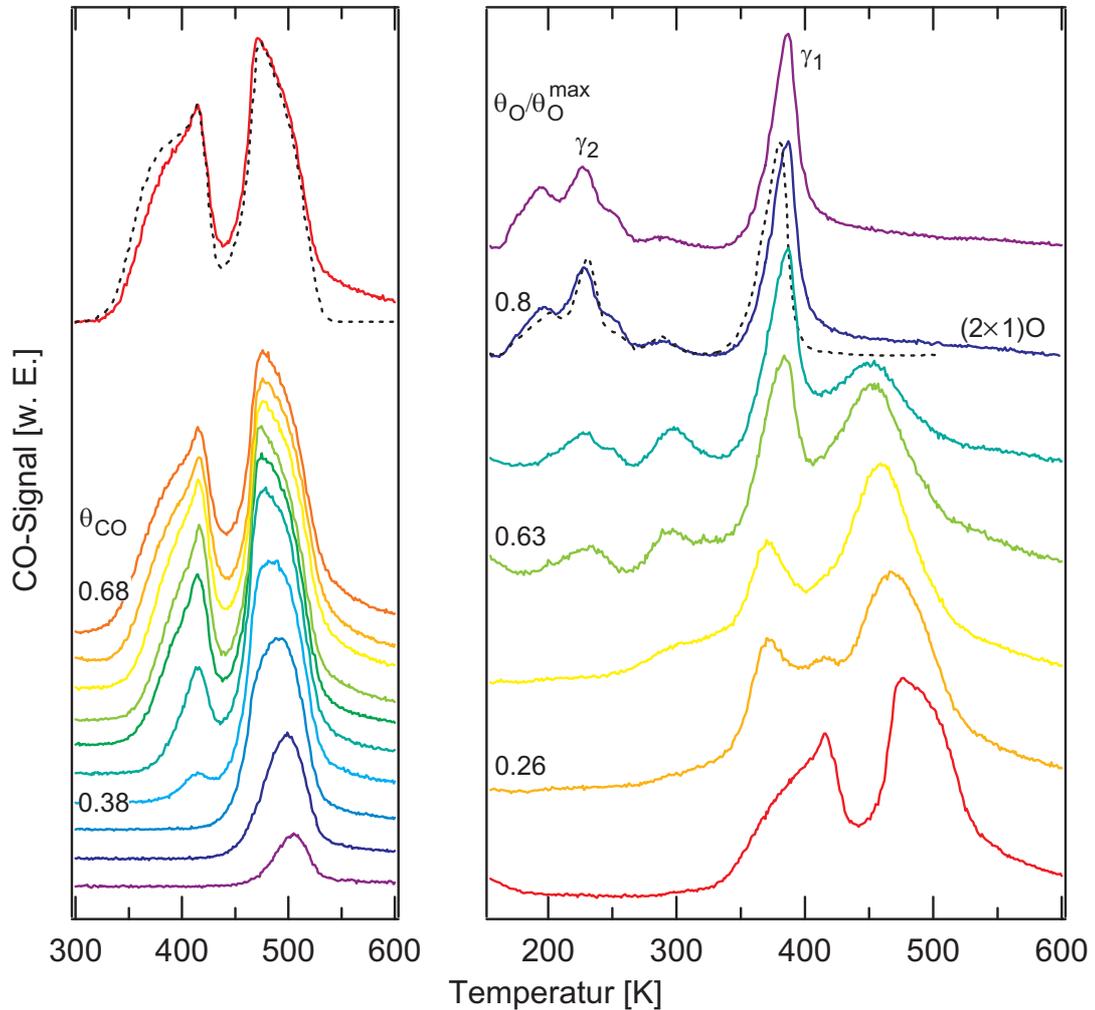
Sauerstoff adsorbiert dissoziativ, also atomar auf Ruthenium.[Ove98, Ove96] Die Bindungsenergie ist abhängig von der Bedeckung und beträgt für 0.5 ML pro Sauerstoffatom  $E_B=4.9$  eV.[Ove98, Sta96] Die Adsorption erfolgt an dreifach koordinierten (hcp-“hollow”-)Plätzen. Im Folgenden soll nur die  $(2 \times 1)$ O-Bedeckung (0.5 ML) bzw. die entsprechende Mischbedeckung mit CO diskutiert werden, da diese Ausgangspunkt der durchgeführten Experimente ist. Sie wird anhand von Referenzspektren präpariert, siehe hierzu Abbildung 3.18. Das LEED-Bild der  $(2 \times 1)$ O-Bedeckung ist im rechten Teil von Abbildung 3.17 dargestellt, es zeigt eine  $(2 \times 2)$ -Symmetrie da es über drei mögliche Ausrichtungen der  $(2 \times 1)$ -Struktur gemittelt ist.

Die maximale CO-Bedeckung auf dieser O-Bedeckung beträgt ca. 0.2 ML, was einer  $(2 \times 2)$ -Struktur entspricht. Für das Gesamtsystem werden zwei unterschiedliche Strukturen diskutiert.[Hof91, Kos92] Die sogenannte Honigwabenstruktur ist im linken Teil von Abbildung 3.17 dargestellt. Gegenüber einer  $(2 \times 1)$ O-Struktur hat jedes zweite O-Atom einen Platzwechsel vollzogen, der auf der nur mit O-Bedeckten Oberfläche energetisch ungünstig wäre. Die Gesamtenergie der



**Abbildung 3.17:** Adsorptionsstruktur des Koadsorbatsystems CO/O/Ru(001). Links: Die Pfeile im Strukturmodell veranschaulichen den Übergang von der (2×1)O-Struktur zur Honigwabenstruktur. Rechts: LEED-Bild der (2×1)O-Bedeckung (0.5 ML).

Mischbedeckung nimmt jedoch ab, da das CO auf einen “on-top”-Platz wechseln kann (Pfeile in Abbildung 3.17). Das CO ist im Vergleich zur Sauerstoff-freien Oberfläche deutlich schwächer gebunden, was aus den Maxima im TDS bei niedrigen Temperaturen ersichtlich ist. Die Aktivierungsenergie zur Desorption sei aus den beiden Maxima  $\gamma_1$  ( $\theta^{\max}=0.2$  ML,  $E_a=0.9$  eV) und  $\gamma_2$  ( $\theta^{\max}=0.26$  ML,  $E_a=0.5$  eV) mit  $E_a=0.85$  eV abgeschätzt. [Hof91, Kos92]



**Abbildung 3.18:** Thermische Desorptionsspektren von CO. **Links** auf Ru(001): Die angegebenen CO-Bedeckungen sind anhand von Referenzspektren bestimmt, für die Sättigungsbedeckung ist der direkte Vergleich dargestellt (gestrichelte Linie ist Referenz). [Pfn83] Ab 0.33 ML existieren schwächer gebundene Phasen. **Rechts** auf O/Ru(001): Angegeben ist die relative O-Bedeckung (nach Referenzspektren), alle Spektren wurden bei CO-Sättigungsbedeckung aufgenommen. Gestrichelt eingezeichnet ist das Referenzspektrum bei einer  $(2 \times 1)$ O-Bedeckung (0.5 ML), [Kos92] welche die Ausgangsbedeckung der vorgestellten Experimente zur fs-laserinduzierten CO-Oxidation darstellt. Aufgrund der Empfindlichkeit des CO-TDS auf kleinste Sauerstoffbedeckungen (5%) eignet es sich zur Beurteilung der Reinheit der Oberfläche von Sauerstoff. (Alle Messungen bei einer Heizrate von 6 K/s.)

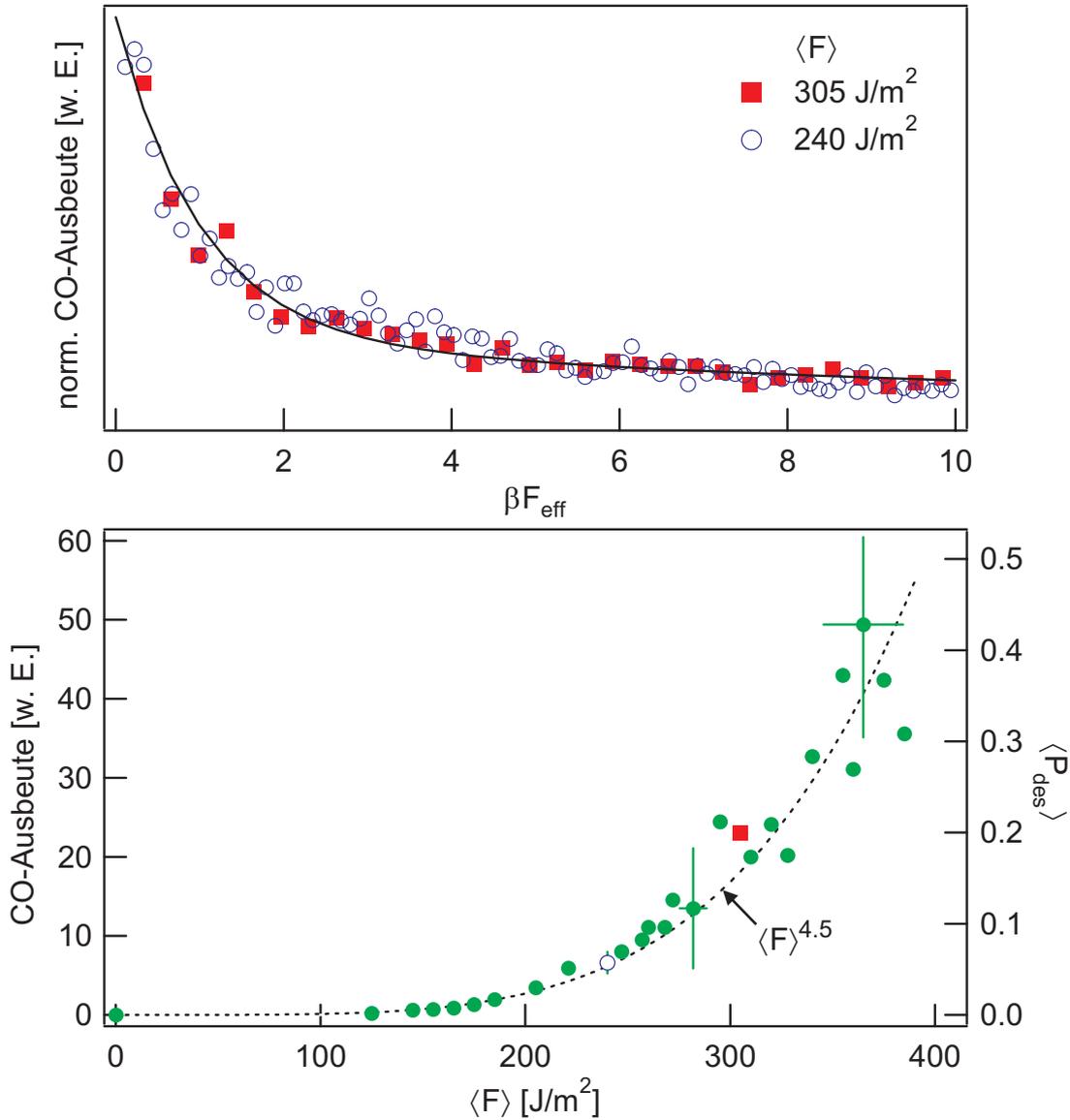
# 4 Desorption von CO/Ru(001) induziert durch fs-Laserpulse

Anregung der mit CO bedeckten Rutheniumoberfläche durch intensive Laserpulse von 130 fs Dauer und 800 nm Wellenlänge führt zur Desorption von CO. Es werden keinerlei Hinweise für die laserinduzierte Dissoziation von CO gefunden. Aus der Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute und aus ihrem Abklingverhalten nach Anregung mit einer Pulssequenz wird im Folgenden der Wirkungsquerschnitt und die Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmt. Zusammen mit Zwei-Puls-Korrelationsmessungen erlauben diese Experimente eine Charakterisierung des Desorptionsmechanismus mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten Modellierung. Abweichungen vom Gleichgewichtsverhalten in Bezug auf die Desorptionswahrscheinlichkeit und die Translationsenergie der desorbierenden Moleküle reflektieren die Dynamik der ultraschnell induzierten Desorption.

## 4.1 Fluenzabhängigkeit und Wirkungsquerschnitt

Eine Erhöhung der eingestrahnten Fluenz führt zu einem nichtlinearen Anstieg der CO-Desorptionsausbeute des ersten Schusses. Dies ist im unteren Teil von Abbildung 4.1 für einen Bereich eingestrahelter Fluenzen von  $F_i=200\text{--}600\text{ J/m}^2$  für die Sättigungsbedeckung (0.68 ML,  $T_S=100\text{ K}$ ) und eine Pulsdauer von 130 fs dargestellt. Als Ordinate ist die mit der Ausbeute gewichtete mittlere absorbierte Fluenz  $\langle F \rangle$  aufgetragen. Dies hat folgende Bewandtnis. Durch Verwendung eines Pulses mit räumlichem Gauß-Profil (vergl. Abbildung 3.9) wird über alle Werte der Fluenz zwischen 0 und dem Maximalwert integriert. Nun bewirken aber unterschiedliche Fluenzen eine unterschiedliche Desorptionsausbeute, und zwar nach einem nichtlinearen Zusammenhang. Nähert man das Pulsprofil durch  $i$  Pulse mit räumlich konstanter Fluenz  $F_i$  (sogenannte “flat-top”-Pulse) an, so beinhaltet eine sinnvolle Mittelung eine Wichtung  $w_i$  eines jeden Teilpulses mit dem Beitrag, den er zur Gesamtausbeute leistet. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Fluenz  $F_i$  und der Desorptionsausbeute  $Y_i$  eines solchen Pulses sei nun durch ein Potenzgesetz der Form

$$Y_i \propto F_i^n \tag{4.1}$$



**Abbildung 4.1:** Desorption von CO von der sättigungsbedeckten Rutheniumoberfläche (0.68 ML,  $T_S=100$  K) induziert durch 130 fs-Laserpuls. **Unten:** Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der mit der Ausbeute gewichteten mittleren absorbierten Fluenz  $\langle F \rangle$ . Die eingestrahelte Fluenz liegt im Bereich  $F_i=200\text{--}600$  J/m<sup>2</sup>. Die gestrichelte Linie zeigt die Parametrisierung durch ein Potenzgesetz  $\langle F \rangle^n$  mit  $n=4.5$ . **Oben:** Abklingkurven der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz für verschiedene Fluenzen. Beide Datensätze sind in der Auftragung über  $\beta F_{\text{eff}}$  (siehe Gl. (4.8)) durch das gleiche doppelt-exponentielle Abfallgesetz anzupassen; 80% der Amplitude werden durch die schnelle Komponente beschrieben, welche einen effektiven Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{eff}}=1.7 \times 10^{-22}$  m<sup>2</sup> bei  $\langle F \rangle=305$  J/m<sup>2</sup> liefert.

zu parametrisieren. Die Nichtlinearität der Desorptionsausbeute kann dann als Wichtung bei der Mittelung berücksichtigt werden ( $w_i = Y_i$ ):

$$\langle F \rangle = \frac{\sum w_i F_i}{\sum w_i} = \frac{\sum Y_i F_i}{\sum Y_i} = \frac{\sum F_i^{n+1}}{\sum F_i^n}, \quad (4.2)$$

wobei sich die Summen über alle Teilpulse erstreckt. Die Teilpulse sind nun durch die einzelnen Pixel des Kamerabildes (Abbildung 3.9) realisiert, zu summieren ist also jeweils über das gesamte Bild. Der Exponent  $n$  des Potenzgesetzes (4.1) wird dabei in folgender, selbstkonsistenter Weise an die Daten angepaßt. Ein Meßpunkt besteht aus einem auf das Volumen normierte Kamerabild, der Gesamtenergie des Pulses, und der erzielten Desorptionsausbeute. An den kompletten Datensatz wird nun das Potenzgesetz angepaßt, die einzelnen Kamerapixel werden dazu zunächst mit  $w_i = 1$  gewichtet. Der nächste Schritt umfaßt die Wichtung der einzelnen Kamerapixel mit diesem Potenzgesetz, es ändert sich also der Wert  $\langle F \rangle$  auf der Ordinate. An das Ergebnis wird erneut das Potenzgesetz angepaßt, welches im nächsten Schritt wiederum die Wichtung bestimmt, und so fort. Die resultierende Fluenzabhängigkeit ist im unteren Teil von Abbildung 4.1 dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt das Potenzgesetz  $\langle F \rangle^n$ , es zeigt sich, daß Gleichung (4.1) eine sinnvolle Parametrisierung darstellt. Für die Fluenzabhängigkeit der Desorption von der bis zur Sättigung mit CO bedeckten Ru(001)-Oberfläche ergibt das Experiment

$$Y \propto F^n \quad \text{mit} \quad n = 4.5 \pm 0.5.$$

Eine quantitative Aussage über die Desorptionswahrscheinlichkeit läßt sich aus der im oberen Teil von Abbildung 4.1 dargestellten Abklingkurven der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz treffen.[Kao93a] Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es nach Einstrahlung eines Photonenstroms der eingestrahnten (zeitintegrierten) Flächendichte  $dF$  zur Desorption kommt, ist durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  bestimmt:

$$dP_{\text{des}} = \sigma dF. \quad (4.3)$$

Dies gilt für den Fall eines linearen Zusammenhangs zwischen der Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  und der Anzahl der eingestrahnten Photonen.<sup>1</sup> Die eingestrahnten Photonendichte  $F$  ist proportional der absorbierten Fluenz, aus der Gesamtenergie läßt sich mit der Photonenenergie die Anzahl der Photonen bestimmen.<sup>2</sup> Die Änderung der Bedeckung ergibt sich unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung damit zu

$$d\theta^{\text{lin}} = -\theta dP_{\text{des}} = -\theta\sigma dF, \quad (4.4)$$

<sup>1</sup>Gleichung (4.3) kann auch als Definition des Wirkungsquerschnitts gelesen werden.

<sup>2</sup>Im Folgenden ist, je nach Zusammenhang, mit Fluenz auch die eingestrahnten Photonendichte gemeint.

woraus analog dem radioaktiven Zerfallsgesetz, durch Integration die Bedeckung als Funktion der absorbierten Fluenz folgt:

$$\theta^{\text{lin}}(F) = \theta_0 e^{-\sigma F}. \quad (4.5)$$

Eine Diskretisierung in Laserpulse (Schüsse) liefert mit der Fluenz  $F_j$  des  $j$ -ten Pulses für die Bedeckung nach  $i$  Pulsen

$$\theta_i^{\text{lin}} = \theta_0 e^{-\sigma F_i} \quad \text{mit} \quad F_i = \sum_{j=0}^i F_j. \quad (4.6)$$

Für eine nicht zu grobe Diskretisierung folgt daraus für die Desorptionswahrscheinlichkeit durch den  $j$ -ten Schuß gemäß Gleichung (4.3)

$$P_{\text{des}}^j \approx \sigma F_j. \quad (4.7)$$

Für hohe Desorptionswahrscheinlichkeiten pro Puls (grobe Diskretisierung) gilt hingegen  $P_{\text{des}}^j = (\theta_i - \theta_{i-1})/\theta_i$ .<sup>3</sup>

Auch im Falle eines nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Desorptionswahrscheinlichkeit und der Fluenz fällt die Bedeckung exponentiell ab, jedoch mit der effektiven Fluenz, welche sich aus der Parametrisierung des nichtlinearen Zusammenhangs ergibt:

$$\theta^{\text{nl}}(F) = \theta_0 e^{-\beta F^{\text{eff}}} \quad \text{mit} \quad F_{\text{eff}} = F^n. \quad (4.8)$$

Dies ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Bedeckung gemäß

$$d\theta^{\text{nl}} = -\theta\beta F^{n-1} dF \quad (4.9)$$

und ein Vergleich mit Gleichung (4.4) führt auf die Definition des effektiven Wirkungsquerschnitts<sup>4</sup>

$$\sigma_{\text{eff}} = \beta F^{n-1}. \quad (4.10)$$

Wählt man nun eine aufgrund von Gleichung (4.8) naheliegende Auftragung der Desorptionsausbeute über  $\beta F_{\text{eff}}$ , so läßt sich ihr Abklingverhalten für alle Werte der Fluenz durch einen identischen Skalierungsfaktor  $\beta$  beschreiben. Voraussetzung ist jedoch, daß das angenommene Potenzgesetz eine gute Parametrisierung der Fluenzabhängigkeit darstellt. Im oberen Teil von Abbildung 4.1 ist dies für  $\langle F \rangle = 240$  und  $305 \text{ J/m}^2$  exemplarisch dargestellt. Die Abklingkurven und die Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute (oberer und unterer Teil von Abbildung 4.1) lassen also sich durch das gleiche Potenzgesetz mit  $n=4.5$  beschreiben. Zur quantitative Auswertung wird nur die schnelle Komponente des

<sup>3</sup>Gleichung (4.7) ergibt sich hieraus durch eine Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (4.6) in erster Ordnung.

<sup>4</sup>Eine Diskretisierung mit Pulsen unterschiedlicher Fluenz führt zu  $\sigma_{\text{eff}}^i = \beta \sum_{j=0}^i F_j^n / \sum_{j=0}^i F_j$ .

angepaßten doppelt-exponentiellen Abfallgesetzes ausgewertet, diese beschreibt 80% der anfänglichen Signalamplitude. Eine mögliche Ursache der langsamen Komponente ist der laserinduzierte diffusive Antransport neuen CO's in den angeregten Bereich der Oberfläche. Der effektive Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{eff}}$  ist gemäß Gleichung (4.10) von der Fluenz abhängig. Wegen  $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx \sigma_{\text{eff}} F$  folgt hieraus für die Fluenzabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit wieder das Potenzgesetz der Parametrisierung. Für Pulse der Fluenz  $\langle F \rangle = 305 \text{ J/m}^2$  ergibt die Auswertung beispielsweise

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}} &= 1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \\ \langle P_{\text{des}} \rangle &\approx 0.2.\end{aligned}$$

Aufgrund der Definition von  $\sigma_{\text{eff}}$  entspricht der angegebene Wert genau dem, den man erhält, wenn man eine lineare Fluenzabhängigkeit annimmt. Die Einführung von  $\sigma_{\text{eff}}$  ermöglicht eine Berechnung des Wirkungsquerschnitts und der Desorptionswahrscheinlichkeit für alle Werte der Fluenz. Im unteren Teil von Abbildung 4.1 ist auf der rechten Achse die berechnete Desorptionswahrscheinlichkeit aufgetragen. In der beschriebenen Art und Weise ist also eine Eichung der gemessenen CO-Ausbeute auf die Desorptionswahrscheinlichkeit möglich. Es sei jedoch angemerkt, daß zur korrekten Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit die Abnahme der absoluten Ausbeute pro Laserschuß heranzuziehen ist. Die gemessene Ausbeute ist jedoch nur ein Maß für die Desorption senkrecht zur Oberflächennormale. Eine eventuelle Änderung der Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle mit der Bedeckung bleibt in der Messung, und demnach auch in der Auswertung, unberücksichtigt.<sup>5</sup>

Zu beachten ist, daß die gewichtete Fluenz immer kleiner ist, als die maximale Fluenz:  $\langle F \rangle < F_{\text{max}}$ . Es existieren also immer Bereiche im Pulsprofil (Pixel), die eine höhere Desorptionswahrscheinlichkeit haben. Da  $\langle P_{\text{des}} \rangle$  sehr hohe Werte erreicht, kann die Sättigung der Desorption ( $P_{\text{des}}=1$ ) während eines Schusses für einige Pixel bei Werten der Fluenz über  $\langle F \rangle \approx 350 \text{ J/m}^2$  nicht ausgeschlossen werden.<sup>6</sup> Eine Sättigung der Desorption äußert sich für Pulse, die nicht einem "flat-top" entsprechen, zunächst durch ein leichtes Abflachen der Fluenzabhängigkeit, erst bei starker Übersättigung ist eine waagerechte Tangente zu erwarten.

Die dargestellte Art und Weise der Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit läßt völlig offen, welche Spezies von der Oberfläche desorbiert. So könnte es sich beispielsweise um Minoritätsspezies wie z. B. CO an Stufenkanten oder Defekten handeln. Aus diesem Grund wurden Vergleichsmessungen durchgeführt,

<sup>5</sup>Für kleine Desorptionswahrscheinlichkeiten ist die Änderung der Winkelverteilung sicher zu vernachlässigen.

<sup>6</sup>Für ein ideal Gauß-förmiges räumliches Pulsprofil und ein Potenzgesetz mit  $n=4.5$  gilt  $F_{\text{max}}/\langle F \rangle \approx 1.2$ , d. h. ab einer gewichteten Desorptionswahrscheinlichkeit von  $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.45$  sind bereits einige Bereiche gesättigt ( $\langle P_{\text{des}} \rangle \propto \langle F \rangle^n$ ). Die Annahme eines idealen Gauß-Profiles ist eher konservativ, durch Beugung können einige Bereiche eine deutlich höhere Fluenz haben.

bei denen die Oberfläche mit einer bestimmten Anzahl von Laserschüssen pro Fläche gerastert abgetastet wurde. Mittels TDS läßt sich daraufhin der Anteil des desorbierten CO bestimmen. Da dieses Verfahren mit großen Fehlern behaftet ist,<sup>7</sup> eignet es sich nicht zur Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit. Wohl aber läßt sich durch die gemessene grobe Übereinstimmung mit der berechneten Desorptionswahrscheinlichkeit ausschließen, daß Minoritätsspezies einen bedeutenden Beitrag zum Signal leisten.

Das Verhältnis der Desorptionswahrscheinlichkeit pro Puls zwischen der Sättigungs- und der  $\sqrt{3}$ -Bedeckung bei der gleichen absorbierten Fluenz von  $\langle F \rangle = 250 \text{ J/m}^2$  beträgt  $P_{\text{des}}(\text{Sätt.})/P_{\text{des}}(\sqrt{3}) = 1.9 \pm 0.6$ .

## 4.2 Zwei-Puls-Korrelation

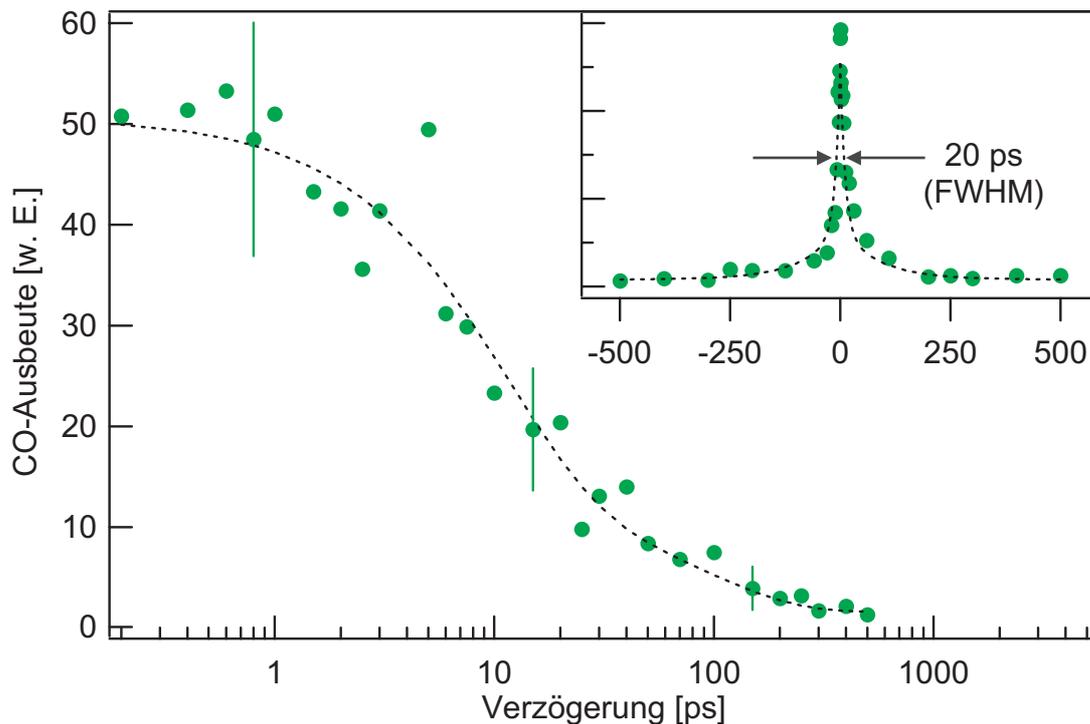
Um die Dynamik des Desorptionsprozesses zu untersuchen, werden Zwei-Puls-Korrelationsmessungen durchgeführt. Diese Experimente folgen einem Pump-Pump-Schema der ultraschnellen Detektion. Es wird die zeitintegrierte Desorptionsausbeute als Funktion der Verzögerung zwischen den beiden Pump-Pulsen gemessen, die Zeitauflösung ist in einem solchen Schema nur von der Dauer der Pump-Pulse bestimmt und nicht, wie üblich, durch den viel trägeren Detektor, in diesem Fall das Massenspektrometer.

Das Ergebnis derartiger Experimente für die CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Ruthenium(001)-Oberfläche (0.68 ML,  $T_{\text{S}} = 100 \text{ K}$ ), induziert durch 130 fs-Pulse, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die insgesamt absorbierte Fluenz von  $\langle F \rangle = 250 \text{ J/m}^2$  teilt sich im Verhältnis 52/48 auf die beiden Pump-Pulse auf. Bei negativen Verzögerungszeiten trifft der stärkere Puls zuerst auf die Oberfläche. Die Darstellung über einer logarithmischen Zeitskala erlaubt eine gleichzeitige Beurteilung des Verhaltens in den Flügeln und in der Spitze. Die Überhöhung bei Verzögerung  $\tau = 0 \text{ ps}$  weist eine volle Halbwertsbreite von 20 ps auf, sie beruht auf einer kumulativen Wirkung der beiden Pump-Pulse. Für Verzögerungen  $|\tau| > 500 \text{ ps}$  entspricht das Signal der Summe der Signale der einzelnen Pulse, der zweite Pump-Puls „spürt“ also nichts mehr vom ersten. Das Verhältnis Spitze zu Flügel entspricht der Fluenzabhängigkeit, falls diese durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten  $n$  gegeben ist (vergl. Abbildung 1.2, S. 5):

$$\frac{Y(2\langle F \rangle)}{2Y(\langle F \rangle)} = \frac{(2\langle F \rangle)^n}{2(\langle F \rangle)^n} = \frac{1}{2} \cdot 2^n. \quad (4.11)$$

Abweichungen von diesem Verhalten nach unten deuten auf einen nicht ganz perfekten räumlichen Überlapp der beiden Pump-Pulse hin, während eine Abweichung nach oben durch die fluenzabhängige Selbstfokussierung des Laserspulses

<sup>7</sup>Die größte Fehlerquelle ist das gleichmäßige applizieren einer definierten Fluenz durch Abtasten der Oberfläche mit kontrolliertem räumlichen Überlapp der Pulse bei definierter Anzahl an Schüssen.



