

2 Konzepte und Modelle

In diesem Kapitel soll anhand von Modellen eine Vorstellung entwickelt werden, wie fs-laserinduzierte Oberflächenreaktionen mechanistisch ablaufen. Mit Abbildung 2.1 sei hierfür eine Gliederung gegeben. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf die substratvermittelte Anregung des Adsorbats, was aufgrund der geringen optischen Dichte der Adsorbatschicht in den meisten Fällen gerechtfertigt ist. Zunächst wird die optische Anregung des Substrates und die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen der Elektronen und Phononen diskutiert. Dabei zeigt sich, daß die Annahme thermischer Verteilungen für Ruthenium gerechtfertigt ist, und daß das Zwei-Temperatur-Modell eine verlässliche Beschreibung liefert. Im zweiten Teil wird, ausgehend von einer theoretischen Betrachtung zur Kopplung der Adsorbatschwingung an die Wärmebäder der Elektronen und Phononen, ein empirisches Reibungsmodell motiviert. Mit Hilfe der Temperatur der Schwingung in der Reaktionskoordinate läßt sich dann die Reaktionsrate berechnen. Die Bedeutung der Kopplungskonstanten wird ebenso diskutiert, wie die zugrundeliegenden Mechanismen.

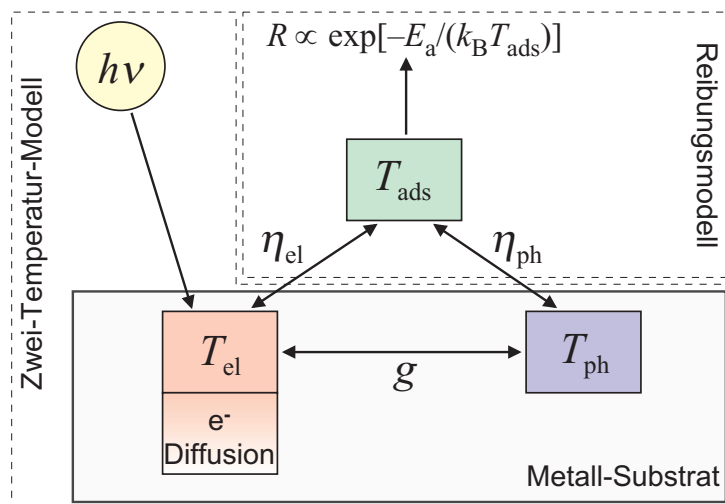


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Energieflusses, der ausgehend von einer optische Anregung zur substratvermittelten Oberflächenreaktion führt. Es handelt sich um ein Modell gekoppelter Wärmebäder, die Annahme von thermalisierten Systemen ist dabei entscheidend.

2.1 Zwei-Temperatur-Modell

Das Zwei-Temperatur-Modell zur Beschreibung der Zeitentwicklung der thermischen Verteilung der Elektronen und der Phononen in Metallen nach optischer Anregung ist durch das folgende Differentialgleichungssystem gegeben:[Kag57, Ani74, Ani97]

$$C_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \overset{\substack{\text{therm.} \\ \text{Diffusion}}}{\nabla_{\mathbf{r}} \kappa \nabla_{\mathbf{r}}} T_{\text{el}} - \overset{\substack{\text{El.-Phon-} \\ \text{Kopplung}}}{g(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}})} + \overset{\substack{\text{optische} \\ \text{Anregung}}}{S(\mathbf{r}, t)} \quad (2.1a)$$

$$C_{\text{ph}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = \quad \quad \quad + g(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}). \quad (2.1b)$$

Es handelt sich dabei um Kontinuitätsgleichungen für die Energiedichte $U(\mathbf{r}, t) = C(T) T(\mathbf{r}, t)$ der Elektronen bzw. der Phononen. Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen C_{el} ergibt sich aus der Zustandsdichte am Fermi-Niveau, sie läßt sich mit der elektronischen Wärmekapazität γ folgendermaßen berechnen:[Hoo96]

$$C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \gamma T_{\text{el}}. \quad (2.2)$$

Für die spezifische Wärmekapazität der Phononen gilt nach dem Debye-Modell:

$$C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) = 9nk_{\text{B}} \left(\frac{T_{\text{ph}}}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T_{\text{ph}}} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (2.3)$$

wobei θ_{D} die Debye-Temperatur und n die Atomdichte sind.[Kit96]

Die Wärmeleitung durch thermische Diffusion läßt mit der Wärmeleitfähigkeit κ berechnen, sie wird in Abschnitt 2.1.2 ausführlich behandelt. Ein Beitrag der Phononen zur Wärmeleitung kann in Metallen vernachlässigt werden. Dies ist einsichtig, wenn man sich die Wärmeleitung mikroskopisch als Diffusion der Phononen bzw. der Elektronen vorstellt. Dabei bewegen sich die Elektronen mit der Fermi-Geschwindigkeit (typ. $\approx 10^6$ m/s [Kit96]), während man für die Phononen die Schallgeschwindigkeit ansetzen kann (typ. $\approx 10^3$ m/s [Kit96]). Da die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit ist,[Iba95]

$$\kappa \propto \langle v^2 \rangle \quad \Rightarrow \quad \frac{\kappa_{\text{ph}}}{\kappa_{\text{el}}} \propto \frac{\langle v_{\text{ph}} \rangle^2}{v_{\text{F}}^2} \leq 1 \times 10^{-5}$$

ist die eine Wärmeleitung durch Phononen (in Gleichung (2.1b)) in Metallen vernachlässigbar.

Die Kopplung zwischen elektronischem und phononischem System wird in Abschnitt 2.1.3 erläutert, sie ist näherungsweise proportional der Temperaturdifferenz der beiden Systeme. Dabei bezeichnet g die Proportionalitätskonstante, auch Elektron-Phonon-Kopplungskonstante genannt.

Der Quellterm $S(\mathbf{r}, t)$ beschreibt die optische Anregung der Elektronen durch den Laserpuls, er wird im folgenden Abschnitt diskutiert. Da der Durchmesser des Profils des Laserpulses deutlich größer ist als die optische Eindringtiefe (vergl. Abbildung 3.9), sind nur sehr schwache Temperaturgradienten lateral zur Oberfläche zu erwarten. Die Dimensionalität des Differentialgleichungssystems (2.1) läßt sich demnach alleine durch eine einzige Koordinate beschreiben, den Abstand von der Oberfläche. Die Absorption von Photonen durch Anregung von Gitterschwingungen ist zu vernachlässigen, bei 1.55 eV Photonenenergie wären hierzu Multiphononenprozesse von hoher Ordnung nötig ($k_B\theta_D \approx 50$ meV).

2.1.1 Optische Anregung

Konzentrieren wir uns zunächst auf den primären Schritt der optischen Anregung einer Metalloberfläche, die Absorption von Photonen. Mit den hier folgenden Überlegungen wird der Quellterm $S(z, t)$ in Gleichung (2.1a) begründet und die Beschreibung der Anregung des Systems mittels fs-Pulsen durch Temperaturen gerechtfertigt.

Elektron–Loch-Paar-Anregung und Thermalisierung

Photonen werden vom Metall durch Bildung von Elektron–Loch-Paaren absorbiert. Dies ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Ausgangspunkt sei eine Fermi-Dirac-Verteilung der Elektronen von Raumtemperatur (gestrichelte Linie). Diese gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Zustand der Energie E_i eines idealen Elektronengases bei der Temperatur T besetzt ist:

$$f_i = \frac{n_i}{N_i} = \frac{1}{e^{E_i - E_F / (k_B T)} + 1}. \quad (2.4)$$

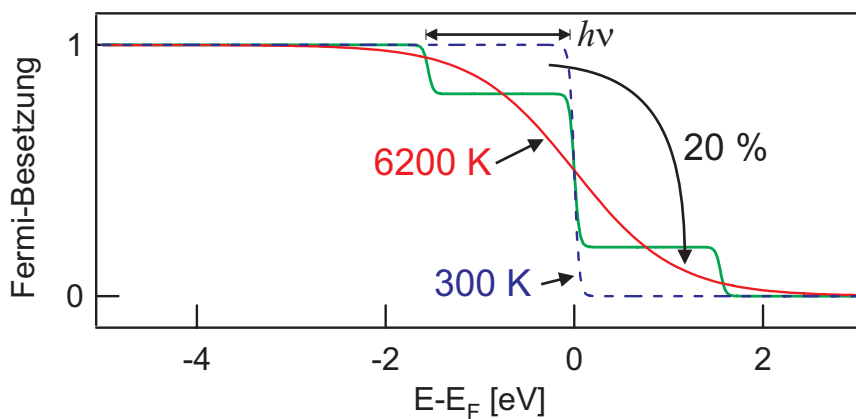


Abbildung 2.2: Absorption eines Laser-Pulses ($h\nu=1.55$ eV) durch Anregung von Elektron–Loch-Paaren und nachfolgende Thermalisierung. Eine Anregungswahrscheinlichkeit von 20% resultiert in einer Verteilung von 6200 K.

Die Fermi-Energie ist dabei die Energie, bis zu der die verfügbaren Zustände bei $T=0$ K aufgefüllt sind, sie ist daher abhängig von der Anzahl der Zustände pro Energieintervall und der Gesamtzahl der Elektronen.¹ Der Laserpuls regt in dem gezeigten Beispiel 20% der Elektronen an, für die ein noch unbesetzter, energetisch um die Photonenenergie ($800\text{ nm} \hat{=} 1.55\text{ eV}$) höher gelegener Zustand existiert. Es entsteht also eine Nichtgleichgewichtsverteilung von heißen Elektronen und Löchern, welche nachfolgend durch Elektron–Elektron-Streuung thermalisiert.² Unter den gewählten Anregungsbedingungen bildet sich hierbei eine Verteilung von etwa 6200 K aus (durchgezogene Fermi-Verteilung). Die Ergebnisse des Zwei-Temperatur-Modells vorwegnehmend werden elektronische Temperaturen dieser Größenordnung in Ruthenium bei einer absorbierten Laserfluenz von ca. 250 J/m^2 erreicht, einer typischen Fluenz der vorgestellten Experimente.

Für die Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells ist nun von entscheidender Bedeutung, auf welcher Zeitskala diese Thermalisierung der heißen Elektronen stattfindet. Nur bei einer raschen Thermalisierung auf einer Zeitskala der Laserpulsdauer, können die Wärmebäder der Elektronen und Phononen durch Temperaturen beschrieben werden.

Eine Abschätzung der Elektron–Elektron-Streuzeit eines einzelnen hochangeregten Elektronen ($(E - E_F) \gg k_B T$) erlaubt die Theorie der Fermi-Flüssigkeiten[Pin66]:

$$\tau_{\text{el-el}} \propto \frac{1}{(E - E_F)^2}. \quad (2.5)$$

In ihre Ableitung geht der für die Stöße zur Verfügung stehende Phasenraum ein, welcher durch die Anzahl der Streupartner und die der Endzustände bestimmt ist. Eine Thermalisierung bedarf jedoch vieler Stöße und nach einigen Stößen wird die Voraussetzung $(E - E_F) \gg k_B T$ nicht mehr gelten.

