

Einleitung

1987 gelang es A. Zewail erstmals, mit Hilfe der Ultrakurzzeit-Spektroskopie eine chemische Reaktion in Echtzeit zu beobachten [1]. Seither ist eine Fülle zeitaufgelöster Experimente zur Reaktionsdynamik in der Gasphase durchgeführt worden. Atom- und Molekül-Cluster dienen dabei als Modellobjekte, deren Zustand sich durch zeitaufgelöste Spektroskopie verfolgen läßt, weil in diesen Systemen die längere Lebensdauer der elektronischen Anregung die Beobachtung der dadurch ausgelösten Kernbewegung ermöglicht [2,3,4]. Das Ziel, gezielt chemische Reaktionen beeinflussen zu können, indem man die Kernbewegung steuert, ist damit in greifbare Nähe gerückt.

Eine technisch wichtige Anwendungsmöglichkeit einer solchen Steuerung stellen auf Festkörper-Oberflächen deponierte Atom- und Molekül-Cluster dar, da deponierte Cluster katalytische Eigenschaften besitzen können. So sind beispielsweise die katalytischen Eigenschaften kleiner Silber-Cluster in der Photographie und die Abhängigkeit des photographischen Prozesses von ihrer Größe bekannt [5]. Die photoinduzierte Steuerung katalytischer Reaktionen stellt daher einen Weg zur Erzeugung optimierter Katalysatoren dar. Der Steuerungsprozeß umfaßt die elektronische Anregung des massenselektierten, deponierten Clusters mit einem ersten Photon und die Bevölkung des erwünschten Endzustands mit einem zweiten Photon. Dieser Endzustand kann z. B. der dissoziative Zustand einer zu aktivierenden Bindung sein.

Eine zentrale Voraussetzung für das skizzierte Szenario ist die Kenntnis der elektronischen Struktur und der Anregungspfade adsorbierter Cluster. So unterscheidet sich die *direkte* Anregung des adsorbierten Clusters mit beiden Photonen von der *indirekten* Anregung des Clusters, die mit der Besetzung eines sonst unbesetzten Orbitals mit pho-

togenerierten Substrat-Elektronen einhergeht. Da es bisher keine Untersuchungen mit zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie (2PPE) an massenselektierten, deponierten Clustern gibt, ist es das Ziel dieser Arbeit, den zwei-photonischen Anregungsprozeß deponierter Clustern zu untersuchen. Darüber hinaus wird der für künftige Anwendungen wichtige Einfluß der Morphologie der adsorbierten Cluster auf den Anregungsprozeß untersucht. Ein zentraler Aspekt ist dabei die Untersuchung des wechselseitigen Einflusses von Adsorbat und Substrat bezüglich ihrer elektronischen Struktur. Insbesondere der Einfluß der Cluster-Größe auf diese Wechselwirkung ist im Hinblick auf die künftige Entwicklung von Katalysatoren von Bedeutung.

Als geeignetes Modellsystem werden in dieser Arbeit massenselektiert auf ein HOPG-Substrat (highly oriented pyrolytic graphite) deponierte Ag_n -Cluster ($n = 2 - 9$) untersucht. Die Wahl des Substrats erfolgt hinsichtlich der geringen Zustandsdichte von HOPG am Fermi-Niveau, da diese den direkten Anregungsprozeß der Adsorbat-Niveaus in der Nähe des Fermi-Niveaus begünstigt. Zudem ist HOPG weitgehend inert, und seine elektrische Leitfähigkeit verhindert eine elektrostatische Aufladung des Adsorbats aufgrund der Photoemission. Massenselektierte Silber-Cluster eignen sich gut als Adsorbat, da die größenabhängigen Eigenschaften kleiner Cluster aus Gasphasen-Experimenten gut bekannt [6,7,8] und auch theoretisch verstanden [9,10] sind.

Bei Raumtemperatur resultiert die bekannte Mobilität von Silber-Clustern auf dem HOPG-Substrat in einer Inselbildung des Adsorbats [11] bzw. in einer breiten Größenverteilung der Cluster [12]. Im Hinblick auf die zu untersuchenden Prozesse ist eine monodisperse Adsorbat-Bedeckung in dieser Arbeit aber eine unverzichtbare Voraussetzung. Durch die Wahl einer geringen Adsorbat-Bedeckung von 0.04 Monolagen lassen sich bei Kühlung des Substrats auf 100 K tatsächlich auch die selektierten Cluster-Größen untersuchen. In dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, monodisperse Adsorbat-Bedeckungen des HOPG-Substrats mit kleinen Silber-Clustern zu erzeugen. In dieser Untersuchung erfolgt der Depositionsprozeß der Silber-Cluster mit einer äußerst geringen kinetischen Energie, um eine stoßinduzierte Deformation der Cluster zu vermeiden. Dies erlaubt die Untersuchung der charakteristischen Abhängigkeit der 2PPE-Spektren von der gewählten Cluster-Größe. Mittels einer kontrollierten Temperaturerhöhung des Substrats ist es zudem möglich, die Inselbildung des Adsorbats zu beobachten.

