

# 1 Einleitung

...most chemistry is done by shake and  
bake—by putting things together and ap-  
plying heat. *R. Zare*<sup>1</sup>

Die Dynamik von Energietransferprozessen ist von grundlegender Bedeutung zum Verständnis chemischer Reaktionen an Metalloberflächen. Oberflächenreaktionen laufen nach der traditionellen Vorstellung thermisch aktiviert ab: der Energieübertrag von Gitterschwingungen (Phononen) an die adsorbierten Edukte führt dabei zum Überwinden der Reaktionsbarriere.

Die Effizienz vieler chemischer Reaktionen wird an Metalloberflächen gesteigert, oder sie werden sogar erst ermöglicht, da die Adsorption die Reaktionsbarriere (z. B. für die Dissoziation) absenkt. Dies begründet die enorme technologische Relevanz der heterogenen Katalyse. Das prominenteste Beispiel hierfür ist sicher der Abgaskatalysator von Verbrennungsmotoren, welcher z. B. die Oxidation des giftigen Kohlenmonoxid (CO) zu harmlosem<sup>2</sup> Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) an Effizienz steigert.[Ert97] Der entscheidende Schritt ist dabei die Schwächung der Bindung zwischen den Atomen der Eduktmoleküle bei der Adsorption auf der Oberfläche. Die verbleibende Barriere zur Dissoziation und Reaktion kann durch thermische Anregung leicht überwunden werden.

Gerade im Falle des Autokatalysators zeigt sich, daß eine komplexe, empirisch optimierte Zusammensetzung und amorphe Struktur der Oberfläche besonders günstige Auswirkungen auf die Effizienz besitzt. Zum grundlegenden Verständnis der elementaren Prozesse sind derartige Oberflächen jedoch wegen ihrer Komplexität ungeeignet. Im Rahmen der Grundlagenforschung ist man hingegen an einer Reduzierung der relevanten Freiheitsgrade interessiert, um Modelle zur quantitativen Beschreibung erstellen zu können. Zur Untersuchung der Elementarschritte von heterogen katalytischen Prozessen spielen daher Oberflächen von metallischen Einkristallen eine bedeutende Rolle als Modellsysteme.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen auf der (001)-Oberfläche eines Ruthenium-Einkristalls, einem Übergangsmetall wie die in Abgaskatalysatoren eingesetzten Metalle (Platin, Palladium, Rhodium, *etc.* [Ert97]). Übergangsmetalle zeichnen sich durch eine hohe Reaktivität aus, welche auf die hohe Zustandsdichte teilweise gefüllter d-Bänder am Fermi-Niveau zurückzuführen ist.[Chr91] Nach dem Blyholder-Modell für die Chemisorption führt

---

<sup>1</sup>aus[Fla94]

<sup>2</sup>in toxischer Hinsicht

diese zu einer starken Schwächung der innermolekularen Bindung bei der Adsorption. So beruht die katalytische Wirkung von Übergangsmetallen bezüglich der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> auf der Dissoziation molekularen Sauerstoffs bei der Koadsorption. Ruthenium (Ru) erweist sich für die CO-Oxidation unter Bedingungen hohen Drucks (Atmosphärendruck) und hoher Temperaturen als besserer Katalysator als z. B. Platin.[Ert97] Unter wohldefinierten Bedingungen im Ultrahochvakuum hingegen werden die Sauerstoffmoleküle bei der Adsorption zwar dissoziiert, der atomare Sauerstoff ist dann jedoch so stark gebunden, daß er hinsichtlich der Oxidation als inaktiv betrachtet werden kann.

Der Ablauf von Reaktionen an Metalloberflächen ist ein wohl studiertes Feld.[Ert97] Moderne Methoden wie die Rastertunnelmikroskopie (“scanning tunneling microscopy”, STM) erlauben die Abbildung der Reaktionspartner vor und nach der Reaktion auf der charakteristischen Längenskala von wenigen Ångström ( $1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$ ).[Win96, Zam97] Die Dynamik der Oberflächenreaktionen bleibt bei derartigen Messungen jedoch verborgen, da sie auf einer mit der Längenskala verbundenen Zeitskala von Picosekunden ( $1 \text{ ps} = 1 \times 10^{-12} \text{ s}$ )<sup>3</sup> abläuft. Zielsetzung dieser Arbeit ist die Untersuchung eben dieser Dynamik von Reaktionen an Oberflächen mittels ultraschneller<sup>4</sup> Methoden der Laseranregung und -spektroskopie.