Phasenraumargumente können trotzdem in Verbindung mit experimentellen Ergebnissen zu einer Abschätzung der Thermalisierungszeit genutzt werden. Mittels zeitaufgelöster Photoemission von Goldfilmen wurde bei einer Laserfluenz von 0.03 J/m^2 eine Thermalisierungszeit von $\approx 670\text{ fs}$ gemessen, welche sich bei Halbierung der Fluenz etwa verdoppelt (1300 ps bei 0.012 J/m^2). [Fan92b, Fan92a] Diese Abhängigkeit der Thermalisierungszeit von der Anregungsdichte läßt sich mit Hilfe des Phasenraums für Stöße verstehen. Aus der Nichtgleichgewichtsverteilung in Abbildung 2.2 ist zu ersehen, daß die Anzahl der Streupartner und damit der Phasenraum der Streuung mit steigender Anregungsdichte zunimmt. Bei den vorgestellten Experimenten wird eine absorbierte Laserfluenz von typ. 250 J/m^2 eingesetzt, was zu einer erheblichen Vergrößerung der Dichte angeregter Elektronen im Vergleich zu Gold führt. Hinzu kommt, daß sich die d-Bänder in Ruthenium über einen Bereich über das Fermi-Niveau hinaus erstrecken, der

¹In der Sprache der Quantenstatistik wird die Fermi-Energie auch chemisches Potential genannt.

²Die Streuung zweier Löcher ist vollkommen analog zu der Elektron–Elektron-Streuung.

etwa der Photonenenergie entspricht. In Ruthenium gibt es in diesem Bereich zwischen 0.9 und 2.5 Zustände pro eV und Atom (vergl. Abbildung 4.4, S. 74), während in Gold nur 0.25 Zustände vorhanden sind.[Pap86] Dies wirkt sich erneut auf den Phasenraum aus und bewirkt eine schnellere Thermalisierung in Ruthenium. Zusammenfassend läuft die Thermalisierung der Elektronen unter den in den Experimenten angewendeten Anregungsbedingungen bereits während des Pump-Pulses ab, sie kann in diesem Sinne als quasi-instantan betrachtet werden.

Optische Eindringtiefe und Reflektion

Um den Anteil der absorbierten Energie des Strahlungsfeldes als Funktion der Tiefe im Festkörper zu berechnen, betrachten wir zunächst die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle im Medium im Rahmen der klassischen Elektrodynamik:

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}. \quad (2.6)$$

Nach dem Oszillatormodell für die Dielektrizitätskonstante ϵ eines Mediums, setzt sich das Medium aus Oszillatoren mit materialspezifischen Frequenzen und Dämpfungskonstanten zusammen.[Jac99] Allgemein wird dadurch ϵ komplex, wobei der Imaginärteil die sogenannte Drude-Absorption beschreibt. In Leiter zeichnen sich die quasifreien Elektronen durch eine Bindungsfrequenz von $\omega=0$ aus. Im niederfrequenten Limit ($\omega \rightarrow 0$) des Oszillatormodells verursachen sie den Imaginärteil und damit die Absorption. Da dieser Grenzfall einem induzierten Gleichstrom entspricht, läßt sich unter Verwendung des Ohmschen Gesetzes für die elektrische Stromdichte $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$ mit der Leitfähigkeit σ der folgende Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante ableiten[Jac99]:

$$\epsilon_L = \epsilon + i \frac{\sigma}{\omega}. \quad (2.7)$$

Hier beschreibt der Realteil ϵ alle übrigen Oszillatoren. In Ausbreitungsrichtung folgt aus der Dispersionsrelation und der Maxwell'schen Beziehung für n

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega}{c} n = \frac{n}{\lambda} \quad \text{und} \quad n = \frac{c}{v} = \sqrt{\mu \epsilon} c : \quad (2.8)$$

$$k^2 = \omega^2 \mu \epsilon \left(1 + i \frac{\sigma}{\omega \epsilon} \right), \quad (2.9)$$

wobei der Realteil den Verschiebestrom darstellt. Der Imaginärteil beschreibt den widerstandsbehafteten Leitungsstrom, welcher zur Absorption führt. Für einen guten Leiter ($\sigma \gg \omega \epsilon$) folgt für den komplexen Wellenvektor

$$k \approx (1 + i) \sqrt{\frac{\mu \sigma \omega}{2}}. \quad (2.10)$$

Dieser Grenzfall ist für optische Frequenzen unter der niedrigsten Resonanzfrequenz gültig. Für höhere Frequenzen wird σ von der Frequenz abhängig, k läßt sich aber auch dann noch qualitativ durch das Drude-Modell beschreiben.³

Im Allgemeinen läßt sich wegen $k = n/\lambda$ (Dispersionsrelation) der komplexe Wellenvektor auch mit Hilfe des komplexen Brechungsindex darstellen

$$n = n_r + in_i.$$

Die Dämpfung der Intensität des Strahlungsfeldes und damit die Absorption entlang der Ausbreitungsrichtung z folgt damit einem Lambert-Beer-Gesetz

$$I \propto |E|^2 \propto e^{2z/k_i} = e^{-2n_i z/\lambda} = e^{-z/\delta}, \quad (2.11)$$

wobei die optische Eindringtiefe δ vom Imaginärteil des Brechungsindex über

$$\delta = \frac{\lambda}{2n_i} = \frac{1}{2k_i} \quad (2.12)$$

abhängt. Dies ist die Tiefe, bei der die Intensität des Strahlungsfeldes auf $1/e$ abgefallen ist. Bei $1/k_i$ ist die Amplitude des E-Feldes auf $1/e$ abgefallen, diese Tiefe wird auch als „Skintiefe“ δ_s bezeichnet. Mit Gleichung (2.10) folgt für einen Leiter $\delta_s = \sqrt{\mu\sigma\omega/2}$. Der Absorptionskoeffizient α ergibt sich mit Gleichung (2.12) zu

$$\alpha = \frac{1}{\delta} = \frac{2n_i}{\lambda}. \quad (2.13)$$

Zusätzlich zu berücksichtigen ist die Strecke, über die gerade erzeugte (so genannten „naszente“) Elektronen propagieren, bevor sie streuen und dadurch thermalisieren. Diese freie Weglänge führt zu einer Verteilung der in einer Schicht dz absorbierten Energie über einen größeren Bereich δ_{ball} . Durch eine Modifikation der optischen Eindringtiefe kann dieser ballistische Transport näherungsweise berücksichtigt werden:[Hoh98]

$$\hat{\delta} = \delta + \delta_{\text{ball}}. \quad (2.14)$$

Die Größenordnung des ballistischen Transports läßt sich aus der Thermalisierungszeit und der Geschwindigkeit der Elektronen berechnen. Für Gold ergibt sich, ausgehend von einer Thermalisierungszeit von ca. 100 fs und der Fermi-Geschwindigkeit von 15 Å/fs[Kit96], eine gute Übereinstimmung mit optischen Transportmessungen,[Juh93] sowie transienten Reflektivitätsmessungen an Goldfilmen verschiedener Dicke [Hoh97], welche eine ballistische Eindringtiefe von $\delta_{\text{ball}} \approx 100$ nm ergeben.⁴ Dies liegt daran, daß die Elektronen im Bereich der Photonenenergie um das Fermi-Niveau dispergierenden s/p-Bändern

³Dies ist beachtlich, da eine korrekte Beschreibung der Absorption Quanteneffekte (mit Elektronen als Fermionen) berücksichtigen muß.[Mad96]

⁴Diese mittlere freie Weglänge stellt allerdings eine äußerst grobe Mittelung über die angeregten Elektronen der verschiedenen Energien mit stark unterschiedlichen Lebensdauern (vergl. Gl. 2.5) dar.

entstammen.[Pap86] Sie sind delokalisiert und lassen sich näherungsweise als freies Elektronengas betrachten. Die Annahme der Fermi-Geschwindigkeit ist für Gold gerechtfertigt.⁵ Bei Ruthenium liegen jedoch schwach dispergierende d-Bänder im entsprechenden Bereich um das Fermi-Niveaus[Pap86] (vergl. Abbildung 4.4, S. 74). Da die Gruppengeschwindigkeit der Elektronenwellenfunktion nach $\mathbf{v}_g = \nabla_{\mathbf{k}} \omega(\mathbf{k})$ dem Gradienten des Energiebandes entspricht,[Kit96] sind die Elektronen in Ruthenium als lokalisiert anzusehen.⁶ Somit kann für Ruthenium der ballistische Transport nichtthermalisierter Elektronen vernachlässigt werden.

Ebenfalls mit Hilfe des komplexen Brechungsindex lassen sich die an der Oberfläche reflektierten und transmittierten Anteile der eingestrahlten Welle berechnen. Die Fresnelschen Formeln beschreiben, welcher Bruchteil der eingestrahlten Amplitude in Abhängigkeit von Polarisation und Einfallswinkel an einer Grenzschicht reflektiert bzw. transmittiert wird. Für senkrechten Einfall ergibt sich, unabhängig von der Polarisation, eine Reflektivität beim Übergang von einem Medium mit dem Brechungsindex n_1 in ein Medium mit n_2 von

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \frac{(n_{1r} - n_{2r})^2 + (n_{1i} - n_{2i})^2}{(n_{1r} + n_{2r})^2 + (n_{1i} + n_{2i})^2}. \quad (2.15)$$

Zusammenfassend kann der Quellterm $S(z, t)$ also durch den Ausdruck

$$S(z, t) = (1 - R) I(t) \hat{\delta}^{-1} e^{-z/\delta} \quad (2.16)$$

beschrieben werden, wobei $I(t)$ dem zeitlichen Verlauf der Laser-Intensität entspricht, welcher als Gauß-förmig angenommen wird:

$$I(t) = F_0 \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-t^2/(2\sigma^2)}. \quad (2.17)$$

Dabei ist zu beachten, daß die volle Halbwertsbreite Δ_{FWHM} mit dem Abstand zwischen den Wendepunkten 2σ der Gauß-Funktion über

$$\Delta_{\text{FWHM}} = \sqrt{2 \ln(2)} 2\sigma \quad (2.18)$$

zusammenhängt. In Tabelle 2.1 (S. 23) sind die optischen Parameter von Ruthenium für die in den Experimenten verwendete Wellenlänge von 800 nm angegeben.

2.1.2 Wärmeleitung der Elektronen

Die Wärmeleitung durch die Elektronen läßt sich analog zur Teilchen-Diffusion entlang eines Konzentrationsgefälles beschreiben. Das erste Ficksche Gesetz für die Wärmestromdichte \mathbf{j}_T entlang eines Temperaturgradienten $\nabla_{\mathbf{r}} T$ hat dabei die Form

$$\mathbf{j}_T = -\kappa \nabla_{\mathbf{r}} T, \quad (2.19)$$

⁵ähnlich ist die Situation bei Kupfer

⁶gleiches gilt für Chrom, welches ebenfalls ein Übergangsmetall ist

wobei κ die Wärmeleitfähigkeit bezeichnet [Ash76]. Die Kontinuitätsgleichung für die Energiedichte U

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\partial U}{\partial T} + \nabla_r \cdot \mathbf{j}_T$$

mit $U = C(T)T$, wobei $C(T)$ die spezifische Wärmekapazität ist, erhält dann die Form des zweiten Fickschen Gesetzes

$$C(T) \frac{\partial}{\partial t} T = \nabla_r \cdot (\kappa \nabla_r T) + \frac{dU}{dt}. \quad (2.20)$$

Zusammen mit den Quell- und Verlusttermen der Elektron–Phonon-Kopplung und der optischen Anregung für dU/dt ergibt sich hiermit Gleichung (2.1a) des Zwei-Temperatur-Modells für die zeitliche Entwicklung der elektronischen Temperatur.

