

# **Zur ultraschnellen Reaktionsdynamik von Wasserstoff und Grenzflächenstruktur von Wasser auf der Ru(001)–Oberfläche**

Im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte Dissertation

Daniel N. Denzler

Juni 2003

Eine elektronische Version dieser Arbeit (PDF) ist auf dem Dissertationsserver der Freien Universität Berlin (<http://www.diss.fu-berlin.de>) verfügbar.

email: [daniel@denzler.com](mailto:daniel@denzler.com)

Der Text in den Abbildungen der vorliegenden Arbeit ist in Englisch gehalten (Achsenbeschriftungen etc.), um deren einfachere Verwendbarkeit für Präsentationen oder Veröffentlichungen zu gewährleisten.

Diese Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2000 bis Mai 2003 in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Martin Wolf am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Abteilung Physikalische Chemie, unter der Leitung von Prof. Dr. Gerhard Ertl.

*Berlin, im Mai 2003*

Erstgutachter: Prof. Dr. Martin Wolf

Zweitgutachter: Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

Datum der Disputation: 16.07.2003



# Inhaltsverzeichnis

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>ix</b>   |
| <b>Tabellenverzeichnis</b>   | <b>xiii</b> |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>    |
| <b>2 Konzepte und Modelle</b>  | <b>7</b>    |
| 2.1 Oberflächenreaktionen und deren Energietransfermechanismen . . . . .       | 7           |
| 2.1.1 Chemische Kinetik und Theorie des Übergangszustands . . . . .            | 7           |
| 2.1.2 Nichtadiabatische Prozesse in der Adsorption . . . . .                   | 9           |
| 2.1.3 Nichtadiabatische Prozesse in der Desorption . . . . .                   | 11          |
| 2.1.4 Beschreibung des Energietransfers zwischen Adsorbat und Substrat . . .   | 14          |
| 2.2 fs-Laserpulsanregung von Metalloberflächen: Das Zwei-Temperatur-Modell . . | 15          |
| 2.2.1 Optische Anregung und Elektronen-Thermalisierung . . . . .               | 16          |
| 2.2.2 Elektron-Phonon-Koppelung . . . . .                                      | 19          |
| 2.3 Adsorbatankopplung an das Metallsubstrat . . . . .                         | 21          |
| 2.3.1 Empirisches Modell . . . . .   | 21          |
| 2.3.2 Modell der elektronischen Reibung . . . . .                              | 22          |
| 2.4 Schwingungsspektroskopie mittels IR-VIS-Summenfrequenzerzeugung . . . . .  | 27          |
| 2.4.1 Theoretische Beschreibung des SFG-Prozesses . . . . .                    | 27          |
| 2.4.2 Methode der Breitband-IR-VIS-SFG . . . . .                               | 29          |
| 2.4.3 SFG an Adsorbaten auf Metalloberflächen . . . . .                        | 30          |
| <b>3 Grundlagen der Adsorptionssysteme</b>                                     | <b>33</b>   |
| 3.1 Wasserstoff auf Ru(001) . . . . .  | 33          |
| 3.1.1 Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen . . . . .                             | 36          |
| 3.2 Wasser bzw. Eis bei Normaldrücken . . . . .                                | 40          |
| 3.2.1 Das Wassermolekül und die Wasserstoff-Brückenbindung . . . . .           | 41          |
| 3.2.2 Kristallines Eis im Volumen . . . . .                                    | 43          |
| 3.3 Wasser auf Oberflächen: Das Bilagen-Konzept . . . . .                      | 48          |
| 3.4 Wasser auf Ru(001) . . . . .   | 52          |
| 3.4.1 Experimentelle Ergebnisse aus LEED-Untersuchungen . . . . .              | 52          |
| 3.4.2 Dichtefunktionaltheorie: Teildissoziation der Wasser-Bilage? . . . . .   | 55          |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>4</b> | <b>Experimenteller Aufbau</b>  | <b>59</b>  |
| 4.1      | UHV-Apparatur und Ru(001)-Präparation . . . . .  | 59         |
| 4.1.1    | Probenhalterung, -manipulation und -temperaturmessung . . . . .                            | 59         |
| 4.1.2    | Präparation der Ru(001)-Oberfläche . . . . .   | 63         |
| 4.1.3    | Massenspektrometrie mit "Feulner-Cup" bei optischem Zugang . . . . .                       | 65         |
| 4.2      | Lasersysteme . . . . .   | 72         |
