

1. Einleitung

Diese Doktorarbeit befasst sich mit der Elektronendynamik der Adsorbat-bedeckten Cu(111)-Oberfläche, die mit der Technik der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemissions- (2PPE-) Spektroskopie untersucht wurde. Für die Ultrakurzzeit-Spektroskopie von Adsorbat-bedeckten Oberflächen gibt es zwei verschiedene Motivationen, die man als die "chemische" und die "elektronische" Herangehensweise bezeichnen könnte. Der "chemische" Ansatz orientiert sich an den zeitaufgelösten Experimenten zur Reaktionsdynamik in der Gasphase, die durch die Entwicklung von Ultrakurzzeit-Lasern Mitte der 80er Jahre möglich wurden [1.1]. Da Elementarprozesse wie die Bildung oder Brechung von chemischen Bindungen auf der Femtosekunden- (fs) bis Picosekunden- (ps) Zeitskala ablaufen, kann ihre Dynamik nur mit optischen Anregungs-Abfrage- ("pump-probe") Techniken¹ in der Zeitdomäne untersucht werden. Dabei wird das System durch einen ersten ultrakurzen Laserpuls ("pump pulse") angeregt und seine Entwicklung nach einer definierten Verzögerungszeit durch einen zweiten ultrakurzen Puls ("probe pulse") abgefragt. Da sich während einer Reaktion die elektronischen Übergangsenergien der Reaktanden verschieben, lässt sich der Zustand des Systems durch zeitaufgelöste Spektroskopie verfolgen. Das Pump-Probe-Prinzip wird in der Gasphase in unterschiedlichen zeitaufgelösten Techniken wie der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF), oder der Multiphoton-Ionisation (MPI) umgesetzt. Auf diese Weise konnte eine Vielzahl von chemischen Reaktionen und Elementarprozessen zeitaufgelöst spektroskopiert werden [1.1, 1.2]. Ein entscheidender Vorteil der zeitaufgelösten Spektroskopie in der Gasphase ist die lange Lebensdauer elektronischer Anregungen, die es erlaubt, die durch diese Anregungen ausgelösten Kernbewegungen über einen Zeitraum von mehreren 100 fs zu verfolgen. Ähnliche Experimente wurden auch in Lösungen und in Edelgasmatrizen durchgeführt [1.1].

Die Ultrakurzzeit-Spektroskopie von Reaktionen auf Oberflächen, insbesondere Metalloberflächen, ist ein besonders interessantes Gebiet. Im Vergleich zur Gasphase kommt es auf Metalloberflächen zu vielen zusätzlichen Wechselwirkungen, die zum Teil nicht gut verstanden sind. So laufen viele Reaktionen nur in Anwesenheit einer Metalloberfläche ab, die als Katalysator

¹Da der deutsche Ausdruck noch nicht allgemein gebräuchlich ist, wird im Folgenden das englische "pump-probe" verwendet.