Die Wärmeleitfähigkeit durch die Elektronen ist durch deren Geschwindigkeit (Fermi-Geschwindigkeit v_F) und Relaxationszeit τ_{el} bestimmt: [Abr72, Ash76]

$$\kappa = \frac{1}{3} C_{el}(T_{el}) v_F^2 \tau_{el}. \quad (2.21)$$

Zu τ_{el} tragen die Streuraten der der Elektron–Elektron- ($1/\tau_{el-el}$) bzw. der Elektron–Phonon-Streuung ($1/\tau_{el-ph}$) bei, welche die Relaxation bewirken:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{el-el}} + \frac{1}{\tau_{el-ph}}. \quad (2.22)$$

Ausgehend von diesen Streuzeiten ergibt sich bei nicht zu hohen elektronischen Temperaturen⁷ für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit die Form

$$\kappa = \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}}, \quad (2.23)$$

wobei κ_0 eine empirische Materialkonstante ist. [Kan98]

2.1.3 Elektron–Phonon-Kopplung

Die Kopplung zwischen den freien Valenzelektronen und den Phononen entsteht durch die durch Gitterschwingungen verursachte periodische Störung des Potentials, in dem sich die Elektronen bewegen. Die Wechselwirkung findet dabei zwischen den Valenzelektronen und den Ionenrümpfen statt. Quantenmechanisch formuliert beschreibt der Hamilton-Operator

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ion} + \mathcal{H}_{el-ion} \quad (2.24)$$

⁷dies ist bei Ruthenium für 110 fs-Pulsen (800 nm) bis zur Zerstörschwelle gültig

das Gesamtsystem, wobei sich die Operatoren der Elektronen \mathcal{H}_{el} und der Ionen \mathcal{H}_{ion} aus deren kinetischer Energie und der Wechselwirkung innerhalb der Systeme zusammensetzen.^[Mad96] Für ein Wechselwirkungspotential zwischen den Systemen, welches vom Abstand der Elektronen am Ort \mathbf{r} und der Ionen am Ort \mathbf{R} abhängt, hat der Wechselwirkungsoperator $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}$ zwischen den Systemen die Form⁸

$$\mathcal{H}_{\text{el-ion}} = \sum_{e,i} V_{\text{el-ion}}(\mathbf{r}_e - \mathbf{R}_i). \quad (2.25)$$

Die Gitterschwingungen können als kleine Störungen $\delta\mathbf{R}_i$ der Positionen der Kerne betrachtet werden. $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}$ zerfällt dann in

$$\mathcal{H}_{\text{el-ion}} = \mathcal{H}_{\text{el-ion}}^0 + \mathcal{H}_{\text{el-ph}}, \quad (2.26)$$

wobei $\mathcal{H}_{\text{el-ion}}^0$ die Gleichgewichtspositionen der Ionenrümpfe und $\mathcal{H}_{\text{el-ph}}$ die Störung durch Gitterschwingungen beschreibt. Der Störoperator kann nun in erster Ordnung entwickelt und quantisiert werden.^[Mad96, Gro92a] Es treten dabei Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für quantisierte Gitterschwingungen, also Phononen auf. Die fundamentalen Streuprozesse der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind die Emission bzw. die Absorption eines Phonons durch ein Elektron.⁹ Dabei gilt natürlich Impuls- und Energieerhaltung. Die Übergangsrate zwischen zwei Vielteilchen-Zuständen¹⁰ $|i\rangle$ und $|f\rangle$ läßt sich mit Fermis Goldener Regel berechnen

$$P_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{H}_{\text{el-ph}} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (2.27)$$

Aus dieser Übergangsrate folgt durch Integration der Energieübertrag (pro Volumen und Zeit) zwischen dem System der Elektronen und dem der Phononen.^[Gro92b, Hoh98] Dieser hängt folglich von der Verteilung der Besetzungszahlen der Phononen- und der Elektronenzustände ab. Quantenstatistisch gilt hierbei im thermischen Gleichgewicht für die Elektronen die Fermi-Dirac-Verteilung (2.4), für die Phononen hingegen die Bose-Einstein-Verteilung¹¹

$$N_i = \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/(k_B T)} - 1}. \quad (2.28)$$

Für den Energieübertrag (pro Volumen und Zeit) zwischen den thermalisierten Systemen der Elektronen und Phononen erhält man nach aufwendiger Rechnung die Kopplungsfunktion¹²

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = f(T_{\text{el}}) - f(T_{\text{ph}}) \quad (2.29)$$

⁸Hier fließt die Born-Oppenheimer-Näherung ein, die Kernkoordinaten werden als statisch auf der Zeitskala der Elektronenbewegung angesehen.

⁹Es zeigt sich, daß nur longitudinale akustische Phononen zur Kopplung an die Elektronen beitragen.^[Mad96]

¹⁰diese besitzen ein quasi-kontinuierliches Spektrum

¹¹Das chemische Potential entfällt, da die Teilchenzahl keine Erhaltungsgröße ist.^[Kop93]

¹²Eine ausführliche Darstellung findet sich in ^[Den99].

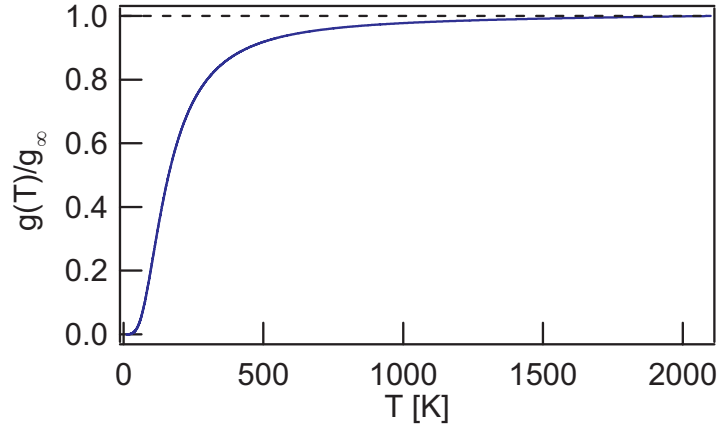


Abbildung 2.3: Temperaturabhängige Abweichung der Elektron–Phonon-Kopplungsfunktion vom Grenzfall hoher Temperaturen für Ruthenium ($\theta_D=600$ K).

$$\text{mit} \quad f(T) = 4g_\infty \theta_D \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx.$$

g_∞ bezeichnet hier die Elektron–Phonon-Kopplungskonstante. $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$ beschreibt also den Kopplungsterm, der idealerweise im Zwei-Temperatur-Modell in Gleichung (2.1a) zu berücksichtigen wäre. Im Folgenden sollen einige Näherungen zur Vereinfachung dieser Kopplungsfunktion betrachtet werden.

Für den Grenzfall ($T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} \ll T_{\text{ph}}$) vereinfacht sich Gleichung (2.29) analytisch exakt zu

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g(T_{\text{ph}})(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (2.30)$$

$$\text{mit} \quad g(T) \equiv \frac{df}{dT} = 4g_\infty \left(\frac{\theta_D}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^5 e^{x\theta_D/T}}{(e^{x\theta_D/T} - 1)^2} dx. \quad (2.31)$$

wobei $g(T)$ eine temperaturabhängige Elektron–Phonon-Kopplungskonstante ist. Diese Funktion ist, normiert auf für g_∞ , in Abbildung 2.3 dargestellt. Es zeigt sich, daß für $T_{\text{ph}} \gg \theta_D$ eine weitere Vereinfachung zu

$$H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g_\infty(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) \quad (2.32)$$

gerechtfertigt ist.

Gleichung (2.32) wird dabei üblicherweise in der Beschreibung fs-laserinduzierter Reaktionen im Rahmen des Zwei-Temperatur-Modells angewandt. Gerade während der ersten ps nach einer Anregung mit fs-Pulsen sind die Temperaturen der Elektronen und die der Phononen jedoch nicht equilibriert, die Näherung ($T_{\text{el}} - T_{\text{ph}} \ll T_{\text{ph}}$) ist nicht erfüllt. Die Gültigkeit der Näherung $T_{\text{ph}} \gg \theta_D$ hängt insbesondere bei Metallen mit hoher Debye-Temperatur wie Ruthenium stark von den Anregungsbedingungen ab. Ein Vergleich der berechneten Temperaturprofile unter Verwendung von Gleichung (2.29) bzw. (2.32) ergab jedoch nur eine Diskrepanz von wenigen Prozent. [Den99]

In der bisherigen Betrachtung bleiben nicht thermalisierte Elektronen unberücksichtigt. Nun besitzen Elektronen mit einer Anregungsenergie größer als $k_B\theta_D$ eine konstante Phononenemissionsrate.[Gro92a] Während der Thermalisierung erhöht sich jedoch zunächst die Anzahl der Elektronen mit jedem Elektron–Elektron-Streueignis, die Elektron–Phonon-Kopplung nimmt demnach während der Thermalisierung stark zu. Insbesondere bei einer kurzen Thermalisierungszeit läßt sich folglich der Energieübertrag durch nicht thermalisierte Elektronen an das Gitter vernachlässigen.

Zur Bestimmung von g_∞ können unter anderem Kenntnisse über die Supraleitung des betreffenden Metalls genutzt werden. Aufgrund der fundamentalen Bedeutung der Elektron–Phonon-Kopplung für die Supraleitung läßt sich im Rahmen der entsprechenden Theorien der Wert von g_∞ bestimmen. So tritt nach der BCS-Theorie (Bardeen-Cooper-Schrieffer) die Supraleitung bei Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur T_c ein, wo eine über Phononen vermittelte Elektron–Elektron-Wechselwirkung einsetzt.¹³

2.1.4 Numerische Implementierung

Das gekoppelte Differentialgleichungssystem des Zwei-Temperatur-Modells (2.1) ist nur durch numerische Integration zu lösen. Bevor hier auf die numerische Implementierung eingegangen wird, soll die Differentialgleichung für die Temperatur der Elektronen jedoch in die gut studierte Form einer Diffusionsgleichung gebracht werden.