| 4.2.1    | Erzeugung der intensiven 800 nm-fs-Laserpulse . . . . .                                    | 72         |
| 4.2.2    | Optisch-parametrische Erzeugung der ultrakurzen IR-Pulse . . . . .                         | 77         |
| 4.3      | Messungen zur Wasserstoff-Reaktionsdynamik . . . . .                                       | 81         |
| 4.3.1    | Experimentaufbau und Datenerfassung . . . . .  | 81         |
| 4.3.2    | Durchführung der Desorptionsexperimente . . . . .  | 85         |
| 4.4      | Messungen zur Wasser-Grenzflächenstruktur . . . . .  | 87         |
| 4.4.1    | Thermische Desorptionssmessungen . . . . .   | 87         |
| 4.4.2    | Aufbau des SFG-Experiments . . . . .   | 89         |
| 4.4.3    | Frequenz-Eichung . . . . .   | 90         |
| 4.4.4    | Durchführung der SFG-Messungen . . . . .   | 93         |
| 4.5      | Geräte-Liste . . . . .   | 94         |
| <b>5</b> | <b>Ultraschnelle Reaktionsdynamik der Wasserstoffdesorption von Ru(001)</b>                | <b>97</b>  |
| 5.1      | Rekombinative H <sub>2</sub> -Desorption induziert durch fs-Laserpulse . . . . .           | 97         |
| 5.1.1    | Flugzeitverteilung . . . . .   | 97         |
| 5.1.2    | Bedeckungsabhängigkeit . . . . .   | 101        |
| 5.1.3    | Fluenz-Abhängigkeit und Wirkungsquerschnitt . . . . .                                      | 103        |
| 5.1.4    | Zwei-Puls-Korrelation . . . . .  | 108        |
| 5.1.5    | Modellierung mittels des elektronischen Reibungsmodells . . . . .                          | 109        |
| 5.1.6    | Isotopeneffekte . . . . .  | 111        |
| 5.2      | Isotopenmischungen — kollektive Reaktionsmechanismen . . . . .                             | 113        |
| 5.2.1    | Qualitative Erklärung: Dynamische Promotion . . . . .                                      | 115        |
| 5.2.2    | Einfache quantitative Modellierung der dynamischen Promotion . . . . .                     | 118        |
| 5.3      | Wasserbildung und Übersicht der Femtochemie auf Ru(001) . . . . .                          | 123        |
| 5.3.1    | Wasserbildung . . . . .  | 123        |
| 5.3.2    | Übersicht der Femtochemie auf Ru(001) . . . . .  | 124        |
| 5.4      | Zusammenfassung . . . . .  | 127        |
| <b>6</b> | <b>Die Grenzflächenstruktur von Wasser: Das Prototyp-System D<sub>2</sub>O auf Ru(001)</b> | <b>129</b> |
| 6.1      | Thermische Desorptionsspektroskopie . . . . .  | 129        |
| 6.1.1    | Kristallisierungsübergang bei Multilagen-Desorption . . . . .                              | 130        |
| 6.1.2    | Isotopie-Effekte zwischen D <sub>2</sub> O und H <sub>2</sub> O . . . . .                  | 131        |
| 6.1.3    | Isotopendurchmischung in der Wasseradsorptionsstruktur . . . . .                           | 135        |
| 6.2      | Bedeckungsabhängige SFG-Schwingungsspektroskopie . . . . .                                 | 138        |
| 6.2.1    | Nichtresonanter Hintergrund . . . . .  | 139        |
| 6.2.2    | SFG-Daten als Funktion der Temperatur . . . . .  | 140        |
| 6.2.3    | Analyse der SFG-Daten . . . . .  | 142        |
| 6.3      | Diskussion im Hinblick auf die Struktur von D <sub>2</sub> O/Ru(001) . . . . .             | 146        |
| 6.4      | SFG-Untersuchungen der Dynamik in Nanometer-Eisfilmen . . . . .                            | 151        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 6.4.1    | Temperaturabhängigkeit der ASW-Morphologie . . . . .                 | 151        |
| 6.4.2    | Isotopendurchmischung in $\sim 5$ BL Amorphous Solid Water . . . . . | 154        |
| 6.4.3    | Diffusivität der Nanometer-Eisfilme . . . . .                        | 156        |
| 6.5      | Zusammenfassung . . . . .  | 160        |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick</b>                                  | <b>163</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>169</b> |
|          | <b>Kurzfassung</b>   | <b>191</b> |
|          | <b>Publikationen</b>   | <b>193</b> |
|          | <b>Danksagung</b>  | <b>195</b> |
|          | <b>Akademischer Lebenslauf</b>                                       | <b>197</b> |