Die Photonenenergie von 3.18 eV ist so gewählt, daß der erste Laserpuls ein Elektron aus einem besetzten Zustand in einen zuvor unbesetzten, aber noch gebundenen Zustand anregt. Der zeitverzögerte, zweite Laserpuls regt das Elektron aus dem gebundenen,

intermediären Zustand in einen Kontinuumszustand oberhalb des Vakuumniveaus an, der energieaufgelöst nachgewiesen wird. Durch eine zeitlich variable Verzögerung der beiden Laserpulse gegeneinander erhält man eine Auflösung des Anregungsprozesses auf der Femtosekunden-Zeitskala. Im Rahmen dieser Arbeit war es daher erstmals möglich, kleine, massenselektiert deponierte Cluster mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektroskopie zu untersuchen. Die gewählte Methode liefert eine gute Oberflächen-Empfindlichkeit, mit der sich insbesondere die Ladungsträgerdynamik gut untersuchen läßt [13,14,15,16,17,18]. In welcher Form die Relaxationszeit angeregter Elektronen von der Morphologie der die Grenzschicht bildenden Materialien abhängt, ist bisher kaum erforscht.

Die elektronische Struktur des Adsorbat-Substrat-Komplexes besitzt eine Schlüsselrolle hinsichtlich des Anregungsprozesses. Jede Änderung der Geometrie dieser Oberfläche, z. B. durch eine Änderung der Morphologie des Adsorbats, verändert deren elektronische Struktur. Daher ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, den Einfluß der Morphologie auf die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat zu untersuchen. So stellt - bei gleicher Adsorbat-Bedeckung - bereits die Wahl einer anderen Cluster-Größe eine Änderung der Morphologie dar. Mit der systematischen Erhöhung der Depositionsenergie tritt darüber hinaus eine zunehmende Deformation der massenselektierten Silber-Cluster auf, wie ein Vergleich dieser Experimente mit Molekulardynamik-Simulationen zeigt [19]. Die thermisch aktivierte Diffusion der Silber-Cluster auf der Substrat-Oberfläche führt zur Bildung von Silber-Nanopartikeln. Die Bildung der Nanopartikel kann durch die resonante Anregung eines Oberflächenplasmons im Adsorbat nachgewiesen werden. Der Prozeß ist begleitet von einer Zunahme der Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus und von Schwankungen der Austrittsarbeit des Systems. Der Bildungsprozeß der Nanopartikel und die damit verbundene Änderung der elektronischen Struktur an der Oberfläche des Systems werden in dieser Arbeit erstmals bei der Temperatur von 150 K erforscht. Zusätzlich gelang die Aufnahme von zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoelektronen-Spektren bei einer Substrat-Temperatur, die unmittelbar derjenigen der Anregung des Plasmons vorausgeht.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

- In Kapitel 1 wird der experimentelle Aufbau und die Präparation der Probe beschrieben.
- In Kapitel 2 wird der zwei-photonische Anregungsprozeß an der Cluster-bedeckten Probe untersucht. Die Silber-Cluster werden bei diesen Experimenten mit geringer

kinetischer Energie auf das gekühlte Substrat deponiert. Die größenabhängigen Charakteristika der 2PPE-Spektren werden hinsichtlich einer möglichen direkten oder indirekten Anregung der Cluster diskutiert.

- Die Analyse der zeitaufgelösten 2PPE-Spektren in Kapitel 3 zeigt einen Einfluß der Cluster-Größe auf die Relaxationszeit der Elektronen, der hinsichtlich der möglichen Ursachen diskutiert wird.
- In Kapitel 4 wird der Einfluß der Depositionsenergie auf die Silber-Cluster untersucht. Die experimentellen Ergebnisse werden mit Molekulardynamik-Simulationen der Experimente von R. Neuendorf und R. Smith [19] verglichen.
- In Kapitel 5 werden Experimente vorgestellt, bei denen 2PPE-Spektren und zeitaufgelöste 2PPE-Spektren während einer langsamen Temperaturerhöhung des Substrats aufgenommen werden. Der steile Anstieg der Photoemission bei etwa 150 K wird mit den in der Literatur bekannten hohen Photoelektronen-Ausbeuten von adsorbierten Silber-Nanopartikeln [20,21] und rauhen Silberoberflächen [22] verglichen.