Unter Verwendung von Gleichung (2.2) für die spezifische Wärmekapazität und Gleichung (2.23) für die Wärmeleitung der Elektronen erhält Gleichung (2.1a) in einer Dimension die folgende Gestalt:

$$\gamma T_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \kappa_0 \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) - g_\infty (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + S(z, t). \quad (2.33)$$

Der Diffusionsterm läßt sich mit der Produktregel umschreiben zu

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{T_{\text{el}}}{T_{\text{ph}}} \frac{1}{2T_{\text{el}}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}}^2 \right) \quad (2.34)$$

$$\approx \frac{1}{2T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2. \quad (2.35)$$

Um die Näherung einzusehen ist es zweckmäßig, zwei Fälle zu unterscheiden. Für Zeiten vor der Equilibrierung von T_{el} und T_{ph} ist der Gradient von $1/T_{\text{ph}}$ vernachlässigbar, T_{ph} kann vor die Ableitung gezogen werden. Für Zeiten nach der Equilibrierung gilt mit $T_{\text{ph}}=T_{\text{el}}$ für den Näherungsterm (2.35)

$$\frac{1}{2T_{\text{el}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 = \frac{1}{T_{\text{el}}} \left(\frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right)^2 + \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}},$$

¹³Für eine detaillierte Darstellung siehe [Den99].

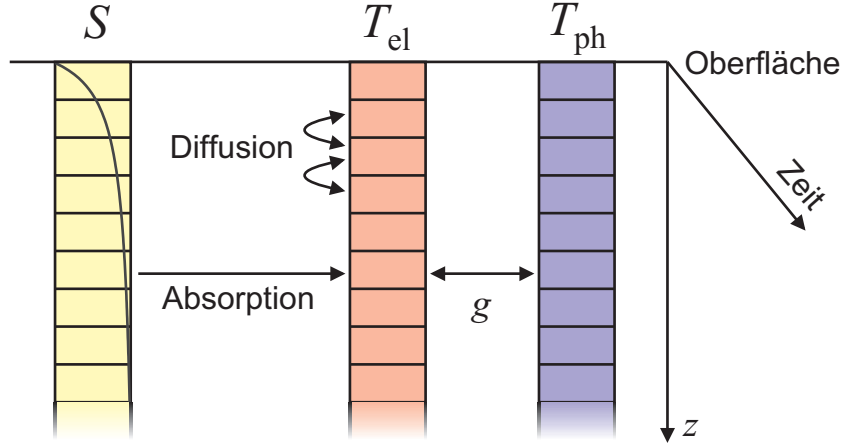


Abbildung 2.4: Visualisierung der numerischen Implementierung des Zwei-Temperatur-Modells. In jedem diskreten Zeitschritt werden die gezeigten Energieüberträge zwischen dem elektronischen und dem phononischen System für jede diskrete Tiefe berechnet.

wobei der erste Summand vernachlässigbar ist¹⁴ und der zweite dem Ausgangspunkt in Gleichung (2.34) entspricht ($T_{\text{ph}}/T_{\text{el}}=1$).

Ebenfalls durch Anwendung der Produktregel („rückwärts“) auf die Zeitableitung in Gleichung (2.33) bekommt das gekoppelte Differentialgleichungssystem des Zwei-Temperatur-Modells schließlich die Form

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}}^2 = \frac{\kappa_0}{\gamma T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 - \frac{2}{\gamma} g_{\infty} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + \frac{2}{\gamma} S(z, t) \quad (2.36)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = \frac{g_{\infty}}{C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}})} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}). \quad (2.37)$$

Die numerische Implementierung dieses gekoppelten Differentialgleichungssystems ist in Abbildung 2.4 schematisch für einen Zeitschritt dargestellt. Die Ortsabhängigkeit der Temperaturen ist mit Δz diskretisiert. Randbedingungen sind hier die Oberfläche zum Vakuum hin, mit dem kein Energieaustausch erfolgt¹⁵ und eine eventuelle Filmdicke. Für Volumenmaterial wird die berücksichtigte Tiefe dynamisch angepaßt, der Kristall besitzt dann eine unendliche Ausdehnung. Eine weitere, allerdings zeitlich veränderliche Randbedingung stellt der Quellterm $S(z, t)$ dar. Startbedingung ist ein equilibriertes System: $T_{\text{el}} = T_{\text{ph}} = T_{\text{start}}$ für alle z . In jedem Zeitschritt Δt werden nun die Energieüberträge gemäß Gleichung (2.36) und (2.37) berechnet (diese werden dazu mit Δt multipliziert).

¹⁴Lediglich am Wendepunkt, wo die zweite Ableitung eine Nullstelle besitzt, ist das Quadrat der ersten Ableitung (welche hier ihr Maximum hat) größer als der Betrag der zweiten Ableitung. In [Den99] findet sich hierzu eine Visualisierung.

¹⁵Die Adsorbatschicht kann aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität ebenso vernachlässigt werden wie Strahlungsverluste während der kurzen Zeitspanne der hoher Temperaturen.

Als besonders kritisch im Hinblick auf die numerische Stabilität erweist sich der Diffusionsterm für die Elektronentemperatur. Er soll im Folgenden genauer beleuchtet werden. Der homogene Teil von Gleichung (2.36) entspricht einer eindimensionalen Diffusionsgleichung in T_{el}^2 mit der Diffusionskonstante D

$$\frac{\partial}{\partial t}u = D \frac{\partial^2}{\partial z^2}u, \quad \text{wobei } u(z, t) = T_{\text{el}}^2. \quad (2.38)$$

Die numerische Integration dieser in vielen Bereichen der Physik und Mathematik bedeutenden Gleichung ist gut verstanden. [Pre94] Es gibt dabei mehrere Methoden, die sich in Rechenaufwand, Stabilität und Präzision unterscheiden. Hier soll nur die explizite Bildung des Differenzenquotienten betrachtet werden.¹⁶ Mit der Notation

$$u_j \hat{=} u(z, t)|_{z=j} \quad u^n \hat{=} u(z, t)|_{t=n}$$

ergibt sich hiernach

$$\frac{u_j^{n+1} - u_j^n}{\Delta t} = D \left[\frac{u_{j+1}^n - 2u_j^n + u_{j-1}^n}{(\Delta x)^2} \right]. \quad (2.39)$$

Für eine numerisch stabile Integration müssen dabei die Zeit- und Ortsschritte das von Neumannsche Stabilitätskriterium für dieses Schema erfüllen:

$$\frac{2D\Delta t}{(\Delta x)^2} \leq 1. \quad (2.40)$$

Die Diskretisierung im Ort Δx muß also kleiner sein als die Diffusionslänge in der Zeit Δt . Auf der anderen Seite gibt es aber physikalische Gegebenheiten, die eine minimale Diskretisierung im Ort bzw. in der Zeit erfordern, beispielsweise die optische Eindringtiefe bzw. die Pulsdauer des Lasers. Die Diskretisierung im Ort stellt sich dabei als limitierend heraus, es werden typischerweise 1/10 der optischen Eindringtiefe $\hat{\delta}$ gewählt (vergl. Abschnitt 2.1.1). Bei der Implementierung der Diffusion muß besonders auf die Randbedingung an der Oberfläche geachtet werden. Diese läßt sich durch die Gültigkeit der Energieerhaltung überprüfen. Eine zusätzliche Methode zur Überprüfung der reinen Diffusion ist die zeitliche Entwicklung einer anfänglichen Delta-Verteilung. Diese zerfließt in eine Gauß-Verteilung, wobei die Breite ($\sigma \hat{=} \text{Abstand Zentrum zu Wendepunkt}$) von der Zeit und der Diffusionskonstante D abhängt: $\sigma = 2\sqrt{Dt}$. [Mar65]

Die Codierung des Algorithmus wurde in der Programmiersprache C durchgeführt, wobei einige Bibliotheksfunktionen der "Numerical Recipes" [Pre94] Anwendung fanden. Compiliert wurde für die Zielplattformen Intel-PC unter Windows95/NT mit Microsoft VisualC++ sowie für UltraSPARC-Systeme unter SunOS mit einem "Dual-Pass"-C-Compiler von Sun. Die Rechenzeit beträgt für eine Zwei-Puls-Korrelation nach Abbildung 4.3 (S. 72) ca. 24 Stunden.

¹⁶Dieses Verfahren wird auch "Forward Time Centered Space" genannt. Zusätzlich wurden auch ein impliziter Algorithmus und eine Mischform (Crank-Nicholson) implementiert, [Pre94] alle mit den gleichen Ergebnissen.

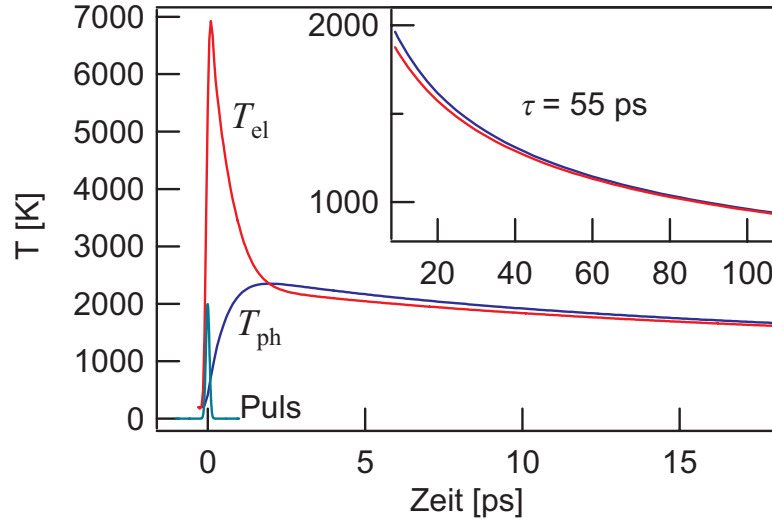


Abbildung 2.5: Die zeitliche Entwicklung der Oberflächentemperaturen von Ruthenium nach Absorption eines 130 fs-Pulses mit $F=250 \text{ J/m}^2$ nach dem Zwei-Temperatur-Modell.

2.1.5 Ergebnisse für Ruthenium: Der Dip

In diesem Abschnitt sollen nun Ergebnisse der Anwendung des Zwei-Temperatur-Modells auf Ruthenium unter den in unseren Experimenten typischen Anregungsbedingungen vorgestellt werden. In Tabelle 2.1 (S. 23) sind alle für die Rechnung relevanten Parameter aufgeführt.

Die Anregung des Ruthenium-Kristalls mit einem Puls von 130 fs Dauer und einer absorbierten Fluenz von $F=250 \text{ J/m}^2$ führen zu den in Abbildung 2.5 dargestellten Temperaturtransienten für die Elektronen- und Phonontemperatur an der Oberfläche. Die Energie des Pulses wird von den Elektronen absorbiert, T_{el} steigt, solange Energie durch den Puls zugeführt wird. Die Elektron-Phonon-Kopplung führt zu einer Equilibrierung der beiden Systeme, welche nach ca. 2 ps erreicht ist. Diese Equilibrierungszeit¹⁷ τ_{el-ph} ist durch die Wärmekapazität der Phononen und die Kopplungsstärke bestimmt (vergl. Gleichung (2.37)):

$$\tau_{el-ph} = C_{ph}/g_{\infty} = 1.6 \text{ ps.} \quad (2.41)$$

Da der Wärmetransport in den Festkörper hinein durch die Elektronen bewältigt wird, gilt von nun an $T_{ph} > T_{el}$. Dieser Wärmetransport in den Festkörper findet auf einer Zeitskala von ca. 50 ps statt.