# Abbildungsverzeichnis

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Energiedissipation in der Adsorption auf Metalloberflächen . . . . .                                  | 2  |
| 1.2  | Darstellung der fundamentalen Energietransferprozesse auf Metalloberflächen .                         | 3  |
| 1.3  | Illustration der kristallinen Eisstruktur und der abgeleiteten Bilagen-Struktur .                     | 4  |
| 2.1  | Fundamentale Reaktionstypen der heterogenen Katalyse . . . . .  | 8  |
| 2.2  | Qualitative Illustration eines adiabatischen Adsorptionsprozesses . . . . .                           | 9  |
| 2.3  | Prozesse zur Energiedissipation in der Adsorption auf Oberflächen . . . . .                           | 10 |
| 2.4  | Qualitative Illustration eines adiabatischen Desorptionsprozesses . . . . .                           | 11 |
| 2.5  | Illustration der Atom-Oberflächen-Bindung auf Übergangsmetallen . . . . .                             | 12 |
| 2.6  | Beschreibung der Energietransferprozesse zwischen Oberfläche und Adsorbat .                           | 12 |
| 2.7  | Zur Reaktion führende Energieflüsse im Adsorbat-Substrat-System . . . . .                             | 14 |
| 2.8  | Darstellung und Beispielmodellierung des Zwei-Temperatur-Modells . . . . .                            | 15 |
| 2.9  | Abnahme der Thermalisierungszeit mit steigender Fluenz. . . . .                                       | 18 |
| 2.10 | Prinzip einer Zwei-Puls-Korrelationsmessung . . . . .   | 22 |
| 2.11 | Schema des Energietransfers durch elektronische Reibung . . . . .                                     | 23 |
| 2.12 | Elektronisches Reibungsmodell und Beispielmodellierung . . . . .                                      | 24 |
| 2.13 | Qualitative Erklärung des Isotopeneffekts im DIMET-Bild . . . . .                                     | 25 |
| 2.14 | Drei-Niveau-System zur Beschreibung des SFG-Prozesses . . . . .                                       | 28 |
| 2.15 | Beispielhafte Darstellung des Prinzips der Breitband-IR-VIS-SFG . . . . .                             | 30 |
| 2.16 | Illustration verschiedener in SFG möglicher Linienformen . . . . .                                    | 31 |
| 3.1  | Potentialenergiediagramm der Wasserstoffadsorption auf Ru(001) . . . . .                              | 34 |
| 3.2  | Adsorptionsstruktur der Wasserstoff-Sättigungsbedeckung auf Ru(001) . . . . .                         | 34 |
| 3.3  | Thermische Desorptionsspektren von Wasserstoff auf Ru(001) . . . . .                                  | 35 |
| 3.4  | Modell der Promotion der N <sub>2</sub> -Dissoziation durch K auf Fe(100) . . . . .                   | 37 |
| 3.5  | Qualitatives Bild der indirekten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung . . . . .                           | 37 |
| 3.6  | Schematisches Phasendiagramm von Wasser . . . . .   | 40 |
| 3.7  | Elektronenkonfiguration und Bindungsverhältnisse des Wassermoleküls . . . . .                         | 41 |
| 3.8  | Potential der Wasserstoff-Brückenbindung und Korrelation von $\nu_1$ mit R <sub>OO</sub> . .          | 42 |
| 3.9  | Kristallstruktur von Eis I <sub>h</sub> . . . . .   | 43 |
| 3.10 | Schichtstruktur von Eis I <sub>h</sub> und XI . . . . .   | 45 |
| 3.11 | Stabile und wichtige metastabile Phasen im Eis-Wasser-System . . . . .                                | 46 |
| 3.12 | Eis-I <sub>h</sub> -Bilage und konventionelles Modell der Adsorption auf Metalloberflächen            | 48 |
| 3.13 | Desorptionstemperatur und Gitterfehlanspassung für Eis I <sub>h</sub> und Metall . . . . .            | 50 |
| 3.14 | Geometrie von Wasser auf Ru(001) laut LEED . . . . .  | 52 |
| 3.15 | Struktureller Isotopeneffekt zwischen H <sub>2</sub> O/Ru(001) und D <sub>2</sub> O/Ru(001) . . . . . | 53 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 3.16 | Qualitative Erklärung des Ubelohde-Effekts . . . . .   | 54  |
| 3.17 | Konventionelle Bilage und theoretisch vorhergesagte halb-dissoziierten Bilage . . . . .                | 55  |
| 3.18 | Schematischer Vergleich der diskutierten Strukturen der Bilage D <sub>2</sub> O/Ru(001) . . . . .      | 56  |