**Abbildung 4.2:** Zwei-Puls-Korrelationsmessung der CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Ruthenium-(001)-Oberfläche (0.68 ML,  $T_S=200$  K) auf linearer und logarithmischer Zeitskala. Die gestrichelte Linie soll das Auge führen. Die volle Halbwertsbreite beträgt 20 ps.

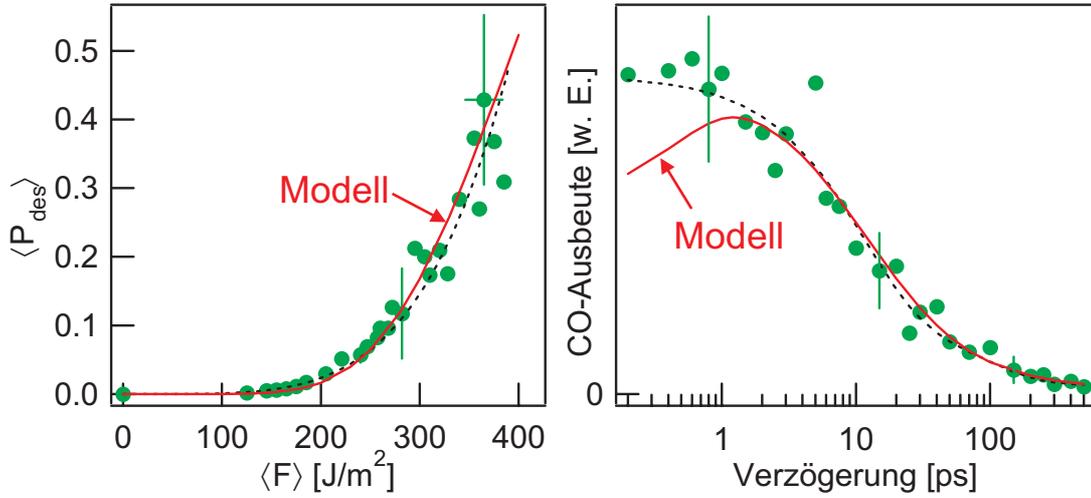
beim Durchgang durch das Eintrittsfenster verursacht werden kann.<sup>8</sup> Allgemein gilt, daß eine Überhöhung des Signals in der Zwei-Puls-Korrelation eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit voraussetzt.

Für die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung (0.33 ML,  $T_S=430$  K) ergeben Zwei-Puls-Korrelationsmessungen eine volle Halbwertsbreite von 19 ps (nicht in der Abbildung), die Abweichung von der sättigungsbedeckten Oberfläche liegt aber sicherlich innerhalb des Fehlers.

### 4.3 Modellierung: Mechanismus der CO-Desorption

Um Informationen über den Anregungsmechanismus zu erhalten, werden die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen und die Fluenzabhängigkeit simultan, d. h. mit identischen Parametern, durch das empirische Reibungsmodell aus Abschnitt

<sup>8</sup>Bei den Zwei-Puls-Korrelationsmessungen wurde keine Mittelung der Fluenz für verschiedene Verzögerungszeiten durchgeführt. Die beobachtete Abweichung von (4.11) deutet auf geringfügige Selbstfokussierung hin.



**Abbildung 4.3:** Modellierung der Fluenzabhängigkeit und der Zwei-Puls-Korrelation mit dem empirischen Reibungsmodell für ein Phononen-getriebenen Szenario ( $\tau_{\text{ph}}=1$  ps,  $\tau_{\text{el}}=\infty$  ps,  $E_a=1.2$  eV,  $k_0=5 \times 10^{12}$  s $^{-1}$ ). Links stellt die gestrichelten Linien das Potenzgesetz mit  $n=4.5$  dar, rechts eine Ausgleichskurve durch die Daten darstellt.

2.2.2 (S. 30) angepaßt. Die modellierte Zwei-Puls-Korrelationsbreite erweist sich dabei als empfindlich auf die Kopplungszeiten  $\tau$  und die Aktivierungsenergie  $E_a$  (größeres  $E_a$  bedeutet schmalere Zwei-Puls-Korrelation). Diese geht auch empfindlich in die Desorptionswahrscheinlichkeit ein, welche zudem mit dem präexponentiellen Faktor  $k_0$  linear skaliert (vergl. Arrhenius-Ausdruck 2.55). Die Fluenzabhängigkeit wird bei sonst konstanten Parametern mit steigender Aktivierungsenergie steiler, und mit schneller elektronischer Ankopplung flacher. Zunächst werden nun die Grenzfälle einer ausschließlich durch Phononen bzw. Elektronen vermittelte Reibung diskutiert, obwohl im allgemeinen beide Mechanismen simultan aktiv sein können.

In einem durch Phononen getriebenen Szenario ( $\tau_{\text{el}} \rightarrow \infty$  ps) wird eine sehr gute Beschreibung der Daten für  $\tau_{\text{ph}}$  zwischen 0.5 und 3 ps erzielt. Abbildung 4.3 zeigt die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Daten für  $\tau_{\text{ph}}=1$  ps. Die transiente Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}(t)$  und die resultierende Rate  $R(t)$  sind in Abbildung 2.13 (S. 32) dargestellt. Für die Aktivierungsenergie sind die mittels thermischer Desorption bestimmten Werte gewählt:  $E_a=1.2$  eV für die Sättigungs- und 1.65 eV für die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung.[Pfn83] Dieser Unterschied bewirkt eine Änderung der modellierten Korrelationsbreite von 20 auf 18 ps (für die jeweilige Bedeckung), was ebenso innerhalb des Fehlers liegt, wie die gemessene Änderung von 20 auf 19 ps.

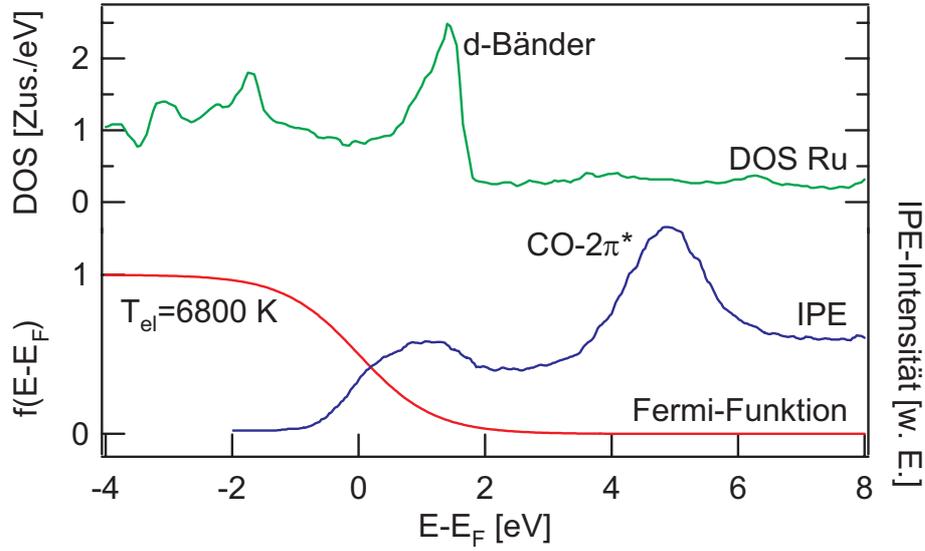
Eine Vorhersage des Modells wird durch die Daten nicht bestätigt: der 20%-Einbruch der Desorptionsausbeute bei Verzögerung Null (Abbildung 4.3 rechts). Wie bereits erwähnt, ist er eine Folge des in Abschnitt 2.1.5 diskutierten 10%-Dips in  $T_{\text{ph}}$ , welcher sich in einem durch Phononen getriebenen Szenario auf  $T_{\text{ads}}$

fortpflanzt und durch den Arrhenius-Ausdruck für die Desorptionsrate verstärkt wird. Da der Dip in  $T_{\text{ph}}$  durch eine Überhöhung in  $T_{\text{el}}$  verursacht wird (siehe Abbildung 2.6, S. 21), liegt die Vermutung nahe, den Dip in  $T_{\text{ads}}$  durch eine zusätzliche Ankopplung an die Elektronen zu kompensieren. Dies erfordert eine Kopplungszeit  $\tau_{\text{el}} \leq 0.5$  ps, was jedoch eine zu flache Fluenzabhängigkeit und damit zu viel Signal in den Flügeln der Zwei-Puls-Korrelation bewirkt. Der Dip ist eine charakteristische Vorhersage des Reibungsmodells für Systeme mit langsamer Kopplung an die Elektronen oder vorherrschender Kopplung an die Phononen wie CO/Ru(001) und CO/Cu(100)[Str96]<sup>9</sup>. Die Tatsache, daß der Dip experimentell für diese Systeme nicht beobachtet wird, läßt Zweifel an der generellen Gültigkeit des Modells aufkommen. Es sei jedoch angemerkt, daß die systematischen Fehler durch Interferenzeffekte um Verzögerung Null eine abschließende Beurteilung dazu für das System CO/Ru verhindern.

Rein elektronische Szenarios ( $\tau_{\text{ph}} \rightarrow \infty$  ps) mit kurzen Kopplungszeiten erzielen wie bereits erwähnt keine gute Übereinstimmung mit den Daten. Es wäre jedoch verfrüht, elektronische Mechanismen auszuschließen, da auch sie für etwas längere Kopplungszeiten  $2 \text{ ps} \leq \tau_{\text{el}} \leq 4 \text{ ps}$  zu einer guten Modellierung führen. Für  $\tau_{\text{el}} = 2$  ps folgt die Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  der Phonontemperatur  $T_{\text{ph}}$  (vergl. Abbildung 2.13, S. 32). Das Ergebnis eines solchen Modells ist quasi identisch mit dem durch Phononen getriebenen Szenario in Abbildung 4.3. Diese Zweideutigkeit ist dem Modell inhärent für elektronische Kopplungszeiten, die länger sind als die Elektron-Phonon-Equilibrierungszeit  $\tau_{\text{el-ph}} = C_{\text{ph}}/g (=1.6 \text{ ps}$  für Ruthenium bei Raumtemperatur).[Ger94] Das thermische Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen wird dann vom Adsorbat nicht mehr wahrgenommen.

Es bedarf also zusätzlicher Argumente, um zu entscheiden, ob die Desorption durch Elektronen oder Phononen des Substrates getrieben wird. Dazu soll im Folgenden die elektronische Struktur des Adsorbatsystems CO/Ru genauer betrachtet werden. Das Elektronenaffinitätsniveau des Adsorbats, welches für die Kopplung an das elektronische System des Substrates verantwortlich ist, ist das  $2\pi^*$ -Orbital. Es ist an der Bindung zu Metall beteiligt (Akzeptor-Orbital, siehe Abschnitt 3.4.2), eine zusätzliche Besetzung dieses Orbitals führt also zu einer Änderung der Bindungslänge und damit zur Schwingungsanregung der CO-Ru-Streckschwingung (der antibindenden Charakter bezüglich der C-O-Bindung sei hier nicht weiter von Interesse). Durch inverse Photoemission wurde seine energetische Lage auf 4.9 eV über dem Fermi-Niveau bestimmt (für Sättigungsbedeckung, für geringere Bedeckungen schiebt es zu geringeren Energien, bei der  $\sqrt{3}$ -Bedeckung liegt es bei 4.0 eV).[Ben87] In Abbildung 4.4 ist es zusammen mit der Zustandsdichte von Ruthenium[Pap86] und der Fermi-Verteilung (für die unter den experimentellen Anregungsbedingungen erreichte elektronische Temperatur) über der Energie aufgetragen. Es ist klar ersichtlich, daß durch die ther-

<sup>9</sup>Auf diesem System wurde das Auftreten eines sehr ausgeprägten Dips von den Autoren ignoriert (siehe hierzu auch[Den99]).



**Abbildung 4.4:** Zur Abschätzung der thermischen Besetzung des für die Desorption relevanten  $\text{CO-}2\pi^*$ -Orbitals [Ben87] durch heiße Elektronen ist dessen energetische Lage und die Fermi-Verteilung gezeigt (unten). Zusätzlich zu berücksichtigen ist die elektronische Zustandsdichte (DOS) für Ruthenium [Pap86]. Das Signal in den inversen Photoemissionsdaten um 1 eV wird durch die d-Band-Elektronen verursacht (siehe DOS).

mische Verteilung der Elektronen keine nennenswerte Population des  $2\pi^*$ -Orbital stattfindet. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß etwa  $10^{-4}$  Elektronen pro Rutheniumatom energetisch das  $2\pi^*$ -Orbital besetzen könnten. Da der ballistische Transport von Elektronen in Ruthenium vernachlässigt werden kann und nur die obersten Atomlagen durch den Laser angeregt werden (siehe Abschnitt 12), beträgt auch die Ausdringtiefe für Elektronen nur wenige Atomlagen. Berücksichtigt man zusätzlich die Tunnelbarriere hin zum Affinitätsniveau, so ist klar, daß eine derart geringe Besetzung keine Desorptionswahrscheinlichkeit von  $P_{\text{des}}=0.2$  verursachen kann.

Es sei angemerkt, daß aufgrund der energetischen Lage der  $2\pi^*$ -Resonanz weit über dem Fermi-Niveau für einen elektronischen Prozeß eher das DIMET-Bild angemessen ist (vergl. Abschnitt 36). Dieses zeichnet sich durch einen Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}$  aus, der stark mit der Temperatur und der Position des Adsorbats schwankt, was eine sehr schmale Zwei-Puls-Korrelationsbreite erwarten läßt. [Bra95] Dies ist ein weiteres Argument gegen einen elektronisch dominierten Prozeß.

Die Massenabhängigkeit des elektronischen Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}$  (Gleichung (2.62), S. 37) ermöglicht es, im Rahmen des elektronischen Reibungsmodell aus dem Effekt eines Isotopenaustausches auf die Desorptionsausbeute eine Aussage über die Relevanz des elektronischen Kanals zu treffen. Für einen

Isotopenaustausch von  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  gegen  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  ergibt sich danach ein zu erwartender Effekt von  $Y(^{28}[\text{CO}])/Y(^{31}[\text{CO}])=1.17$ ,  $\eta_{\text{el}}$  geht auch in die Berechnung der Desorptionswahrscheinlichkeit ein (Gleichung (2.60), S. 36). Die Stärke eines Isotopeneffekts ist prinzipiell durch die Änderung des Reibungskoeffizienten für verschiedene Massen im Verhältnis zur Steigung des entsprechenden Temperaturtransienten bestimmt. Eine identische Massenabhängigkeit des phononischen Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{ph}}$  ergäbe nach dem empirischen Reibungsmodell trotz vergleichbarer Temperaturtransienten einen Isotopeneffekt von lediglich 1.01, da  $\eta_{\text{ph}}$  hier nicht zusätzlich in die Berechnung der Desorptionswahrscheinlichkeit eingeht (Abschnitt 2.2.2, S. 30). Experimentell wurde kein Isotopeneffekt gefunden, was gegen eine elektronische Anregung spricht:  $Y(^{28}[\text{CO}])/Y(^{31}[\text{CO}])=0.98\pm 0.1$ .

Für eine durch Phononen vermittelte Anregung spricht hingegen, daß diese in Ruthenium sehr hohe Temperaturen erreichen (siehe Abbildung 2.13, S. 32). Dies ist eine Konsequenz der starken Elektron–Phonon-Kopplung: die Energie geht in das phononische System über, bevor die Elektronen ähnliche extreme Temperaturen erreichen können, wie in anderen Metallen, und bevor der Wärmetransport durch die Elektronen die Energie in das Substrat abführt. Verglichen mit anderen Adsorbatsystemen wird für CO/Ruthenium eine sehr hohe Fluenz benötigt, um überhaupt die CO-Desorption zu induzieren. Diese zusätzliche Energie kommt jedoch nicht dem elektronischen System zugute, sondern die Gitterphononen werden auf Temperaturen nahe dem Gleichgewichtsschmelzpunkt geheizt. Das ist zwar weit über der Temperatur, bei der in thermischer Desorption (bei Heizraten von 1-10 K/s) das Signal maximal ist, die Temperatur fällt jedoch in  $\approx 100$  ps wieder ab. An dieser Stelle kommt natürlich der präexponentielle Faktor zum tragen, er wird in Abschnitt 4.4.1 ausführlich diskutiert. Um die Ergebnisse vorwegzunehmen zeigt sich dabei, daß die beobachtete hohe Desorptionswahrscheinlichkeit trotz der kurzen Zeitspanne aufgrund der hohen Aktivierung plausibel ist.

Die Modellierung ergibt für den Fall der durch Phononen getriebene Desorption eine sehr kurze Kopplungszeit von  $\tau_{\text{ph}}=1$  ps. Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, stellt die Kopplung an Phononen einen Mechanismus dar, der für  $\nu_{\text{ads}} < 2\nu_{\text{D}}$  die Energierelaxationszeit  $T_1 = \tau_{\text{ph}}$  der entsprechenden Schwingung erklären kann. Da diese Bedingung auch für die CO-Desorption von Ruthenium erfüllt ist ( $\nu_{\text{D}}=417 \text{ cm}^{-1}$  für Ruthenium,  $\nu_{\text{ads}}=452 \text{ cm}^{-1}$  für die CO–Ru-Streckschwingung), soll im Folgenden geprüft werden, ob die kurze, aus der Modellierung gewonnene Kopplungszeit physikalisch sinnvoll ist. Nun ist die IR-Linienbreite  $\Delta\omega_{\text{FWHM}}$  der betreffenden Schwingung durch die Dephasierungszeit  $T_2$  bestimmt, welche sich aus der Energierelaxationszeit  $T_1$  und der reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  zusammensetzt: [Boy92]

$$\frac{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}{2\pi} = \frac{2}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2^*} \quad \Rightarrow \quad T_1 \geq \frac{1}{2}T_2 = \frac{2\pi}{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}. \quad (4.12)$$

$T_2$ , und damit die IR-Linienbreite stellt also eine untere Schranke für die Energierelaxationszeit  $T_1$  dar (für langsame reine Dephasierung  $T_2^* \rightarrow \infty$  ps gilt die

Gleichheit, falls z. B. keine Kollisionen stattfinden). Bei Raumtemperatur wurde mit Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS) eine Linienbreite der CO–Ru-Streckschwingung von  $\Delta\omega_{\text{FWHM}}=5\text{ cm}^{-1}$  gemessen[Jak98], woraus sich eine untere Schranke für die Energierelaxationszeit  $T_1$  und damit für die Kopplungszeit  $\tau_{\text{ph}}$  von  $T_1 = \tau_{\text{ph}}=1\text{ ps}$  ergibt. Da diese Kopplung jedoch mit steigender Temperatur zunehmend effektiv wird[Per84] und unter den genannten Anregungsbedingungen extrem hohe Phonontemperaturen erreicht werden, sind selbst Kopplungszeiten von  $\tau_{\text{ph}}<1\text{ ps}$  durchaus plausibel.

Zusammenfassend sprechen alle Argumente gegen einen durch Elektronen vermittelten, über das  $2\pi^*$ -Orbital ablaufenden Anregungsmechanismus für die CO-Desorption von Ruthenium. Vielmehr lassen sich die Daten sehr gut durch einen Anregungsmechanismus über die Phononen erklären, die dabei bestimmte Kopplungszeit ist mit IR-Absorptionsspektroskopie verträglich. Aufgrund der starken Elektron–Phonon-Kopplung ist dieser durch Phononen vermittelte Zweig in Ruthenium immer sehr effektiv. Das elektronische und das phononische System werden in Ruthenium selbst durch fs-Pulse mit 1.55 eV Photonenenergie nicht ausreichend stark (und langandauernd) aus dem Gleichgewicht gebracht, um einen durch Elektronen getriebenen Mechanismus klar von einem durch Phononen getrieben zu trennen. Aufgrund der sehr schnellen Thermalisierung der Elektronen ist auch für eine höhere Photonenenergie keine Verstärkung des elektronischen Zweigs zu erwarten, da eine thermische Verteilung heißer Elektronen mit dem Adsorbat wechselwirkt. Eventuell könnte man über einen DIET-Prozeß mit einer Photonenenergie über der Schwelle zur Besetzung des  $2\pi^*$ -Orbital diesen durch Elektronen getriebenen Prozeß auslösen.<sup>10</sup>

## 4.4 Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und Dynamische Kühlung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das empirische Reibungsmodell genutzt, um aus dem qualitativen Verlauf der Fluenzabhängigkeit und der Zwei-Puls-Korrelation Aussagen über den Anregungsmechanismus zu treffen. Im Folgenden wird nun diskutiert, inwieweit auch quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen ist. Dies ist ein wichtiger Test für die Gültigkeit der Grundannahmen des Reibungsmodells.

### 4.4.1 Abweichung vom Arrhenius-Verhalten

Um das Modell mit der experimentell bestimmten Desorptionswahrscheinlichkeit in quantitative Übereinstimmung zu bringen, wird ein präexponentieller Faktor

<sup>10</sup>Für einen solchen Prozeß ist jedoch nur ein sehr kleiner Wirkungsquerschnitt zu erwarten, da die Lebensdauer eines Elektrons in diesem Zustand nur  $\approx 0.5\text{ ps}$  beträgt[Wur97].

von  $k_0=5\times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  angepaßt (siehe Abbildung 4.3). Dies gilt unter der Voraussetzung, daß im Zwei-Temperatur-Modell kein Parameter frei ist: als Fluenz wird der mit der Ausbeute gewichtete Mittelwert zur Berechnung der Temperaturen gewählt. Der Boltzmann-Faktor im Arrhenius-Ausdruck zur Berechnung der Desorptionsrate bewirkt jedoch eine empfindliche (weil exponentielle) Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Temperatur, kleine Fehler werden hier verstärkt. Eine experimentelle Überprüfung der Oberflächentemperatur wäre durch eine Pump-Probe-Messung möglich, wobei als Probe eine auf die Oberflächentemperatur geeichte Reflektivitätsmessung mit fs-Pulsen in Frage käme, welche nach der Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen durchgeführt wird (vergl. Abschnitt 2.1.6, S. 24). Ein derartiger Aufbau ist an unserem Experiment jedoch nicht implementiert. Da die experimentell bestimmte Zerstörungsschwelle für die Fluenz jedoch nach dem Zwei-Temperatur-Modell in etwa den Schmelzpunkt von Ruthenium als Maximalwert für die Phononentemperatur ergibt, beträgt der Fehler der berechneten Temperaturen vorsichtig abgeschätzt nicht mehr als 20%. Für die Desorptionswahrscheinlichkeit würde sich daraus ein Fehler von maximal einem Faktor 3 ergeben.

Der für die Sättigungsbedeckung experimentell bestimmte Wert für den präexponentiellen Faktor  $k_0=5\times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  liegt jedoch etwa eine Größenordnung unter dem Gleichgewichtswert, welcher durch thermische Desorptionsspektroskopie [Pfm83] für die gleiche Bedeckung gefunden wurde:  $k_0=1\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . Darüber hinaus ergeben diese Gleichgewichtsstudien für die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung einen um drei Größenordnungen größeren Wert von  $k_0\approx 1\times 10^{17} \text{ s}^{-1}$ . Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Verhältnis der Desorptionsausbeute zwischen der Sättigungs- und der  $\sqrt{3}$ -Bedeckung von  $P_{\text{des}}(\text{Sätt.})/P_{\text{des}}(\sqrt{3})=1.9\pm 0.6$  steht in klarem Widerspruch zu diesen Gleichgewichtswerten für  $k_0$ . Das gemessene Verhältnis läßt sich allein durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie der beiden Bedeckungen erklären ( $E_a=1.2$  bzw.  $1.65 \text{ eV}$  für die Sättigungs- bzw.  $\sqrt{3}$ -Bedeckung, [Pfm83]), es bleibt eine Diskrepanz von drei Größenordnungen.

Das Gleichgewichtskonzept des Arrhenius-Verhaltens für die Desorptionsrate versagt also offensichtlich im Falle fs-laserinduzierter Desorption. Eine dynamische Interpretation des präexponentiellen Faktors bleibt jedoch gültig. Hier nach entspricht  $k_0$  der Versuchsfrequenz des Adsorbats, mit einer durch den Boltzmann-Faktor bestimmten thermischen Aktivierung zu desorbieren. Diese Versuchsfrequenz entspricht nun der Stoßfrequenz des Metalls mit dem Adsorbat, also ungefähr der Frequenz der CO–Ru-Streckschwingung. Für diese wurde mit IRAS (Infrarot-Absorptionsspektroskopie) ein Wert von  $\nu_{\text{ads}}=1.3\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$  gemessen, welcher zusätzlich nur schwach von der Bedeckung abhängt. [Jak98]

### 4.4.2 Flugzeitspektroskopie: Dynamische Translationskühlung

Die Untersuchung der Flugzeitspektren und damit der Translationsenergie der desorbierenden Moleküle ist eine relativ leicht zu implementierende Messung einer Energieverteilung des Endzustandes (siehe dazu Abschnitt 56).<sup>11</sup> Mit den Ergebnissen lassen sich Aussagen über den Energieübertrag an das Adsorbat während der Desorptionsreaktion machen.

Bei den üblichen Implementierungen der Flugzeitspektroskopie (sei es durch REMPI oder, wie in unserem Fall, durch zeitaufgelöste Massenspektroskopie) wird die Dichte der desorbierten Moleküle im Detektionsvolumen gemessen. Physikalisch relevanter ist jedoch die Geschwindigkeitsverteilung des Flusses von Molekülen weg von der Oberfläche, da die Moleküle bei laserinduzierter Desorption während einer sehr kurzen Zeitspanne desorbieren. Für eine thermische Verteilung der Temperatur  $T$  der desorbierenden Moleküle erwartet man eine Verteilung der Geschwindigkeit  $v$  nach Maxwell-Boltzmann ( $E_{\text{trans}} = mv^2/2$ )

$$g(v) dv \propto v^2 e^{-bv^2} dv \quad \text{mit} \quad b = \frac{1}{v^2} \frac{E_{\text{trans}}}{2k_{\text{B}}T}. \quad (4.13)$$

Diese Dichteverteilung transformiert sich in eine Geschwindigkeitsverteilung des Flusses  $j(v)$  nach [Has95, Zim95]

$$j(v) dv = v g(v) dv. \quad (4.14)$$

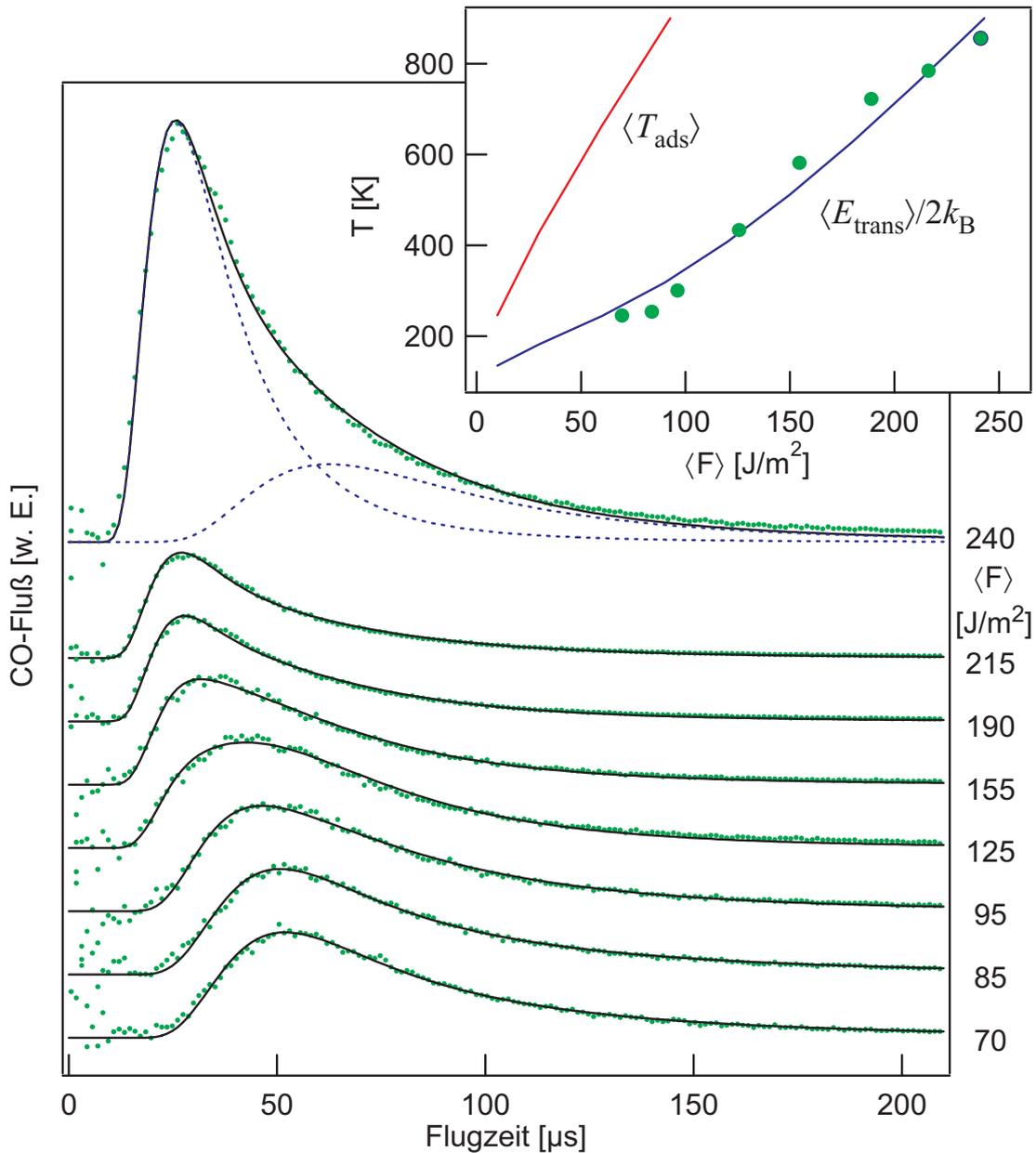
Ausgehend hiervon soll nun eine Verteilung von Flugzeiten  $t = d/v$  für die Strecke  $d$  hergeleitet werden:

$$n_{\text{Fluß}}(t) dt = j(v) \left| \frac{dv}{dt} \right| dt = Ad^4 t^{-5} e^{-b(d/t-v_0)^2} dt \quad (4.15)$$

(die Jacobi-Determinante liefert  $d/t^2$ ). In dieser sogenannten modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilung, welche üblicherweise zur Beschreibung der experimentellen Daten verwandt wird, wurde die Anfangsgeschwindigkeit  $v_0$  neu eingeführt, um durch einen zusätzlichen Parameter flexibler die experimentellen Ergebnisse beschreiben zu können.  $A$  ist eine Normierungskonstante die den Raumwinkel der Detektion und die Nachweisempfindlichkeit einschließt.