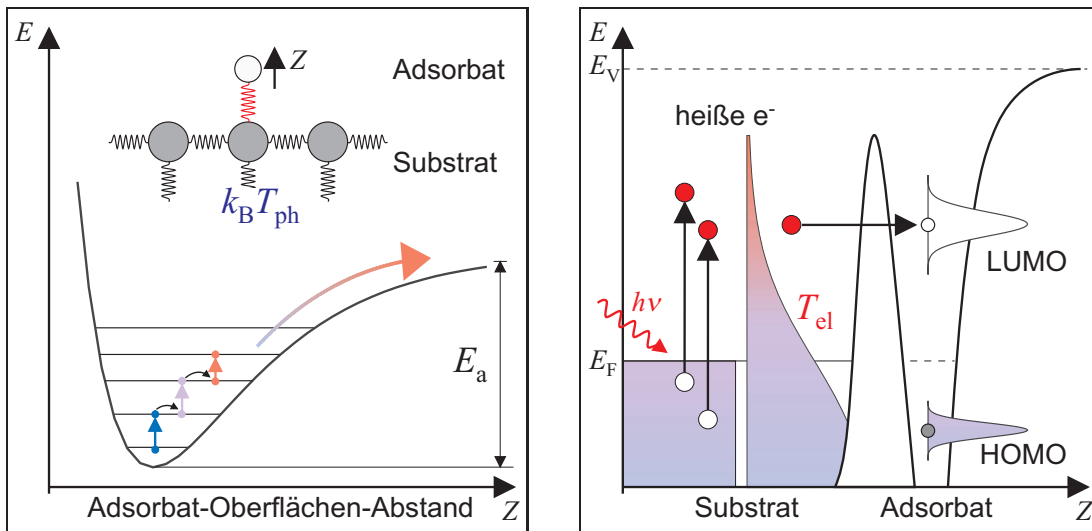
An Festkörperoberflächen ist neben der thermischen Anregung durch Gitterschwingungen (Abbildung 1.1, links) auch eine Kopplung des Adsorbats an das elektronische System des Festkörpers möglich. Wie im rechten Teil von Abbildung 1.1 dargestellt, sind die elektronischen Zustände des Adsorbats aufgrund der endlichen Barriere für den Tunnelprozeß nach der Fermi-Funktion des Festkörpers besetzt. Bei Anregung der Elektronen, sei es optisch durch Absorption von Photonen (Photochemie), oder thermisch, wird diese Besetzung gestört und der einsetzende Tunnelstrom kann letztlich eine Kernbewegung des Adsorbats bewirken.

Die Elektronendynamik an Festkörperoberflächen findet, im Vergleich zur Kernbewegung, auf einer nochmals kürzeren Zeitskala von wenigen Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15} \text{ s}$ ) statt,[Wol98] ihre Untersuchung soll jedoch nicht Teil dieser Arbeit sein. Vielmehr ist hier die Dynamik des Energieübertrags an das Adsorbat von Interesse, welche jedoch auch von Energietransferprozessen zwischen Elektronen und Phononen des Festkörpers beeinflusst wird (Elektron-Phonon-Kopplung). Insbesondere kann aus der Zeitskala der Dynamik des Energieübertrags vom Substrat an das Adsorbat geschlossen werden, ob ein durch Elektronen oder Phononen vermittelter Anregungsmechanismus zugrunde liegt. Es zeigt sich dabei, daß die unterschiedlichen Zeitskalen, auf denen diese beiden Mechanismen ablaufen, neue Reaktionspfade erlauben, und damit das Potential zur Steuerung von Oberflächenreaktionen bieten.

---

<sup>3</sup>Licht legt in dieser Zeit eine Strecke von 0.3 mm zurück.

<sup>4</sup>Der Begriff ultraschnell definiert eine Zeitskala, die kürzer ist, als dies durch konventionelle Meßtechnik (schnelle Elektronik) zugänglich ist. Es bleiben alleine optische Methoden.



**Abbildung 1.1:** Der Energieübertrag zwischen Substrat und Adsorbat kann einerseits durch Stöße des Adsorbats mit Gitterschwingungen erfolgen (links) und andererseits auf einer elektronischen Wechselwirkung beruhen, welche durch das Tunneln energetischer Substratelektronen in Adsorbatzustände vermittelt wird. Beide Mechanismen beschreiben sowohl die Energierelaxation von Adsorbatschwingungen, als auch die substratvermittelte Anregung zur Reaktion.