1. Einleitung

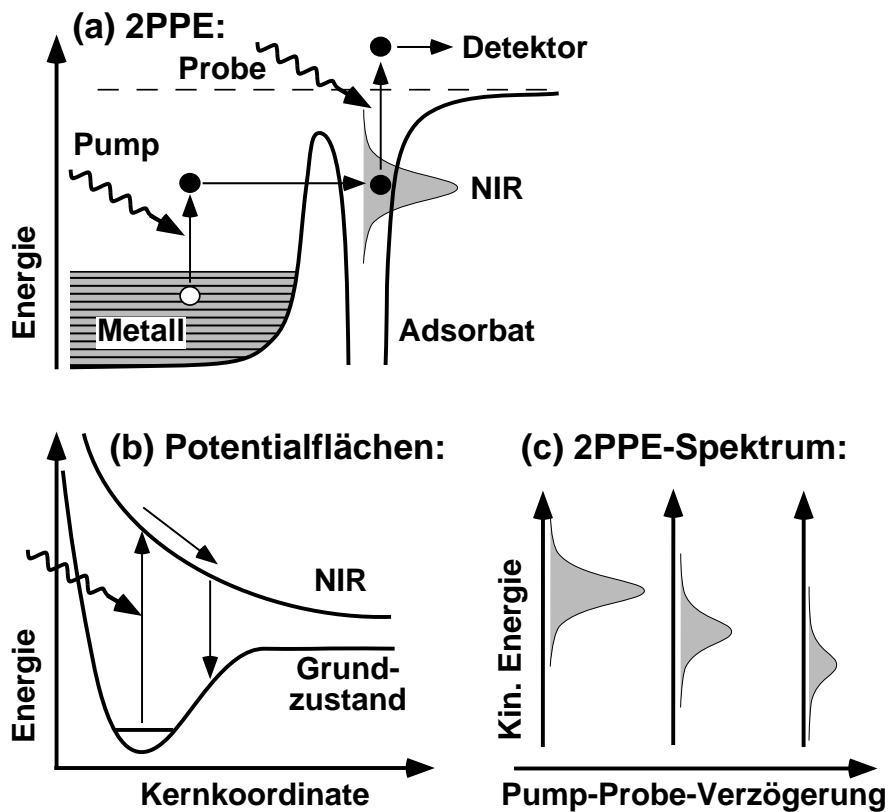


Abb. 1.1: Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) und Energieübertrag von elektronischer Anregung auf Kernkoordinaten nach dem MGR-Modell: (a) 2PPE am Beispiel der negativen Ionen-Resonanz eines Adsorbats auf einer Metalloberfläche. Das Pump-Photon regt ein Elektron vom Fermi-See des Substrats in ein unbesetztes Adsorbat-Orbital an. Das Probe-Photon hebt das Elektron in einen Vakuum-Zustand, wo es nachgewiesen wird. (b) Wenn der elektronisch angeregte Zustand eine andere Gleichgewichts-Konfiguration als der Grundzustand hat, kommt es zum Energieübertrag auf Kernkoordinaten. (c) Das 2PPE-Spektrum als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung zeigt eine energetische Verschiebung des Peaks in Folge des Energietransfers.

wirkt, indem sie die Bindungen der beteiligten Moleküle durch Adsorption und Elektronentransfer aufbricht oder schwächt (ein klassisches Beispiel ist die Ammoniak-Synthese). Auch in der industriellen Anwendung ist die heterogene Katalyse von überragender Wichtigkeit. Hier ergeben sich also für die Ultrakurzzeit-Spektroskopie viele lohnende Fragestellungen. Eine Technik, die besonders geeignet erscheint, Reaktionen an Metalloberflächen zeitlich zu verfolgen, ist die Zwei-Photonen-Photoemissions- (2PPE-) Spektroskopie [1.3]. Dabei wird durch ein Pump-Photon ein Elektron aus einem besetzten Zustand in einen unbesetzten, aber gebundenen Zustand angehoben; anschließend wird das Elektron durch ein Probe-Photon in einen Vakuumzustand angeregt, in dem es energieaufgelöst nachgewiesen wird. Die Zeitauflösung kommt zustande, indem der Probe-Puls gegen den Pump-Puls variabel verzögert wird. In Abb. 1.1(a) ist dieses Prinzip an dem Beispiel einer negativen Ionen-Resonanz (NIR) eines Adsorbats dargestellt. Diese Technik