Um die gemessenen Flugzeitverteilungen mit der Verteilungsfunktion (4.15) anzupassen, müssen diese zunächst in die Flußdomäne transformiert werden. Hierfür gilt wieder Gleichung (4.14): da sich langsame Moleküle länger im Detektionsvolumen aufhalten als schnelle, werden sie mit größerer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Abbildung 4.5 zeigt die in die Flußdomäne transformierten

<sup>11</sup>Die Messung beispielsweise der Rotationsanregung im Endzustand setzt laserspektroskopische Meßverfahren voraus (z. B. REMPI-“resonantly enhanced multiphoton ionization”, resonant verstärkte Mehrphotonenionisation).



**Abbildung 4.5:** Flugzeitverteilungen desorbierender CO's von der sättigungsbedeckten (001)-Oberfläche von Ruthenium ( $T_S=100$  K) induziert durch 130 fs-Laserpulse der angegebenen Fluenz. **Oben:** Die Translationstemperatur als Funktion der Fluenz, verglichen mit der Adsorbattemperatur  $\langle T_{\text{ads}} \rangle$  aus Modellrechnungen (siehe Text). Die Linie durch die Datenpunkte wurde daraus unter Annahme der im folgenden Abschnitt diskutierten Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Translationsenergie berechnet (s. Abb. 4.8, S. 84).

Flugzeitverteilungen der CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Rutheniumoberfläche induziert durch 130 fs-Pulse mit verschiedener Fluenz (anfängliche Oberflächentemperatur  $T_S=200$  K). Wie exemplarisch für eine Fluenz von  $\langle F \rangle = 240$  J/m<sup>2</sup> dargestellt, wurden die Daten mit zwei modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilungen angepaßt (gestrichelte Linien). Dies ist für eine sinnvolle Beschreibung der Daten notwendig und spiegelt die Bereiche unterschiedlicher Fluenz innerhalb des räumlichen Pulsprofils wieder. An dieser Stelle soll dem Auftreten von zwei Komponenten keine weitere physikalische Bedeutung zugeschrieben werden. Die resultierenden angepaßten Verteilungen (durchgezogene Linien) stellen eine sehr gute Beschreibung der Daten dar. Sie sollen nun genutzt werden, um die mittlere Translationsenergie zu berechnen. Dazu werden jeweils die ersten Momente  $M_i$  der Verteilung numerisch berechnet: [Has95, Zim95]

$$M_i = \int_0^\infty dv v^i g(v) = \int_0^\infty dt \left( \frac{d}{t} \right)^i n_{\text{Fluß}}(t). \quad (4.16)$$

Ausgehend von diesen Momenten läßt sich nun die mittlere Geschwindigkeit  $\langle v \rangle$  und Translationsenergie  $\langle E_{\text{trans}} \rangle$  bestimmen

$$\langle v \rangle = \frac{M_2}{M_1} \quad \text{und} \quad \langle E_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \frac{M_3}{M_1}. \quad (4.17)$$

Für eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung würden sich  $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 2k_B T$  ergeben, weshalb die Translationsenergie üblicherweise in der Temperatur  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_B$  angegeben wird. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß es sich um eine thermische Verteilung handelt, es soll vielmehr den Vergleich mit Temperaturen von an der Desorption beteiligten Systemen erleichtern. Für den betrachteten Fluenzbereich  $\langle F \rangle = 70\text{--}240$  J/m<sup>2</sup> ergeben sich Translationstemperaturen von  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / (2k_B) = 250\text{--}850$  K und mittlere Geschwindigkeiten von  $\langle v \rangle = 500\text{--}900$  m/s.

Die Translationstemperaturen sind in Abbildung 4.5 gegen die Fluenz aufgetragen. Sie liegen jeweils um einen Faktor 2–3 unter der mit der Desorptionsrate gewichteten mittleren Adsorbattemperatur  $\langle T_{\text{ads}} \rangle$ , die nach dem empirischen Reibungsmodell für die jeweilige Fluenz berechnet wurde.

Es ist jedoch zu beachten, daß angesichts der hohen Desorptionswahrscheinlichkeit und der kurzen Zeitspanne, während der die Desorption stattfinden (ca. 10 ps, vergl. Abbildung 2.13, S. 32) die Dichte von desorbierenden Teilchen direkt an der Oberfläche sehr hoch ist, was zu einer nicht zu vernachlässigenden Wahrscheinlichkeit von Stößen und damit einer Umverteilung der Geschwindigkeitskomponenten führt.<sup>12</sup> [Cow78] Die Stoßwahrscheinlichkeit ist dabei besonders

<sup>12</sup>Stöße sind zu vernachlässigen, falls  $N\sigma \ll 1$ , wobei die  $N$  die Flächendichte und  $\sigma$  den Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Dieser kann durch die maximale Flächendichte der Bedeckung abgeschätzt werden, welche durch Repulsion bestimmt ist ( $1/N_{\text{max}} \approx \sigma$ ). Ebenfalls entscheidend für die Stoßwahrscheinlichkeit ist die Zeitspanne  $\tau (=10$  ps) der Desorption. Für  $\tau \gg R/\alpha$  mit dem Pump-Puls-Radius  $R (=2$  mm) und der thermischen Geschwindigkeit  $\langle v \rangle (=900$  m/s) sind Stöße aufgrund der Ausdünnung durch den Fluß nicht zu erwarten. Beide Bedingungen sind unter den Anregungsbedingungen offensichtlich nicht erfüllt. [Cow78]

hoch für Teilchen mit geringer Geschwindigkeit  $v_z$  senkrecht zur Oberfläche, da der Fluß die schnellen Teilchen rasch verteilt. Die Umverteilung wird aufgrund der durch die Oberfläche vorgegebenen Symmetrie also in erster Linie zugunsten der Desorption entlang der Oberflächennormale stattfinden.<sup>13</sup> Abgesehen davon, daß sich die Winkelverteilung dadurch in Richtung der Oberflächennormale „fokussiert“, findet auch eine Umverteilung der mittleren Geschwindigkeit in Richtung Oberflächennormale statt.[Cow78] Die Stöße bewirken also eher eine Erwärmung der Geschwindigkeitsverteilung entlang der Oberflächenormale, die beobachtete starke Kühlung der Translationsenergie im Vergleich zur Oberflächentemperatur wird demnach eher noch unterschätzt. Es sei angemerkt, daß der Beitrag durch Stöße durch eine Einbeziehung der Winkelverteilung berücksichtigt werden kann.[Cow78]

Ein weitere Unsicherheit in der quantitativen Bestimmung des Effektes der Translationskühlung ist die Oberflächentemperatur. Wie in Abschnitt 4.4.1 (S. 76) diskutiert, ist dieser Fehler jedoch nur mit ca. 20% zu veranschlagen.

### 4.4.3 Diskussion: Klassische Trajektorienrechnungen und mikroskopische Reversibilität

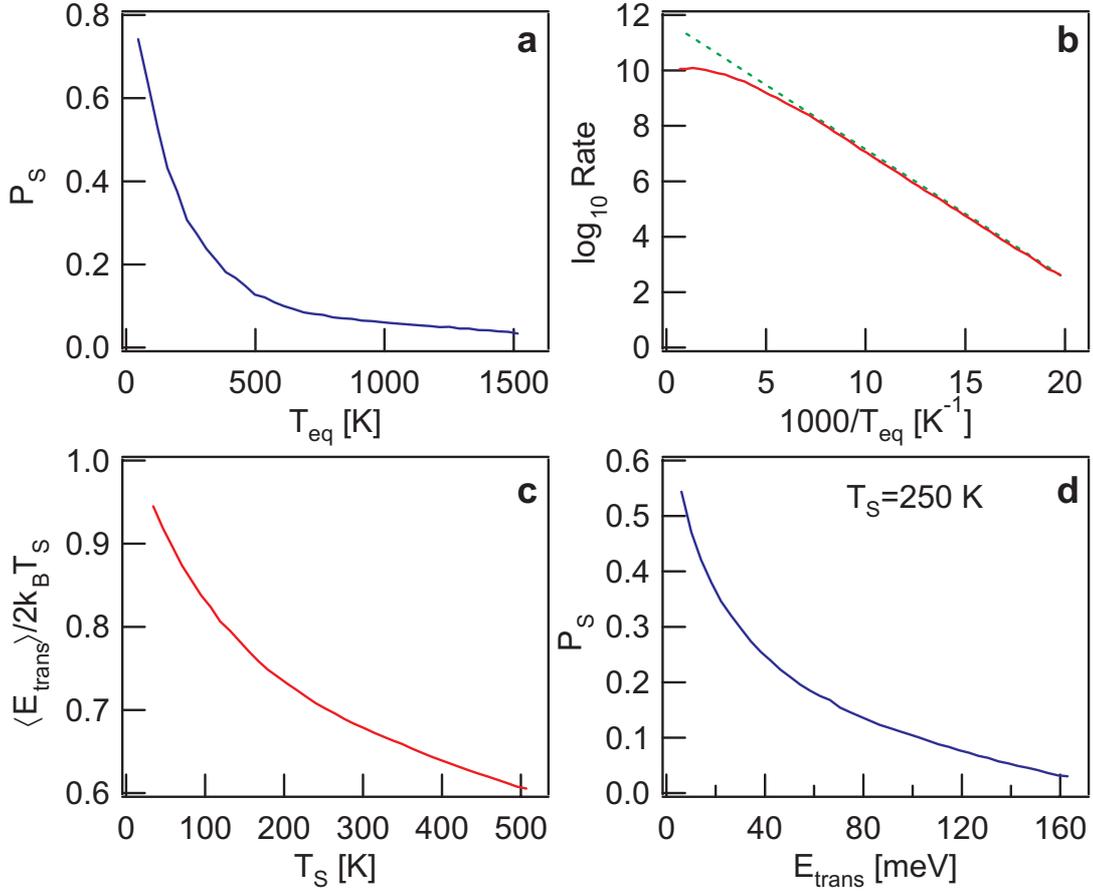
In diesem Abschnitt soll nun eine mögliche, dynamische Ursache für das beobachtete nichtthermische Verhalten, also für die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Kühlung der Translation bei der Desorption diskutiert werden. Theoretisch wurde diese Problematik von Tully mit Hilfe klassischer Trajektorienrechnungen mit realen Wechselwirkungspotentialen (Lennard-Jones) für das Edelgas Argon auf Platin behandelt.<sup>14</sup>[Tul81] Im Folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt werden.

Betrachtet wird ein geschlossenes System, in dem sich die Edelgasmoleküle mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht befinden, bevor das System plötzlich evakuiert wird. Die Berechnung klassischer Trajektorien der Teilchen auf einer stochastischen Basis führt auf deren Haftwahrscheinlichkeit  $P_S(T_{\text{eq}})$  als Funktion der Gleichgewichtstemperatur  $T_{\text{eq}}$ . Dabei werden nur Teilchen berücksichtigt, welche mit der Oberfläche equilibriert waren (gefangen mit einer Bindungsenergie  $< 3k_B T_{\text{eq}}$ ). Die Ergebnisse der Rechnungen von Tully sind in Abbildung 4.6a reproduziert.  $P_S$  nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Ausgehend hiervon kann die Desorptionsrate  $k(T_{\text{eq}})$  als Funktion der Temperatur bestimmt werden. In Abbildung 4.6b ist das Ergebnis in einer Arrhenius-Auftragung ( $\log_{10} k$  über  $1/T_{\text{eq}}$ ) dargestellt. Für ein Arrhenius-Verhalten

$$k = k_0 e^{-E_a/(k_B T_{\text{eq}})} \quad (4.18)$$

<sup>13</sup>im Falle elastischer Stöße zwischen harten Kugeln

<sup>14</sup>Es wurde auch Xenon untersucht, ich beschränke mich jedoch auf Argon, da das Massenverhältnis Ar/Pt etwa dem von CO/Ru entspricht.

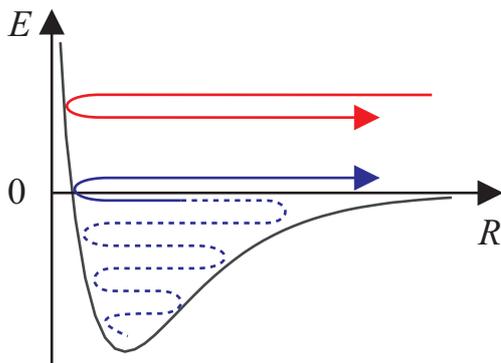


**Abbildung 4.6:** Ergebnisse der klassischen Trajektorienrechnungen für Ar/Pt von Tully.[Tul81] Die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit  $P_S$  (a) bewirkt eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten für die Desorptionsrate (b). Die mittlere Translationsenergie ist kühler als die Oberfläche (c), was einer Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit  $P_S$  von der Translationsenergie entspricht (d, bei  $T_S=250$  K).

erwartet man in dieser Auftragung eine Gerade, wobei die Steigung die Aktivierungsenergie  $E_a$  angibt und der Achsabschnitt der Abszisse  $k_0$  beträgt (gestrichelte Linie). Es zeigt sich eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten bei hohen Temperaturen.

Die Trajektorienrechnungen lassen sich aber auch zur Berechnung der mittleren Energie  $\langle E_{trans} \rangle$  der desorbierenden Teilchen nutzen. In Abbildung 4.6c ist die auf die Oberflächentemperatur normierte Translationsenergie  $\langle E_{trans} \rangle / 2k_B T_S$  als Funktion der Oberflächentemperatur dargestellt. Zu beobachten ist eine Kühlung der Translation im Vergleich zur Oberflächentemperatur, die mit steigender Oberflächentemperatur zunimmt.

Beide Phänomene, die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Translationskühlung lassen sich in dem folgenden dynamischen Bild verstehen. Der



**Abbildung 4.7:** Ein Teilchen kann maximal mit einer Translationsenergie desorbieren, welche dem Energieübertrag pro Stoß von der Oberfläche entspricht. Umgekehrt adsorbiert ein Teilchen aus der Gasphase nur, wenn es in einem Stoß seine gesamte Energie abgeben kann. Beide Prozesse entsprechen einem energieabhängigen Haftkoeffizienten. Diese mikroskopische Reversibilität ist hier für ein Adsorptionspotential ohne Barriere illustriert.

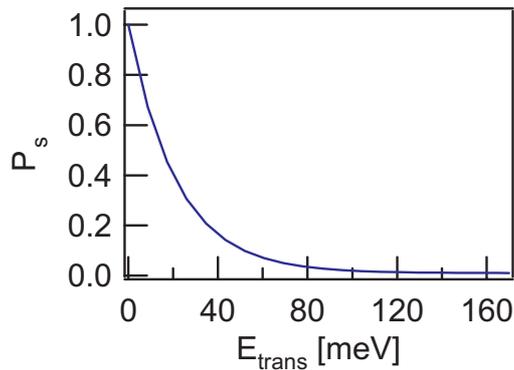
Energieübertrag  $\Delta E$  pro Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche ist kleiner als  $k_B T$  und nimmt mit steigender Temperatur ab. Für die Translationsenergie der desorbierenden Teilchen folgt daraus direkt eine Kühlung, denn um mit der Oberflächentemperatur zu equilibrieren, wären nach dem Bruch der Bindung noch weitere Stöße mit der Oberfläche nötig. Weitere Stöße finden aber nicht mehr statt, eben weil die Bindung gebrochen ist und das Teilchen desorbiert. Diese Situation ist in [Abbildung 4.7](#) illustriert.

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität läßt sich die Desorption als inverser Prozeß der Adsorption betrachten, wobei beide Prozesse einer energieabhängigen Haftwahrscheinlichkeit  $P_S$  entsprechen. Aus der Verteilung der Translationsenergie läßt sich demnach für Ar/Pt bei einer Oberflächentemperatur von  $T_S=250$  K eine Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit  $P_S$  von der Translationsenergie berechnen, wie sie in [Abbildung 4.6d](#) dargestellt ist. Diese Abhängigkeit spiegelt die Größenordnung des Energieübertrags pro Stoß wieder.

Auch die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten, also die relative Abnahme der Desorptionswahrscheinlichkeit bei hohen Temperaturen ([Abbildung 4.6b](#)), ist durch einen Energieübertrag kleiner als  $k_B T$  zu erklären. Die reduzierte Effizienz des Energietransfers bei steigenden Temperaturen bedeutet, daß bei konstanter Stoßfrequenz der effektive präexponentielle Faktor für die Desorptionsrate mit steigender Temperatur abfällt. Zusätzlich bewirkt die Desorption eine Unterbesetzung der Zustände nahe der Barriere im Vergleich zu einer thermischen Verteilung. Diese Unterbesetzung führt wiederum zu einer Abnahme der Desorptionsrate.

Die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Translationskühlung sind also eine direkte Folge der Dynamik des Energieübertrags. Die vorgestellte Interpretation trifft auch auf die fs-laserinduzierte Desorption zu. Das plötzliche Evakuieren des Systems bei Tully entspricht hier der ultraschnell induzierten Desorption. Zu beachten ist jedoch folgender Unterschied: Als Folge der Laseranregung wird die Oberfläche mit einer extremen Heizrate erwärmt, während sie bei Tully ihre konstante Temperatur beibehält.

Aus der gemessenen Kühlung in der Translation ([Abbildung 4.5](#) oben) läßt



**Abbildung 4.8:** Die aus der Translationskühlung berechnete Haftwahrscheinlichkeit von CO bei ca. 2000 K als Funktion der kinetischen Energie. Der mittlere Energieübertrag bei einem Stoß mit der Oberfläche entspricht 40 meV.

sich also der Haftkoeffizient als Funktion der kinetischen Energie bestimmen. In Abbildung 4.8 ist die Abhängigkeit dargestellt, die zu der in Abbildung 4.5 dargestellten Übereinstimmung mit den Daten führt (durchgezogene Linie durch die Datenpunkte). Die Haftwahrscheinlichkeit (bei ca. 2000 K) nimmt sehr schnell mit der Energie ab, der effektive Energieübertrag pro Kollision läßt sich damit auf etwa 40 meV bestimmen<sup>15</sup>. Dies entspricht ziemlich genau der Phononenenergie von 38 meV (energiereichste Festkörperphononen)[Mit95], was einen durch Phononen getriebenen Desorptionsmechanismus stützt. Der effektive Energieübertrag ist deutlich geringer als der für Ar/Pt berechnete von 50 meV (Abbildung 4.6d), welcher allerdings aus der Haftwahrscheinlichkeit bei einer Oberflächentemperatur von  $T_S=250$  K folgt.

Abschließend sei angemerkt, daß die diskutierten dynamischen Effekte nach den Trajektorienrechnungen von Tully auch zu einer Abweichung der Winkelverteilung von einer für thermische Prozesse zu erwartenden Cosinus-Verteilung bewirken. In eine genauere Untersuchung der Abweichung fs-laserinduzierter Desorption von thermischem Verhalten sollte also die Winkelverteilung mit einbezogen werden.

## 4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die vorgestellten Messungen der CO-Desorption induziert durch fs-Laserpulse wird bis zur Zerstörschwelle des Rutheniums kein Indiz für einen durch Elektronen vermittelten Anregungsmechanismus gefunden, was auf eine nicht ausreichende Besetzung des CO- $2\pi^*$ -Orbital durch die Verteilung heißer Elektronen zurückzuführen ist. Vielmehr sind die Ergebnisse durch Wechselwirkung mit den Phononen des Substrats zu beschreiben, welche aufgrund der effektiven Elektron-Phonon-Kopplung sehr stark geheizt werden.

In der Reaktionsrate und in der Translationsenergie der desorbierenden Moleküle werden jedoch erhebliche Abweichungen vom Gleichgewichtsverhalten ge-

<sup>15</sup>Die Fläche unter der Kurve entspricht  $P_S(0 \text{ meV}) \times 40 \text{ meV}$ .

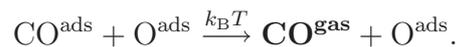
funden, welche die Dynamik der ultraschnell induzierten Desorptionsreaktion widerspiegeln.

Ein besseres Verständnis dieser Dynamik und Aussagen über die Bedeutung der dynamische Effekte beim Übergang zu Gleichgewichtsbedingungen ließen sich durch Variation der Pulsdauer gewinnen. Von Interesse wäre dabei die absoluten Desorptionsausbeute, welche jedoch die Kenntnis der Winkelverteilung voraussetzt. An der Bestimmung der Winkelverteilung scheiterten bisherige Experimente dazu aufgrund experimenteller Schwierigkeiten. Auch aus der Abhängigkeit der Flugzeitverteilung und damit der Translationskühlung von der Pulsdauer ließen sich Rückschlüsse auf die dynamischen Effekte ziehen.

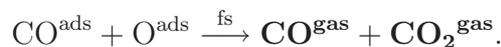


# 5 Desorption und Oxidation von CO/O/Ru(001) induziert durch fs-Laserpulse

Ist neben CO auch Sauerstoff auf der Rutheniumoberfläche adsorbiert, so existieren prinzipiell zwei Reaktionspfade: die Oxidation und die Desorption. In Folge von thermischem Heizen wird allerdings ausschließlich die Desorption von CO beobachtet.<sup>1</sup>



Die substratvermittelte Anregung des Koadsorbatsystems mit fs-Laserpulsen führt jedoch neben der Desorption auch auf den für dieses System bisher nicht beobachteten Reaktionspfad der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub>:



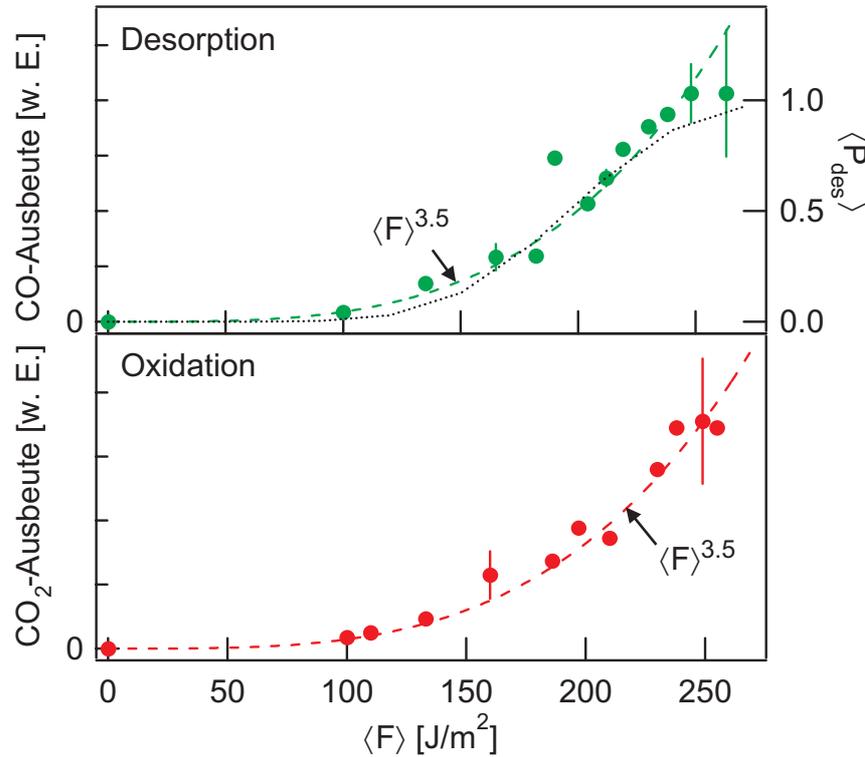
Aus der Untersuchung der ultraschnellen Dynamik dieser Reaktionen und durch einen Isotopeneffekt läßt sich im Rahmen der beschriebenen Modelle der Mechanismus der CO-Oxidation ableiten. Unterstützende Ergebnisse theoretischer Untersuchungen festigen das Bild einer durch Elektronen vermittelten Aktivierung des atomaren Sauerstoffs zur CO-Oxidation, welche stattfindet, bevor alles CO durch Anregung über die Phononen desorbiert ist. Dieser elektronische Anregungsmechanismus für die CO-Oxidation bleibt auch bei Anregung mit Pulsen von längerer Dauer gültig.

## 5.1 Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation

Die Ausgangspunkt der hier vorgestellten Messungen ist durch das in Abschnitt 3.4.3 (S. 62) beschriebene Koadsorbatsystem gegeben. Die O-Bedeckung beträgt 0.5 ML, die CO-Bedeckung ca. 0.26 ML. Nach Anregung mit fs-Laserpulsen (800 nm,  $\langle F \rangle = 100\text{--}270 \text{ J/m}^2$ ) wird mit dem Massenspektrometer neben der

---

<sup>1</sup>Vergl. Abschnitt 3.4.3 (S. 62). Der Sauerstoff desorbiert erst bei deutlich höheren Temperaturen (1300–1500 K) als CO (300–500 K).



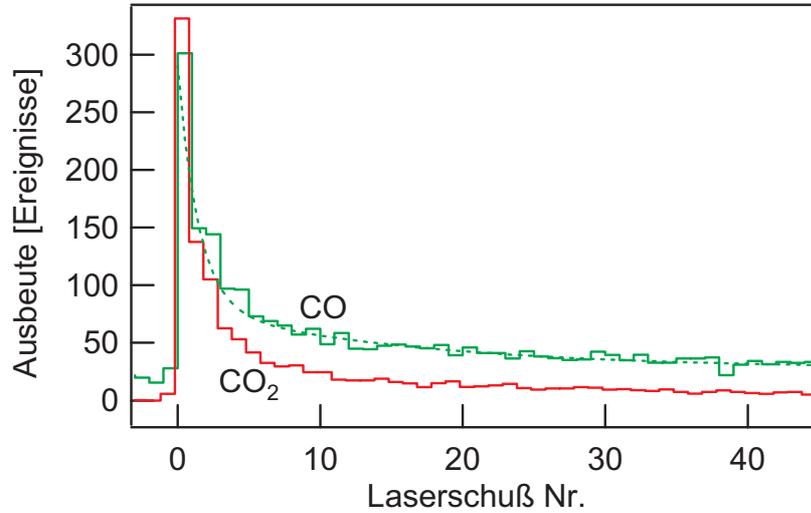
**Abbildung 5.1:** Fluenz-Abhängigkeit der Desorption (oben) und Oxidation (unten) von CO/O/Ru(001) induziert durch 130 fs-Pulse (800 nm). Das Verhältnis der Ausbeuten beträgt 35 zugunsten der Desorption. Da beide Reaktionen durch ein Potenzgesetz mit  $n=3.5$  parametrisiert werden können, ist dieses Verzweungsverhältnis konstant. (Messung im Strommodus bei  $T_S=100$  K.) Die gepunktete Kurve im oberen Graph zeigt eine Modellrechnung, welche die Sättigung der Desorption berücksichtigt (jedoch bleibt der Anstieg der effektiven Fläche unberücksichtigt, siehe Text).

Desorption von CO auch die Bildung von  $\text{CO}_2$  beobachtet. Wird die mit O bedeckte Oberfläche bei Temperaturen über der CO-Desorptionstemperatur mit CO aus der Gasphase in Kontakt gebracht wird, so kommt es nicht zur Bildung von  $\text{CO}_2$ . Ebenso hängt die  $\text{CO}_2$ -Ausbeute bei Koadsorption von der CO-Bedeckung ab. Die Reaktion läuft also offensichtlich nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab, bei dem beide Edukte chemisorbiert an der Oberfläche miteinander reagieren<sup>2</sup>. [Eng79] Der Verbrauch von adsorbiertem Sauerstoffs während einer Meßreihe erweist sich als vernachlässigbar.

Das Verhältnis zwischen Desorptions- und Oxidationsausbeute beträgt bei einer Pulsdauer von 130 fs ca. 35 zugunsten der Desorption. Dieser Wert ist jedoch nur ein Maß für die Desorption entlang der Oberflächennormale.<sup>3</sup> Die Abhängig-

<sup>2</sup>Im Gegensatz zum Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem ein chemisorbiertes Edukt mit einem zweiten aus der Gasphase reagiert.

<sup>3</sup>Um das absolute Verzweungsverhältnis zu bestimmen ist die Messung und Integration der



**Abbildung 5.2:** Abklingkurven der Ausbeute für beide Reaktionspfade bei 0 ps Verzögerung in den Zwei-Puls-Korrelationsmessungen (Einzelereignismodus bei  $T_S=100$  K). Für die Desorption ergibt die Auswertung  $\langle P_{\text{des}} \rangle = 0.7 \pm 0.1$  (80% im schnellen Kanal, gestrichelte Kurve).