Wird der Anregungspuls in zwei Pulse geteilt, welche gegeneinander verzögert werden, so ergibt sich das in Abbildung 2.6 dargestellte Bild. Im rechten Teil sind die maximalen Temperaturen der Elektronen bzw. Phononen dargestellt. Das

¹⁷nicht zu verwechseln mit der Elektron-Phonon-Streuzeit aus Abschnitt 2.1.3

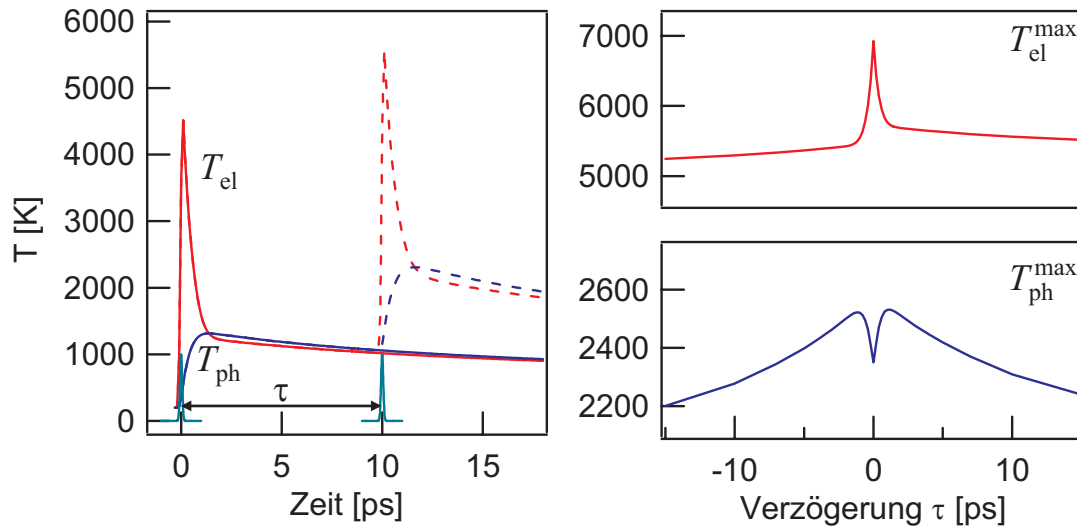


Abbildung 2.6: In Zwei-Puls-Experimenten wird die Autokorrelation der Temperaturtransienten erzeugt. Rechts sind die maximalen Elektronen- und Phonontemperaturen als Funktion der Verzögerungszeit dargestellt. Man beachte den Dip in $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$: wird dieselbe Fluenz in kürzerer Zeit im Metall deponiert, so bleibt das Gitter an der Oberfläche kälter. (Rechnung für Ruthenium, $F=250 \text{ J/m}^2$ wie in Abb. 2.5, Verhältnis 52/48.)

Zeitverhalten dieser Kurven entspricht den Autokorrelationsfunktionen der jeweiligen Temperaturtransienten. Dementsprechend ergibt sich für $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ eine starke Überhöhung mit einer vollen Halbwertsbreite von ca. 0.8 ps. Die Asymmetrie rührt daher, daß die Pulse ein Fluenzverhältnis von 52/48 haben, wobei bei negativen Verzögerungszeiten der stärkere Puls dem schwächeren zuvorkommt. Die Überhöhung von T_{ph} hat hingegen eine volle Halbwertsbreite von ca. 70 ps, in der Abbildung ist nur ein Ausschnitt zu sehen. Es fällt auf, daß der Überhöhung in $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ ein Einbruch in $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$ von etwa gleicher Breite gegenübersteht.

Dieser Einbruch, er sei im Folgenden „Dip“ genannt, wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals beachtet, und es soll nun die Ursache diskutiert werden. Die Tatsache, daß die Breite des Dips mit der Breite der Überhöhung von $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ korreliert, legt die folgende Interpretation nahe: je heißer die Elektronen werden, um so kühler bleibt die maximale Phonontemperatur an der Oberfläche. Dieser Zusammenhang wird auch aus der Fluenzabhängigkeit der maximalen Phonontemperatur deutlich, welche in Abbildung 2.7 dargestellt ist. Man beachte eine schwache Abweichung von einem linearen Anstieg mit der Fluenz (gestrichelte Linie).¹⁸

¹⁸Die Fluenzabhängigkeit alleine kann die genannte Interpretation nicht motivieren, beispielsweise könnte eine temperaturabhängige Wärmekapazität der Phononen einen ähnlichen Effekt bewirken.

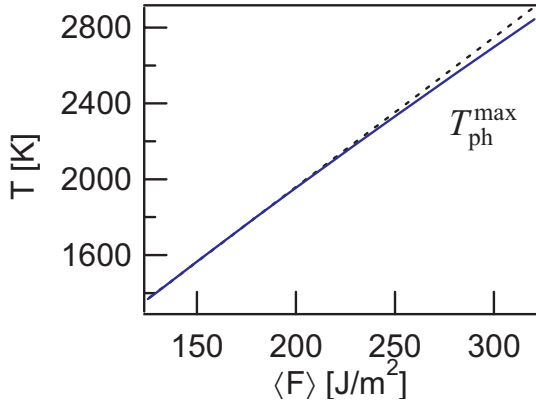


Abbildung 2.7: Abhängigkeit von $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$ von der Fluenz. Man beachte die Abweichung von einem linearen Anstieg (gestrichelt).

Eine mögliche Ursache wäre, daß die Energie mit steigenden Elektronentemperaturen effektiver von der Oberfläche in den Festkörper hinein transportiert wird. Betrachten wir dazu die inhomogene Diffusionsgleichung der Elektronentemperatur (2.36):

$$\frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}}^2 = \frac{\kappa_0}{\gamma T_{\text{ph}}} \frac{\partial^2}{\partial z^2} T_{\text{el}}^2 - \frac{2}{\gamma} g_{\infty} (T_{\text{el}} - T_{\text{ph}}) + \frac{2}{\gamma} S(z, t).$$

Neben dem Quellterm bestimmen zwei konkurrierende Prozesse die zeitliche Entwicklung von T_{el} : die Diffusion in den Festkörper, welche die Energie von der Oberfläche abführt, und die Elektron-Phonon-Kopplung, welche durch „Zwischenspeicherung“ der Energie im Gitter (Gleichung (2.37)) die Energie eher an der Oberfläche hält. Wären beide Prozesse linear in T_{el} , so würde sich bei steigender deponierter Energie immer die gleiche Balance zwischen den beiden Prozessen einstellen; letztlich wäre die Fluenzabhängigkeit von $T_{\text{ph}}^{\text{max}}$ linear und kein Dip wäre zu beobachten. Nun ist aber die thermische Diffusion der Elektronen quadratisch in T_{el} , so daß sich bei steigender deponierter Energie die Balance in Richtung Diffusion verschiebt. Dies liegt daran, daß die für die Diffusion maßgebliche Divergenz des Gradienten (Krümmung) von T_{el}^2 immer größer ist, als die von T_{el} . Mit zunehmender Krümmung von T_{el} bei steigender deponierter Energie nimmt die Krümmung von T_{el}^2 und damit der Wärmetransport um so stärker zu.

Abbildung 2.8 zeigt nun, daß die Energie mit steigenden Elektronentemperaturen in der Tat effektiver von der Oberfläche in den Festkörper hinein transportiert wird. Dazu ist das Tiefenprofil der Phonontemperatur nach der Equilibrierung mit den Elektronen für drei verschiedene Verzögerungszeiten und damit verschiedene maximale Elektronentemperaturen $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ dargestellt. Mit steigendem $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ ist die Energie aufgrund der effektiveren Diffusion tiefer in den Festkörper (Film) abgeführt worden. An der Oberfläche entsteht folglich der Dip in der Phonontemperatur.

Damit wird auch die Asymmetrie in der Korrelationsfunktion von $T_{\text{el}}^{\text{max}}$ verständlich (Abbildung 2.6). Wird der stärkere Puls zuerst absorbiert ($\tau < 0$), so findet ein effektiverer Wärmetransport in den Festkörper statt als für $\tau > 0$.

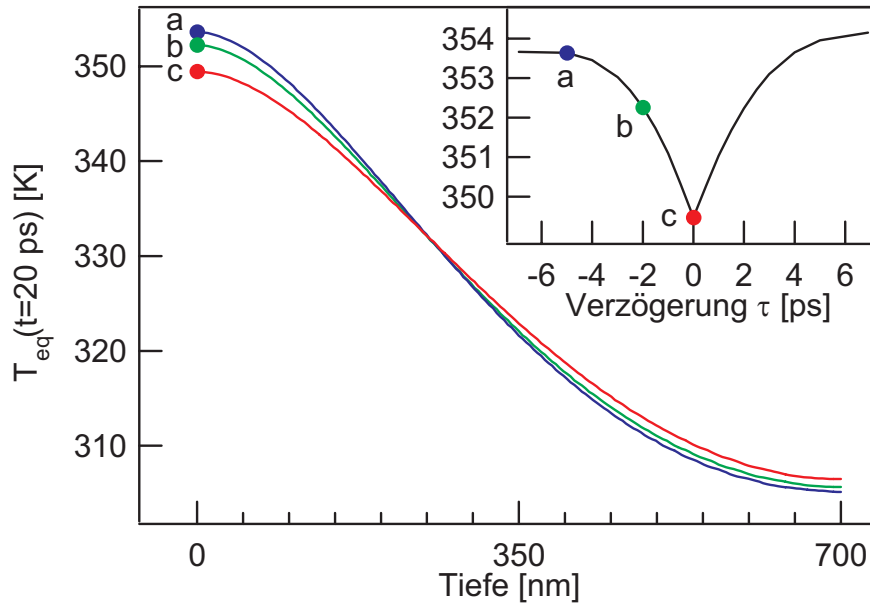


Abbildung 2.8: Tiefenprofil der Gleichgewichtstemperatur T_{eq} , berechnet 20 ps nach dem späteren der beiden Pulse für einen 700 nm Goldfilm. Eine kürzere Verzögerungszeit bewirkt ein höheres $T_{\text{el}}^{\text{max}}$, was zu effektiverer Diffusion führt. Dies bewirkt einen Dip in der Oberflächentemperatur um $\tau=0$ ps.

Nach der Equilibrierung trifft der zweite Puls dann für $\tau < 0$ eine relativ kältere Oberfläche an als für $\tau > 0$. Dies bewirkt eine zusätzliche Asymmetrie zum Verhältnis der Pulsenergien.

Ruthenium			
elektronische Wärmekapazität	γ	400	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	κ_0	117	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Debye-Temperatur	θ_D	600	K
Elektron-Phonon-Kopplung	g_∞	185	$10^{16}\text{Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$
Atomdichte	n	7.4	10^{28}m^{-3}
Brechungsindex (800 nm)	$n_r + in_i$	5.04 + i3.94	
Eindringtiefe (800 nm)	$\hat{\delta}$	16.2	nm
Reflektivität (800 nm)	R	61.3	%

Tabelle 2.1: Die im Zwei-Temperatur-Modell verwendeten Materialkonstanten von Ruthenium (aus [Kit96]) sowie die optischen Eigenschaften bei 800 nm ($\hat{=} 1.55$ eV) (aus [Wea81]).