ist deshalb – im Prinzip – besonders geeignet, Reaktionen zu verfolgen, weil die Besetzung eines normalerweise unbesetzten Orbitals durch ein Elektron aus dem Metallsubstrat der auslösende Schritt vieler Reaktionen, insbesondere Photoreaktionen, ist [1.4-6]. Der Ablauf einer durch Elektronen-Anlagerung ausgelösten Reaktion nach dem Menzel-Gomer-Redhead- (MGR-) Modell [1.7] ist in Abb. 1.1(b) dargestellt: Nach der elektronischen Anregung befinden sich die Kernkoordinaten nicht in der Gleichgewichtsgeometrie, daher kommt es zu einer Beschleunigung auf der angeregten Potentialfläche und zur Aufnahme von kinetischer Energie. Nach einer gewissen Zeit wird das Elektron zurück ins Substrat gestreut (bzw. durch das Probe-Photon emittiert), das Adsorbat kehrt auf die Grundzustands-Potentialfläche zurück, wo es jedoch nicht in der Gleichgewichtsgeometrie ist und daher noch einmal potentielle Energie gewinnt. Reicht die insgesamt aufgenommene Energie aus, um aus dem Potentialtopf zu entkommen, so findet eine Reaktion statt. Da die Energie, die die Kernkoordinaten aufnehmen, dem Elektron entzogen wird, zeigt sich im 2PPE-Spektrum mit wachsender Pump-Probe-Verzögerung eine Verschiebung des Peaks¹ zu kleineren Energien (Abb. 1.1(c)).

Leider ist es in der Praxis in den meisten Fällen nicht möglich, diesen Prozess zu verfolgen, weil die Lebensdauern der NIR von (chemisorbierten) Adsorbaten auf Metalloberflächen aufgrund der starken Kopplung an das Substrat sehr klein (in der Regel wenige fs) sind. Im Fall des $2\pi^*$ -Orbitals von CO auf Cu(111) beträgt sie beispielsweise 0.8–5 fs [1.8]. Die Lebensdauern elektronischer Anregungen, die in der Gasphase groß im Vergleich zur Dauer einer Reaktion sind, sind auf Metalloberflächen selbst Gegenstand zeitaufgelöster Messungen, wobei allerdings Lebensdauern wie die des CO- $2\pi^*$ -Orbitals mit unseren Pulslängen (40–70 fs) nicht aufgelöst werden können. In einem Fall scheint es allerdings kürzlich doch gelungen zu sein, einen Energietransfer in Kernkoordinaten eines chemisorbierten Moleküls mit zeitaufgelöster 2PPE-Spektroskopie zu beobachten. Dabei handelt es sich um das Cs-Atom auf Cu(111), dessen antibindendes σ -Orbital mit der Cu-Oberfläche eine Lebensdauer von 50 fs und eine energetische Absenkung mit wachsender Pump-Probe-Verzögerung zeigt [1.9]. Damit wäre erstmals ein lange angestrebtes Ziel der Ultrakurzzeit-Spektroskopie auf Metalloberflächen verwirklicht.

¹Für das englische Wort "peak", das eine spektrale Struktur mit einem deutlichen Maximum bezeichnet, gibt es keine adäquate deutsche Übersetzung, daher wird im Folgenden das englische Wort verwendet.

1. Einleitung

Überraschenderweise hat sich im vergangenen Jahr das Rastertunnelmikroskop (STM) als wertvolles Instrument zur Untersuchung der Reaktionsdynamik auf Metalloberflächen erwiesen [1.8, 1.10]. Obwohl das STM selbst keine hohe Zeitauflösung bietet, kann es durch die Möglichkeit, an einzelnen Molekülen Spektroskopie zu betreiben und Reaktionen auszulösen, in Kombination mit 2PPE-Messungen sehr genaue Informationen zum Reaktionsverlauf liefern, wie am Beispiel der CO-Desorption von Cu(111) durch Anregung des $2\pi^*$ -Orbitals gezeigt wurde [1.8].