|      |  |     |
| 4.1  | Aufbau des Probenhalters . . . . .   | 60  |
| 4.2  | Darstellung der drei Experimentierebenen der UHV-Kammer . . . . .                                      | 61  |
| 4.3  | Temperaturkalibrierung durch Sauerstoff-TPD . . . . .  | 63  |
| 4.4  | LEED-Struktur für Ru(001) bei zwei CO-Bedeckungen . . . . .  | 64  |
| 4.5  | Vergleich zwischen Hintergrund-TPD-Aufbau und Feulner-Cup . . . . .                                    | 66  |
| 4.6  | Bilder des "Feulner-Cup" und Verdeutlichung der Messgeometrie . . . . .                                | 67  |
| 4.7  | CO-TPD mit Hintergrund-QMS vs Feulner-Cup-QMS . . . . .  | 69  |
| 4.8  | Feulner-Cup- vs Hintergrund-QMS für H <sub>2</sub> -TPD- und H <sub>2</sub> -Flugzeitmessung . . . . . | 70  |
| 4.9  | Aufbau des Lasersystems . . . . .  | 72  |
| 4.10 | Spektrum und Amplitude bei idealer Modenkopplung . . . . .   | 73  |
| 4.11 | Schema der Kerr-Lens-Modenkopplung . . . . .   | 73  |
| 4.12 | Schema der regenerativen Verstärkung . . . . .   | 74  |
| 4.13 | Spektrales und zeitliches Ausgangssignal des Lasersystems . . . . .                                    | 76  |
| 4.14 | Räumliches Pulsprofil eines typischen fs-Laserpulses zur Photodesorption . . . . .                     | 76  |
| 4.15 | Schema der optisch parametrischen Erzeugung von fs-IR-Pulsen im TOPAS . . . . .                        | 77  |
| 4.16 | Spektrum und Kreuzkorrelation der fs-IR-Pulse . . . . .  | 78  |
| 4.17 | Spektrum und Kreuzkorrelation des VIS-Aufkonversions-Pulses . . . . .                                  | 79  |
| 4.18 | Aufbau zur Messung der fs-laserinduzierten H <sub>2</sub> -Desorptionsausbeute . . . . .               | 81  |
| 4.19 | Automatisierte Messung der Einzelschuss-"Pseudo-Flugzeit"-Spektren . . . . .                           | 82  |
| 4.20 | H <sub>2</sub> -Desorptionsausbeute als Funktion der Laserschussnummer . . . . .                       | 82  |
| 4.21 | Schematischer Aufbau des SFG-Experiments . . . . .   | 90  |
| 4.22 | Absolute Kalibrierung der freien OD-Streckfrequenz . . . . .   | 91  |
| 4.23 | Typisches IR-Transmissions-Spektrum von Luft unter Normalbedingungen . . . . .                         | 92  |
| 4.24 | Kalibrierung des Gitterspektrographen/CCD-Kamera-Systems . . . . .                                     | 92  |
|      |  |     |
| 5.1  | Schematische Darstellung der fs-laserinduzierten H <sub>2</sub> -Desorption . . . . .                  | 97  |
| 5.2  | Vergleich zwischen thermischer und fs-laserinduzierter Wasserstoffdesorption . . . . .                 | 98  |
| 5.3  | fs-laserinduzierte Desorptionsausbeute als Funktion der Wasserstoffbedeckung . . . . .                 | 102 |
| 5.4  | Qualitative Analyse des Wasserstoff-TPD-Spektrums . . . . .  | 103 |
| 5.5  | Fluenzabhängigkeit der H <sub>2</sub> - bzw. D <sub>2</sub> -Ausbeute . . . . .                        | 104 |
| 5.6  | Sättigungsverhalten der Fluenzabhängigkeit der H <sub>2</sub> -Ausbeute . . . . .                      | 105 |
| 5.7  | Abnahme der H <sub>2</sub> -Ausbeute als Funktion der Laserschussnummer . . . . .                      | 106 |
| 5.8  | Zwei-Puls-Korrelationsmessung der fs-laserinduzierten Desorptionsausbeute . . . . .                    | 109 |
| 5.9  | Beispiel-Modellierung des elektronenvermittelten Energietransfers . . . . .                            | 110 |
| 5.10 | Fluenzabhängigkeit des Isotopeneffekts . . . . .   | 112 |
| 5.11 | Vergleich thermisch aktivierter Chemie und Femtochemie für Isotopenmischungen . . . . .                | 113 |
| 5.12 | Dynamische Promotion und deren qualitative Erklärung . . . . .   | 116 |
| 5.13 | Schematische Illustration der Modellierung der dynamischen Promotion . . . . .                         | 119 |
| 5.14 | Modellierung der dynamischen Promotionseffekte . . . . .   | 120 |
| 5.15 | Illustration der dynamischen Promotion in der Übergangszustandstheorie . . . . .                       | 122 |
| 5.16 | H <sub>2</sub> O-Flugzeitspektrum von H/ <sup>18</sup> O/Ru(001) . . . . .                             | 124 |