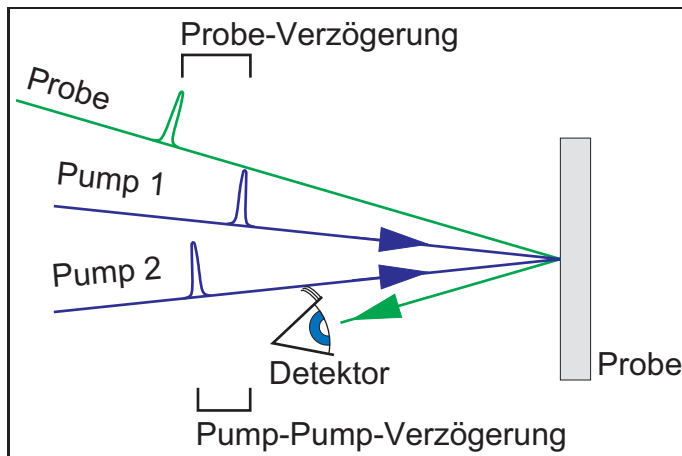


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Drei-Puls-Reflektivitätsmessung. Nach Anregung des Metalls durch die beiden variabel gegeneinander verzögerten Pump-Pulse wird die Reflektivität eines ebenfalls variabel verzögerten schwachen Probe-Pulses gemessen.

2.1.6 Überprüfung: Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen

Da die Modellierung der Desorptionsausbeute im Rahmen des Reibungsmodells auf dem Zwei-Temperatur-Modell aufsetzt, ist auch eine Auswirkung des Dips auf die berechnete Desorptionsausbeute zu erwarten. Der bisher unbeachtete Transporteffekt, welcher den Dip verursacht, bedarf also einer experimentelle Überprüfung.

Die Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells für die Oberflächentemperaturen lassen sich durch zeitaufgelöste Reflektivitätsmessungen testen. Hierbei wird nach Anregung des Metalls mit einem Pump-Puls die Reflektivität der Oberfläche durch einen zeitlich variabel verzögerten Probe-Puls gemessen. Im Prinzip lassen sich damit die Temperaturtransienten experimentell bestimmen. Die Reflektivität ist dabei von T_{el} und T_{ph} und zusätzlich von der Photonenenergie abhängig, was eine Extrahierung der Temperaturtransienten erschwert und zu Uneindeutigkeiten führen kann.[Bon99a] Der Dip und die Abweichung von einer linearen Fluenzabhängigkeit sind jedoch im Gleichgewicht zu beobachten, obwohl der zugrundeliegende Transporteffekt im Nichtgleichgewicht stattfindet. Die Reflektivität des equilibrierten Systems läßt sich eichen, so daß eine absolute Messung der Oberflächentemperatur möglich ist. Die so bestimmten Gleichgewichtstemperatur enthält die Informationen über die ultraschnelle Dynamik des elektronischen Systems.

In Abbildung 2.9 ist der prinzipielle Aufbau eines Drei-Puls-Reflektivitätsexperimentes zur Messung des Dips dargestellt.¹⁹ Die beiden Pump-Pulse übernehmen die Anregung analog den Zwei-Puls-Korrelationen in Abbildung 2.6. Nach der Equilibrierung wird zusätzlich ein schwacher Probe-Puls²⁰ von geeigneter Wellenlänge eingestrahlt, dessen reflektierte Intensität die Meßgröße darstellt. Diese

¹⁹Eine Messung der Nichtlinearität in der Fluenzabhängigkeit scheint aussichtslos, da die Bestimmung der Fluenz immer mit einem, im Vergleich zur erwarteten Nichtlinearität von wenigen Prozent, relativ hohen Fehler behaftet ist.

²⁰er soll die Anregungsbedingungen nicht verändern

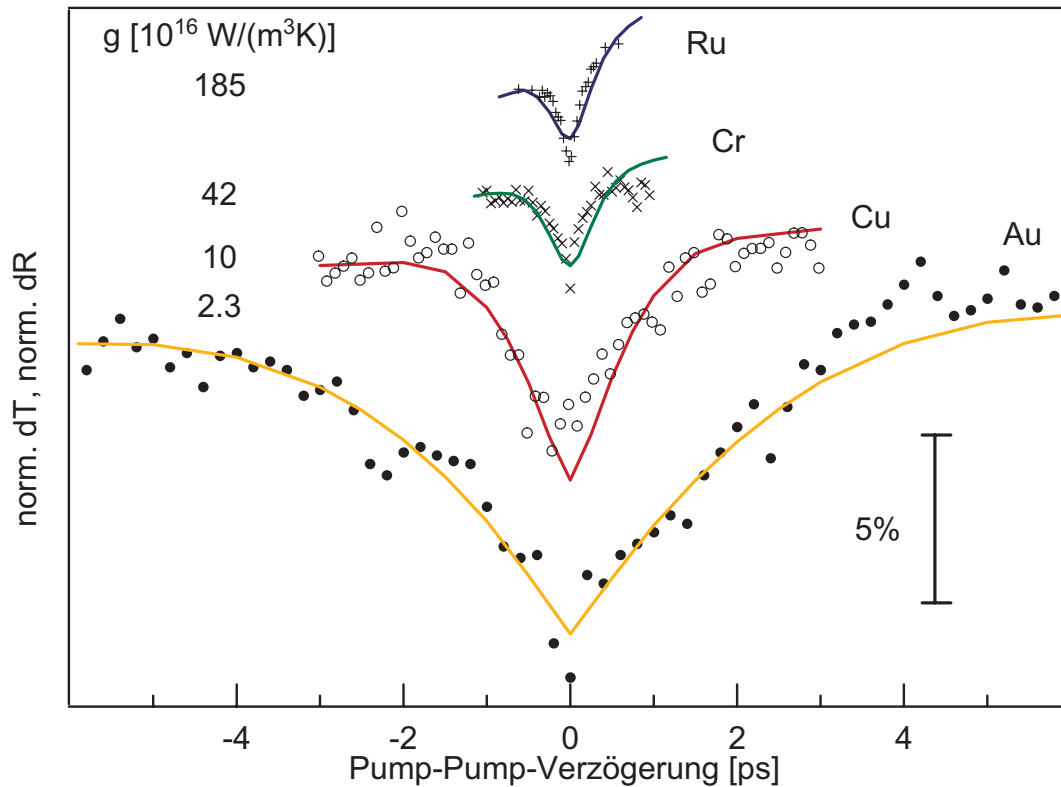


Abbildung 2.10: Die mit dem Aufbau aus Abb. 2.9 gemessenen Reflektivitätsänderungen nach der Equilibrierung für Gold (700 nm Film, gleiche Modellrechnung wie Abb. 2.8), Kupfer ((100)-Einkristalloberfläche), Chrom (200 nm Film) und Ruthenium ((001)-Einkristalloberfläche), siehe auch Tab. 2.2.

Experimente wurden von M. Bonn und D. N. Denzler in Zusammenarbeit mit J. Hohlfeld und S.-S. Wellershof in deren Labor in der Arbeitsgruppe von Prof. E. Matthias am Fachbereich Physik der FU Berlin durchgeführt, da dort bereits ein Aufbau für transiente Reflektivitätsmessungen bestand. Für eine Beschreibung des Aufbaus und eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse sei auf [Bon99a] und [Den99] verwiesen. Hier sollen nur einige entscheidende Punkte diskutiert werden.

In Abbildung 2.10 sind die Ergebnisse dieser Messungen für Gold, Kupfer, Chrom und Ruthenium zusammen mit den Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells dargestellt. Die den Experimenten und der Modellierung zugrundeliegenden Parameter sind in Tabelle 2.2 für die verschiedenen Metalle aufgeführt. Deutlich zu erkennen ist, daß die Breite des Dips mit der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante skaliert. Für die beiden Übergangsmetalle Chrom und Ruthenium ist diese besonders hoch, was zu der geringen Breite des Dips führt. Im übrigen skaliert die Breite des Dips etwa mit $1/g_\infty$ (vergl. Gleichung (2.41)).

Die Übereinstimmung der Modellierung (ohne freie Parameter) mit den Daten ist beeindruckend. Aufgrund der Empfindlichkeit der Breite und Form des Dips

	Au	Cu	Cr	Ru	
g_∞	2.3	10	42	185	$10^{16} \text{Wm}^{-3} \text{K}^{-1}$
θ_D	165	343	630	600	K
$\delta + \delta_{\text{ball}}$	16.3+100	14.4+100	8.9+0	6.9+0	nm
γ	71	98	194	400	$\text{Jm}^{-3} \text{K}^{-2}$
κ_0	317	401	94	117	$\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$
n	5.9	8.5	8.3	7.4	10^{28}m^{-3}
Reflektivität (Pump)	39.1	51.0	68.6	71	%
Probe-Wellenlänge	490	565	660	606	nm
Probe-Verzögerung	20	15	50	15	ps

Tabelle 2.2: Einige materialspezifische Parameter der Reflektivitätsmessungen und der Modellierung [Den99, Bon99a]. Die gesamte eingestrahlte Pump-Fluenz betrug in allen Experimenten etwa 40 J/m^2 , die Pump-Wellenlänge 400 nm .

auf die Elektron–Phonon-Kopplungskonstante können die vorgestellten Messungen also auch zur experimentellen Bestimmung von g_∞ herangezogen werden. So wurde der theoretische Wert für Ruthenium im Rahmen dieser Experimente erstmals experimentell bestätigt.

Diese Untersuchungen sollen im Rahmen dieser Arbeit jedoch nur die Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells untermauern. Die Transporteffekte werden demnach durch das Modell bis ins Detail gut beschrieben. Eine zusätzliche Überprüfung der absoluten Oberflächentemperatur für die Anregungsbedingungen der Desorptions- und Oxidationsmessungen in den UHV-Experimenten (vergl. Abschnitt 2.1.5) mit Hilfe von geeichten Reflektivitätsmessungen wäre jedoch hilfreich. Diese würde die Gültigkeit der verwendeten Parameter verifizieren.

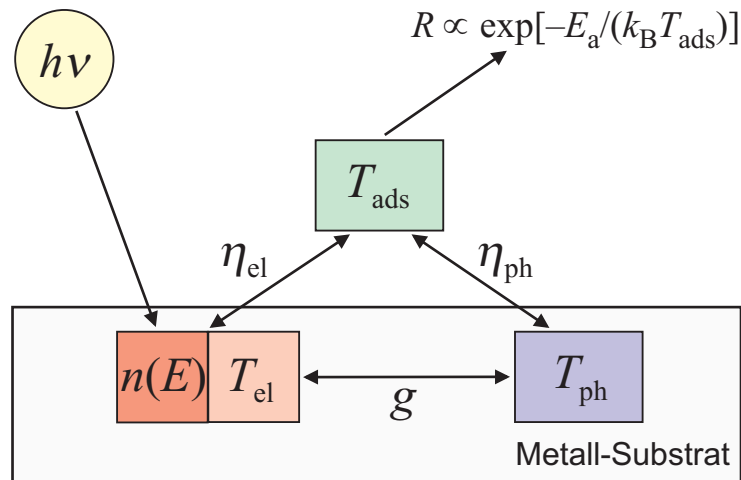


Abbildung 2.11: Kopplung von Substratelektronen und -phononen an das Adsorbat. Auch eine nichtthermalisierte Elektronenverteilung $n(E)$ kann an das Adsorbat koppeln (Abschnitt 2.2.4). In dem angewandten empirischen Reibungsmodell wird jedoch von thermischen Verteilungen aller drei Bäder ausgegangen. Die Reaktionsrate folgt dann nach einem Arrhenius-Ausdruck wie bei der thermischen Desorption. Die Parameter des Modells sind im wesentlichen die Reibungskoeffizienten η_{el} und η_{ph} sowie die Aktivierungsenergie E_a .

