

Deutschsprachige Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Reaktionsmechanismen der Femtosekunden(fs)-laserinduzierten assoziativen Desorption von Metalloberflächen. Der Energietransfer zwischen Metallsubstrat und Adsorbat findet, vermittelt durch Kopplung an die Elektronen und Phononen des Substrats, auf einer Femtosekunden-Zeitskala statt. Die Kräfte zwischen den an der Reaktion beteiligten Atomen werden durch Energie-Potentialflächen bestimmt, die üblicherweise unter Verwendung der Born-Oppenheimer Näherung berechnet werden. Diese, auch *adiabatisch* genannte, Näherung nimmt an, dass die Elektronen der Kernbewegung der Atome instantan folgen. Dabei wird *nicht-adiabatische* Kopplung zwischen Kernbewegung und elektronischen Freiheitsgraden des Systems vernachlässigt. Die Eignung der Born-Oppenheimer Näherung zur Beschreibung von Reaktionen auf Metalloberflächen ist Gegenstand einer aktuellen Kontroverse, da in Metallen niederenergetische Elektron-Loch-Paare angeregt werden können. Die Bedeutung von nicht-adiabatischen, d. h. elektronischen, Beiträgen kann durch die Anregung mit fs-Laserpulsen untersucht werden, da diese ein starkes Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen im Metallsubstrat erzeugen.

Gegenstand dieser Arbeit sind die fs-laserinduzierten Reaktionen $\text{H}_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_{2,\text{gas}}$ und $\text{C}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}} \rightarrow \text{CO}_{\text{gas}}$ auf einer Ru(001)-Oberfläche. Die Auswertung der experimentellen Daten basiert auf dem Zwei-Temperatur-Modell, das die zeitliche Entwicklung der Elektronen- und Phonontemperatur nach Laseranregung des Substrats beschreibt, und einem Reibungsmodell, das die Adsorbat-Substrat-Kopplung formuliert.

Bezüglich der rein elektronisch vermittelten ultraschnellen Rekombination von Wasserstoff wurde der Energieeintrag in die verschiedenen Freiheitsgrade der desorbierenden Moleküle mittels resonant erhöhter Multi-Photonen-Ionisation (REMPI) und Flugzeitmessungen untersucht. Die gefundene ungleiche Energieaufteilung weist ein Verhältnis von 2.7:1.3:1 zwischen den die Translations-, Vibrations- und Rotationsenergie charakterisierenden Temperaturen auf. Von Luntz et al. [Lun06] durchgeführte *ab initio* Molekulardynamik-Rechnungen mit Berücksichtigung elektronischer Kopplung zeigen, dass der ungleiche Energieeintrag in der Topologie der adiabatischen Energiepotentialfläche begründet ist und nicht in anisotroper elektronischer Kopplung.

Für die assoziative Desorption von CO erweist sich eine Kopplung an die Elektronen und Phononen des Substrats verantwortlich, obwohl die gemessene Breite der Zwei-Puls-Korrelation ungefähr 20 ps beträgt, was üblicherweise als Beleg für eine rein phononisch vermittelte Reaktion gedeutet wird. Die nicht-adiabatische Kopplung, verantwortlich für den ultraschnellen Ablauf der Reaktion, ist von vergleichbarer Stärke wie theoretische Vorhersagen für verwandte physikalische Systeme und eine Größenordnung stärker als für das System $\text{H}_2/\text{Ru}(001)$. Anregung mit 400 nm anstelle von 800 nm Laserlicht führt zu einer Steigerung der Desorptionsrate und erklärt sich aus der geringeren optischen Eindringtiefe im Ru(001) Substrat für 400 nm, was zu höheren Oberflächentemperaturen führt. Die Translationsenergie der desorbierenden

Deutschsprachige Kurzfassung

CO Moleküle ist niedriger als unter Gleichgewichtsbedingungen zu erwarten und wird hinsichtlich nicht-adiabatischer Dämpfung und ungleicher Energieaufteilung diskutiert.

Zusammenfassend wird gezeigt, dass *nicht-adiabatische*, elektronische Kopplung die Aktivierung der untersuchten assoziativen Desorptionsprozesse dominiert. Die Energieaufteilung in der rekombinativen Desorption von Wasserstoff hingegen ist durch die Topologie der *adiabatischen* Grundzustands-Energiepotentialfläche geprägt.