## 1.1 Femtochemie an Oberflächen

Die Photochemie an Metalloberflächen läuft in der Regel substratvermittelt ab, Photonen werden im Metall absorbiert und die Anregung geht durch Wechselwirkung mit Substratphononen oder -elektronen an das Adsorbat über. Der Grund dafür ist die geringe optische Dichte einer monomolekularen Adsorbatschicht, welche bewirkt, daß der Großteil der absorbierten Energie in den obersten Lagen des optisch dichten Metallsubstrats deponiert wird (typ. Eindringtiefe: 10–15 nm). [Has93, Zim95] Selbst bei Resonanz der Photonenenergie mit optischen Übergängen des Adsorbat–Substrat-Komplexes dominiert die direkte Anregung nur in Ausnahmefällen [Yin91].

Die Absorption von Photonen erfolgt im Metall durch Bildung von Elektron–Loch-Paaren, welche, in Abhängigkeit von der Photonenenergie und der Bandstruktur des Metalls, kontinuierlich über die Energie verteilt sind. Stöße zwischen diesen sogenannten heißen Elektronen bzw. Löchern führen zu einer Thermalisierung auf einer Zeitskala von bis zu wenigen hundert Femtosekunden; das System läßt sich danach durch eine Fermi-Verteilung beschreiben. [Fan92b] Die heiße thermische Elektronenverteilung kühlt auf einer Zeitskala von wenigen Picosekunden durch Wechselwirkung mit den Phononen ab, so daß sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Systemen etabliert. Unter der Annahme von thermischen Verteilungen läßt sich die Zeitentwicklung der Temperaturen durch das Zwei-Temperatur-

Modell beschreiben. Es wird im ersten Teil des folgenden Kapitels ausführlich diskutiert.

Sowohl die thermalisierten als auch die nichtthermalisierten Elektronen bzw. Löcher können, wie im rechten Teil von Abbildung 1.1 dargestellt, durch einen Tunnelvorgang mit dem Adsorbat wechselwirken. Ebenfalls in Abbildung 1.1 ist gezeigt, wie die Phononen an das Adsorbat koppeln. Im zweiten Teil des folgenden Kapitels werden Theorien und Modelle zur Beschreibung dieser Kopplungen an das Adsorbat vorgestellt. Die Anregung des Adsorbats kann in der Regel mit der Heizung einer Schwingung entlang der Reaktionskoordinate identifiziert werden. Der Prozeß ist insofern invers zur Energierelaxation von Schwingungen an Oberflächen, was eine Abschätzung der Kopplungszeiten auf wenige Picosekunden und kürzer<sup>5</sup> ermöglicht [Bud93].

Bei Anregung mit einer Pulsdauer, die länger ist als die Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen, befinden sich diese im thermischen Gleichgewicht. Ein möglicher Kopplungsmechanismus zwischen Substratelektronen und Adsorbat ist in diesem Fall der vereinzelte Übergang nichtthermalisierter Elektronen (DIET, “Desorption induced by electronic transition” [Dai95]).<sup>6</sup> Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist dabei linear von der Anregungsdichte abhängig.

Bei der Anregung mit fs-Pulsen ändert sich das Bild. Aufgrund der zeitlich komprimierten Absorption vieler Photonen baut sich eine sehr hohe elektronische Anregungsdichte auf, welche zu mehrfacher Anregung durch den transienten Übergang von Substratelektronen führen kann. Finden erneute Anregungen statt, bevor das Adsorbat wieder relaxiert, so wird die Überwindung der Reaktionsbarriere möglich. Die Reaktionswahrscheinlichkeit steigt nichtlinear mit der Anregungsdichte an.

Dieser neuartige, durch eine hohe elektronische Anregungsdichte verursachte Reaktionsmechanismus begründet die Klasse femtochemischer Oberflächenreaktionen. Beispiele dazu sind die fs-laserinduzierte Desorption von zweiatomigen Molekülen von Metall- und Metalloxid-Oberflächen<sup>7</sup> und die photochemische Oxidation von CO mit koadsorbiertem Sauerstoff<sup>8</sup>. Zu den charakteristischen Eigenschaften zählt dabei die bereits erwähnte, nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit ( $P_R$ ) von der Anregungsdichte (absorbierte Fluenz  $F$ :  $P_R \propto F^n$  mit  $3 \leq n \leq 8$ ). Desweiteren werden sowohl eine starke Vibrationsanregung der desorbierenden Moleküle beobachtet, als auch von der konventionellen Photochemie<sup>9</sup> verschiedene Verzweungsverhältnisse zwischen Reaktionspfaden.