Neben dieser "chemischen" Motivation für die Ultrakurzzeit-Spektroskopie an Adsorbat-bedeckten Metalloberflächen gibt es auch einen "elektronischen" Aspekt, unter den auch diese Arbeit einzuordnen ist. Hier steht nicht die chemische Reaktion, sondern der Ladungstransfer zwischen dem Metall und den Adsorbaten an zentraler Stelle. In den letzten Jahren hat sich gezeigt, dass die elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen gezielt durch die Adsorption chemisch inerte, physisorbierter Schichten, beispielsweise von Edelgasen, modifiziert werden können [1.11]. Ein wichtiger Bestandteil der elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen sind die Bildladungszustände (BLZ), unbesetzte, relativ langlebige (einige 10 fs) elektronische Zustände, deren Wellenfunktionen hauptsächlich im Vakuum vor der Oberfläche liegen und die parallel zur Oberfläche delokalisiert sind [1.12, 1.13]. Die Lebensdauern der BLZ sind sehr sensitiv auf Adsorbate. In den meisten Fällen nehmen sie mit wachsender Bedeckung zu, teilweise um mehrere Größenordnungen, was auf eine wachsende Entkopplung der Zustände vom Metallsubstrat zurückzuführen ist. Das 4. Kapitel dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Auswirkungen von zwei unterschiedlichen Adsorbaten, Xenon und Stickstoff, auf die BLZ. Außerdem wird in Kap. 4 das Modell des dielektrischen Kontinuums vorgestellt, das die Auswirkungen von Physisorbaten auf die BLZ qualitativ und quantitativ beschreibt und das im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt wurde.

Physisorbierte Schichten auf einer Metalloberfläche stellen ein hervorragendes Modellsystem für die Elektronendynamik an Metall-Isolator-Grenzschichten und in niederdimensionalen Systemen dar, an dem Effekte wie Bildladungsabschirmung, elektronische Kopplung zwischen Metall und Adsorbatschicht, Lokalisierung und Delokalisierung untersucht werden können. Da im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung, beispielsweise in der Optoelektronik, Grenzflächeneffekte immer wichtiger werden, könnte solchen Modellsystemen in Zukunft wachsende Bedeutung zukommen. Ein Forschungsgebiet, auf dem die Entwicklung gerade erst beginnt, ist die Belegung

von Metall- oder Halbleiteroberflächen mit organischen Molekülen bis hin zu biologischen Makromolekülen, wovon man sich völlig neuartige Oberflächeneigenschaften verspricht. Kandidaten sind Farbstoffe [1.14], Thiole, Chlorophyll [1.15], DNA [1.16] sowie Kohlenstoff-Nanoröhren [1.17]. Ein wichtiges Thema bei diesen Systemen wird der Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den Makromolekülen sowie innerhalb der Makromoleküle sein. Für die Untersuchung solcher Systeme bildet ein gründliches Verständnis der in dieser Arbeit untersuchten einfachen Modellsysteme eine unverzichtbare Grundlage. Auch Kapitel 6 dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der auf den physisorbierten Schichten gewonnenen Erkenntnisse auf ein chemisorbiertes organisches Molekül, nämlich Benzol.

Die Möglichkeit, die elektronischen Eigenschaften von Metalloberflächen gezielt zu verändern, eröffnet weitere Perspektiven. So kann man beispielsweise chemisch inerte Schichten als Zwischenlagen verwenden, um andere Adsorbate von der Metalloberfläche zu entkoppeln. Dies ist der Inhalt von Kap. 5, wo die Hetero-Schichtsysteme $O_2/Xe/Cu(111)$ und $N_2/Xe/Cu(111)$ diskutiert werden. Diese Systeme zeigen interessante neuartige Effekte. Während sich die Bindungsenergien und Lebensdauern der BLZ auf N_2/Xe sehr gut mit einem erweiterten Modell des dielektrischen Kontinuums, das am Ende von Kap. 4 hergeleitet wird, beschreiben lassen, zeigt die Lebensdauer des dominierenden unbesetzten Zustands auf O_2/Xe eine ungewöhnliche, resonanzartige Abhängigkeit von der Zahl der Xe-Zwischenlagen, die auf den Einfluss der $O_2-^2\Pi_g$ -Resonanz zurückgeführt wird, die energetisch im Bereich der BLZ liegt.