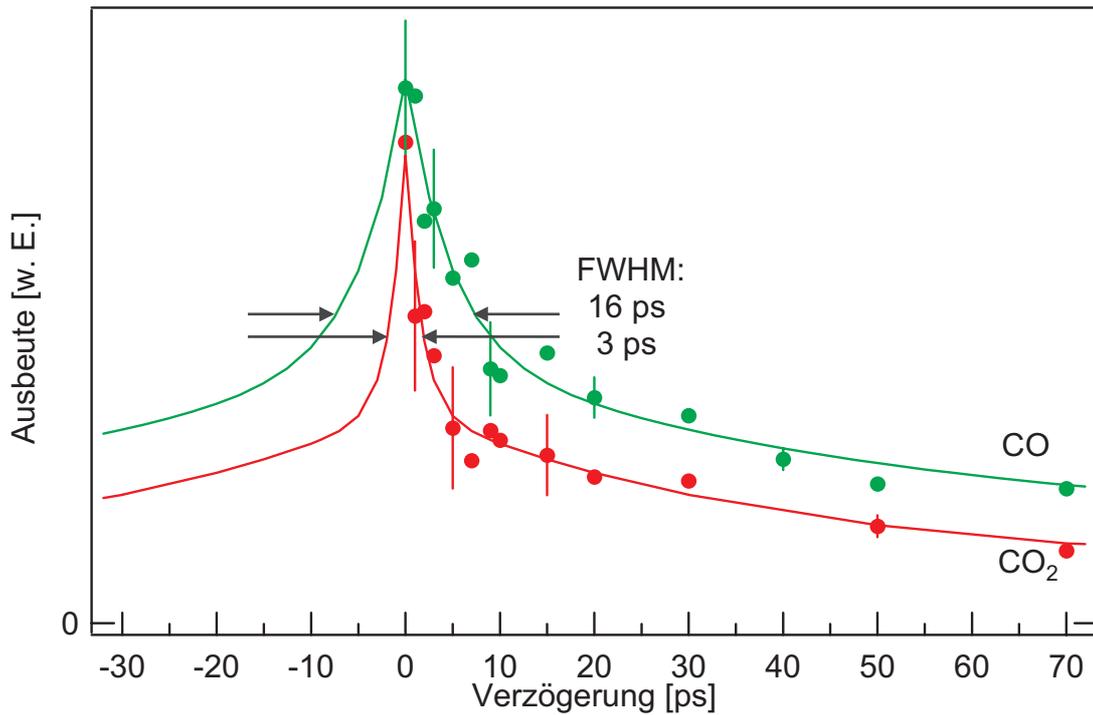
keit der Desorptions- und Oxidationsausbeute von der absorbierten, mit der Ausbeute gewichteten Fluenz ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Gestrichelt eingezeichnet ist die Parametrisierung durch das Potenzgesetz, mit dem die Wichtung bei der Mittelwertbildung durchgeführt ist. Für beide Fälle findet sich  $n=3.5 \pm 0.5$ , gleiche Werte auf der Ordinate bedeuten also auch gleiche eingestrahelte Pulssintensitäten. Das Verzweungsverhältnis von 35 zugunsten der Desorption ist demnach in dem betrachteten Bereich unabhängig von der Fluenz.

Die Auswertung der Abklingkurve der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz (analog zu Abschnitt 4.1) ergibt bei  $\langle F \rangle = 180$  J/m<sup>2</sup> einen Wirkungsquerschnitt von  $\sigma_{\text{eff}} = 7 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup> und eine Desorptionswahrscheinlichkeit von  $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.5$ . Diese ist auf der rechten Achse in Abbildung 5.1 aufgetragen. Für höhere Werte der Fluenz wird die Interpretation der Messung problematisch. Einige Bereiche des räumlichen Pulsprofils sind dann gesättigt ( $\langle P_{\text{des}} \rangle = 1$ ). Bei steigender Fluenz wächst demnach nur noch der Beitrag der Randbereiche. Dies führt trotzdem noch zu einer Steigerung der Ausbeute da die Fläche, in der effektiv desorbiert wird, anwächst. Bei derart hoher Fluenz wird also die Nichtlinearität abfallen. Da die effektive Fläche zunimmt, steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu einer kleineren effektiven Fläche auf  $\langle P_{\text{des}} \rangle > 1$  an. Eine gewichtete Mittelwertbildung für die Fluenz ist dann nicht mehr angemessen.

Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen der Desorption und der Oxidation wurden bei einer Fluenz von insgesamt  $\langle F \rangle \approx 220$  J/m<sup>2</sup> durchgeführt, das Verhältnis der Pump-Pulse beträgt 52/48.<sup>4</sup> Diese hohe Fluenz ist notwendig, um auch

---

Winkelverteilung nötig.



**Abbildung 5.3:** Die Zwei-Puls-Korrelationen der Desorption bzw. Oxidation von CO/O/Ru bei  $\langle F \rangle \approx 220 \text{ J/m}^2$  ergeben eine volle Halbwertsbreite von 16 bzw. 3 ps, was auf grundsätzlich verschiedene Anregungsmechanismen schließen läßt (130 fs-Pulse, 800 nm, Messung im Einzelereignismodus bei  $T_S = 100 \text{ K}$ ).

für die Oxidationsmessungen eine ausreichende Dynamik zu erhalten.<sup>5</sup> Abbildung 5.2 zeigt die Abklingkurven für beide Reaktionspfade (für 0 ps Verzögerungszeit), die Auswertung ergibt eine Desorptionswahrscheinlichkeit pro Puls von  $\langle P_{\text{des}} \rangle = 0.7 \pm 0.1$ . Das Abklingverhalten der Oxidationsausbeute erweist sich als noch etwas schneller, was auf die Verarmung der Oberfläche an CO zurückzuführen ist.

Die in Abbildung 5.3 dargestellten Zwei-Puls-Korrelationen zeigen deutlich unterschiedliche Charakteristiken. So bleibt bei der Desorption mit einer vollen Halbwertsbreite von 16 ps die Anregung des ersten Pulses deutlich länger erhalten und wirkt sich damit für längere Verzögerungszeiten auf das Signal nach beiden Pulsen aus als bei der Oxidation mit einer vollen Halbwertsbreite von 3 ps. Allein dieser Unterschied legt, unter Berücksichtigung der Autokorrelationsfunktionen der maximalen elektronischen und phononischen Temperaturen nach dem Zwei-Temperatur-Modell (Abbildung 2.6, S. 21), den Schluß nahe, daß die Oxidation

<sup>4</sup>In der Berechnung des angegebenen Wertes wurde eine Sättigung vernachlässigt, was für die ungesättigte Oxidation gerechtfertigt ist.

<sup>5</sup>Insbesondere ist zur Bestimmung der Halbwertsbreite etwas Signal in den Flügeln, und damit Signal durch einen Pump-Puls alleine Voraussetzung.

durch die Elektronen angeregt wird, während die Desorption durch Phononen getrieben ist. Dies soll im folgenden Abschnitt näher diskutiert werden.

Für die Desorption ergibt sich zusammenfassend im Vergleich zur reinen Oberfläche (voriges Kapitel) ein schwächer nichtlineares Verhalten ( $n=3.5$  gegenüber  $n=4.5$ )<sup>6</sup> und eine etwas schmalere volle Halbwertsbreite (16 ps gegenüber 20 ps).<sup>7</sup>

## 5.2 Mechanismus der CO-Oxidation

Durch Anwendung des Reibungsmodells und mit den Ergebnissen zusätzlicher Experimente soll im Folgenden der Mechanismus der CO-Oxidation ermittelt werden. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der Modellierung der Fluenzabhängigkeit und die Zwei-Puls-Korrelation für beide Reaktionspfade zusammengefaßt. Da beide Reaktionspfade in Konkurrenz zueinander stattfinden, muß auch der Mechanismus der Desorption beachtet werden.

### Mechanismus der CO-Desorption von CO/O/Ru(001)

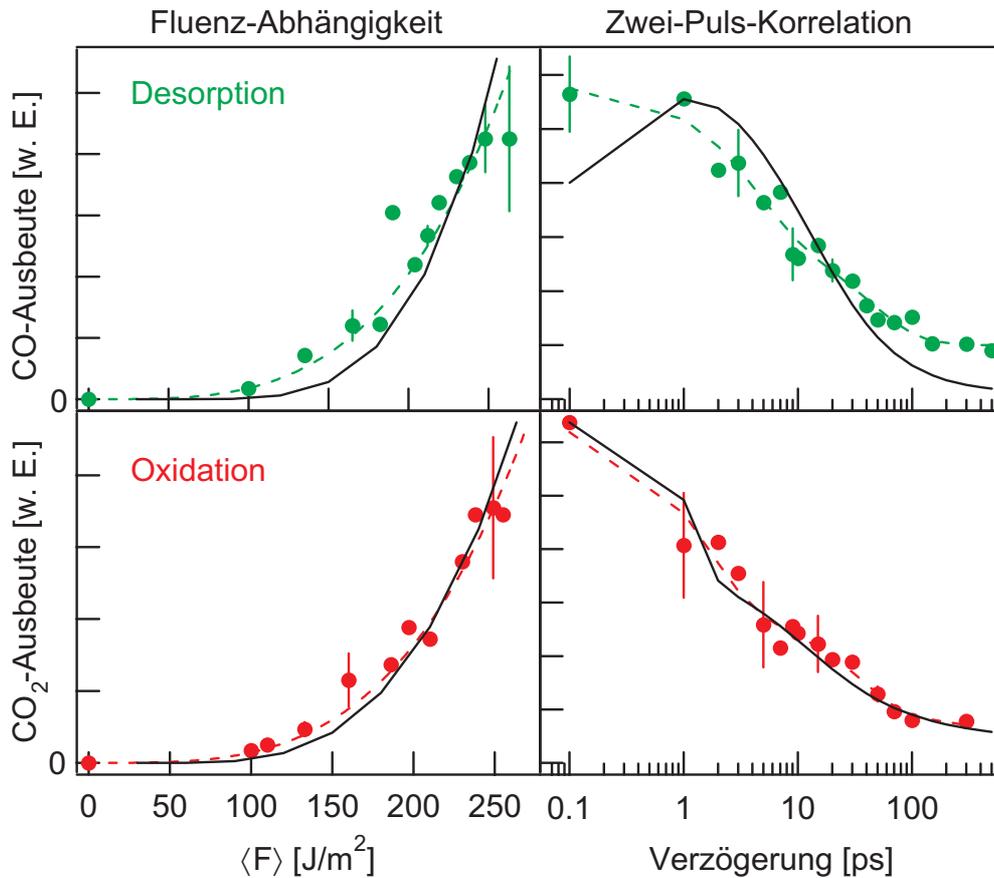
Für die CO-Desorption ist hier das gleiche, durch Phononen getriebene Szenario dargestellt, welches nach Abschnitt 4.3 die Experimente von der reinen Oberfläche am besten beschreibt. Als Aktivierungsenergie ist der aus thermischen Desorptionmessungen bestimmte gemittelte Wert von  $E_a=0.85$  eV angenommen (siehe Abschnitt 3.4.3, S. 62).<sup>[Hof91]</sup> Diese Aktivierungsenergie beschreibt die beobachtete Fluenzabhängigkeit von  $n=3.5$  jedoch nicht korrekt. Für  $P_{\text{des}} < 0.1$ , verbessert die Annahme  $E_a=0.5$  eV (begründet durch den schwach gebundenen  $\gamma_2$ -Zustands) die Übereinstimmung mit den Daten erheblich (nicht in der Abbildung). Eine Berücksichtigung der Sättigung für den Bereich hoher Fluenz ist in Abbildung 5.1 dargestellt (gepunktete Linie). Der präexponentielle Faktor beträgt hier  $k_0=2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ , was aufgrund der Sättigungseffekte und der nicht bestimmten Winkelverteilung jedoch nur als Anhaltspunkt anzusehen ist.<sup>8</sup> Die niedrigere Aktivierungsenergie bewirkt eine, im Vergleich zur Desorption von der reinen Oberfläche verbreiterte, berechnete Zwei-Puls-Korrelation. Die Meßdaten mit einer vollen Halbwertsbreite von 16 ps sind jedoch ein Anzeichen für ein deutlich schnelleres Verhalten der CO-Desorption vom Koadsorbatsystem als von der reinen Oberfläche, zumal dieser Wert aufgrund der beschriebenen Sättigungseffekte

---

<sup>6</sup>Aus diesem Grund ist der Bereich von  $\langle F \rangle$  in Abb. 5.1 geringer als bei der reinen Oberfläche, obgleich vergleichbare Laserleistungen eingesetzt werden. Die Bildung von  $\langle F \rangle$  beinhaltet ja das Potenzgesetz.

<sup>7</sup>Die gemessenen 16 ps sind aufgrund der Sättigung in Teilbereichen des Pulses eine obere Schranke.

<sup>8</sup>Da auch mit thermischen Desorptionmessungen über den präexponentielle Faktor der beiden beteiligten Adsorptionszustände keine klare Aussage zu treffen ist,<sup>[Kos92, Hof91]</sup> sei auf einen Vergleich an dieser Stelle verzichtet.



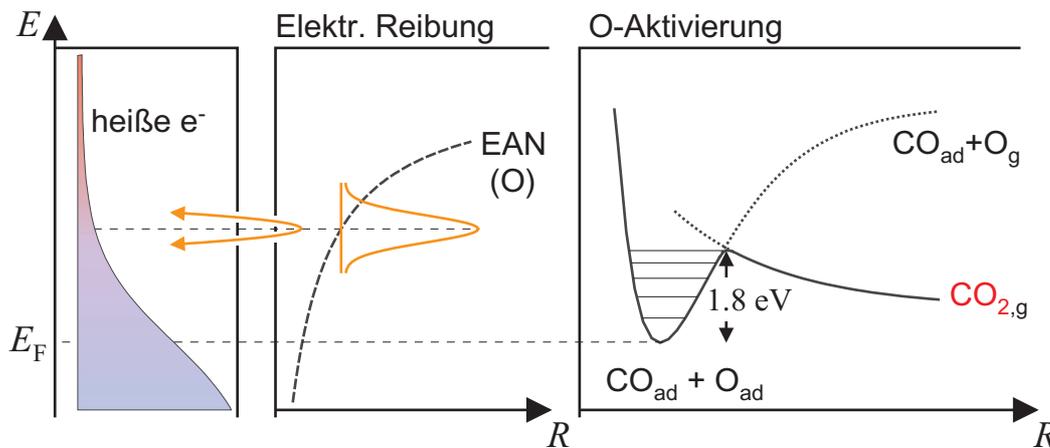
**Abbildung 5.4:** Ergebnisse des Reibungsmodells für die Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru (durchgezogene Linien, gestrichelte Linien stellen Potenzgesetz bzw. Ausgleichslinien dar). Modellparameter für die Desorption: phononisches Szenario,  $E_a=0.85$  eV,  $\tau_{ph}=1$  ps,  $\tau_{el}=\infty$  ps. Modellparameter für die Oxidation: optimale Anpassung an Daten,  $E_a=1.8\pm 0.15$  eV,  $\tau_{ph}=\infty$  ps,  $\tau_{el}=0.5$  ps.

nur eine obere Schranke darstellt.<sup>9</sup> Da die Zwei-Puls-Korrelationsbreiten für beide Adsorbatsysteme jedoch von gleicher Größenordnung sind, soll im Folgenden von dem beschriebenen, durch Phononen getriebenen Mechanismus ausgegangen werden.

### Mechanismus der CO-Oxidation von CO/O/Ru(001)

Bei der Oxidation zeichnet sich ein dazu deutlich unterschiedliches Bild ab. Die Daten lassen sich sehr gut mit einem elektronischen Szenario durch das Modell anpassen, während durch Phononen dominierte Szenarios eine zu breite Zwei-Puls-

<sup>9</sup>Selbstfokussierung im Eintrittsfenster kann die Halbwertsbreite schmälern, sie führt jedoch auch zu verstärkter Sättigung.



**Abbildung 5.5:** Der ratenbestimmende Schritt der CO-Oxidation ist die Aktivierung des stark gebundenen Sauerstoffs, welche einem elektronischen Mechanismus folgt. Dies folgt aus der Zwei-Puls-Korrelationsbreite und dem Isotopeneffekt. Dargestellt ist die Vibrationsanregung durch elektronische Reibung (für ein bindendes Affinitätsniveau). Die Aktivierungsenergie ist das Ergebnis der Modellierung. Das Affinitätsniveau muß für die heißen Elektronen erreichbar sein.

Korrelation und eine zu steile Fluenzabhängigkeit vorhersagen. Die beste Übereinstimmung mit den Daten wird mit einer Kopplungszeit von  $\tau_{el}=0.5\pm 0.1$  ps und einer Aktivierungsenergie von  $E_a=1.8\pm 0.15$  eV erzielt. Letzterer Wert liegt weit über der Bindungsenergie des CO, jedoch deutlich unter der des mit  $E_B=4.9$  eV atomar stark gebundenen Sauerstoffs<sup>10</sup>. Dies legt eine Interpretation nahe, wonach die Aktivierung des Sauerstoffs entscheidend für die Oxidation ist.

Ein weiteres Experiment erlaubt den Beweis dieser These. Nach dem elektronischen Reibungsmodell ist der Reibungskoeffizient von der Masse abhängig (vergl. Abschnitt 2.2.4). Der Austausch des verwendeten Sauerstoff-Isotops sollte eine Auswirkung auf die Reaktionsrate haben, falls die Sauerstoffaktivierung den entscheidenden Schritt hin zur CO<sub>2</sub>-Bildung darstellt. Experimentell wird, ausgehend von einer 50/50-Mischbedeckung aus <sup>16</sup>O und <sup>18</sup>O, ein Isotopeneffekt auf die CO<sub>2</sub>-Ausbeute von  $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=2.2\pm 0.3$  beobachtet. Das Modell liefert in dem zuvor beschriebenen elektronischen Szenario ( $E_a=1.8$  eV,  $\tau_{ph}=\infty$  ps,  $\tau_{el}=0.5$  ps)<sup>11</sup> in guter Übereinstimmung mit dem Experiment einen Isotopeneffekt von 1.6. Hierdurch wird der durch Elektronen vermittelte Anregungsmechanismus bekräftigt.

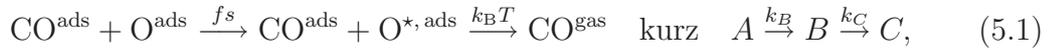
Das bisher gewonnene Bild der CO-Oxidation sei in Abbildung 5.5 zusammengefaßt. Durch vorübergehende Population eines Affinitätsniveaus des Sauerstoffs

<sup>10</sup>Dieser theoretische Wert bezieht sich auf die atomare Desorption des O, thermisch desorbiert O rekombinativ als O<sub>2</sub> [Ove98, Sta96].

<sup>11</sup>Das Modell ist synchron an die Zwei-Puls-Korrelation, Fluenzabhängigkeit und Isotopeneffekt angepaßt.

wird dieser in der Aktivierungscoordinate, der O–Ru-Streckschwingung angeregt, bis die Barriere zur Oxidation überwunden wird. Das Affinitätsniveau muß dabei energetisch in einem Bereich liegen, indem die Verteilung heißer Elektronen noch eine nennenswerte Besetzungswahrscheinlichkeit vorweist. Im folgenden Abschnitt wird ein möglicher Kandidat für dieses Affinitätsniveau diskutiert.

Der starke Effekt des Isotopenaustausches auf die Oxidationsrate identifiziert zusätzlich die Aktivierung des Sauerstoffs als ratenbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion. Um dies zu erläutern sei folgendes Bild für die Gesamtreaktion der CO-Oxidation gezeichnet. Im Übergangszustand müssen sich CO und O räumlich nahe kommen, wobei der Sauerstoff aktiviert ist. Nehmen wir an, daß die durch Elektronen getriebene O-Aktivierung dabei vor dem Zusammentreffen der beiden Reaktanden stattfindet, welches durch thermische Anregung herbeigeführt werde. Wir betrachten also die Folgereaktion[Wed97]



wobei  $k_B$  und  $k_C$  die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse sind. Für die Konzentrationen  $[A]$ ,  $[B]$  und  $[C]$  gilt unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung dann:

$$\frac{\partial}{\partial t}[A] = -k_B[A] \quad \frac{\partial}{\partial t}[B] = k_B[A] - k_C[B] \quad \frac{\partial}{\partial t}[C] = k_C[B].$$

Die Differentialgleichung für  $[A]$  hat die Lösung  $[A] = [A]_0 \exp(-k_B t)$ , wobei  $[A]_0$  die Ausgangskonzentration ist. Der homogene Teil der Gleichung für  $[B]$  hat eine ähnliche Form und der Ansatz  $[B] = c(t) \exp(-k_C t)$  führt unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen auf

$$[B] = \frac{k_B[A]_0}{k_C - k_B} (e^{-k_B t} - e^{-k_C t}).$$

Aus der Bilanz  $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$  folgt für das Endprodukt

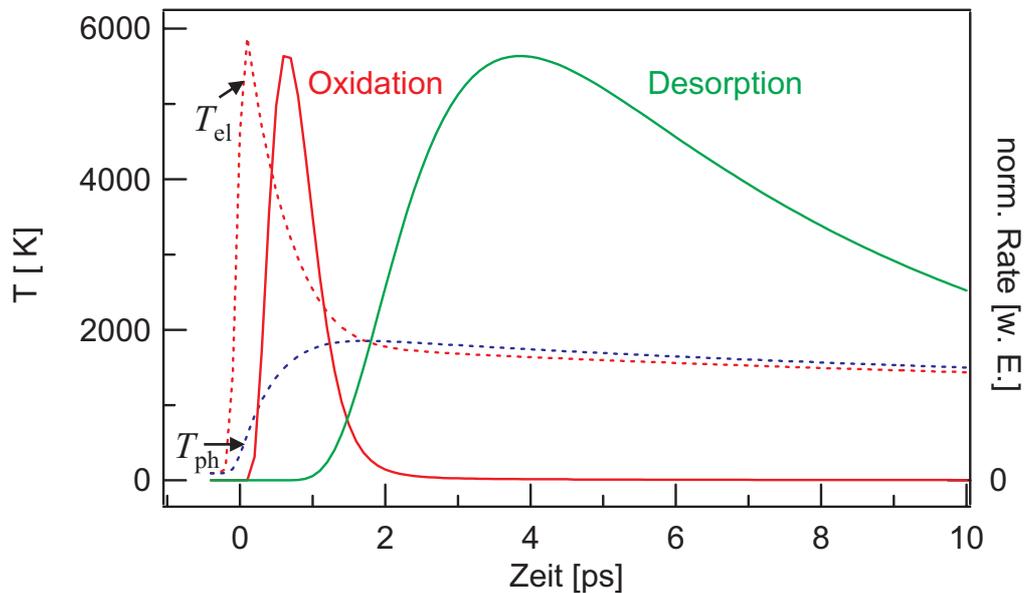
$$[C] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_C}{k_C - k_B} e^{-k_B t} + \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_C t} \right). \quad (5.2)$$

Für stark unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\begin{aligned} [C] &= [A]_0 (1 - e^{-k_C t}) \quad \text{für } k_B \gg k_C \\ [C] &= [A]_0 (1 - e^{-k_B t}) \quad \text{für } k_B \ll k_C, \end{aligned}$$

die Kinetik der Gesamtreaktion wird also allein durch die der Teilreaktion mit der geringeren Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.<sup>12</sup> Aufgrund des ausgeprägten

<sup>12</sup>Das langsamste Glied bestimmt die Geschwindigkeit der Kette.

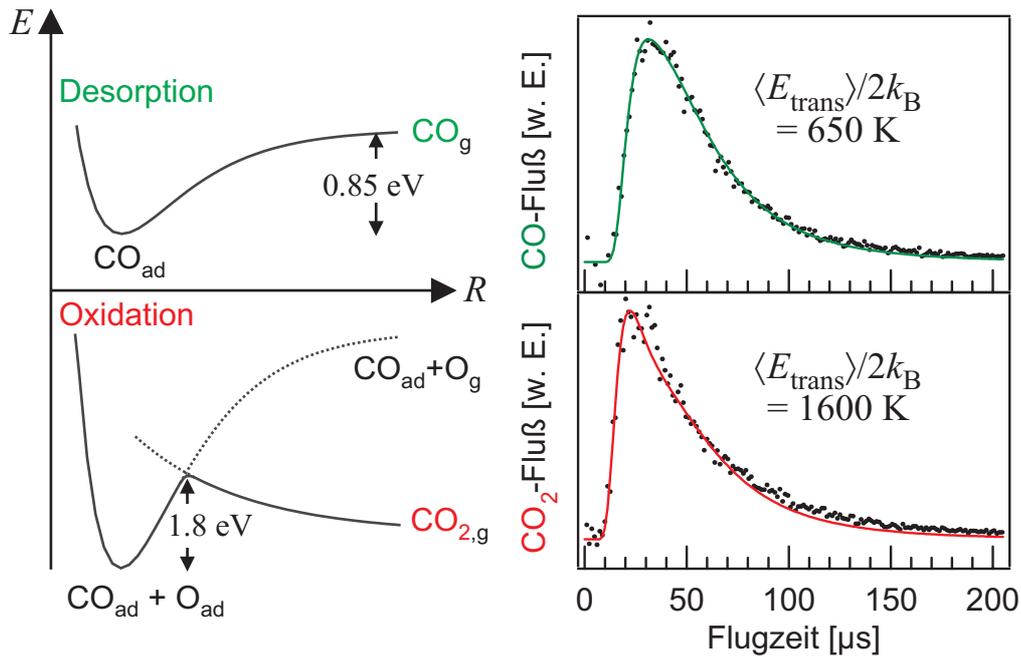


**Abbildung 5.6:** Erst die Separation der Zeitskalen der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru durch fs-Anregung ermöglicht die Oxidation, wobei die Oxidation abläuft, bevor das CO als einer der Reaktionspartner nennenswert desorbiert ist. Gestrichelt eingezeichnet sind die Temperaturtransienten der Elektronen und der Phononen. Die Aktivierung des Sauerstoffs, und damit die Oxidation, ist durch die Elektronen getrieben, während Phononen die Desorption induzieren. (Modellparameter nach Abb. 5.4.)

Effekts eines Austauschs der Sauerstoffisotope auf die Gesamtreaktion der Oxidation muß die Aktivierung des Sauerstoffs der ratenbestimmende Schritt sein. Da der Folgeschritt mit hoher Geschwindigkeitskonstante abläuft, ist der aktivierte Sauerstoff sehr reaktiv und es kommt zur Bildung von  $\text{CO}_2$ .

Doch auf dem Weg zur Oxidation muß zusätzlich die Konkurrenzreaktion, die CO-Desorption berücksichtigt werden. Ohne koadsorbiertes CO fehlt dem aktivierten Sauerstoff der Reaktionspartner. Die CO-Desorption hat dabei eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie, sollte also bei Annahme einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten klar dominieren. Aus diesem Grund wird die Oxidation als Folge von thermischer Anregung mit üblichen Heizraten nicht beobachtet.

Warum kommt es bei Anregung durch fs-Pulse trotzdem zur Oxidation? Die Antwort liegt in den unterschiedlichen Mechanismen der durch Phononen getriebenen Desorption und der Oxidation, welche durch die elektronisch getriebene Sauerstoffaktivierung bestimmt wird. Abbildung 5.6 zeigt die Vorhersage des Reibungsmodells für den zeitlichen Verlauf der Raten der Desorption und der Oxidation bei Verwendung der jeweils aus Zwei-Puls-Korrelation und Fluenzabhängigkeit bestimmten Parameter (Abbildung 5.4). Die Oxidation läuft demnach in einem Zeitfenster ab, in dem die Desorption noch nicht nennenswert



**Abbildung 5.7:** Die unterschiedlichen Flugzeitverteilungen der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru lassen sich durch die unterschiedliche Form der Barrieren verstehen: die desorbierenden  $\text{CO}_2$ -Moleküle werden zusätzlich beschleunigt ( $\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$ ).

stattgefunden hat, es befinden sich noch ausreichend Reaktionspartner für den aktivierten Sauerstoff auf der Oberfläche.

Die Sättigung der Desorption sollte aufgrund der Trennung der Zeitskalen nur einen geringen Einfluß auf die Oxidation haben (Abbildungen 5.1 und 5.2). Zwar bedeutet die Sättigung der Desorption, daß keine Oxidation mehr stattfinden kann, da der Reaktionspartner des aktivierten Sauerstoffs verarmt, auf die Ausbeute des ersten Schusses einer Pulssequenz hat dies jedoch keine Auswirkung, da die Oxidation abläuft, bevor das CO desorbiert. Das Verzweungsverhältnis sollte sich als Konsequenz der Sättigung der Desorption mit steigender Fluenz zugunsten der Oxidation verbessern. Da die Zerstörschwelle von Ruthenium jedoch nur knapp über der Fluenz liegt, die zu Sättigung der Desorption führt, ließe sich das Verzweungsverhältnis nur durch kürzere Pulse zugunsten der Oxidation verbessern.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Desorption und der Oxidation drückt sich in den stark unterschiedlichen Flugzeitverteilungen beider Pfade aus, wie sie in Abbildung 5.7 dargestellt sind. Für die Oxidation ergibt sich bei  $\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$  eine Translationsenergie des  $\text{CO}_2$  von  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}} = 1600 \text{ K}$ , während das desorbierende CO nur eine Translationsenergie von  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}} = 650 \text{ K}$  erreicht. Der Unterschied läßt sich durch eine Betrachtung der Barrieren beider Prozesse verstehen (links in Abbildung 5.7). Da  $\text{CO}_2$  auf Ruthenium nicht chemisorbiert,

steigt die potentielle Energie mit kleineren Abständen zur Oberfläche, das Potential ist repulsiv. Die desorbierenden  $\text{CO}_2$ -Moleküle werden also noch zusätzlich beschleunigt, was zu einer höheren kinetischen Energie führt, als dies bei einem nicht repulsiven Potential der Fall ist, wie z. B. bei der Desorption von CO (oben). Aus der Translationsenergie des  $\text{CO}_2$  läßt sich im Prinzip der Energiegewinn nach Überschreitung der Barriere bestimmen. Dabei ist jedoch eine dynamische Kühlung in der Translation zu beachten, welche das  $\text{CO}_2$  bei der Bildung im Übergangszustand erfahren wird (vergl. CO-Desorption in Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3)<sup>13</sup>. Es sei angemerkt, daß durch Flugzeitspektroskopie der thermischen CO-Oxidation auf Übergangsmetallen wie z. B. Palladium eine ähnliche Translationsenergie der  $\text{CO}_2$ -Moleküle beobachtet wird, [Mat92] was auf Ähnlichkeiten der Barriere im Ausgangskanal schließen läßt.