2.2 Adsorbatankopplung

In diesem Abschnitt werden die Mechanismen der Kopplung des Substrates – bestehend aus den Subsystemen der Elektronen und Phononen – an die Adsorbatschicht diskutiert. Ein daraus entwickeltes Modell erlaubt die Interpretation der in den folgenden Kapiteln vorgestellten Daten. Bei der Ableitung der Differentialgleichung für die Anregung des Adsorbats zeigt sich, daß sich nur mit thermischen Verteilungen ein überschaubares Modell aufstellen läßt. Dieses ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Ausgehend vom Zwei-Temperatur-Modell werden dabei die Wärmebäder der Elektronen und Phononen an das des Adsorbats angekoppelt. Aus dem zeitlichen Verlauf der so bestimmten Temperatur der Schwingung des Adsorbats entlang der Reaktionskoordinate wird dann die Reaktionsrate nach einem Arrhenius-Ausdruck berechnet. Auf die Bedeutung nicht thermalisierter Elektronen wird in der Diskussion von DIET und DIMET in Abschnitt 2.2.4 eingegangen. Wie in Abschnitt 2.1.1 begründet, spielen diese jedoch in Ruthenium bei fs-Anregung aufgrund der sehr schnellen Thermalisierung eine unbedeutende Rolle.

Es sei vorangestellt, daß obwohl die vorgestellten Modelle zur Beschreibung von Desorptionsprozessen entwickelt wurden, sie sich prinzipiell zur Modellierung substratvermittelter Oberflächenreaktionen im Allgemeinen eignen: es muß dabei die angemessene Reaktionskoordinate gewählt werden. Wenn im Folgenden

von Desorption die Rede ist, so ist das in diesem Sinne auch auf Reaktionen im allgemeinen zu übertragen. Einige der Modelle lassen sich auch bei mehrdimensionalen Reaktionskoordinaten anwenden, die vorliegende Abhandlung beschränkt sich jedoch auf den eindimensionalen Fall.

2.2.1 Kopplung eines Oszillators an ein Wärmebad

Im Folgenden soll zunächst beschrieben werden, wie im Rahmen der Quantenmechanik ein harmonischer Oszillator an ein Wärmebad gekoppelt wird.²¹ Der Hamilton-Operator des Gesamtsystems hat die Form [Wei65]

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{osc}} + \mathcal{H}_{\text{int}} + \mathcal{H}_{\text{bath}} \quad (2.42)$$

und setzt sich aus dem freien Oszillator

$$\mathcal{H}_{\text{osc}} = \hbar\omega b^+b, \quad (2.43)$$

dem Bad ($\mathcal{H}_{\text{bath}}$), welches sich im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur T_B befindet, und einem Wechselwirkungsoperator

$$\mathcal{H}_{\text{int}} = g(b^+ + b)\Gamma \quad (2.44)$$

zusammen, wobei g die Stärke der Kopplung beschreibt und der Operator Γ nur auf Badzustände wirkt. Für einen Eigenzustand $|n\rangle$ des Besetzungszahloperators des freien Oszillators $\hat{n} = b^+b$

$$b^+b|n\rangle = n|n\rangle, \quad |n\rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}}(b^+)^n|0\rangle.$$

gelten die Leiteroperatoren (Erzeugungs- (b^+) und Vernichtungsoperatoren (b) von Schwingungsquanten)

$$b^+|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \quad b|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle.$$

Im speziellen gilt

$$[b, b^+] = bb^+ - b^+b = 1.$$

Für den statistischen Operator des Oszillators („reduzierte Dichtematrix“)

$$\rho_{n,m} = \langle n|\rho|m\rangle$$

lassen sich damit die folgenden Bewegungsgleichungen ableiten (die aufwendige Ableitung findet sich in [Wei65])

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\rho &= -\frac{i}{\hbar}[\mathcal{H}, \rho] \\ &= -i\omega[b^+b, \rho] + \tilde{\eta}(n_{\text{th}} + 1)([b, \rho b^+] + [b\rho, b^+]) + \tilde{\eta}n_{\text{th}}([b^+, \rho b] + [b^+\rho, b]) \\ &= -i\omega[b^+b, \rho] + \tilde{\eta}([b\rho, b^+] + [b, \rho b^+] + 2n_{\text{th}}[[b, \rho], b^+]). \end{aligned}$$

²¹Eine derartige Kopplung ist von großer Relevanz für die Laser-Theorie und wurde in diesem Rahmen eingeführt. Das Laserfeld nimmt hier die Rolle des Oszillators ein.

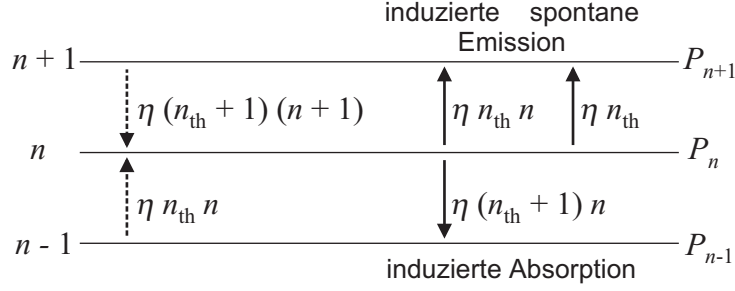


Abbildung 2.12: Veranschaulichung der Übergangsraten zwischen den Oszillatormoden nach der Mastergleichung (2.49). Die Verlustrate des Zustands n setzt sich zusammen aus $p_{n \rightarrow n+1}$ (induzierte und spontane Emission einer Oszillatormode durch das Bad) und $p_{n \rightarrow n-1}$ (induzierte Absorption). Die Übergangsrate in den Zustand n ergibt sich als Summe der Verlustraten der benachbarten Zustände.

Hier ist der Reibungskoeffizient $\tilde{\eta}$ u. a. eine Funktion der Kopplungsstärke g . Die Anzahl der bei der Temperatur des Bades T_B thermisch besetzten Schwingungsquanten ist

$$n_{\text{th}} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/(k_B T_B)} - 1}. \quad (2.45)$$

Für die einzelnen Matrixelemente ergibt sich [Ris89]

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \rho_{n,m} &= -i\omega(n-m)\rho_{n,m} + 2\tilde{\eta}(n_{\text{th}}+1)\sqrt{n+1}\sqrt{m+1}\rho_{n+1,m+1} \\ &= -\tilde{\eta}[(1+2n_{\text{th}})(n+m) + 2n_{\text{th}}]\rho_{n,m} + 2\tilde{\eta}n_{\text{th}}\sqrt{n}\sqrt{m}\rho_{n-1,m-1}. \end{aligned}$$

Die zeitliche Entwicklung der Diagonalelemente $P_n = \rho_{n,n}$ folgt also der Gleichung

$$\frac{d}{dt} P_n = \eta \{ (n_{\text{th}}+1)(n+1) P_{n+1} - [(n_{\text{th}}+1)n + n_{\text{th}}(n+1)] P_n + n_{\text{th}}n P_{n-1} \} \quad (2.46)$$

($2\tilde{\eta} = \eta$), welche einen Spezialfall der allgemeinen Mastergleichung

$$\frac{d}{dt} P_n = \sum_m [p_{m \rightarrow n} P_m - p_{n \rightarrow m} P_n] \quad (2.47)$$

für Übergänge ausschließlich zwischen nächsten Nachbarn darstellt. Abbildung 2.12 veranschaulicht die Übergangsraten dazu. Eine stationäre Lösung dieser Gleichung ist

$$P_n = \frac{1}{1+n_{\text{th}}} \left(\frac{n_{\text{th}}}{1+n_{\text{th}}} \right)^n = (1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T_B)}) e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}, \quad (2.48)$$

was genau einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Temperatur T_B für ein Teilchen entspricht:

$$P_n = \frac{e^{-E_n/(k_B T_B)}}{Z} = \frac{e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}}{\sum_{r=0}^{\infty} e^{-r\hbar\omega/(k_B T_B)}} = (1 - e^{-\hbar\omega/(k_B T_B)}) e^{-n\hbar\omega/(k_B T_B)}.$$

Die Zustandssumme Z wurde hierbei unter Verwendung der geometrischen Reihe ausgewertet.

Mit und Gleichung (2.45) kann Gleichung (2.46) umgeschrieben werden zu

$$\frac{d}{dt}P_n = \frac{\eta}{e^{\hbar\omega/k_B T_B} - 1} [(n+1)e^{\hbar\omega/k_B T_B} P_{n+1} + n P_{n-1} - (n+1 + n e^{\hbar\omega/k_B T_B}) P_n] \quad (2.49)$$

Die mittlere Schwingungsenergie U_{vib} sei nun definiert als [New86, Bud93]

$$U_{\text{vib}} = \hbar\omega \sum_{n=0}^{\infty} n P_n. \quad (2.50)$$

Ihre zeitliche Entwicklung ergibt sich mit Gleichung (2.49) zu

$$\frac{d}{dt}U_{\text{vib}} = -\eta(U_{\text{vib}} - U_B), \quad (2.51)$$

wobei U_B die Energie des Oszillators darstellt, befände er sich im thermischen Gleichgewicht mit dem Bad bei T_B . Die mittlere Schwingungsenergie des Oszillators U_{vib} läßt sich ebenfalls durch eine Temperatur T_{vib} beschreiben. Für die Energie im Wärmebad x gilt

$$U_x = \frac{h\nu_{\text{ads}}}{e^{h\nu_{\text{ads}}/(k_B T_x)} - 1}. \quad (2.52)$$

Dieses recht einfache Ergebnis ist jedoch nur gültig, falls die anfängliche Verteilung der Besetzung der Oszillatormoden thermisch ist, was im allgemeinen der Fall ist. Voraussetzung von Gleichung (2.51) und Gleichung (2.52) ist somit, daß sowohl das System des Oszillators, als auch das des Bades, jeweils in ihrem eigenen thermischen Gleichgewicht der Temperatur T_{vib} bzw. T_B befinden. Dann jedoch lassen sich die Systeme für alle Zeiten durch thermische Verteilungen darstellen. Es sei angemerkt, daß zu Gleichung (2.51) eine analytische Lösung existiert.