Aus der nichtlinearen Abhängigkeit von der Anregungsdichte folgt eine Überhöhung in der Korrelationsfunktion der Reaktionswahrscheinlichkeit, induziert durch zwei Anregungsereignisse, sprich Laserpulse. Das Prinzip die-

---

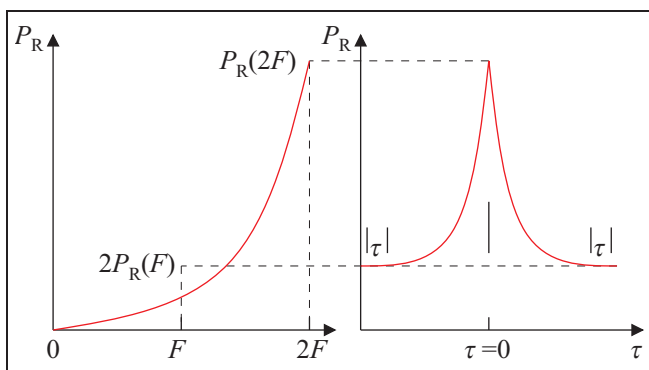
<sup>5</sup>je nach zugrundeliegendem Mechanismus

<sup>6</sup>je nach energetischer Lage der Adsorbatresonanz und Photonenenergie

<sup>7</sup>CO, NO, O<sub>2</sub>, [Pry90, Bud91, Mis92, Pry92, Kao93a, Mis94, Str96, Bus96], [Eic98]

<sup>8</sup>[Kao93b, Del95, Her98]

<sup>9</sup>Anregung mit ns-Pulsen oder cw-Lasern



**Abbildung 1.2:** Eine nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit  $P_R$  von der Anregungsdichte  $F$  (links im Bild) bewirkt eine Überhöhung in der Korrelationsfunktion bei der Verzögerungszeit  $\tau=0$  (rechts).

ser zur Untersuchung femtochemischer Reaktionen bedeutenden Zwei-Puls-Korrelationstechnik ist in [Abbildung 1.2](#) dargestellt. Aus der zeitlichen Verzögerung der beiden Pulse gegeneinander lassen sich Aussagen über die Dynamik des Anregungsprozesses treffen. Die in den zuvor erwähnten Beispielen beobachteten Zwei-Puls-Korrelationen der Reaktionswahrscheinlichkeit (0.3 bis 2 ps volle Halbwertsbreite) lassen auf Kopplungszeiten der Elektronen an das Adsorbat von entsprechender Dauer schließen.<sup>10</sup>

Nach der Anregung mit Femtosekunden-Laserpulsen geht die durch das elektronische System absorbierte Energie nur verzögert an das phononische System über (Elektron–Phonon-Kopplung). Für eine Zeitspanne, die der Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen entspricht (typ. einige ps), ist aufgrund des Nichtgleichgewichts eine Unterscheidung zwischen den jeweiligen Beiträgen zur Reaktion möglich. Da auch die Reaktionsrate thermisch aktivierter Prozesse nach dem Arrhenius-Gesetz nichtlinear von der Temperatur abhängt, läßt sich die Kopplungszeit an das phononische System des Festkörpers ebenfalls aus der die Korrelation zweier Anregungspulse bestimmen. Die Breite der Zwei-Puls-Korrelation erlaubt demnach einen Rückschluß auf den Reaktionsmechanismus.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die CO-Desorption von Ru(001) u. a. mit Hilfe der Zwei-Puls-Korrelationstechnik charakterisiert. Dabei zeichnet sich ein durch Phononen vermittelter Mechanismus ab. Die extreme Heizrate nach fs-Anregung bewirkt jedoch eine vom thermischen Fall verschiedene Desorptionskinetik. Am Beispiel der CO-Oxidation auf Ru(001) wird im Folgenden gezeigt, daß durch die zeitliche Trennung von elektronisch bzw. phononisch getriebenen Reaktionen auch neue Reaktionspfade eröffnet werden: femtochemische Reaktionen an Oberflächen, die thermisch nicht zugänglich sind. Eine weitere Möglichkeit zur Analyse der Adsorbat–Substrat-Kopplung zwischen CO und Ru bietet die zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie. Das Fernziel ist dabei die direkte zeitliche Verfolgung einer Oberflächenreaktion.

<sup>10</sup>[[Bud91](#), [Del95](#), [Str96](#)]