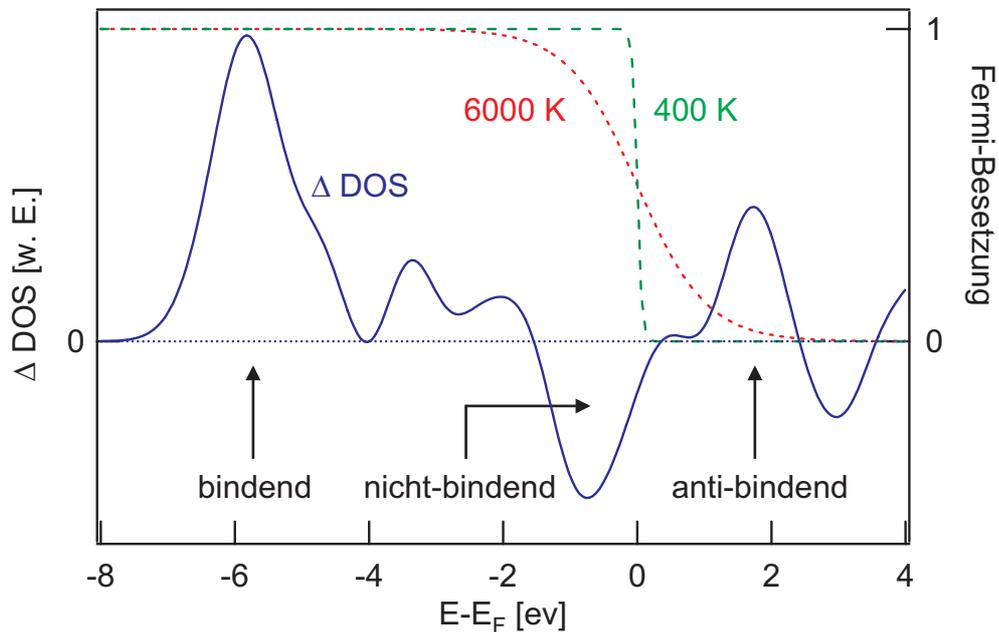
### 5.3 Affinitätsniveau: Ergebnisse aus DFT-Rechnungen

Offengeblieben ist bisher die Frage nach dem beteiligten elektronischen Niveau, über das die Sauerstoffaktivierung stattfindet: Kommt die Kopplung über Elektronen oder Löcher zustande, ist der Zustand bindend oder antibindend, und bei welcher Energie liegt er? Über die elektronische Struktur des adsorbierten Sauerstoffs auf Ruthenium ist von experimenteller Seite wenig bekannt. Um so wertvoller sind die Ergebnisse von Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die von Catherine Stampfl aus der Theorie-Abteilung von Prof. Dr. Matthias Scheffler am Fritz-Haber-Institut durchgeführt wurden. Ohne auf die Theorie hinter diesen Rechnungen einzugehen,<sup>14</sup> sollen im Folgenden die Ergebnisse und deren Bedeutung für die vorgestellte Untersuchung zur fs-laserinduzierten CO-Oxidation diskutiert werden. Die Rechnungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Elektronentemperatur berücksichtigt wird: die berechneten Eigenzustände werden nach der Fermi-Funktion (2.4) besetzt, bevor die Dichteverteilung der Elektronen durch Minimierung der freien Energie bestimmt wird. Abbildung 5.8 zeigt die Änderung der totalen Zustandsdichte bei Adsorption von 0.5 ML atomaren Sauerstoffs ((2×1)-O Bedeckung) in Abhängigkeit von der Energie über dem Fermi-Niveau. Zu erkennen sind ein bindender Zustand um  $-6$  eV und ein nicht bindender um  $-1$  eV, der bis an das Fermi-Niveau heran reicht. Ein weiterer, antibindender Zustand ist bei 1.7 eV zu beobachten. Der antibindenden Charakter dieses Zustands ist an der Knotenlinie in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ( $\psi^2$ ) zwischen dem Sauerstoff und dem Ruthenium zu erkennen, welche in Abbildung 5.9 dargestellt ist.

Der Zustand bei 1.7 eV liegt in einem Energiebereich, in dem eine nennenswer-

<sup>13</sup>Aufgrund des zusätzlichen Energiegewinns wird die relative Kühlung geringer sein.

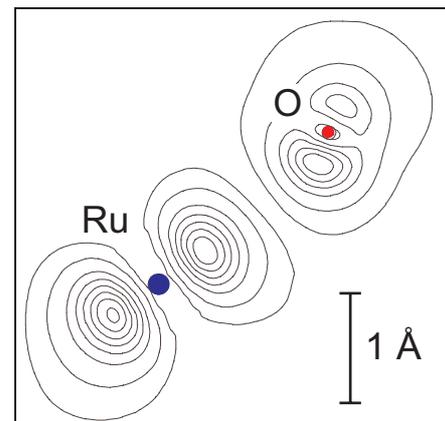
<sup>14</sup>hierzu sei auf [Bon99b] und [Sta96] sowie dortige Referenzen verwiesen



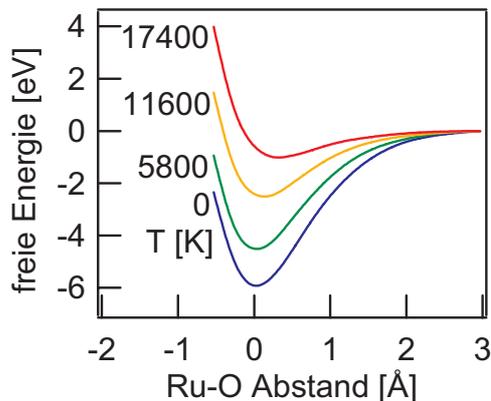
**Abbildung 5.8:** Änderung der elektronischen Zustandsdichte ( $\Delta$ DOS) der  $(2 \times 1)$ -O bedeckten gegenüber der reinen Rutheniumoberfläche. Durch fs-Anregung wird der antibindende Zustand auf Kosten eines nicht bindenden Zustands besetzt, was zu einer Schwächung der Bindung führt.

**Abbildung 5.9:** Aus der Knotenlinie in der Elektronendichte zwischen dem Sauerstoff und dem Ruthenium wird der antibindende Charakter des Zustands bei 1.7 eV ersichtlich.

(Rechnungen von C. Stampfl.)



te thermische Besetzung durch heiße Elektronen nach fs-Laseranregung auftritt. Die ebenfalls in Abbildung 5.8 dargestellten Fermi-Verteilungen bei 300 K und 6000 K zeigen, wie durch fs-Laseranregung Besetzung aus dem nicht bindenden in den antibindenden Zustand verschoben wird. Dies führt zur Schwächung der O–Ru-Bindung und damit zur Aktivierung des Sauerstoffs. Deutlich ersichtlich wird diese Schwächung aus Abbildung 5.10, in der die freie Energie über dem Abstand O–Ru, also der Reaktionskoordinate dargestellt ist. Der Gewinn an freier Energie bei der Adsorption nimmt mit steigender Temperatur der Elektronen ab und die Gleichgewichtslage verschiebt sich von der Oberfläche weg. Danach führt eine Elektronenverteilung der Energie  $5800 \text{ K} \times k_B = 0.5 \text{ eV}$  zu einer Schwächung



**Abbildung 5.10:** Population des Zustands bei 1.7 eV durch Erhöhung der elektronischen Temperatur  $T_{el}$  führt zu einem geringeren Gewinn an freier Energie bei Adsorption, das Minimum wird flacher. Dies ist die Schwächung der Bindung, welche zur Aktivierung des Sauerstoffs führt. (Der Nullpunkt der Ordinate entspricht der Gleichgewichtsposition bei  $T_{el}=0$ . Rechnungen von C. Stampfl.)

der Bindung um 1.4 eV, was im Falle der Oxidation schon fast der Aktivierungsenergie von 1.8 eV entspricht.

## 5.4 Pulsdauerabhängigkeit der CO-Oxidation

Durch die Anregung mit fs-Laserpulsen und das daraus resultierende Nichtgleichgewicht zwischen elektronischer und phononischer Temperatur ist es also möglich, den Mechanismus der CO-Oxidation für diese Anregungsbedingungen zu bestimmen. Eine wichtige Rolle spielt dabei einerseits die durch Elektronen vermittelte Aktivierung des Sauerstoffs, andererseits ist jedoch auch die Trennung der Zeitskala der Oxidation von der konkurrierenden Desorption von entscheidender Bedeutung, da die Desorption anderenfalls aufgrund der deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie dominiert.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Sauerstoff-Aktivierung durch Substratelektronen auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen von Bedeutung ist. Um diese Frage zu klären, kann die Dauer der verwendeten Laserpulse variiert werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen Zwei-Puls-Korrelationsmessungen bei 3 ps Pulsdauer und Messungen zur Fluenzabhängigkeit bei 120 ps Pulsdauer.

Bei Anregung mit Pulsen einer Dauer von 3 bzw. 120 ps kommt es noch zu einer signifikanten Ausbeute der Oxidation, während bei 100 ns die Oxidation vernachlässigt werden kann. Das Verzweungsverhältnis verschlechtert sich mit zunehmender Pulsdauer zuungunsten der Oxidation. Da es keine transiente Verteilung von Elektronen mehr gibt, welche heißer ist als das Gitter, und damit auch die Trennung der Zeitskalen nicht mehr gegeben ist, verwundert die nur geringfügige Änderung im Verzweungsverhältnis zwischen 130 fs und 3 ps. Es ist jedoch zu beachten, daß die Werte aufgrund der verschiedenen Fluenzen und der unterschiedlichen Potenzen in der Fluenzabhängigkeit nicht direkt verglichen werden können. Zum direkten Vergleich wären vielmehr die absoluten Desorp-

Pulsdauer	$\frac{Y(\text{CO})}{Y(\text{CO}_2)}$ Verzweigung	FWHM Autokorrelation	$Y = F^n$ Potenzgesetz	$\frac{Y(^{16}\text{OCO})}{Y(^{18}\text{OCO})}$ Isotopeneffekt
130 fs	35±2.5	3 ps	3.5±0.2	2.2±0.3
3 ps	>50	16 ps	≈3.0	—
120 ps	>81	—	≈1.9	5.7±0.5
100 ns	>500	—	—	—

**Tabelle 5.1:** Übersicht der Daten für die CO-Oxidation bei verschiedenen Pulsdauern. Das Potenzgesetz der konkurrierenden Desorption beträgt unabhängig von der Pulsdauer  $n \approx 3.5$  (für 100 ns nicht bestimmt). Die 100 ns-Daten sind mit einem Nd:YLF-Laser (526 nm) gemessen. Die absorbierte Fluenz beträgt in gleicher Reihenfolge:  $\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$ ,  $\langle F \rangle \approx 200 \text{ J/m}^2$ ,  $\langle F \rangle \approx 250 \text{ J/m}^2$  und  $\langle F \rangle \approx 5000 \text{ J/m}^2$ .

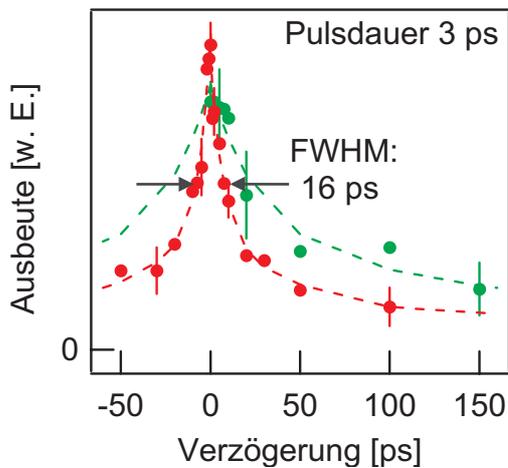
tionsausbeuten heranzuziehen.<sup>15</sup> Die Desorption zeigt unabhängig von der Pulsdauer eine Fluenzabhängigkeit von  $n \approx 3.5$ , während die Fluenzabhängigkeit der Oxidation mit steigender Pulsdauer abnimmt. Das Verzweigungsverhältnis wird also bei Anregung mit 3 und 120 ps-Pulsen mit steigender Fluenz ungünstiger für die Oxidation.

Obwohl eine durch Phononen induzierte CO-Oxidation auf Ruthenium im Prinzip denkbar wäre,<sup>16</sup> und unter extremen Sauerstoffbedeckungen auf Ruthenium auch beobachtet wird,<sup>[Böt97]</sup> kann dieser Mechanismus aufgrund des hohen Isotopeneffektes von  $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO}) = 5.7 \pm 0.5$  bei Anregung mit 120 ps-Pulsen für die vorliegenden Messungen ausgeschlossen werden. Ein Isotopeneffekt von dieser Größenordnung ist jedoch auch mit dem Bild elektronischer Reibung (mit einem vom Ort und der Temperatur unabhängige Reibungskoeffizienten, vergl. Abschnitt 36) unvereinbar. Wie bereits erwähnt nimmt die Fluenzabhängigkeit mit steigender Pulsdauer, d. h. mit fallender elektronischer Anregungsdichte im Substrat ab. Ein derartiges Verhalten würde man auch für einen Übergang von DIMET zu DIET erwarten (vergl. Abschnitt 36, S. 37).<sup>[Her98]</sup> Berücksichtigt man außerdem, daß bei 120 ps-Pulsen die maximale Gleichgewichtstemperatur der Elektronen und Phononen nicht mehr ausreicht um das Affinitätsniveau bei 1.7 eV über dem Fermi-Niveau zu besetzen, so liegt der Schluß nahe, daß nicht-thermalisierte Elektronen den Sauerstoff aktivieren. Bei einer Photonenenergie von 1.55 eV können diese das Affinitätsniveau wegen dessen endlicher Breite gerade eben bevölkern. Aufgrund der langen Pulsdauer wird dieser im Vergleich zu DIMET ineffektive Prozeß sehr oft angestoßen, so daß eine nennenswerte Ausbeute die Folge sein kann.

Im Rahmen eines Übergangs zwischen DIET und DIMET läßt sich auch

<sup>15</sup>Da dabei auch die Winkelverteilung zu beachten ist, scheiterten Messungen dazu vorläufig an experimentellen Schwierigkeiten.

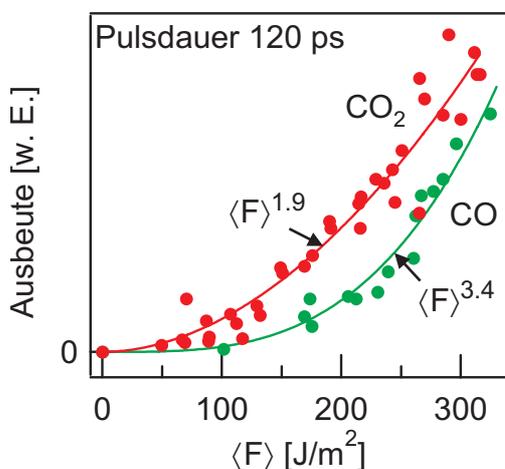
<sup>16</sup>die Phononen werden sehr stark geheizt



**Abbildung 5.11:** Die Zwei-Puls-Korrelation der CO-Oxidation mit 3 ps-Pulsen von insgesamt  $\langle F \rangle \approx 200 \text{ J/m}^2$  ergibt eine volle Halbwertsbreite von 16 ps, bei dieser Pulsdauer sind Elektronen und Phononen immer im thermischen Gleichgewicht. Die Desorption ist aufgrund der längeren Kopplungszeit, der niedrigeren Aktivierungsenergie und Sättigungseffekten deutlich breiter ( $P_{\text{des}} \approx 0.8$ ).

über die Erhöhung des Isotopeneffekt bei Verlängerung der Pulsdauer spekulieren ( $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=2.2$  bei 130 fs,  $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=5.7$  bei 120 ps). Im DIET-Bild führt der kurzzeitige Übergang in einen ionischen angeregten Zustand für verschiedene Adsorbatmassen zu einer unterschiedlichen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage des Grundzustands und zu unterschiedlich starkem Gewinn an kinetischer Energie (vergl. Abschnitt 36, S. 37). Beim Übergang zu DIMET kann dieser Effekt durch die Vielzahl der elektronischen Übergänge verstärkt, jedoch je nach Potentialverlauf und Lebensdauer auch gedämpft werden. Zusätzlich trägt die verstärkte Konkurrenz der Desorption zur Oxidation zu einer Erhöhung des Isotopeneffekts bei, da die Separation der Zeitskalen nicht mehr gegeben ist. Es sei angemerkt, daß der entsprechende DI(M)ET-Mechanismus aufgrund des antibindenden Charakters des Affinitätsniveaus nach dem MGR-Schema verlaufe sollte.

Im Verhalten der Desorption bei Variation der Pulsdauer ist kein Widerspruch zu einem durch Phononen getriebenen Anregungsmechanismus zu erkennen. Ins-



**Abbildung 5.12:** Die Fluenzabhängigkeit der Oxidation wird mit steigender Pulsdauer, hier bei Anregung mit 120 ps-Pulsen, flacher, während die der Desorption immer durch das gleiche Potenzgesetz beschrieben werden kann.

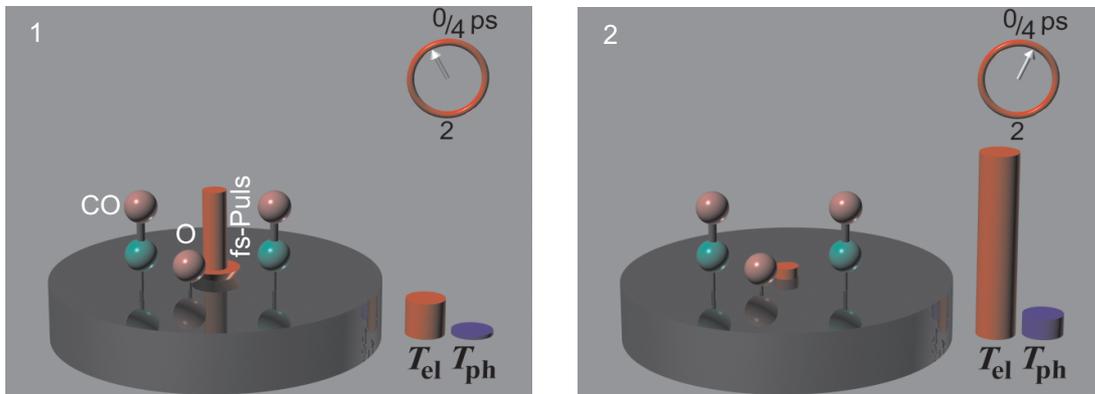
besondere ist die Fluenzabhängigkeit für alle Pulsdauern die gleiche. Bei phononisch getriebenen Prozessen ist diese in erster Linie durch die Aktivierungsenergie bestimmt, welche unabhängig von der Dauer des Anregungspulses ist.

## 5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Anstelle einer Zusammenfassung dieses Kapitels sei mit Abbildung 5.13 eine Veranschaulichung des Prozesses der fs-laserinduzierten Oxidation von CO auf Ruthenium in Form eines Cartoons gegeben. Die Abläufe folgen dabei den in Abbildung 5.6 (S. 95) dargestellten Berechnungen. In Abbildung 5.14 ist veranschaulicht, daß thermisches Heizen mit Heizraten von einigen K/s nicht zur Oxidation, sondern ausschließlich zur Desorption führt. Die CO-Oxidation wird also durch fs-Laserpulse ermöglicht. Die Wahl der Anregungsbedingungen – thermisches Heizen oder fs-Laseranregung – erlaubt in gewissem Maße eine Kontrolle über den Reaktionsausgang.

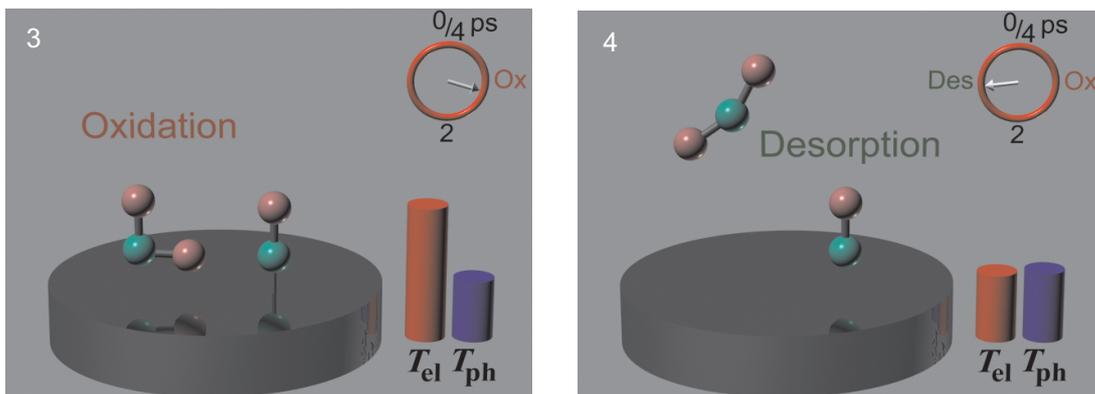
Neben der Aufklärung des Mechanismus der CO-Oxidation können durch die Untersuchungen mit fs-Pulsen die Kopplungszeit ( $\tau_{el}=0.5$  ps) der elektronischen Aktivierung des Sauerstoffs und die Aktivierungsenergie ( $E_a=1.8$  eV) hin zur Oxidation bestimmt werden. Die so ermittelte Aktivierungsenergie ist in guter Übereinstimmung mit neueren DFT-Rechnungen, welche eine Barrierenhöhe von 1.4 eV ergeben[Zha99]. Diese DFT-Studien identifizieren die Reaktionskoordinate mit der Bewegung des Sauerstoffs vom dreifach koordinierten Platz der Ausgangsbedeckung zu einem Brückenplatz, im Übergangszustand befindet sich der Sauerstoff auf dem Brückenplatz. Die berechnete Barrierenhöhe gilt für den Reaktionspfad niedrigster Energie. Die dynamische Barriere ist jedoch etwas höher anzusetzen, da ein Teil der Energie auch in andere Moden fließt, wie z. B. die frustrierte Translation oder Rotation. Experimentell wird diese dynamische Barriere beobachtet, ihre Berechnung bedarf der Berücksichtigung weiterer Reaktionskoordinaten (Dimensionen), wie z. B. des Abstandes zwischen CO und Sauerstoff.

Genauere Untersuchungen mit langen Pulsen, insbesondere die Bestimmung der absoluten CO<sub>2</sub>-Ausbeute in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei konstanter Fluenz, sollten zu einem besseren Verständnis der Bedeutung von elektronischen Anregungsmechanismen auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen führen. Bei diesen aufwendigen Messungen wäre auch die Winkelverteilung der desorbierenden Reaktionsprodukte zu bestimmen.

**Abbildung 5.13:** Die fs-laserinduzierte Desorption und Oxidation von CO/O/Ru

Die Absorption eines fs-Laserpulses durch das Metallsubstrat führt zu einer starken Erhöhung der elektronischen Temperatur

$T_{el}$  und es entsteht ein Nichtgleichgewicht mit den Phononen ( $T_{ph}$ ). Die heißen Elektronen heizen die Schwingung des Sauer-

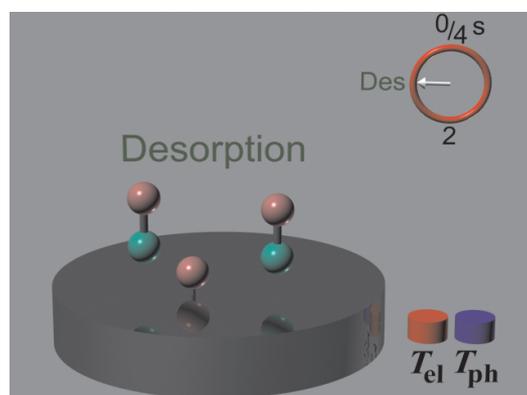


stoffs, wodurch dieser aktiviert wird und ein benachbartes CO oxidiert. Die Elektronen geben ihre Energie nur langsam an

die Phononen ab, welche wiederum durch Schwingungsheizung das CO zur Desorption anregen (Trennung der Zeitskalen).

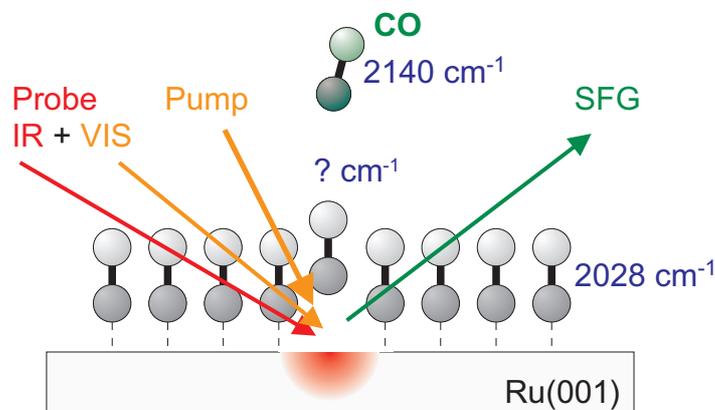
**Abbildung 5.14:** Thermische CO-Desorption von CO/O/Ru

Bei der thermischen Desorption hingegen steigen  $T_{el}$  und  $T_{ph}$  im Gleichgewicht an und die Desorption mit der kleineren Aktivierungsenergie läuft bei niedrigeren Temperaturen ab. Wenn der Sauerstoff schließlich durch eine heiße Temperaturverteilung der Elektronen aktiviert ist, so fehlt ihm der Reaktionspartner, da alles CO desorbiert ist.





## 6 Summenfrequenz-Spektroskopie von CO/Ru(001)



**Abbildung 6.1:** Pump/SFG-Probe-Schema zur zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie der CO-Desorption über die innermolekulare C–O-Streckschwingung.

Die Zwei-Puls-Korrelation der Reaktionsausbeute gibt Aufschluß darüber, auf welcher Zeitskala Energie in die Reaktionskoordinate fließt und wie lange die Anregung erhalten bleibt (vergl. Abbildung 2.13 und 5.6). Auf welcher Zeitskala die Reaktion jedoch tatsächlich stattfindet, ist mit Zwei-Puls-Korrelationsexperimenten nicht zugänglich. Die Modellierung mit dem Reibungsmodell erlaubt zwar eine Vorhersage für die Zeitentwicklung der Reaktionsrate, welche letztlich der Zeitskala der Reaktion entspricht, eine direkte experimentelle Überprüfung derartiger Vorhersagen steht jedoch aus.

Eine Möglichkeit dazu bietet die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie, wobei der direkte Weg eine Verfolgung der Schwingungsanregung in der Reaktionskoordinate wäre. Die für die Desorption von CO von Ruthenium angenommene Reaktionskoordinate erfordert eine Betrachtung der CO–Ru-Streckschwingung ( $452\text{ cm}^{-1} \cong 22\text{ }\mu\text{m}$ ,  $\sqrt{3}$ -Bedeckung,  $T_S=100\text{ K}$ , [Jak98]), welche jedoch außerhalb des Bereichs der IR-Erzeugung des verwendeten fs-Lasersystems liegt<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Die Erzeugung von IR-fs-Laserpuls in diesem Bereich ist zwar möglich, jedoch extrem ineffizient. Eine alternative bieten Freie-Elektronen-Laser.

Der hier verfolgte Ansatz für die CO-Desorption ist etwas indirekter, siehe dazu Abbildung 6.1. Dabei findet die innermolekulare C–O-Streckschwingung als Maß für den Fortgang der Reaktion Verwendung. Diese entwickelt sich von einer schmalen Resonanz bei  $2028\text{ cm}^{-1}$  adsorbiert auf der Oberfläche ( $\sqrt{3}$ -Bedeckung,  $T_S=100\text{ K}$ , [Jak96]) zu einem breiten Spektrum um  $2129\text{ cm}^{-1}$  in der Gasphase [Hak92]. Ziel der Experimente ist es, diese Blauverschiebung zu beobachten. Die Desorption wird dazu von einem Pump-Puls ausgelöst, bevor durch ein Probe-Schema das Schwingungsspektrum mit Hilfe von Summenfrequenzerzeugung (“sum frequency generation”, SFG) aufgenommen wird.

Nach einer kurzen Einführung in die nichtlineare Optik werden im Folgenden der experimentelle Aufbau und das SFG-Probe-Schema bei diesen Experimenten vorgestellt. Durch zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie läßt sich die Dephasierung (Linienbreite) der Schwingung bestimmen und eine Aussage über Verbreiterungsmechanismen tätigen. Schließlich werden erste, vorläufige transiente IR-Spektren unter Desorptionsbedingungen vorgestellt und diskutiert. Eine abschließende Interpretation ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.<sup>2</sup>

## 6.1 Summenfrequenzerzeugung

Die Spektroskopie von Adsorbatschwingungen wird erschwert durch die geringen Anzahl von Molekülen (maximal eine Monolage) und durch die Insensitivität üblicher IR-Detektoren. Hinzu kommt ein unter Umständen starker Untergrund durch die umgebende Gasphase. Eine extrem oberflächensensitive Methode ist die Summenfrequenzerzeugung, bei der das IR-Spektrum durch ein zusätzliches optisches Feld mit sichtbarer Frequenz (“visible”, VIS) in einen Spektralbereich aufkonvertiert (“up-conversion”, UC) wird, in dem es leicht zu detektieren ist. Dieser Prozeß soll anhand des Drei-Niveau-Systems aus Abbildung 6.2 erläutert werden. Die Energien der absorbierten IR- und VIS-Photonen,  $\hbar\omega_{\text{IR}}$  und  $\hbar\omega_{\text{VIS}}$ , werden zu der des emittierten Photon der Energie  $\hbar\omega_{\text{SF}}$  aufaddiert.

Der Prozeß läßt sich mit Hilfe des Dichtematrixformalismus und der Störungstheorie in zweiter Ordnung beschreiben.[She84, Kap. 2] Zur Ankopplung des optischen Feldes wird der Hamilton-Operator des Gesamtsystems durch einen Wechselwirkungsoperator in elektrischer Dipolnäherung mit dem Dipolmoment  $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$  ergänzt:

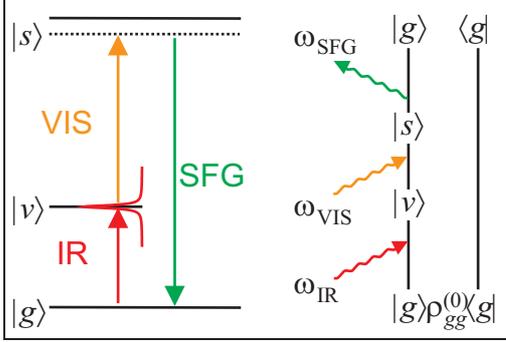
$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{\text{int}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{H}_{\text{int}} = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}. \quad (6.1)$$

Die Zeitentwicklung der Polarisation des Gesamtsystems ist an die Zeitentwicklung der Dichtematrix gekoppelt, welche am einfachsten im Wechselwirkungsbild zu berechnen ist:

$$\mathbf{P} = \text{Tr}(\boldsymbol{\mu}\rho) \quad (6.2)$$

---

<sup>2</sup>Teil dieser Arbeit war eher die Implementierung des Experimentes, während die Messungen in erster Linie von Mischa Bonn und Christian Hess durchgeführt wurden.