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 5.17 | Vergleich zweier Fermi-Verteilungen von 6000 K und 600 K. . . . .                                | 126 |
| 6.1  | Schematische Darstellung der Experimente an Wasser auf Ru(001) . . . . .                         | 129 |
| 6.2  | Illustration einer thermischen Desorptionsmessung . . . . .                                      | 130 |
| 6.3  | Übersicht zur Multilagen-Desorption und Kristallisierung . . . . .                               | 131 |
| 6.4  | Bedeckungsabhängigkeit der TPD-Spektren von H <sub>2</sub> O/Ru(001) . . . . .                   | 132 |
| 6.5  | Bedeckungsabhängigkeit der TPD-Spektren von D <sub>2</sub> O/Ru(001) . . . . .                   | 133 |
| 6.6  | Nach TPD zurückbleibender Wasserstoff abhängig von der Wasserbedeckung .                         | 134 |
| 6.7  | Prinzip der Experimente zur Isotopendurchmischung . . . . .                                      | 135 |
| 6.8  | Titrationversuch von D <sub>2</sub> O mit koadsorbiertem H . . . . .                             | 136 |
| 6.9  | Titrationversuch von H <sub>2</sub> O mit koadsorbiertem D . . . . .                             | 136 |
| 6.10 | Prinzip der simultanen SFG- und TPD-Messung . . . . .  | 138 |
| 6.11 | Änderung des nichtresonanten Hintergrundes mit der Adsorbatbedeckung . . .                       | 139 |
| 6.12 | Simultane Messung von SFG- und TPD-Spektren während Temperaturrampe .                            | 140 |
| 6.13 | Falschfarbendarstellung der SFG-Spektren als Funktion der Bedeckung . . . .                      | 141 |
| 6.14 | SFG-Überblickspektrum für 2.0 BL D <sub>2</sub> O auf Ru(001) . . . . .                          | 142 |
| 6.15 | Bedeckungsabhängigkeit und Analyse der SFG-Rohdaten . . . . .                                    | 143 |
| 6.16 | Bedeckungsabhängigkeit der normierten, D <sub>2</sub> O-induzierten SFG-Intensitäten . .         | 144 |
| 6.17 | Bedeckungsabhängigkeit der SFG-Resonanzen . . . . .  | 145 |
| 6.18 | Bedeckungsabhängigkeit der Schwingungsresonanzbreiten und -positionen . . .                      | 145 |
| 6.19 | Substratinduziertes Wachstums von (nicht) protonengeordnetem Eis . . . . .                       | 146 |
| 6.20 | Theoretische Modellierungen der Grenzflächenstruktur von Eis . . . . .                           | 147 |
| 6.21 | Übersichtsdarstellung der SFG-Spektren von ASW über der Temperatur . . . .                       | 152 |
| 6.22 | SFG-Spektren von ASW für einige repräsentative Temperaturen . . . . .                            | 152 |
| 6.23 | Analyse der freien OD-Resonanz von ASW als Funktion der Temperatur . . . .                       | 153 |
| 6.24 | SFG des ASW-H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O/Ru(001)-"Sandwich"-Systems über der Temperatur .   | 154 |
| 6.25 | Repräsentative Spektren des ASW-H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O/Ru(001)-"Sandwich"-Systems . . | 155 |
| 6.26 | Analyse der freien OD-Mode am ASW-H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O/Ru(001)-"Sandwich"-Systems   | 156 |
| 6.27 | Modellierung der Diffusivität in 4.4 BL ASW mit Arrhenius-Ansatz . . . . .                       | 157 |
| 6.28 | Modellierung der Diffusivität von 4.4 BL ASW mit VFT-Ansatz . . . . .                            | 158 |
| 6.29 | Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Diffusivitätsmodelle . . . . .                          | 159 |
| 7.1  | Schema des kollektiven Reaktionsmechanismus der H <sub>2</sub> -Bildung . . . . .                | 165 |
| 7.2  | Illustration der "H-down"-Struktur für Wasser auf Ru(001) . . . . .                              | 166 |



