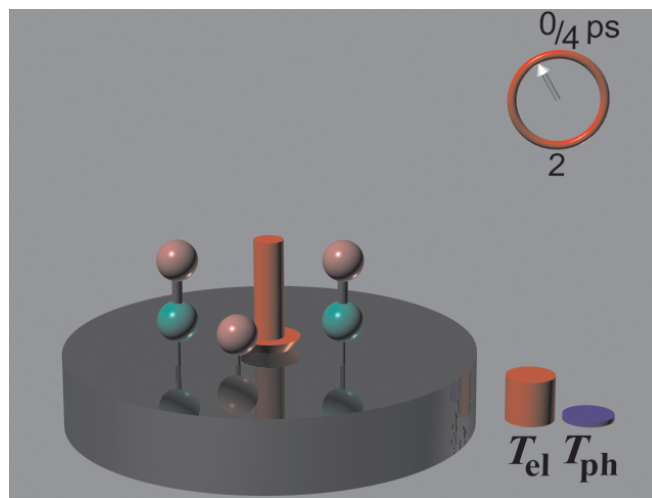


# Ultraschnelle Reaktionsdynamik an Oberflächen: Desorption und Oxidation von CO auf Ru(001) induziert durch Femtosekunden-Laserpulse



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>





# 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.