**Abbildung 6.2:** Das Drei-Niveau-System des SFG-Prozesses besteht aus dem Grundzustand  $|g\rangle$ , der Schwingungsresonanz  $|v\rangle$ , sowie einem (elektronisch) angeregten Zustand  $|s\rangle$  (links). Die Energieerhaltung fordert  $\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}$ . Ein mögliches doppeltes Feynman-Diagramm mit 2 Absorptions-Vertizes und der Emission der Summenfrequenz beschreibt den Prozeß störungstheoretisch in zweiter Ordnung (rechts).

$$\frac{d\tilde{\rho}}{dt} = -i[\tilde{\mathcal{H}}_{\text{int}}, \tilde{\rho}] \quad \text{mit} \quad \tilde{O} = e^{i\mathcal{H}_0(t-t_0)} O e^{-i\mathcal{H}_0(t-t_0)}. \quad (6.3)$$

Die Polarisation kann in den Ordnungen der Störung entwickelt werden

$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \dots, \quad (6.4)$$

die Summenfrequenzerzeugung hängt dabei von der Suszeptibilität zweiter Ordnung  $\chi^{(2)}$  ab, welche durch einen Tensor dritter Stufe (27 Elemente) beschrieben wird:

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SF}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}) = \chi^{(2)} : \mathbf{E}(\omega_{\text{IR}}) \mathbf{E}(\omega_{\text{VIS}}). \quad (6.5)$$

Zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit eignen sich doppelte Feynman-Diagramme, von denen ein mögliches in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Nach dem SFG-Prozeß befindet sich das System wieder im Ausgangszustand  $|g\rangle$ . Für jeden Vertize ist die Übergangswahrscheinlichkeit im Rahmen der Quantenelektrodynamik (QED) zu berechnen; es müssen alle für den Übergang möglichen Diagramme berücksichtigt werden. Das Ergebnis läßt sich in Beiträge aufspalten, welche durch resonante bzw. nichtresonante Übergänge charakterisiert sind: [Hun87]

$$\chi^{(2)} = \chi_{\text{R}}^{(2)} + \chi_{\text{NR}}^{(2)}. \quad (6.6)$$

Die im Falle einer Resonanz häufig dominanten resonanten Beiträge ergeben sich zu

$$(\chi_{\text{R}}^{(2)})_{lmn} = \frac{N \langle g | e r_n | v \rangle \Delta \rho}{\hbar(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})} M_{lm} \quad (6.7)$$

$$\text{mit} \quad M_{lm} = \sum_s \left( \frac{\langle v | e r_m | s \rangle \langle s | e r_l | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SF}} - \omega_{sg})} - \frac{\langle v | e r_l | s \rangle \langle s | e r_m | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SF}} + \omega_{sg})} \right). \quad (6.8)$$

Gleichung (6.7) wird bestimmt von einem Resonanznenner, der die Resonanz zwischen der IR-Frequenz und der mit  $\Gamma_{\text{vib}}$  gedämpften Schwingung  $\omega_{\text{vib}}$  beschreibt. Das Übergangsmatrixelement im Zähler legt die Auswahlregeln fest, es ergeben

sich die Dipolauswahlregeln der IR-Aktivität. Die Übergangsmatrixelemente in Gleichung (6.8) beschreiben den übrigen Prozeß, die Aufkonvertierung und die Emission mit der Summenfrequenz. Dieser Prozeß ist identisch der induzierten Raman-Streuung und folgt deren Auswahlregeln. Eine Resonanz zwischen Summenfrequenz und einem elektronischen Übergang verstärkt das Signal zusätzlich. Die Auswahlregeln des gesamten SFG-Prozesses sollen hier nicht diskutiert werden, sie folgen aus der spezifischen Form des  $\chi^{(2)}$ -Tensors. Eine Auswahlregel der IR-Aktivität sei jedoch kurz erläutert. Aufgrund der niedrigen Frequenz werden die parallel zur Oberfläche liegenden Komponenten des eingestrahlteten  $E$ -Feldes durch die Oberfläche kurzgeschlossen. Zu beobachten sind also nur Schwingungen mit einer Komponente senkrecht zu Oberfläche.

Eine einfache Symmetrieüberlegung verdeutlicht die Oberflächensensitivität optisch nichtlinearer Prozesse zweiter Ordnung. So besitzen  $\mathbf{P}$  und  $\mathbf{E}$  in Gleichung (6.5) Inversionssymmetrie (sie transformieren unter  $\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$  wie Vektoren), woraus unter dieser Transformation folgt:  $\mathbf{P} = -\mathbf{P}$ , und damit  $\chi^{(2)} = -\chi^{(2)}$ . In zentrosymmetrischen Medien, in denen diese Inversionssymmetrie erfüllt ist, gibt es folglich keine Suszeptibilität zweiter Ordnung. An Oberflächen und Grenzschichten ist die Inversionssymmetrie jedoch nicht erfüllt, und die Suszeptibilität ist von Null verschieden. Diese Überlegungen gelten nur im Rahmen der Dipolnäherung. Eine Multipolentwicklung von  $\mathbf{P}$  bringt auch Terme hervor, die nicht inversionssymmetrisch sind (z. B. magnetische Dipol- oder elektrische Quadrupolstrahlung) und somit als nichtresonantes Volumensignal zum Meßsignal beitragen.

In der SFG-Spektroskopie wird häufig nur die Resonanz bezüglich des Zwischenzustands  $|v\rangle$  ausgenutzt, um dessen spektrales Profil zu bestimmen. Der Zustand  $|s\rangle$  liegt hingegen nicht in Resonanz zu einem elektronischen Niveau, er ist „virtuell“ und kann nur aufgrund der Unschärfe für eine kurze Zeit besetzt werden, die abhängig ist vom energetischen Abstand zu einem realen Niveau (vergl. Abbildung 6.2). Die Intensität des Signals mit Summenfrequenz kann dann vereinfacht durch

$$I_{\text{SFG}} \propto |\chi^{(2)}|^2 \quad \text{mit} \quad \chi^{(2)} = \chi_{\text{NR}}^{(2)} + \sum_{\text{vib}} \frac{A_{\text{vib}}}{(\omega_{\text{IR}} - \omega_{\text{vib}} + i\Gamma_{\text{vib}})} \quad (6.9)$$

ausgedrückt werden, [Klü96, Mii99] wobei  $A_{\text{vib}}$  die geometrischen Gegebenheiten, Materialkonstanten (Fresnel-Koeffizienten), die Intensitäten der eingestrahlteten Wellen sowie die Dichte der Resonatoren (Bedeckung der Oberfläche) beinhaltet. [Hun87] Bei der Bildung des Betragsquadrates von  $\chi^{(2)}$  entsteht ein Mischterm aus resonanten und nichtresonanten Beiträgen, welcher im Vergleich zum wirklichen Linienprofil der Resonanz eine asymmetrische Spektrallinie bewirken kann.

## 6.2 Experimentelles

An dieser Stelle soll knapp auf die Erzeugung ultrakurzer Pulse im mittleren infraroten Spektralbereich sowie den experimentellen Aufbau zur SFG-Spektroskopie eingegangen werden.

### 6.2.1 Erzeugung von fs-Laserpulsen im mittleren Infrarot

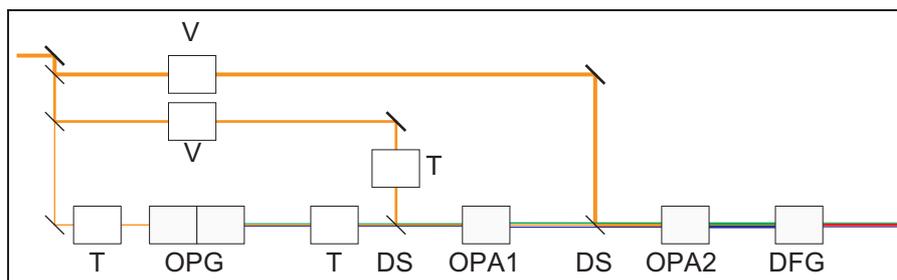
Die Erzeugung von IR-Pulsen im mittleren Infrarot basiert auf der optisch parametrischen Erzeugung (“optical parametrical generation”, OPG) und Verstärkung (“optical parametrical amplification”, OPA) ausgehend von einem fs-Pump-Puls. Bei hoher Verstärkung können diese Prozesse ohne Oszillator in einfacher Abfolge ablaufen (“traveling-wave optical parametrical generation”, TOPG).[\[Dan93\]](#)

Der OPG-Prozeß entspricht einer parametrischen Verstärkung von Superfluoreszenz. Diese entsteht in Folge einer fast vollständigen, kohärent angeregten Populationsinversion in einem optisch nichtlinearen Medium. Die gekoppelten Dipolmomente bilden einen „Riesendipol“, welcher durch Fluktuationen zur Präzession gebracht wird, was zu einer kohärenten Abstrahlung der gesamten Energie führt.[\[She84\]](#) Die Strahlung hat, verglichen mit dem Pump-Puls, einen großen Spektralumfang. Besitzt das gleiche Material ein hohes  $\chi^{(2)}$ , kann der zur Summenfrequenz inverse Prozeß, die optisch parametrische Verstärkung,<sup>3</sup> einsetzen, welcher die Energie des eingestrahnten Photons auf zwei Photonen aufteilt. Dieser Prozeß ist besonders effektiv, wenn eins der erzeugten Felder bereit eine Besetzung aufweist, was durch die Superfluoreszenz gegeben ist. Die Phasenanpassung des Prozesses bestimmt das Verhältnis der Energieaufteilung, in doppelbrechenden Medien ist sie durch den Einfallswinkel gegen die optische Achse festgelegt.[\[Dem98\]](#) Das Feld mit der höheren Photonenenergie wird Signal genannt, und das mit der niedrigeren “Idler” (*engl.* Faulenzer).

In [Abbildung 6.3](#) ist der stark vereinfachte Aufbau des kommerziellen Systems (TOPAS, “traveling-wave optical parametrical amplifier of superfluorescence”, Light Conversion, 1996) dargestellt.[\[Dan93\]](#) Ein kleiner Teil der Pumpenergie wird für den OPG-Prozeß eingesetzt. Durch ein Teleskop läßt sich die Leistungsdichte im optisch nichtlinearen Kristall auf einen Wert einstellen, der oberhalb der Schwelle für die Erzeugung von Superfluoreszenz liegt, ohne jedoch die Zerstörschwelle zu überschreiten. Ein Beta-Bariumborat-Kristall (BBO,  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) kommt aufgrund einer hohen Suszeptibilität zweiter Ordnung und einer hohen Zerstörschwelle zu Einsatz. Er ist thermostatisiert und die Phasenanpassung (Typ II) geschieht durch Abstimmung des Einfallswinkels. Es folgen zwei OPA-Stufen, die jeweils durch „frische“ Pulse gepumpt werden. Der letzte Durchgang ist dabei stark gesättigt, was die Puls-zu-Puls-Schwankungen redu-

---

<sup>3</sup>entspricht formal DFG, jedoch unterschiedliche Photonenbilanzen



**Abbildung 6.3:** Die optisch parametrische Erzeugung von IR-fs-Pulsen geschieht in mehreren Schritten. Der OPG- und die OPA-Prozesse finden im selben BBO-Kristall statt, der Strahlengang ist dazu mehrfach gefaltet. Die Differenzfrequenzerzeugung aus Signal und Idler erfolgt in einem  $\text{AgGaS}_2$ -Kristall, welcher eine Phasenanpassung bis ca.  $10 \mu\text{m} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$  erlaubt. Komponenten: Teleskop (T), Verzögerungsstrecke (V), dielektrisch beschichtete Spiegel (DS).

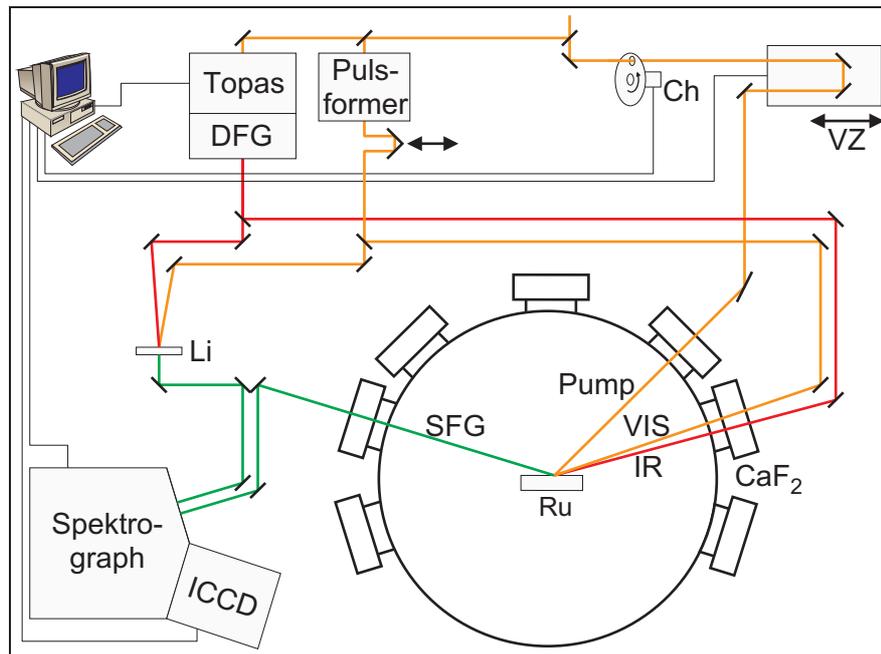
ziert. Die Konversionseffizienz beträgt 30%. Signal und Idler sind (unabhängig von den Pump-Pulsen) annähernd transformlimitiert und über einen Bereich von  $1.1\text{--}1.6 \mu\text{m}$  abstimbar (bei  $800 \text{ nm}$  Pumpwellenlänge).

Um langwelligere Pulse zu erzeugen, wird ein weiterer optisch nichtlinearer Effekt, die Differenzfrequenzerzeugung (“difference frequency generation”, DFG) ausgenutzt. Dieser  $\chi^{(2)}$ -Prozeß ist invers zum SFG-Prozeß, die neu erzeugte Welle ist durch die Differenz der einfallenden Photonenenergien gekennzeichnet. Werden Signal und Idler spektral dicht zueinander abgestimmt, so können niedere energetische Photonen erzeugt werden. Der verwendete  $\text{AgGaS}_2$ -Kristall erlaubt eine effektive Phasenanpassung bis ca.  $10 \mu\text{m} \hat{=} 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $3 \text{ mJ}$  Energie des Pump-Pulses ( $800 \text{ nm}$ ) werden so IR-Pulse von  $2.4\text{--}10 \mu\text{m}$  Wellenlänge und  $5\text{--}30 \mu\text{J}$  Pulsenergie erzeugt. Die Pulsdauer beträgt ca.  $150 \text{ fs}$ .<sup>4</sup>

### 6.2.2 Aufbau zur zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie

Der Aufbau der SFG-Experimente ist in Abbildung 6.4 vereinfacht dargestellt. Ein schmalbandiger Aufkonvertierungspuls entsteht durch spektrale Beschneidung der  $800 \text{ nm}$ -Pulse mit Hilfe eines einfachen Pulsformers. Der IR- und der VIS-Puls werden zeitlich überlappt auf die Probe gestrahlt. Parallel dazu findet eine Referenzmessung durch SFG in einem optisch nichtlinearen Kristall (Lithium-Niobat,  $\text{LiNbO}_3$ ) statt. Beide SFG-Signale werden räumlich und spektral gefiltert bevor sie in einem abbildenden Spektrographen (SPEX 270M, Ansteuerung über GPIB) in getrennten Ebenen dispergiert werden. Eine CCD-Kamera mit Bildverstärker nimmt beide Spektren auf, die Digitalisierung erfolgt mit einer Auflösung von 12 Bit (Princeton Instruments, ICCD 576 G/PE-E, Ansteuerung

<sup>4</sup>bestimmt durch nichtresonante SFG an einer GaAs-Oberfläche (Volumensignal, GaAs ist nicht zentrosymmetrisch)

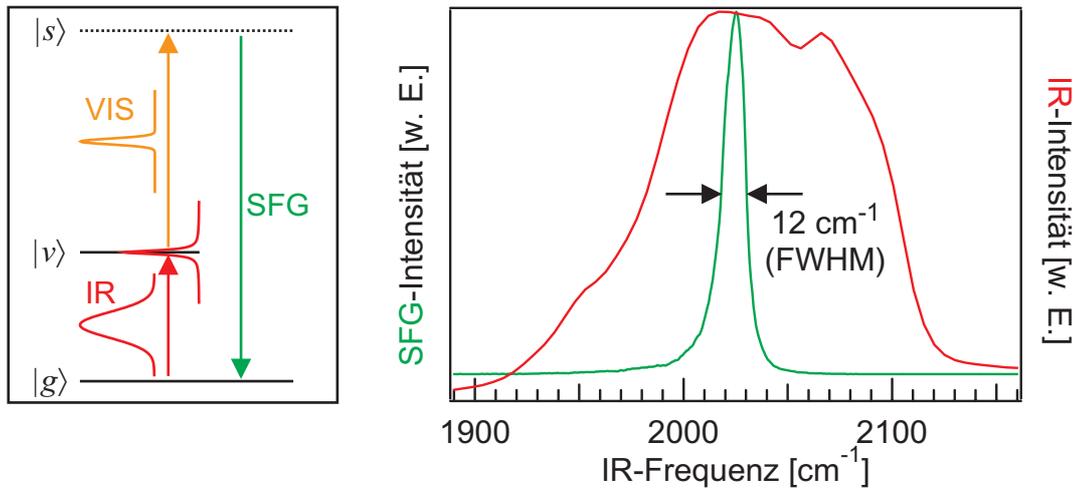


**Abbildung 6.4:** Die Kombination aus fs-Lasertechnik und UHV-Technik erlaubt in Verbindung mit hoch sensitiver Detektion die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie von Adsorbatschichten: Verzögerungsstrecke (VZ), Chopper (Ch), intensivierte CCD-Kamera (ICCD).

und Auslesung über spezielle serielle Schnittstelle). Der Bildverstärker, ein sogenanntes “microchannel array”, arbeitet nach dem Prinzip der Sekundärelektronenverstärkung (SEV), bietet jedoch zusätzlich zu der Empfindlichkeit auch noch die Ortsauflösung, die zur optischen Vielkanaldetektion benötigt wird. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses läßt sich die Kathodenspannung zusätzlich pulsen, so daß die Detektion mit hoher Empfindlichkeit nur in einem sehr schmalen Zeitfenster von  $>10$  ns stattfindet. Des weiteren ist der CCD-Detektor Peltier-gekühlt, um den Dunkelstrom zu reduzieren. Der Pump-Puls ist durch eine computergesteuerte Verzögerungsstrecke gegen IR- und VIS-Puls verzögerbar. Seine Repetitionsrate läßt sich mit Hilfe eines “Choppers” (HMS 220A/221) bis auf 5 Hz reduzieren. Auf die Details der unterschiedlichen Messungen wird an gegebener Stelle eingegangen.

### 6.3 Das SFG-Probe-Schema

Die Verwendung ultrakurzer und damit breitbandiger IR-Pulse bietet zwei Vorteile. Zum einen erlauben kurze Pulse den Einsatz als Probe in einem Pump-Probe-Schema der ultraschnellen Detektion, hierauf wird in den folgenden Abschnitten eingegangen. Die große Bandbreite bietet zum anderen die Möglichkeit, einen



**Abbildung 6.5:** Bei Verwendung eines breitbandigen IR-Pulses und eines schmalbandigen VIS-Pulses kann mit Hilfe der Vielkanaldetektion ein breiter Spektralbereich mit einem Puls gemessen werden. Eine Mittelung führt zu einem sehr guten Signal-Rausch-Verhältnis. Dargestellt ist das stationäre Spektrum der innermolekularen C–O-Streckschwingung bei  $\approx 2026 \text{ cm}^{-1}$ . ( $\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ( $\approx 0.33 \text{ ML}$ ),  $T_S = 95 \text{ K}$ )

weiten Spektralbereich synchron zu spektroskopieren. Voraussetzung hierfür ist jedoch ein schmalbandiger Aufkonvertierungspuls. [Ric98]

In Abbildung 6.5 ist das Ergebnis einer derartigen Messung für die  $\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ( $\approx 0.33 \text{ ML}$ ) bei einer Oberflächentemperatur von  $T_S = 95 \text{ K}$  dargestellt. Das Termschema links verdeutlicht die spektrale Breite der Pulse und des Schwingungsniveaus. Durch die Resonanzbedingung wird der Teil des IR-Spektrums besonders effektiv aufkonvertiert, welcher sich in Resonanz mit dem Schwingungsniveau befindet. Die Linienbreite des SFG-Signals wird von mehreren Faktoren bestimmt. Neben der Breite der Schwingungsresonanz selbst fließt die spektrale Breite des Aufkonvertierungspulses und das Auflösungsvermögen der Kombination aus Spektrometer und Vielkanaldetektion ein. Da keine Resonanz des angeregten Zustands  $|s\rangle$  mit einem realen Niveau besteht, dessen Dephasierungszeit  $T_2^{vs/gs}$  also sehr kurz ist, kann ein Beitrag zur SFG-Linienbreite vernachlässigt werden. Da sowohl der Aufkonvertierungspuls als auch der Detektor dem Detektionsschema zugehören, seien sie zusammen als Apparatfunktion bezeichnet. Die spektrale Form des SFG-Signals entspricht in erster Näherung einer Faltung der Apparatfunktion mit der Schwingungsresonanz. Dies verdeutlicht die Notwendigkeit spektral schmaler VIS-Pulse zur Aufkonvertierung. Das Ziel der in Abbildung 6.5 dargestellten Messung war die Bestimmung der Apparatfunktion. Bei Annahme einer IR-Linienbreite von ca.  $5.5 \text{ cm}^{-1}$  (siehe folgender Abschnitt) ergibt die Auswertung eine Apparatfunktion von  $\Delta\omega \approx 6.5 \text{ cm}^{-1}$ . Der Mischterm in Gleichung (6.9) bewirkt zusätzlich eine leichte Asymmetrie der Spektrallinie.

Die Linienbreite und -form der Schwingungsresonanz wird durch den Energie- und Kohärenzverlust bestimmt, aus der Linienbreite lassen also Aussagen darüber treffen. Die Messungen der Dephasierungszeit direkt in der Zeitdomäne kommt ohne Annahmen über die Dynamik aus, sie wird ausführlich im folgenden Kapitel diskutiert.

## 6.4 Zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie

Die IR-Linienbreite ist durch die Dephasierung  $T_2$  der Schwingungsanregung gegeben. In diese gehen die Energierelaxationszeit  $T_1$  und die reinen Dephasierungszeit  $T_2^*$  (Kohärenzverlust) ein:[[Boy92](#)]

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{2T_1} + \frac{1}{T_2^*}. \quad (6.10)$$

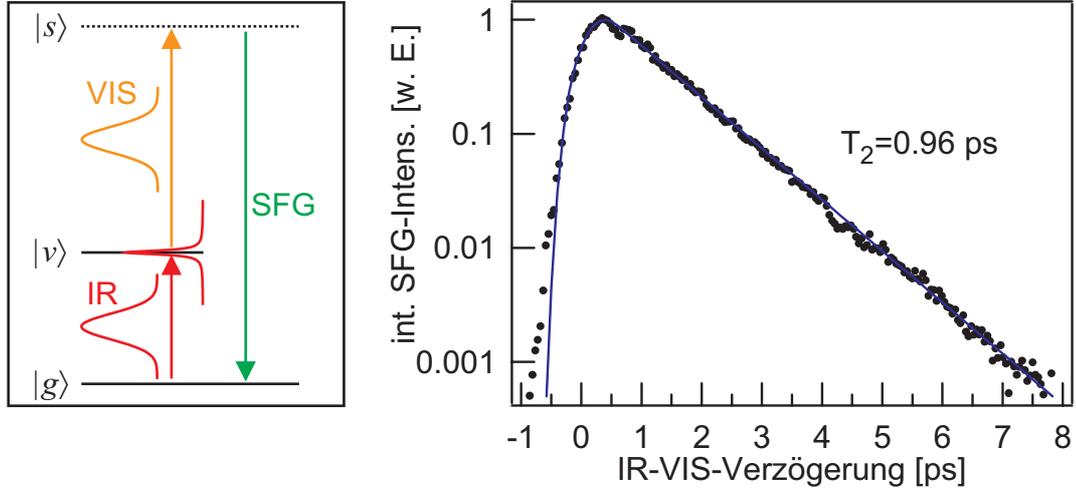
Dies gilt unter Vernachlässigung inhomogener Verbreiterungen z. B. durch Stöße der Adsorbate oder Defekte der Oberfläche.

Mit Hilfe der zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie läßt sich der Zerfall der IR-Polarisation direkt in der Zeitdomäne verfolgen. Einem IR-Pump/VIS-Probe-Schema folgend ist das SFG-Signal ein Maß für die IR-Polarisation in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den Pulsen. Eine entsprechende Messung ist in Abbildung 6.6 dargestellt ( $\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ( $\approx 0.33$  ML),  $T_S=95$  K). Als Aufkonvertierungspuls (Probe-Puls) wird hierbei der nicht geformte (abgeschwächte) Pump-Puls eingesetzt (vergl. Abbildung 6.4). Aufgetragen ist das über die IR-Bande integrierte SFG-Signal, die spektrale Auflösung geht bei diesem Schema aufgrund der spektralen Breite des Aufkonvertierungspulses verloren. Für negative Verzögerungszeiten (VIS-Probe- vor IR-Pump-Puls) läßt sich der Aufbau der IR-Polarisation verfolgen. Der Zerfall der Polarisation bei positiven Verzögerungszeiten wird auch (Feld-)freier Zerfall der Induktion (“free induction decay”, FID) genannt, er ist monoexponentiell, was auf eine ausschließlich homogen verbreiterte, also Lorentz-förmige IR-Bande schließen läßt.[[Owr92](#)]

Im Folgenden sollen die Möglichkeiten der Modellierung dieses Prozesses diskutiert werden. Unter der Voraussetzung, daß die Dephasierungszeit  $T_2^{vs/gs}$  des nichtresonanten angeregten Zustands  $|s\rangle$  sehr viel kürzer ist als die Pulsdauer, folgt die SFG-Polarisation der IR-Polarisation. Das Drei-Niveau-System läßt sich dann durch das Zwei-Niveau-System aus Grund- und schwingungsangeregtem Zustand beschreiben ( $|g\rangle$  und  $|v\rangle$ ), vergl. Abbildung 6.2).

Die Kopplung eines solchen Zwei-Niveau-Systems an ein optisches Feld, wird durch die optischen Bloch-Gleichungen<sup>5</sup> beschrieben. Die Anwendung des Dichtematrixformalismus bei Ankopplung an das optische Feld  $E(t) = E(t)e^{-i\omega_{IR}t}$  ergibt das folgende gekoppelte Differentialgleichungssystem für die Besetzungsinversion  $w = \rho_{vv} - \rho_{gg}$  (Differenz der Diagonalelemente) und die Amplitude der

<sup>5</sup>Jedes Zwei-Niveau-System kann als Pseudo-Spin- $\frac{1}{2}$ -System betrachtet werden.



**Abbildung 6.6:** Zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie (IR-Pump/VIS-Probe) erlaubt es, den Zerfall der IR-Polarisation der Schwingungsbande direkt in der Zeitdomäne zu beobachten. Der Anstieg bei negativen Verzögerungszeiten (VIS-Probe vor IR-Pump) entspricht dem Aufbau der Polarisation und ist daher (in diesem Fall) durch die Pulsdauer bestimmt. Der monoexponentielle Zerfall mit einer Zeitkonstante ( $T_2$ ) von 0.96 ps läßt auf eine Lorentz-Profil der IR-Bande mit einer Linienbreite von  $5.5 \text{ cm}^{-1}$  schließen. ( $\sqrt{3}$ -CO-Bedeckung ( $\approx 0.33 \text{ ML}$ ),  $T_S=95 \text{ K}$ )

Übergangsrates  $\rho_{vg} = \frac{1}{2}(u - iv)e^{-i\omega_{\text{IR}}t}$  (Nebendiagonalelemente): [She84, Boy92]

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dt}u &= \Delta v - \frac{u}{T_2} \\
 \frac{d}{dt}v &= -\Delta u - \frac{v}{T_2} + \kappa E w \\
 \frac{d}{dt}w &= \frac{w - w^{\text{eq}}}{T_1} - \kappa E v
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

mit der Verstimmung zwischen Feld und Schwingungsübergang  $\Delta = \omega_{\text{IR}} - \omega_{vg}$  und der Kopplung zwischen Feld und Atom  $\kappa = 2\mu_{vg}/\hbar$ .

Mit Hilfe dieser Gleichungen sind die Daten in Abbildung 6.6 modelliert. Aus der berechneten Übergangsrates wird zusammen mit dem Feld des Aufkonvertierungspulses das SFG-Signal berechnet. Insgesamt gehen folgende Parameter in die Berechnung ein: Pulsenergie und -dauer, Fokus, Einfallswinkel und Wellenlänge von IR und Aufkonvertierungspuls, Frequenz,  $T_1$  und  $T_2$  (IR-Linienbreite) der Adsorbatschwingung sowie deren Übergangsdipolmoment und die Oszillatordichte (Bedeckung).

Das Ergebnis dieser Analyse ergibt für  $T_2$  einen Wert von 0.96 ps, was einer IR-Linienbreite von  $5.5 \text{ cm}^{-1}$  entspricht, und in guter Übereinstimmung mit den IRAS-Werten liegt (ca.  $4.1 \text{ cm}^{-1}$  bei 0.33 ML,  $T_S=100 \text{ K}$ , [Jak96]). Die Ursache des Unterschieds kann in der nicht exakt bestimmten, tatsächlichen Be-

deckung liegen; die Linienbreite ist für die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung aufgrund der Dipol-Dipol-Kopplung innerhalb der Adsorbatschicht minimal.<sup>6</sup> Die geringfügige Abweichung des Modells von den Daten im Anstiegsverhalten des SFG-Signals deutet auf eine nicht ganz korrekte Beschreibung des zeitlichen Pulsprofils hin. Die Zeitauflösung, welche durch die Pulsdauer der IR- und VIS-Pulse bestimmt ist,<sup>7</sup> läßt sich jedoch hinreichend genau bestimmen, sie beträgt ca. 400 fs.

Eine alternative Beschreibung des FID, welche auf dem Dichtematrixformalismus für das Drei-Niveau-System beruht und zusätzlich das Spektrum der Pulse berücksichtigt, wird in [Mii99] eingeführt.