Bei den BLZ auf $N_2/Xe/Cu(111)$, die eine ungewöhnlich lange Lebensdauer (im ps-Bereich) haben, wird neben dem Zerfall der Population ins Cu-Volumen, der für alle BLZ den dominierenden Zerfallskanal darstellt, auch eine Intraband-Relaxation innerhalb des BLZ-Bandes festgestellt. Theoretische Überlegungen und Simulationen zeigen, dass die Intraband-Relaxation wahrscheinlich auf der Anregung niederenergetischer Adsorbat-Moden beruht. Dies zeigt, dass auch von einem BLZ aus ein Energietransfer auf die Kernkoordinaten von Adsorbaten möglich ist, obwohl die BLZ als delokalisierte Zustände keinen MGR-Prozess (Abb. 1.1) auslösen können. Die Intraband-Relaxation des BLZ auf N_2/Xe ist einer der ersten Fälle, in denen ein solcher Energietransfer beobachtet wurde.

Die Effizienz, mit der unbesetzte elektronische Zustände an Metalloberflächen populierte werden können, hängt stark vom Anregungsmechanismus ab, der dabei zum Tragen kommt. Man unterscheidet zwischen direkter Anre-

1. Einleitung

gung, beispielsweise aus einem besetzten Oberflächenzustand, und indirekter Anregung, beispielsweise durch Sekundärelektronen-Kaskaden im Volumen. In Kap. 3 wird am Beispiel der sauberen Cu(111)-Oberfläche gezeigt, dass eine detaillierte Analyse der 2PPE-Spektren eine Unterscheidung der beiden Anregungsmechanismen ermöglicht. Im Zusammenhang damit wird für die wichtigsten Fälle direkter Anregung eine analytische Beschreibung der Spektren und Kreuzkorrelations-Kurven hergeleitet.

Literatur

- [1.1] A. H. Zewail, *Femtochemistry: Ultrafast Dynamics of the Chemical Bond* (World Scientific, Singapur, 1994).
- [1.2] A. Assion, M. Geisler, J. Helbing, V. Seyfried und T. Baumert, *Phys. Rev. A* 54 (1996) R4605.
- [1.3] R. Haight, *Surf. Sci. Rep.* 21 (1995) 277.
- [1.4] P. Avouris und R. E. Walkup, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 40 (1989) 173.
- [1.5] X.-L. Zhou, X.-Y. Zhu und J. M. White, *Surf. Sci. Rep.* 13 (1991) 73.
- [1.6] Q.-S. Xin und X.-Y. Zhu, *J. Chem. Phys.* 104 (1996) 7895.
- [1.7] D. Menzel und R. Gomer, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 3311.
- [1.8] L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, D. Velic, E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf und G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998) 2004.
- [1.9] S. Ogawa, H. Nagano und H. Petek, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 611.
- [1.10] B. C. Stipe, M. A. Rezaei und W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1263.
- [1.11] C. B. Harris, N.-H. Ge, R. L. Lingle Jr., J. D. McNeill und C. M. Wong, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 48 (1997) 711.
- [1.12] P. M. Echenique und J. B. Pendry, *J. Phys. C* 11 (1978) 2065.
- [1.13] T. Fauster und W. Steinmann, in: *Electromagnetic Waves: Recent Development in Research*, Hrsg. P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995) Bd. 2, *Photonic Probes of Surfaces*, S. 347.
- [1.14] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer und M. Grätzel, *Nature* 395 (1998) 583.
- [1.15] J. L. Herek, T. Polivka, T. Pullerits, G. J. S. Fowler, C. N. Hunter und V. Sundstrom, *Biochemistry* 37 (1998) 7057.
- [1.16] M. Johnston, *Current Biology* 8 (1998) R171.
- [1.17] H. Kuzmany, *Phys. Bl.* 54 (1998) 331.