# Tabellenverzeichnis

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 2.1 | Relevante Materialkonstanten und optische Eigenschaften von Ruthenium . . . .  | 17  |
| 3.1 | Gitterdaten für Eis $I_h$ bei einigen ausgewählten Temperaturen . . . . .  | 44  |
| 3.2 | Das $H_2O$ -Molekül in Eis $I_h$ im Vergleich zu freiem $H_2O$ . . . . .   | 45  |
| 3.3 | Gitterkonstanten hexagonaler Metalloberflächen und aufprojizierter O-O-<br>Abstand von Eis $I_h$ . . . . .   | 49  |
| 3.4 | Vergleich der Strukturparameter und Energetik der Bilagen-Konfigurationen .  | 57  |
| 4.1 | Relative Nachweisempfindlichkeiten des Feulner-Cup-QMS als Funktion des Fi-<br>lamentstroms. . . . .   | 84  |
| 4.2 | Ionisierungswahrscheinlichkeiten der Wasserstoffisotope und deren Nachweis-<br>empfindlichkeiten im Feulner-Cup-QMS . . . . .                      | 84  |
| 5.1 | Zusammenfassung aller vorliegenden experimentellen und modellierten Daten<br>der "femtochemisch" charakterisierten Reaktionen von Ru(001). . . . . | 125 |
| 6.1 | Schwingungsmoden von $D_2O$ auf Ru(001) und Vergleich mit Wasser/Pt(111) .   | 148 |