Die beobachtete Verschiebung des Intensitätsmaximums gegen den Nullpunkt der zeitlichen Verzögerung zwischen IR- und VIS-Puls ist einerseits vom Verhältnis der Pulsdauern zur Dephasierungszeit  $T_2^{vs}$  bestimmt und andererseits von der Verstimmung gegen die resonante IR-Anregung.<sup>8</sup>

Abschließend sei nochmals die Bedeutung der Nicht-Resonanz des angeregten Zustands  $|s\rangle$  mit einem realen Niveau veranschaulicht. Kann  $T_2^{vs/gs}$  nicht gegen die Pulsdauer vernachlässigt werden, und sind die Pulse so kurz, daß die Energie-Zeit-Unschärfe auch den Übergang  $\omega_{sg}$  durch den IR-Puls erlaubt, so kann ein weiterer kohärenter Effekt zum Tragen kommen: Die unter diesen Bedingungen mögliche Differenzfrequenzerzeugung (DFG) schwächt das entstandene SFG-Feld.[Mii99]

Die zeitaufgelöste SFG-Spektroskopie zur Messung des FID erlaubt also die Bestimmung der Dephasierungszeit  $T_2$  (und der Energierelaxationszeit  $T_1$ ), sie bietet aber auch die Möglichkeit der Bestimmung der Zeitauflösung des im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten SFG-Probe-Schemas.<sup>9</sup>

## 6.5 Transiente Schwingungsspektroskopie mittels SFG

Zielsetzung der im Folgenden diskutierten Experimente ist die in der Einleitung zu diesem Kapitel beschriebene zeitliche Verfolgung der Dynamik der C–O-Streckschwingung unter Desorptionsbedingungen um mit Hilfe dieser adsorbatspezifischen Spektroskopie Einblicke in die Energietransferprozesse zu gewinnen.

Das Pump-Probe-Schema umfaßt dabei einen Pump-Puls, welcher die Reak-

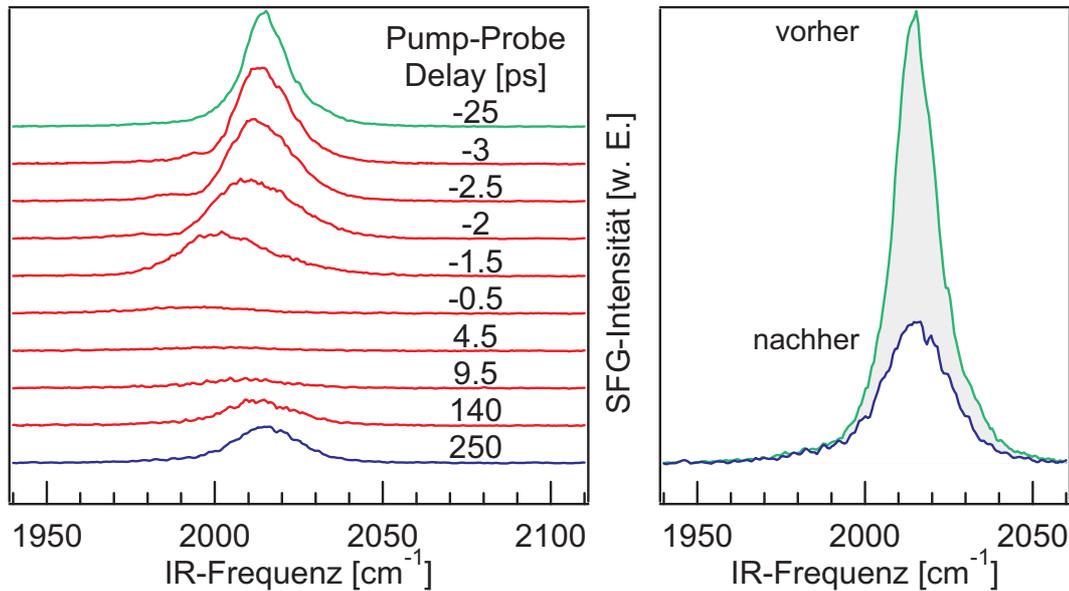
<sup>6</sup>Eine weitere Ursache wäre eine schlechte Oberflächenqualität, was jedoch aufgrund der guten Übereinstimmung der CO-TD-Spektren mit Referenzspektren unwahrscheinlich ist.

<sup>7</sup>Auch der räumliche Überlapp zwischen den Pulsen kann die Zeitauflösung beeinflussen.

<sup>8</sup>Für den Fall Lorentz-förmiger Pulse der Dauer  $T_{\text{IR}}$  bzw.  $T_{\text{VIS}}$  und resonanter Schwingungsanregung gilt nach [Mii99]

$$t^{\max} = \frac{1}{(T_2^{vg})^{-1} - (T_{\text{IR}})^{-1}} \ln \frac{(T_2^{vg})^{-1}}{(T_2^{vg})^{-1} + (T_{\text{IR}})^{-1}}.$$

<sup>9</sup>Die Pulsdauer des VIS-Pulses muß dabei unabhängig bestimmt werden.

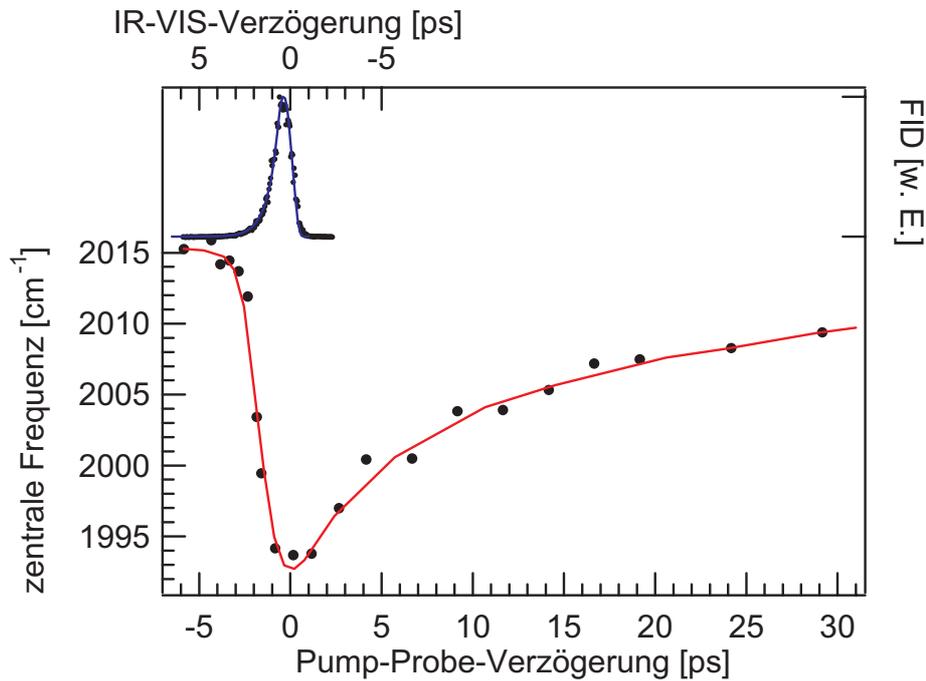


**Abbildung 6.7:** Ausgehend von immer gleichen Anfangsbedingungen (ungefähr  $\sqrt{3}$ -Bedeckung) sind transienten Schwingungsspektren unter Anregungsbedingungen dargestellt, die zur CO-Desorption führen (110 fs,  $\langle F \rangle \approx 170 \text{ J/m}^2$ ,  $T_S = 336 \text{ K}$ ).

tion initiiert. Das vorgestellte SFG-Probe-Schema liefert transiente Schwingungsspektren als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Pulsen. Der schmalbandige, und dadurch zeitlich lange Aufkonvertierungspuls beeinflusst die Zeitauflösung dabei nicht, falls keine Resonanz zu einem realen Niveau besteht, d. h. falls die Dephasierungszeit  $T_2^{vs/gs}$  gegen die Pulsdauer vernachlässigt werden kann. Der virtuelle Zustand spielt dann nicht die Rolle eines Zwischenzustands. [Mii99] Die Zeitauflösung dieses Schemas ist allein durch die Pulsdauer des Pump- und des IR-Pulses bestimmt. Die spektrale Auflösung ist hingegen durch die spektrale Breite des VIS-Pulses bestimmt. Kombiniert mit optischer Vielkanaldetektion können auf diese Weise recht einfach transiente Schwingungsspektren gemessen werden, ohne das irgend eine Wellenlänge (sei es die des Laser oder des Spektrographen) abgestimmt werden muß.<sup>10</sup>

In Abbildung 6.7 sind erstmalig Ergebnisse dieses Pump/SFG-Probe-Schemas dargestellt, und zwar für die Zeitentwicklung der C–O-Streckschwingung unter Desorptionsbedingungen. Die Rutheniumoberfläche wird mit einer Repetitionsrate von 5 Hz (Chopper) durch den Pump-Puls angeregt. Die Proben temperatur und der Hintergrunddruck sind so eingestellt, daß die Probe vor jedem Schuß wieder ungefähr die  $\sqrt{3}$ -Bedeckung aufweist. Diese Einstellungen werden mit Hilfe des SFG-Spektrums vorgenommen, wobei der Probe-Puls vor dem Pump-Puls eingestrahlt wird. Als Referenz dienen dabei die Ergebnisse aus IRAS-Messungen. [Jak96] Die Proben temperatur beträgt  $T_S = 336 \text{ K}$  und der Druck des

<sup>10</sup>Dies gilt, falls die spektrale Dynamik auf die spektrale Breite des IR-Pulses beschränkt ist.



**Abbildung 6.8:** Die Spektralverschiebung der C–O-Bande unter Desorptionsbedingungen ist korreliert mit der Oberflächentemperatur (Die Linie durch die Daten ist eine Ausgleichskurve). Die zunächst langsame, lange vor dem Zeitnullpunkt beginnende Rotverschiebung ist auf den gestörten FID zurückzuführen (oben).

CO-Hintergrundgases  $5 \times 10^{-6}$  mbar. Der IR-Puls ist um  $2043 \text{ cm}^{-1}$  zentriert und hat eine Breite von  $114 \text{ cm}^{-1}$ .

Aus der Differenz der integrierten SFG-Intensität vor und lange nach dem Pump-Puls läßt sich die Desorptionswahrscheinlichkeit unter Annahme eines linearen Zusammenhangs zwischen Bedeckung und SFG-Intensität bestimmen, sie beträgt danach  $P_{\text{des}} \approx 0.5$  (Abbildung 6.7, rechts). Bei einer derart starken Änderung der Bedeckung wäre jedoch aufgrund von Dipol–Dipol-Kopplung innerhalb der Adsorbatschicht eine Rotverschiebung der Spektrallinien von ca.  $10 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten,<sup>[Pfn80]</sup> welche nicht beobachtet wird. Die absorbierte Fluenz von  $\langle F \rangle \approx 170 \text{ J/m}^2$  sollte nach Abbildung 4.1 (S. 66) zudem nur eine Desorptionswahrscheinlichkeit von  $P_{\text{des}} < 5\%$  bewirken.<sup>11</sup> Es ist demnach darauf zu schließen, daß die Oberfläche bezüglich der Temperatur<sup>12</sup> und Bedeckung<sup>13</sup> nach 250 ps noch nicht vollständig relaxiert ist, worauf auch die verbreiterte Linie nach 250 ps hindeutet ( $24 \text{ cm}^{-1}$  volle Halbwertsbreite im Gegensatz zu  $13 \text{ cm}^{-1}$  vor dem Pump-Puls).

<sup>11</sup>für Sättigungsbdeckung, näherungsweise auch für  $\sqrt{3}$ -Bedeckung gültig

<sup>12</sup>Nach dem Zwei-Temperatur-Modell beträgt die Oberflächentemperatur nach 250 ps noch  $T_{\text{ph}}(250 \text{ ps}) = 550 \text{ K}$  ( $T_{\text{ph}}^{\text{max}} = 1800 \text{ K}$ ).

<sup>13</sup>Reorganisation, Bildung von  $\sqrt{3}$ -Inseln

Die Verschiebung der zentralen Frequenz der C–O-Streckschwingung als Funktion der Verzögerungszeit ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die beobachtete Rotverschiebung ist durch die hohen Oberflächentemperaturen zu erklären ( $T_{\text{ph}}^{\text{max}}=1800$  K, nach dem Zwei-Temperatur-Modell). Die Verschiebung zurück zur Ausgangsposition verläuft auf der Zeitskala der Abkühlung der Oberfläche (vergl. auch Abbildung 2.5, S. 20). Es sei angemerkt, daß die dargestellten Spektren bei Oberflächentemperaturen weit über der Desorptionstemperatur im thermischen Gleichgewicht gemessen sind, was auf andere Art und Weise nicht zu bewerkstelligen ist. Aufgrund einer Verbreiterung durch Stöße (inhomogene Verbreiterung) korreliert auch die Linienbreite mit der Oberflächentemperatur (Abbildung 6.7), sie nimmt beachtliche Werte von bis zu  $40 \text{ cm}^{-1}$  an.

Auf den ersten Blick verwundert die Tatsache, daß die Rotverschiebung einzusetzen scheint, bevor der Pump-Puls die Oberfläche überhaupt erst anregt. Dies ist natürlich nicht der Fall. Der Pump-Puls verändert durch die Temperaturerhöhung vielmehr die Frequenz der IR-Polarisation, die durch den IR-Puls aufgebaut wurde, und die auf einer deutlich längeren Zeitskala zerfällt (hier 2 ps, vergl. vorangegangener Abschnitt). Die langsame, lange vor dem Zeitnullpunkt beginnende Rotverschiebung ist demnach auf den durch den Pump-Puls gestörten Induktionszerfall (FID) zurückzuführen. In Abbildung 6.8 ist dieser zum Vergleich aufgetragen, er wurde jedoch aus experimentellen Gründen bei etwas niedrigerer Fluenz zum Zwecke der Zeitnullpunktsbestimmung gemessen.

Eine weitergehende Interpretation der Daten bedarf einer umfassenden Modellierung und ist nicht mehr Teil dieser Arbeit.

## 6.6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Implementierung eines Pump/SFG-Probe-Schemas wird die Möglichkeit der Durchführung von zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie an Oberflächen gezeigt. Die stationäre SFG-Spektroskopie liefert Daten mit sehr gutem Signal-Rausch-Verhältnis, die Apparatfunktion vorausgesetzt eignet sie sich sehr gut zur Charakterisierung von Schwingungen an Oberflächen. Zeitaufgelöste SFG-Experimente erlauben durch Messung des Zerfalls der IR-Polarisation (FID) die Bestimmung der Dephasierungszeit ( $T_2$ ) direkt in der Zeitdomäne. Ferner ermöglichen sie die Bestimmung des Zeitnullpunkts und der Zeitauflösung.

Unter Desorptionsbedingungen deuten die bislang gemessenen transienten Schwingungsspektren auf eine durch Phononen getriebenen Anregung der C–O-Streckschwingung hin. Es wird keine Spektralverschiebung auf einer wenige ps umfassenden Zeitskala beobachtet, welche bei einem auf heiße Elektronen zurückzuführenden Mechanismus zu erwarten wäre. Der gestörte FID mindert jedoch die Aussagekraft dazu. Eine Blauverschiebung, welche auf den Übergang einzelner CO-Moleküle in die Gasphase schließen ließe, wurde bisher nicht beobachtet. Falls die Blauverschiebung erst in einem größeren Abstand zur Oberfläche ein-

setzt, könnte die Oberflächensensitivität des SFG-Prozesses hier zum Nachteil werden. Die zeitliche Verteilung der Desorptionereignisse aufgrund des phononischen Anregungsprozesses vermindert zusätzlich das zu erwartenden Signals.

Die Spektroskopie des Übergangszustands bei der CO-Oxidation (vergl. Kapitel 5) wäre eine interessante Herausforderung. Da in Dipolnäherung jedoch nur (IR-aktive) Schwingungen mit Komponenten senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden können, ist dies nur mit Einschränkungen möglich.



## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Dynamik von Oberflächenreaktionen, welche von fundamentaler Bedeutung für das mechanistische Verständnis der elementaren Schritte von heterogen katalytischen Reaktionen ist. Da diese Dynamik auf einer ultraschnellen Zeitskala abläuft, werden laserspektroskopische Verfahren unter Verwendung von fs-Pulsen eingesetzt. Die betrachteten Modellsysteme sind die CO-Desorption sowie die CO-Oxidation durch koadsorbierten atomaren Sauerstoff auf einer Ruthenium(001)-Einkristalloberfläche.

Angewendete Verfahren sind die fluenzabhängige Bestimmung der Reaktionsausbeute sowie Zwei-Puls-Korrelationsmessungen der Reaktionsausbeute, Flugzeitspektroskopie der Reaktionsprodukte, Verfahren der isotopischen Ersetzung, sowie ein neues Verfahren zur zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie an Oberflächen durch Summenfrequenzerzeugung (SFG). Um definierte Bedingungen zu garantieren, werden die Experimente im Ultrahochvakuum durchgeführt, auf einer nach den Methoden der Oberflächenphysik präparierten Probe. Der Aufbau und die Erstellung der Steuerung aller beschriebenen Experimente, sowie die Inbetriebnahme des kommerziellen Systems zur Verstärkung und Konvertierung von fs-Laserpulsen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Des weiteren wurden die Methoden zur Modellierung der Daten implementiert. Das Zwei-Temperatur-Modell erlaubt dabei die Berechnung der Zeitentwicklung der Oberflächentemperaturen der Elektronen und Phononen nach Anregung durch fs-Laserpulse. Mit Hilfe des Reibungsmodells können, durch Anpassung an die Daten, die Beiträge der Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat-Elektronen bzw. -Phononen zur Aktivierung der Reaktion bestimmt werden. Zudem läßt sich die Aktivierungsenergie ermitteln.

Bei den Berechnungen der transienten Temperaturen nach dem Zwei-Temperatur-Modell wurde ein charakteristischer Einbruch in der maximalen Oberflächentemperatur der Phononen um die Verzögerung Null bei Zwei-Puls-Korrelationen entdeckt. Dieser erweist sich als Transporteffekt und läßt sich auf die Konkurrenz zwischen Elektron-Phonon-Kopplung und Wärmeleitung zurückführen. Eine experimentelle Überprüfung des Einbruchs bestätigte die Gültigkeit der Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells in beeindruckender Weise. Dabei zeigt sich, daß die angewendeten Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen (Pump-Pump-Korrelation, Probe der Reflektivität nach Equilibrierung von Elektronen und Phononen) eine neue Methode der experimentellen Bestimmung

der Elektron–Phonon-Kopplungskonstante darstellen. Der Einbruch hat zudem Konsequenzen auf die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen laserinduzierter Reaktionen. Diese wurden, trotz Vorhersage durch das Reibungsmodell, jedoch nicht experimentell beobachtet.

### Desorption von CO/Ru(001)

Die fs-laserinduzierte CO-Desorption von sättigungsbedecktem Ruthenium (0.68 ML) weist eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit nach einem Potenzgesetz  $Y = F^{4.5}$  auf. Aus dem Abklingverhalten der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz läßt sich der Wirkungsquerschnitt und die Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmen, bei einer absorbierten Fluenz von  $\langle F \rangle = 305 \text{ J/m}^2$  ergibt sich hierfür  $\sigma_{\text{eff}} \approx 1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  bzw.  $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.2$ .

Der Mechanismus der CO-Desorption kann auf eine phononische Wechselwirkung mit dem Substrat zurückgeführt werden. Die von Seiten des Reibungsmodells verbleibende Uneindeutigkeit, welche sowohl eine schnelle Kopplung an die Phononen, als auch eine langsame Kopplung an die Elektronen des Substrats als Reaktionsmechanismus zuläßt, wird durch die Betrachtung der elektronischen Struktur aufgelöst. Dabei zeigt sich, daß die Besetzung des CO- $2\pi^*$ -Orbital durch die Verteilung heißer Elektronen nicht ausreicht, um die hohe Desorptionswahrscheinlichkeit zu erklären. Die starke Elektron–Phonon-Kopplung in Ruthenium bewirkt, daß die Phononen auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt geheizt werden. Dies erklärt auch die schnelle Kopplungszeit von  $\tau_{\text{ph}} = 1 \text{ ps}$ , da der zugrundeliegende Zwei-Phononen-Prozeß zur Anregung der CO–Ru-Streckschwingung stark temperaturabhängig ist.

Es zeigen sich jedoch signifikante Abweichungen der Reaktionskinetik vom thermischen Gleichgewichtsverhalten, welche auf die extremen Heizraten (ca. 1000 K/ps) zurückzuführen sind. So läßt sich die Desorptionsrate mit einem präexponentiellen Faktor für die Ratenkonstante erklären, der deutlich unter dem Gleichgewichtswert aus thermischen Desorptionsmessungen liegt. Dies deutet auf eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten hin, daß im thermischen Gleichgewicht gefunden wird. Der angepaßte präexponentielle Faktor entspricht eher der Schwingungsfrequenz in der Reaktionskoordinate, welche sich als Versuchsfrequenz interpretieren läßt. Eine weitere Abweichung vom Gleichgewichtsverhalten wird in der Translationsenergie beobachtet. Diese beträgt für den Fluenzbereich  $\langle F \rangle = 70\text{--}240 \text{ J/m}^2$  mit  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / (2k_{\text{B}}) = 250\text{--}850 \text{ K}$  nur etwa 1/2 bis 1/3 der aufgrund der Oberflächentemperatur erwarteten Energie. Sowohl die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten als auch die Translationskühlung lassen sich als direkte Folge der Dynamik des Energieübertrags verstehen. Dabei kann pro Stoß mit der Oberfläche nur ein Energieübertrag stattfinden, welcher kleiner ist als  $2k_{\text{B}}T_{\text{S}}$  und mit steigender Temperatur abnimmt. Durch Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität läßt sich der effektive Energieübertrag pro Kollision bei einer Oberflächentemperatur von ca. 2000 K auf etwa 40 meV bestimmen.

## Desorption und Oxidation von CO/O/Ru(001)

Mit der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> durch atomar koadsorbierten Sauerstoff auf Ruthenium konnte erstmals gezeigt werden, daß in Folge von fs-Laseranregung neue Reaktionspfade zu beschreiten sind; die Oxidation ist thermisch unter UHV-Bedingungen nicht möglich. Die Zwei-Puls-Korrelation der CO<sub>2</sub>-Bildung weist eine Breite von 3 ps (FWHM) auf, und läßt sich nur durch einen elektronisch vermittelten Anregungsmechanismus erklären. Die fs-laserinduzierte CO-Desorption stellt eine Konkurrenzreaktion zur Oxidation dar. Diese ist, mit einer Zwei-Puls-Korrelationsbreite von 16 ps (FWHM), wie im Falle der reinen Oberfläche, durch Ankopplung an die Phononen zu beschreiben. Die Fluenzabhängigkeit beider Reaktionspfade beträgt dabei  $Y = F^{3.5}$  und das folglich konstante Verzweigungsverhältnis beträgt ca. 35 zugunsten der Desorption.

Mittels eines Isotopeneffekts auf die CO<sub>2</sub>-Ausbeute ( $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO}) = 2.2$ ) wurde die Sauerstoff-Aktivierung als ratenbestimmender Schritt identifiziert. Dieser durch Elektronen vermittelten Aktivierung läßt sich mit Hilfe der Modellierung eine Kopplungszeit von  $\tau_{\text{el}}=0.5$  ps und eine Barriere von  $E_{\text{a}}=1.8$  eV zuordnen. Der für die Kopplung verantwortliche elektronische Zustand des Sauerstoff-Ruthenium-Komplexes konnte in Zusammenarbeit mit Catherine Stampfl, die DFT-Rechnungen zum gleichen System durchführt, identifiziert werden. Er hat einen antibindenden Charakter und ist 1.7 eV über dem Fermi-Niveau gelegen. Durch eine transiente Elektronenverteilung von 5800 K wird die Bindung durch Besetzung dieses Zustands um ca. 1.4 eV geschwächt. Die ermittelte Aktivierungsenergie von  $E_{\text{a}}=1.8$  eV kann zusätzlich mit neueren DFT-Rechnungen verglichen werden, welche eine Barrierenhöhe von 1.4 eV ergeben [Zha99]. Da experimentell die dynamische Barriere beobachtet wird, welche etwas höher anzusetzen ist als die berechnete minimale Barriere, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Durch Variation der Pulsdauer zeigt sich, daß der elektronische Anregungsmechanismus auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen zur Oxidation führen kann, er wird dann durch nicht thermalisierte Elektronen hervorgerufen.

Die CO-Oxidation auf Ruthenium stellt ein Paradesystem für den Vergleich elektronischer und phononischer Anregungsmechanismen dar. Aufgrund der Trennung der Zeitskalen der möglichen Reaktionspfade, der phononisch getriebenen Desorption, und der Oxidation infolge der elektronischen Sauerstoffaktivierung, wird ein neuer Reaktionspfad – die Oxidation – besritten. Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren des weiteren, daß für ausgewählte Systeme, durch Ausnutzung der Verschiedenheit der Anregungsmechanismen möglicher Reaktionspfade, durch fs-Laseranregung auch in heterogen-katalytischen Prozessen eine Steuerung des Reaktionsausgangs möglich ist. Im vorliegenden Fall geschieht dies durch Wahl der Dauer des Anregungspulses. Diese Kontrolle ist aufgrund der Vermittlung durch das Substrat und der schnellen Dephasierungszeit der elektronischen Anregung inkohärent.[Wol98] Die Entdeckung von „langsam“ (ca. 30 fs) depha-

sierenden elektronischen Zuständen an Oberflächen[Pet99] läßt jedoch auch auf die kohärente Kontrolle von Oberflächenreaktionen hoffen, wie sie für Reaktionen in der Gasphase schon demonstriert wurde [Ass98].

### **Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie am System CO/Ru(001)**

Auch aus der Dynamik der innermolekularen C–O-Streckschwingung nach fs-Laseranregung lassen sich Rückschlüsse auf die Desorptionsdynamik ziehen. Hierzu wurde ein Pump/SFG-Probe-Schema implementiert und die Möglichkeit der Durchführung von zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie an Oberflächen demonstriert.

Stationäre SFG-Spektren, gemessen mit Hilfe breitbandiger IR-Anregung und schmalbandiger Aufkonvertierung, zeigen ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Apparatefunktion vorausgesetzt, eignet sie sich sehr gut zur Charakterisierung von Schwingungen an Oberflächen.

Mittels zeitaufgelöster SFG-Experimente wird die Bestimmung der Dephasierungszeit ( $T_2$ ) direkt in der Zeitdomäne möglich. Der beobachtete Zerfall der IR-Polarisation (FID) entspricht mit  $T_2=0.96$  ps einer IR-Linienbreite von  $5.5\text{ cm}^{-1}$ , was in guter Übereinstimmung mit den IRAS-Werten liegt. Ferner ermöglichen diese Messungen die Bestimmung des Zeitnullpunkts und der Zeitauflösung des Pump/SFG-Probe-Schemas.

Unter Desorptionsbedingungen deuten die transienten Schwingungsspektren auf eine phononische Kopplung der C–O-Streckschwingung an das Substrat hin. Dies kann aus der Zeitskala geschlossen werden, auf welcher sich die zentrale Frequenz der Schwingungsbande nach Anregung durch den Pump-Puls ändert. Der langandauernde ( $>2$  ps), gestörte FID mindert jedoch die Aussagekraft bezüglich einer schnelleren Komponente. Es wurde bislang keine Blauverschiebung beobachtet, welche auf die Desorption einzelner CO-Moleküle schließen ließe, und so die direkte Beobachtung des Desorptionsprozesses ermöglichte.