Literatur

- [1] M. Dantus, M. J. Rosker and A. H. Zewail: *Real-time femtosecond probing of 'transition states' in chemical reactions*. J. Chem. Phys. **87** (1987), 2395
- [2] S. Vajda, S. Wolf, U. Busolt, H. Hess, T. Leisner, L. Wöste: *Time-resolved observation of geometrical reorientations of metal clusters*. Chem. Phys. **63** (1998), 482
- [3] S. Wolf, G. Sommerer, S. Rutz, E. Schreiber, T. Leisner, L. Wöste: *Spectroscopy of size-selected neutral clusters; femtosecond evolution of neutral silver trimers*. Phys. Rev. Lett. **74** (1995), 4177
- [4] E. Schreiber, S. Rutz, S. Wolf, T. Leisner, L. Wöste: *Ultrafast relaxation phenomena and chemical behaviour of metal clusters*. in: *Structures and dynamics of clusters*. Universal Academic Press Inc., Tokio, and Yamada Science Foundation (1996), 119
- [5] T. Leisner, Ch. Rosche, S. Wolf, F. Granzer, L. Wöste: *The catalytic role of small coinage-metal clusters in photography*. Surf. Rev. and Lett. **3** (1996), 1105
- [6] K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky and R. E. Smalley: *Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters*. J. Chem. Phys. **96** (1992), 3319
- [7] G. Ganteför, M. Gausa, K.-H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz: *Photoelectron spectroscopy of silver and palladium cluster anions*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86** (1990), 2483

- [8] M. Gausa, R. Kaschner, G. Seifert, J. H. Faehrmann, H. O. Lutz, K.-H. Meiwes-Broer: *Photoelectron investigations and density functional calculations of anionic Sb_n^- and Bi_n^- clusters*. J. Chem. Phys. **104** (1996), 9719
- [9] V. Bonačić-Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Koutecký: *Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n Clusters: Predictions and interpretation of measured properties*. J. Chem. Phys. **98** (1993), 7981
- [10] V. Bonačić Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci, J. Pittner, J. Koutecký: *Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small anionic Ag_n clusters: Predictions and interpretation of photodetachment spectra*. J. Chem. Phys. **100** (1994), 490
- [11] M.-H. Schaffner, J.-F. Jeanneret, F. Patthey, W. D. Schneider: *An ultrahigh vacuum sputter source for in situ deposition of size-selected clusters: Ag on graphite*. J. Phys. D.: Appl. Phys. **31** (1998), 3177
- [12] G. Faraci, E. Costanzo, A. R. Pennisi, Y. Hwu, G. Margaritondo: *Photoelectron spectroscopy of silver clusters*. Z. Phys. D **23** (1992), 263
- [13] C. A. Schmuttenmaer, C. Cameron Miller, J. W. Herman, J. Cao, D. A. Mantell, Y. Gao, R. J. D. Miller: *Femtosecond time-resolved photoemission study of hot electron relaxation at the GaAs(100) surface*. Chem. Phys. **205** (1996), 91
- [14] S. Ogawa, H. Petek: *Femtosecond dynamics of hot-electron relaxation in Cu(110) and Cu(100)*. Surf. Sci. **357-358**, (1996) 585
- [15] J. R. Goldman and J. A. Prybyla: *Ultrafast dynamics of laser-excited electron distributions in silicon*. Phys. Rev. Lett. Vol. **72** (1994), 1364
- [16] S. Schuppler, N. Fischer, Th. Fauster and W. Steinmann: *Bichromatic two-photon photoemission spectroscopy of image potential states on Ag(100)*. Appl. Phys. A **51** (1990), 322
- [17] R. Fischer, N. Fischer, S. Schuppler, Th. Fauster and F. J. Himpsel: *Image states on Co(0001) and Fe(110) probed by two-photon photoemission*. Phys. Rev. B Vol. **46** (1992) 9691
- [18] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf and G. Ertl: *Ultrafast electron dynamics at Cu(111): Response of an electron gas to optical excitation*. Phys. Rev. Lett. Vol. **76** (1996), 535
- [19] R. Neuendorf vom Nanoscale Physics Research Laboratory, School of Physics and Astronomy, University of Birmingham und R. Smith vom Department of Mathematical and Physical Science, Loughborough University,
- [20] B. Schleicher, H. Burtscher and H. C. Siegmann: *Photoelectric quantum yield of nanometer metal particles*. Appl. Phys. Lett **63** (1993), 1191
- [21] U. Müller, A. Schnidt-Ott and H. Burtscher: *Photoelectric quantum yield of free silver particles near threshold*. Z. Phys. B **73** (1988), 103
- [22] C. Douketis, T. L. Haslett, J. T. Stuckless, M. Moskovits: *Direct and roughness-induced indirect transitions in photoemission from silver films*. Surf. Sci. Lett. **297** (1993), L84