# Literaturverzeichnis

- [Abr72] A. A. Abrikosov. *Introduction to the theory of normal metals*. Academic Press, New York, 1972. [2.1.2](#)
- [Ani74] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **66**, (1974) 776. [*Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974)]. [2.1](#)
- [Ani97] S. I. Anisimov, B. Rethfeld. On the theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. *Proc. SPIE* **3093**, (1997) 192. [2.1](#)
- [Ant80] P. R. Antoniewicz. Model for electron- and phonon-stimulated Desorption. *Phys. Rev. B* **21**, (1980) 3811. [36](#)
- [Ash76] N. W. Ashcroft, D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, Fort Worth, 1976. [2.1.2](#), [2.1.2](#)
- [Ass98] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber. Control of chemical reactions by feedback-optimized phase-shaped femtosecond laser pulses. *Science* **282**, (1998) 919. [7](#)
- [Ben87] C. Benndorf, E. Bertel, V. Dose, W. Jacob, N. Memmel, J. Rogozik. An Inverse Photoemission study of CO Adsorption on Clean and Potassium promoted Ru(001). *Surf. Sci.* **191**, (1987) 455. [71](#), [4.4](#)
- [Bly64] G. Blyholder. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.* **68**, (1964) 2772. [3.4.2](#)
- [Bon99a] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld. Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot electron transport. *Phys. Rev. B*, voraussichtlich **61**, (2000), 1. [2.1.6](#), [30](#), [2.2](#)
- [Bon99b] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl. Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001). *Science* **285**, (1999) 1042. [14](#)

- [Boy92] R. W. Boyd. *Nonlinear Optics*. Academic Press, San Diego, New York, London, 1992. 71, 6.4, 98
- [Bra95] M. Brandbyge, P. Hedegård, T. F. Heinz, J. A. Misewich, D. M. Newns. Electronically driven adsorbate excitation mechanism in femtosecond-pulse laser desorption. *Phys. Rev. B* **52**, (1995) 6042. 35, 36, 37, 37, 71
- [Bra97] J. Braun, K. L. Kostov, G. Witte, Ch. Wöll. CO overlayers on Ru(0001) studied by helium atom scattering: Structure, dynamics, and the influence of coadsorbed H and O. *J. Chem. Phys.* **106**, (1997) 8262. 62
- [Böt97] A. Böttcher, H. Niehus, S. Schwegmann, H. Over, G. Ertl. CO Oxidation Reaction over Oxygen-Rich Ru(0001) Surfaces. *J. Phys. Chem. B* **101**, 51, (1997) 11185. 93
- [Bud91] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. Loy, J. A. Misewich, F. d. Rougemont, H. Zacharias. Femtosecond time-resolved measurement of desorption. *Phys. Rev. Lett.* **66**, (1991) 3024. 7, 10
- [Bud93] F. Budde, T. F. Heinz, A. Kalamarides, M. M. Loy, J. A. Misewich. Vibrational distributions in desorption induced by femtosecond laser pulses: coupling of adsorbate vibration to substrate electronic excitation. *Surf. Sci.* **283**, (1993) 143. 5, 31, 2.2.2
- [Bus96] D. G. Busch, W. Ho. Direct observation of the crossover from single to multiple excitations in femtosecond surface photochemistry. *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 1338. 7, 36
- [Cam90] J. C. Campuzano. *The Chemical Physics of Solid Surfaces and heterogeneous Catalysis*, Bd. 3A. Elsevier, Amsterdam, 1990. 3.4.2, 62
- [Chr91] K. Christmann (Hg.). *Introduction to Surface Physical Chemistry*. Steinkopff, Springer, Darmstadt, New York, 1991. 2
- [Cow78] J. P. Cowin, D. J. Auerbach, C. Becker, L. Wharton. Measurement of fast desorption kinetics of D<sub>2</sub> from Tungsten by Laser induced thermal desorption. *Surf. Sci.* **78**, (1978) 545. 74, 12, 75, 75
- [Dai95] L. Dai, W. Ho (Hg.). *Laser spectroscopy and photochemistry on metal surfaces*. Advanced series in physical chemistry, Vol. 5. World Scientific Publishing Co., Singapore, River Edge, London, 1995. 5, 7
- [Dan93] R. Danielius, A. Piskarskas, A. Stabinis, G. P. Banfi, P. Di Trapani, R. Righini. Traveling-wave parametric generation of widely tunable, highly coherent femtosecond light pulses. *J. Opt. Soc. Am. B.* **10**, (1993) 2222. 6.2.1, 96

- 
- [Dav82] L. E. Davis. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. JEOL, Tokyo, 1982, 2. Aufl. [3.14](#)
- [Del95] S. Deliwala, R. J. Finlay, J. R. Goldman, T. H. Her, W. D. Mieber, E. Mazur. Surface femtochemistry of O<sub>2</sub> and CO on Pt(111). *Chem. Phys. Lett.* **242**, (1995) 617. [8](#), [10](#)
- [Dem98] W. Demtröder. *Laser Spectroscopy*. Springer, Berlin, 1998, korr. 2. Aufl. [41](#), [41](#), [96](#)
- [Den99] D. N. Denzler. Untersuchungen zur Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Oberflächenreaktionen und der Energierelaxation in Metallen. Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich Physik (1999). [12](#), [22](#), [13](#), [14](#), [30](#), [2.2](#), [62](#), [9](#)
- [Eic98] G. Eichorn, M. Richter, K. Al-Shamery, H. Zacharias. Time-resolved laser desorption of NO from NiO(100)/Ni(100). *Chem. Phys. Lett.* **289**, (1998) 367. [7](#)
- [Eng79] T. Engel, G. Ertl. Elementary Steps in the Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum Metals. *Adv. Catal.* **28**, (1979) 1. [79](#)
- [Ert85] G. Ertl, J. Küppers. *Low Energy Electrons and surface Chemistry*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, 2. Aufl. [3.14](#)
- [Ert97] G. Ertl (Hg.). *Handbook of heterogenous Catalysis*. Wiley-VCH, Weinheim, 1997. [2](#), [2](#), [2](#), [2](#)
- [Fan92a] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor. Direct Measurement of Nonequilibrium Electron-Energy Distributions in Subpicosecond Laser-Heated Gold Films. *Phys. Rev. Lett.* **68**, 18, (1992) 2834. [12](#)
- [Fan92b] W. S. Fann, R. Storz, H. W. K. Tom, J. Bokor. Electron thermalization in gold. *Phys. Rev. B* **46**, (1992) 13592. [1.1](#), [12](#)
- [Fla94] F. Flam. Laser Chemistry: The Light Choice. *Science* **266**, (1994) 215. [1](#)
- [Fu97] Q. Fu, F. Seier, S. K. Gayen and R. R. Alfano. High-average-power kilohertz-repetition-rate sub-100-fs Ti:sapphire amplifier system. *Opt. Lett.* **22**, 10, (1997) 712. [3.1.2](#)
- [Ger94] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, R. R. Cavanagh. Picosecond time-resolved adsorbate response to substrate heating: Spectroscopy and dynamics of CO/Cu(100). *J. Chem. Phys.* **101**, (1994) 1704. [2.2.2](#), [71](#)

- [Gro92a] R. H. M. Groeneveld. Femtosecond spectroscopy on electrons and phonons in noble metals. Dissertation, Universität Amsterdam (1992). [18](#), [22](#)
- [Gro92b] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, A. Lagendijk. Effect of a nonthermal electron distribution on the electron–phonon energy relaxation process in noble metals. *Phys. Rev. B* **45**, (1992) 5079. [20](#)
- [Hak92] H. Haken, H. C. Wolf (Hg.). *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1992. [94](#)
- [Has93] E. Hasselbrink. Photodynamics on Surfaces revealed by Laser Studies. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, (1993) 1692. [1.1](#)
- [Has95] E. Hasselbrink. *17. State-resolved probes of molecular desorption dynamics induced by short-lived electronic excitation*. In Dai, W. Ho [[Dai95](#)]. [73](#), [73](#)
- [Her98] T.-H. Her, R. Finlay, C. Wu, E. Mazur. Surface femtochemistry of CO/O<sub>2</sub>/Pt(111): The importance of nonthermalized substrate electrons. *J. Chem. Phys.* **108**, (1998) 8595. [8](#), [93](#)
- [Hof91] F. M. Hoffmann, M. D. Weisel, C. H. F. Peden. In-situ FT-IRAS study of the CO oxidation reaction over Ru(001). II. Coadsorption of carbon monoxide and oxygen. *Surf. Sci.* **253**, (1991) 59. [3.4.3](#), [3.4.3](#), [5.2](#), [8](#)
- [Hoh97] J. Hohlfeld, J. G. Müller, S.-S. Wellershof, E. Matthias. Time-resolved thermorefectivity of thin gold films and its dependence on film thickness. *Appl. Phys. B* **64**, (1997) 387. [13](#)
- [Hoh98] J. Hohlfeld. Ultrafast Electron-, Lattice-, and Spin-Dynamics in Metals Investigated b Linear and Nonlinear Optical Techniques. Dissertation, FU Berlin (1998). [13](#), [20](#)
- [Hoo96] J. R. Hook, H. E. Hall. *Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Chichester, 1996, 2. Aufl. [2.1](#)
- [Hun87] J. H. Hunt, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen. Observation of C–H stretch vibrations of monolayers of molecules optical sum-frequency generation. *Chem. Phys. Let.* **133**, (1987) 189. [6.1](#), [6.1](#)
- [Iba95] H. Ibach, H. Lüth. *Solid State Physics*. Springer Verlag, Berlin, 1995, 4. Aufl. [2.1](#)
- [Jac99] J. D. Jackson. *Classische Electrodynamics*. Wiley & Sons, New York, 1999, 3. Aufl. [12](#), [12](#), [41](#)

- 
- [Jak96] P. Jakob. Dynamics of the C–O Stretch overtone vibration of CO/Ru(001). *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 4229. [94](#), [98](#), [103](#)
- [Jak98] P. Jakob. Fermi resonance distortion of the Ru–CO stretching mode of CO adsorbed on Ru(001). *J. Chem. Phys.* **108**, (1998) 5038. [71](#), [4.4.1](#), [6](#)
- [Joh77] J. B. Johnson, W. G. Klemperer. A Molecular Orbital Analysis of Electronic Structure and Bonding in Chromium Hexacarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 22, (1977) 7132. [62](#)
- [Juh93] T. Juhasz, H. E. Elsayed-Ali, G. O. Smith, C. Suarez, W. E. Bron. Direct measurements of the transport of nonequilibrium electrons in gold films with different crystal structures. *Phys. Rev. B* **48**, (1993) 15488. [13](#)
- [Kag57] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, L. V. Tanatarov. Relaxation between Electrons and the Crystalline Lattice. *Sov. Phys. JETP* **4**, 2, (1957) 173. [*J. Exptl. Theoret. Phys. (U.S.S.R.)* 31, 232 (August 1956)]. [2.1](#)
- [Kan98] A. P. Kanavin, A. P. Kanavin, I. V. Smetanin, V. A. Isakov, Y. V. Afanasiev, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, S. Nolte, C. Momma, A. Tünnermann. Heat transport in metals irradiated by ultrashort laser pulses. *Phys. Rev. B* **57**, (1998) 14698. [17](#)
- [Kao93a] F.-J. Kao, D. G. Busch, D. Cohen, D. Gomes da Costa, W. Ho. Femtosecond laser desorption of molecularly adsorbed oxygen from Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **71**, (1993) 2094. [7](#), [4.1](#)
- [Kao93b] F.-J. Kao, D. G. Bush, D. Gomes da Costa, W. Ho. Femtosecond versus nanosecond surface photochemistry: O<sub>2</sub>+CO on Pt(111) at 80 K. *Phys. Rev. Lett.* **70**, (1993) 4098. [8](#)
- [Kit96] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, New York, 1996, 7. Aufl. [2.1](#), [2.1](#), [2.1](#), [13](#), [15](#), [2.1](#)
- [Klü96] C. Klücker, M. Balden, S. Lehwald, W. Daum. CO stretching vibrations on Pt(111) and Pt(110) studied by sumfrequency generation. *Surf. Sci.* **360**, (1996) 104. [6.1](#)
- [Kop93] K. Kopitzki (Hg.). *Einführung in die Festkörperphysik*. B. G. Teubner, Stuttgart, 1993, 3. Aufl. [11](#)
- [Kos92] K. L. Kostov, H. Rauscher, D. Menzler. Adsorption of CO on oxygen-covered Ru(001). *Surf. Sci.* **278**, (1992) 62. [3.4.3](#), [3.4.3](#), [3.18](#), [8](#)

- [Kos97] K. L. Kostov, M. Gsell, P. Jakob, T. Moritz, W. Widdra, D. Menzel. Observations of a novel high density 3O (2×2) structure on Ru(001). *Surf. Sci.* **394**, (1997) L138. [60](#)
- [Lan94] W. Lange. *Einführung in die Laserphysik*. Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 1994, 2. Aufl. [3.13](#)
- [Lin94] Ch. Linsmaier. Auger electron spectroscopy. *Vacuum* **45**, 6/7, (1994) 673. [23](#)
- [Mad75] T. E. Madey, H. A. Engelhardt, D. Menzel. Adsorption of oxygen and oxidation of CO on the ruthenium (001) surface. *Surf. Sci.* **48**, (1975) 304. [60](#)
- [Mad96] O. Madelung. *Introduction to Solid-State Theory*. Springer-Verlag, Berlin, 1996, 3. Aufl. [3](#), [2.1.3](#), [18](#), [9](#)
- [Mar65] H. Margenau, G. M. Murphy (Hg.). *Die Mathematik für Physik und Chemie*. Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a. M., Zürich, 1965. [26](#)
- [Mat92] T. Matsushima, K. Shobatake, Y. Ohno, K. Tabayashi. Anisotropic velocity distribution of desorbing product in carbon monoxide oxidation on Palladium(110). *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 2783. [90](#)
- [Men64] D. Menzel, R. Gomer. Desorption from Metal Surfaces by Low-Energy Electrons. *J. Chem. Phys.* **41**, (1964) 3311. [36](#)
- [Mii99] T. Mii, H. Ueba. Influence of pulse duration on time-resolved sum-frequency generation of surface vibrations. *Surf. Sci.* **427–428**, (1999) 324. [6.1](#), [100](#), [101](#), [8](#), [6.5](#)
- [Mis92] J. A. Misewich, T. F. Heinz, D. M. Newns. Desorption induced by multiple electronic transitions. *Phys. Rev. Lett.* **68**, (1992) 3737. [7](#), [36](#)
- [Mis94] J. A. Misewich, A. Kalamarides, T. F. Heinz, U. Höfer, M. M. T. Loy. Vibrationally assisted electronic desorption: Femtosecond surface chemistry of O<sub>2</sub>/Pd(111). *J. Chem. Phys.* **100**, (1994) 736. [7](#)
- [Mit95] W. J. Mitchell, Y. Wang, M. Schick, W. H. Weinberg. Surface phonons on Ru(001) observed by electron energy loss spectroscopy in the presence of ordered oxygen overlayers. *J. Chem. Phys.* **102**, (1995) 8185. [77](#)
- [New86] D. M. Newns. Electron-hole pair mechanism for excitation of intramolecular vibrations in molecule-surface scattering. *Surf. Sci.* **171**, (1986) 600. [31](#)

- 
- [New91] D. M. Newns, T. F. Heinz, J. A. Misewich. Desorption by femtosecond laser pulses: an electron-hole effect? *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **106**, (1991) 411. [34](#)
- [Ove93] H. Over, W. Mortiz, G. Ertl. Anisotropic Atomic Motions in Structural Analysis by Low Energy Electron Diffraction. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 3, (1993) 315. [62](#)
- [Ove96] H. Over, S. Y. Tong. *9. Chemically Adsorbed Layers on Metal and Semiconductor Surfaces*. Handbook of Surface Science, Vol. 1, W. N. Unertl (Hg.). Elsevier, Amsterdam, 1996. [3.4.2](#), [3.4.3](#)
- [Ove98] H. Over. Crystallographic Study of Interaction between Adsorbates on metal surfaces. *Progr. Surf. Sci.* **58**, 4, (1998) 249. [3.4.2](#), [3.4.3](#), [3.4.3](#), [10](#)
- [Owr92] J. C. Owrutsky, J. P. Culver, M. Li, Y. R. Kim, M. J. Sarisky, M. S. Yeganeh, A. G. Yodh, R. M. Hochstrasser. Femtosecond coherent transient infrared spectroscopy of CO on Cu(111). *J. Chem. Phys.* **97**, (1992) 4421. [6.4](#)
- [Pap86] D. A. Papaconstantopoulos. *Handbook of the band structure of elemental solids*. Plenum Press, New York, 1986. [12](#), [14](#), [15](#), [71](#), [4.4](#)
- [Per84] B. N. J. Persson. Vibrational energy and phase relaxation at surfaces. *J. Phys. C* **17**, (1984) 4741. [2.2.3](#), [71](#)
- [Pet99] H. Petek, H. Nagano, S. Ogawa. Hole Decoherence of *d* Bands in Copper. *Phys. Rev. Lett.* **83**, (1999) 832. [7](#)
- [Pfn80] H. Pfnür, D. Menzel, F. M. Hoffmann, A. Ortega, A. M. Bradshaw. High resolution vibrational spectroscopy of CO on Ru(001): the importance of lateral interactions. *Surf. Sci.* **93**, (1980) 431. [103](#)
- [Pfn83] H. Pfnür, P. Feulner, D. Menzel. The influence of adsorbate interactions on kinetics and equilibrium for CO on Ru(001). II. Desorption kinetics and equilibrium. *J. Chem. Phys.* **79**, 9, (1983) 4613. [3.18](#), [4.3](#), [4.4.1](#), [4.4.1](#)
- [Pfn84] H. Pfnür, D. Menzel. Lateral Interactions For CO/Ru(001): Order-Disorder Transitions of the  $\sqrt{3}$  Structure. *Surf. Sci.* **148**, (1984) 411. [60](#)
- [Pin66] D. Pines, Ph. Nozieres. *The theory of quantum liquids*. W. A. Benjamin, New York, 1966. [12](#)

- [Pre94] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, 1994, 2. Aufl. [25](#), [26](#), [16](#)
- [Pry90] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. Loy, J. H. Glowia. Desorption induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.* **64**, (1990) 1537. [7](#)
- [Pry92] J. A. Prybyla, H. W. Tom, G. D. Aumiller. Femtosecond time-resolved surface reaction: Desorption of CO from Cu(111) in  $< 325$  fsec. *Phys. Rev. Lett.* **68**, (1992) 503. [7](#)
- [Red64] P. A. Redhead. Interaction of slow Electrons with Chemisorbed Oxygen. *Can. J. Phys.* **42**, (1964) 886. [36](#)
- [Ric98] L. J. Richter, T. P. Petrali-Mallow, J. C. Stephenson. Vibrationally resolved sum-frequency generation with broad-bandwidth infrared pulses. *Opt. Lett.* **23**, (1998) 1594. [6.3](#)
- [Ris89] H. Risken. *The Fokker-Planck equation*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1989. [31](#), [35](#)
- [She84] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. John Wiley & Sons, New York, Chichester, 1984. [6.1](#), [6.2.1](#), [98](#)
- [Sta96] C. Stampfel, M. Scheffler. Theoretical study of O adlayers on Ru(001). *Phys. Rev. B* **54**, (1996) 2868. [3.4.3](#), [10](#), [14](#)
- [Str96] L. M. Struck, L. J. Richter, A. Buntin, R. R. Cavanagh, J. C. Stephenson. Femtosecond laser-induced desorption of CO from Cu(100): Comparison of theory and experiment. *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 4576. [7](#), [10](#), [2.2.2](#), [2.2.2](#), [4.3](#)
- [Tul81] J. C. Tully. Dynamics of gas-surface interactions: Thermal desorption of Ar and Xe from platinum. *Surf. Sci.* **111**, (1981) 461. [76](#), [4.6](#)
- [Wea81] J. H. Weaver. *Physik Daten - Optical Properties of Metals, Part I*. Fachinformationszentrum Karlsruhe, Karlsruhe, 1981. [2.1](#)
- [Wed97] G. Wedler (Hg.). *Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1997, 4. Aufl. [88](#)
- [Wei65] W. Weidlich, F. Haake. Coherence-Properties of the Statistical Operator in a Laser Model. *Z. f. Phys.* **185**, (1965) 30. [31](#), [31](#)
- [Wei93] F. Weik, A. de Meijere, E. Hasselbrink. Wavelength dependence of the photochemistry of O<sub>2</sub> on Pd(111) and the role of hot electron cascades. *J. Chem. Phys.* **99**, (1993) 682. [36](#)

- 
- [Wil79] E. D. Williams, W. H. Weinberg. The geometric structure of carbon monoxide chemisorbed on the Ruthenium(001) Surface at low temperatures. *Surf. Sci.* **82**, (1979) 93. [62](#)
- [Win96] J. Wintterlin, R. Schuster, G. Ertl. Existence of a “Hot” Atom Mechanism for the Dissociation of O<sub>2</sub> on Pt(111). *Phys. Rev. Lett.* **77**, (1996) 123. [2](#)
- [Wol98] M. Wolf, M. Aeschlimann. Femtosekunden-Dynamik in Metallen – das kurze Leben heißer Elektronen. *Phys. Bl.* **54**, (1998) 145. [4](#), [7](#)
- [Wur97] W. Wurth. Femtosecond dynamics of adsorbate charge transfer processes. *Appl. Phys. A* **65**, (1997) 597. [10](#)
- [Yin91] Z. C. Ying, W. Ho. Photodissociation of adsorbed Mo(CO)<sub>6</sub> induced by direct photoexcitation and hot electron attachment. II. Physikal Mechanisms. *J. Chem. Phys.* **94**, (1991) 5701. [1.1](#)
- [Zam97] T. Zambelli, J. V. Barth, J. Wintterlin, G. Ertl. Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum. *Nature* **390**, (1997) 495. [2](#)
- [Zha99] C. Zhang, P. Hu, A. Alavi. A general mechanism for CO Oxidation on close-packed transition metal Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, (1999) 7931. [5.5](#), [7](#)
- [Zim95] F. M. Zimmermann, W. Ho. State resolved studies of photochemical dynamics at surfaces. *Surf. Sci. Rep.* **22**, (1995) 127. [1.1](#), [36](#), [73](#), [73](#)

## Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- [Bon99a] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.-S. Wellershoff, J. Hohlfeld. Ultrafast electron dynamics at metal surfaces: Competition between electron-phonon coupling and hot electron transport. *Phys. Rev. B*, voraussichtlich **61**, (2000), 1.
- [Bon99b] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, G. Ertl. Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001). *Science* **285**, (1999) 1042.
- [Fun99] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf, G. Ertl. Desorption of CO from Ru(001) induced by femtosecond laser pulses. *Einge-reicht bei J. Chem. Phys.*

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Phononische und elektronische Kopplung an das Adsorbat . . . . .	3
1.2	Prinzip der Zwei-Puls-Korrelationsmessungen . . . . .	5
2.1	Energiefluß substratvermittelter Oberflächenreaktionen . . . . .	7
2.2	Absorption durch Anregung von Elektron–Loch-Paaren . . . . .	9
2.3	Temperaturabhängigkeit der Elektron–Phonon-Kopplungsfunktion. . . . .	16
2.4	Numerischen Implementierung des Zwei-Temperatur-Modells . . . . .	18
2.5	Temperaturtransienten an der Oberfläche von Ru . . . . .	20
2.6	Autokorrelation der Temperaturtransienten: Der Dip . . . . .	21
2.7	Fluenzabhängigkeit von $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$ . . . . .	22
2.8	Tiefenprofil der Phononentemperatur . . . . .	23
2.9	Schema der Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen . . . . .	24
2.10	Experimenteller Nachweis des Dips . . . . .	25
2.11	Das empirische Reibungsmodell . . . . .	27
2.12	Übergangsraten eines Bad-gekoppelten Oszillators . . . . .	29
2.13	Reibungsmodell: Transiente Temperatur und Desorptionsrate . . . . .	32
2.14	Mechanismen der elektronischen Reibung und DI(M)ET . . . . .	34
2.15	MGR- und Antoniewicz-Mechanismus für DI(M)ET . . . . .	38
3.1	Modenkopplung zur Erzeugung von fs-Laserpulsen . . . . .	42
3.2	Verstärkung gechirpter Pulse . . . . .	44
3.3	Verstärkersystem Titan II . . . . .	45
3.4	Spektrum und Autokorrelation . . . . .	47
3.5	Restgasspektrum der UHV-Apparatur . . . . .	49
3.6	Halterung der Probe . . . . .	50
3.7	UHV-Apparatur . . . . .	51
3.8	Aufbau für Desorptionsmessungen . . . . .	53
3.9	Typisches Pulsprofil bei Desorptionsmessungen . . . . .	54
3.10	Meßtechnik für Flugzeitverteilungen . . . . .	56
3.11	Messung der Desorptionsausbeute (Einzelereignis-Modus) . . . . .	56
3.12	Messung der Desorptionsausbeute (Ionenstrom-Modus) . . . . .	56
3.13	Hexagonal dichtesten Kugelpackung (hcp) von Ruthenium . . . . .	58
3.14	Auger-Elektronenspektrum des Ru(001)-Kristalls . . . . .	59
3.15	Chemisorption von CO/Ru . . . . .	61

3.16	Adsorptionsstruktur von CO auf Ru(001) . . . . .	62
3.17	Adsorptionsstruktur des Koadsorbatsystems CO/O/Ru(001) . . . . .	63
3.18	Thermische Desorptionsspektren von CO auf Ru und O/Ru . . . . .	64
4.1	Fluenzabhängigkeit und Abklingkurve der Desorptionsausbeute . . . . .	66
4.2	Zwei-Puls-Korrelation der CO-Desorption . . . . .	71
4.3	Ergebnisse des Reibungsmodells für die Desorption von CO/Ru . . . . .	72
4.4	$2\pi^*$ -Orbital und elektronische Zustandsdichte von CO/Ru . . . . .	74
4.5	Flugzeitspektren der Desorption von CO/Ru(001) . . . . .	79
4.6	Klassische Trajektorien für Ar/Pt nach Tully . . . . .	82
4.7	Mikroskopische Reversibilität . . . . .	83
4.8	Haftwahrscheinlichkeit von CO bei ca. 2000 K . . . . .	84
5.1	Fluenz-Abhängigkeit der Desorption u. Oxidation von CO/O/Ru . . . . .	88
5.2	Abklingkurven der Desorptions- und Oxidationsausbeute . . . . .	89
5.3	Zwei-Puls-Korrelation der Desorption u. Oxidation von CO/O/Ru . . . . .	90
5.4	Desorption und Oxidation von CO/O/Ru, Modellierung . . . . .	92
5.5	Mechanismus der Oxidation . . . . .	93
5.6	Separation der Zeitskalen von Desorption und Oxidation . . . . .	95
5.7	Flugzeitverteilungen und Barrieren der Desorption und Oxidation . . . . .	96
5.8	DFT: $\Delta$ DOS bei O-Adsorption . . . . .	98
5.9	DFT: Elektronendichte des O/Ru-Systems . . . . .	98
5.10	DFT: Schwächung der O–Ru-Bindung bei hohem $T_{el}$ . . . . .	99
5.11	Zwei-Puls-Korrelationen der Oxidation (3 ps-Pulse) . . . . .	101
5.12	Fluenzabhängigkeit der Oxidation (120 ps-Pulse) . . . . .	101
5.13	Die fs-laserinduzierte Desorption und Oxidation von CO/O/Ru . . . . .	103
5.14	Thermische CO-Desorption von CO/O/Ru . . . . .	103
6.1	Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie der CO-Desorption . . . . .	105
6.2	Drei-Niveau-System des SFG-Prozesses . . . . .	107
6.3	Optisch parametrische Erzeugung von IR-fs-Pulsen . . . . .	110
6.4	Experimenteller Aufbau zur zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie . . . . .	111
6.5	Stationäre SFG-Spektroskopie mit breitbandigen IR-Pulsen . . . . .	112
6.6	Zeitaufgelösten SFG-Spektroskopie (IR-Pump/VIS-Probe), FID . . . . .	114
6.7	Transiente Schwingungsspektroskopie während der CO-Desorption . . . . .	116
6.8	Spektralverschiebung unter Desorptionsbedingungen . . . . .	117

# Tabellenverzeichnis

2.1	Materialkonstanten von Ruthenium . . . . .	23
2.2	Materialkonstanten der Reflektivitätsmessungen . . . . .	26
5.1	CO-Oxidation bei verschiedenen Pulsdauern . . . . .	100

# Stichwortverzeichnis

Affinitätsniveau		Isotopeneffekt	
CO-Desorption	<b>61, 74</b>	CO-Desorption	<b>75</b>
CO-Oxidation	<b>93, 97–99</b>	CO-Oxidation	<b>93, 101</b>
Aktivierungsenergie		Modell	<b>37, 75</b>
CO-Desorption		Korrelationsfunktion	<b>5, 21, 70</b>
CO/O/Ru	<b>91</b>	Oberflächentemperatur (trans.)	<b>77,</b>
CO/Ru	<b>63, 72</b>	<b>81</b>	
CO-Oxidation	<b>93</b>	Messung	<b>24</b>
Blyholder-Modell	<b>1, 60</b>	optischer Aufbau	
CO-Desorption		Desorption	<b>53</b>
CO/O/Ru	<b>91–92</b>	SFG	<b>111</b>
CO/Ru	<b>65–85</b>	Pulsform	<b>13, 47</b>
Mechanismus	<b>71–76</b>	Pulsprofil	<b>53, 89</b>
SFG	<b>115–118</b>	Schwingungsrelaxation	<b>4, 75</b>
CO-Oxidation		Selbstfokussierung	<b>50, 53, 70, 92</b>
Mechanismus	<b>92–94, 99–102</b>	Steuerung von Reaktionen	<b>2, 123</b>
DFT-Rechnungen	<b>97–99, 102</b>	Thermische Desorption	
DIET und DIMET	<b>4, 37–40</b>	CO/(O/)Ru	<b>64</b>
Dip in $T_{ph}$	<b>20–23</b>	Verzweigungsverhältnis	<b>88, 96, 99</b>
Auswirkung auf Desorption	<b>32,</b>	Wichtung der Fluenz	<b>67, 71, 89</b>
<b>33</b>		Wirkungsquerschnitt	<b>67, 89</b>
Messungen	<b>24–26</b>		
DOS von Ruthenium	<b>74</b>		
Dynamische Kühlung	<b>80–81, 97</b>		
Femtochemie	<b>4</b>		
FID	<b>113</b>		
Flugzeitverteilung	<b>55, 78–80</b>		
CO <sub>2</sub> und CO/O/Ru	<b>96</b>		
CO/O/Ru	<b>78–81</b>		
heterogene Katalyse	<b>1</b>		
Interferenzen	<b>57, 73</b>		
IR-Linienbreite	<b>75, 113</b>		

## Danksagung

Zum Abschluß bedanke ich mich mit Freude bei all denen, die durch ihre direkte oder indirekte Hilfe zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben.

Beginnen möchte ich mit Professor Dr. Gerhard Ertl. Neben der großzügigen Unterstützung und der Geduld während der Aufbauphase der Experimente danke ich ihm besonders für sein wohlwollendes Interesse am Fortgang der Projekte, die er stets mit hilfreichen Ratschlägen begleitete.

Professor Dr. Wöste danke ich für die Begleitung und Begutachtung der Dissertation.

Die schöne und auf vielen Gebieten bereichernde Zeit während der Entstehung dieser Arbeit war durch die Atmosphäre in der Arbeitsgruppe geprägt. Martin Wolf wußte dabei stets durch Engagement, Scharfsinn, Offenheit und Humor zu motivieren. Er unterstützte mich in allen Phasen der Arbeit und half mir, mich in dem für mich neuen Gebiet der Oberflächenphysik und -chemie auf experimenteller und theoretischer Seite zurechtzufinden. Für all das danke ich ihm sehr.

Zusammen mit Mischa Bonn, Christian Hess und Daniel Denzler erlebte ich aufregende und schöne Zeiten im Labor, an die ich immer mit Freude zurückdenken werde. Allen dreien danke ich für eine freundschaftliche Zusammenarbeit. Besonders Mischa Bonn danke ich für die vielen Stunden gemeinsamen Aufbaus, Reparierens, Messens und Diskutierens. Sein breites Wissen, u. a. zur Laserspektroskopie war stets ein Quell neuer Ideen. Bei Christian Hess möchte ich mich für viele Nächte gemeinsamen Experimentierens und die anregenden Gespräche, nicht nur über Chemie bedanken. Daniel Denzler trug nicht zuletzt mit zahlreichen Verbesserungen in „Hard“- und Software zu dieser Arbeit bei, dafür gilt ihm mein besonderer Dank.

Arthur Hotzel war mir, wenngleich an einem anderen Experiment tätig, ein treuer Laborgefährte. Ihm möchte ich, ebenso wie den übrigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Cornelius Gahl, Tobias Hertel, Kuni Ishioka, Jim Miners, Gunnar Moos und Dusan Velic für die schöne Zeit und stete gegenseitige Hilfsbereitschaft danken.

Catherine Stampfl danke ich für die angenehme und erfolgreiche Kooperation ebenso wie Julius Hohlfeld und Sebastian-Svante-Wellershoff.

Viele Details beim Aufbau der Experimente wären nicht in der Art und Weise zu verwirklichen gewesen, wie es durch die Hilfe der sachverständigen Werkstätten des FHI möglich wurde. Stellvertretend möchte ich dafür Peter Teski, Georg Heine und Victor Platschowski danken.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern für die angenehme Arbeitsatmosphäre am FHI, die durch interessante Gespräche, wissenschaftliche Diskussionen, kollegiale Hilfe und schöne Feste geprägt war.

Meiner lieben Kerstin danke ich für die glückliche Zeit und die unschätzbare Unterstützung und meiner Tochter Sarah für ihre Geduld in den letzten Monaten.