2.2.2 Empirisches Reibungsmodell

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebene Kopplung eines harmonischen Oszillators an ein Wärmebad wurde von Budde *et al.* genutzt, um die Zeitentwicklung der Anregung der innermolekularen Schwingung von NO bei der fs-laserinduzierten Desorption von Palladium zu beschreiben.[Bud93] Da diese Schwingung während der Desorption nicht zu stark angeregt wird (NO dissoziiert nicht) ist die harmonische Näherung des Potentials gerechtfertigt. Als Wärmebad waren hier nur die Elektronen von Interesse. Germer *et al.* fügten eine zusätzliche Kopplung an das Bad der Phononen hinzu.[Ger94] Gleichung (2.51) bekommt dann die Form

$$\frac{d}{dt}U_{\text{ads}} = \eta_{\text{el}}(U_{\text{el}} - U_{\text{ads}}) + \eta_{\text{ph}}(U_{\text{ph}} - U_{\text{ads}}). \quad (2.53)$$

Um bei niedrigen Anregungsintensitäten das Zeitverhalten der innermolekularen Schwingung von CO auf Kupfer nach ps-Laseranregung zu erklären, wurde eine anharmonische Kopplung der innermolekularen Schwingung an die niederfrequenten frustrierte Translation angenommen.

Dieses Modell läßt sich nun auch nutzen, um die fs-laserinduzierte Desorption durch die Schwingungsheizung in der Reaktionskoordinate zu beschreiben. Dies wurde von Struck *et al.* für die CO-Desorption von Kupfer eingeführt.[Str96] Bei der Desorption wird jedoch das Morsepotential bis zum Bindungsbruch erklimmt. Die Anwendung des obigen Modells auf die Desorption impliziert also formal, daß das Morsepotential durch einen abgeschnittenen harmonischen Oszillator angenähert wird. In Frage kommende Moden sind bei der Desorption die niederfrequenten Moden der Bindung an das Metall, also die Adsorbat-Substrat-Streckschwingung, sowie die frustrierte (gehinderte) Translation und Rotation des Adsorbats gegen die Unterlage.

Die Kopplungskonstanten, also die Reibungskoeffizienten η , werden empirisch bestimmt, d. h. an die Daten angepaßt. Da die Schwingungsrelaxation und die hier betrachtete Schwingungsheizung inverse Prozesse zueinander sind, können die Reibungskoeffizienten als inverse Energierelaxationszeiten der Schwingung interpretiert werden:

$$\eta_{\text{el}} = \frac{1}{\tau_{\text{el}}} \quad \text{und} \quad \eta_{\text{ph}} = \frac{1}{\tau_{\text{ph}}}. \quad (2.54)$$

Unter Vernachlässigung der Dephasierung sind die Reibungskoeffizienten in dieser Hinsicht mit der IR-Linienbreite der entsprechenden Schwingung verbunden. Das Modell läßt sich dementsprechend auch zur Beschreibung der Energierelaxation (T_1) von Schwingungen an Oberflächen anwenden.

Ausgehend von der mit Hilfe der Differentialgleichung (2.53) bestimmten Adsorbattemperatur T_{ads} kann nun, in Anlehnung an die thermische Desorption, die Reaktionsrate als zeitliche Abnahme der Bedeckung berechnet werden. Hierzu dient ein Arrhenius-Ausdruck für einen thermisch aktivierten, barrierebehafteten Prozesses, in den die Aktivierungsenergie E_a und der präexponentielle Faktor k_0 eingeht[Str96]:

$$R = -\frac{d}{dt}\theta = \theta k_0 e^{-E_a/(k_B T_{\text{ads}})}. \quad (2.55)$$

Es wird eine Desorptionskinetik erster Ordnung vorausgesetzt. Zeitliche Integration über die Rate führt zur Desorptionswahrscheinlichkeit P_{des}

$$P_{\text{des}} = \int dt R. \quad (2.56)$$

Dieses im wesentlichen empirisch begründete Modell²² hat also lediglich vier Pa-

²²Empirisch in dem Sinne, daß keine physikalischen Ableitungen der Reibungskoeffizienten eingehen, sie werden an die Daten angepaßt. Gleichwohl wird die physikalische Bedeutung in den folgenden Abschnitten für die zugrundeliegenden Mechanismen diskutiert. Zudem folgt die Rate den empirisch bestimmten Parametern des Arrhenius-Gesetzes.

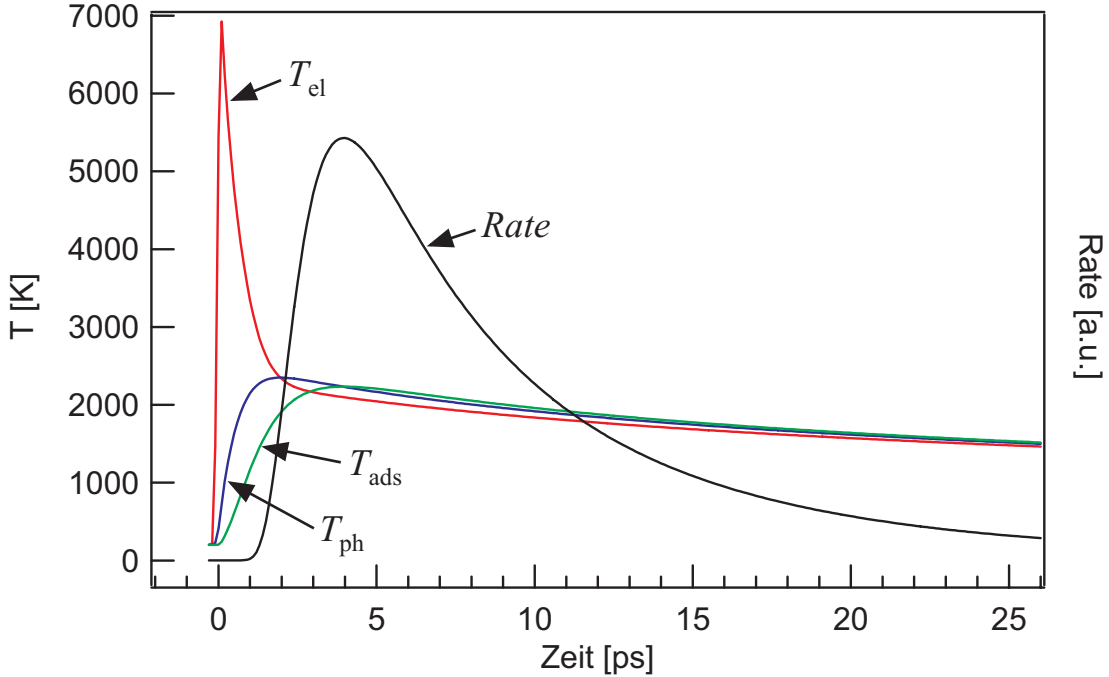


Abbildung 2.13: Zeitentwicklung der Adsorbattemperatur und der Desorptionsrate als Folge der Ankopplung an die Wärmebäder der Elektronen und der Phononen nach dem empirischen Reibungsmodell ($\tau_{\text{ph}}=1$ ps, $\tau_{\text{el}}=\infty$ ps). Eine schnelle Ankopplung an die Elektronen würde bewirken, daß T_{ads} eher T_{el} folgt, und damit zu einer höher, zeitlich stärker fokussierten Rate führen.

parameter, nämlich die Reibungskoeffizienten η_{el} und η_{ph} sowie die Aktivierungsenergie E_a und den präexponentiellen Faktor k_0 .

Abbildung 2.13 zeigt das Ergebnis des empirischen Reibungsmodells für die CO-Desorption von Ruthenium. Ausgehend von den Temperaturen der Elektronen und Phononen, welche mit Hilfe des Zwei-Temperatur-Modells berechnet wurden, ist hier die Adsorbattemperatur für einen Parameter-Satz gezeigt, welcher einer schnellen Kopplung ausschließlich an die Phononen entspricht ($\tau_{\text{ph}}=1$ ps, $\tau_{\text{el}}=\infty$ ps, $\nu_{\text{ads}}=1.3 \times 10^{13}$ s $^{-1}$). Ebenfalls aufgetragen ist die berechnete Desorptionsrate ($E_a=1.2$ eV, R in willkürlichen Einheiten, z. B. $k_0=1$ s $^{-1}$); bei $P_{\text{des}} \ll 1$ ist sie aufgrund des zugrundeliegenden Arrhenius-Verhaltens bei maximaler Adsorbattemperatur T_{ads} maximal.

Es sei angemerkt, daß der in Abschnitt 2.1.5 (S. 20) diskutierte Dip in T_{ph} in einem ausschließlich durch Phononen getriebenen Szenario zu einem Dip in T_{ads} führt. In der Desorptionswahrscheinlichkeit sollte der Dip dann ebenfalls auftreten und sogar durch den Boltzmann-Faktor im Arrhenius-Ausdruck für die Desorptionsrate (Gleichung (2.55)) verstärkt werden.

2.2.3 Kopplung an die Phononen

Nach Gleichung (2.54) ist der Reibungskoeffizient mit der Energierelaxationszeit der Adsorbatschwingung verknüpft. Diese kann nun quantenmechanisch aus der Zerfallsrate der Schwingungsanregung des Adsorbats gegen die Oberfläche durch Stöße mit dem Gitter beschrieben werden.[Per84] Hier werden die Schwingungen des Gitters als Störung des Oszillators betrachtet, der aus Adsorbat und Metallatom besteht. Mit Hilfe der Goldenen Regel kann nun die Zerfallsrate von $|n = 1\rangle$ nach $|n = 0\rangle$ einer lokalisierten Adsorbatschwingung der Frequenz ω unter Erzeugung zweier (oder mehrerer) Phononen berechnet werden, vorausgesetzt, der Übergang ist energetisch erlaubt. Bei einem Zwei-Phononen-Prozeß erfordert dies $\omega_D < \omega_{\text{ads}} < 2\omega_D$, wobei ω_D die Debye-Frequenz des Metalls ist. Für diesen Fall zeigen die Rechnungen, daß drei- und Mehrphononenprozesse vernachlässigt werden können, und daß die Zerfallsrate stark temperaturabhängig ist. Konkret wird für die Schwingung von adsorbiertem CO gegen die Nickel(100)-Oberfläche bei Raumtemperatur eine Kopplungszeit von $\tau_{\text{ph}}=1.6$ ps errechnet, was unter Vernachlässigung der Dephasierung²³ zu einer IR-Linienbreite führt, die mit experimentellen Daten gut übereinstimmt.

Die Temperaturabhängigkeit von η_{ph} ließe sich natürlich in dem empirischen Reibungsmodell (voriger Abschnitt) berücksichtigen, jedoch zeigt Abbildung 2.11, daß die phononische Temperatur während der Desorption ($R \neq 0$) nicht stark variiert. Auch die Breite einer modellierten Zwei-Puls-Korrelation wird aufgrund der langsamen Abkühlung des Systems von einem temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten nicht wesentlich beeinflusst. Bei einer Zeitskala der Abkühlung von 55 ps (Abbildung 2.5) spielt es keine große Rolle, ob die Kopplungszeit τ_{ph} zwei oder fünf Picosekunden beträgt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt erwähnt, führt der in Abschnitt 2.1.5 (S. 20) diskutierte Dip in T_{ph} in einem ausschließlich durch Phononen getriebenen Szenario auch zu einem Dip in T_{ads} . Für einen mit steigenden Temperatur zunehmenden Reibungskoeffizient η_{ph} wird dieser Dip in T_{ads} zusätzlich verstärkt werden, was dann auch auf die Desorptionswahrscheinlichkeit einen verstärkten Einbruch bedeutet.

2.2.4 Elektronische Reibung und DIMET

Im Folgenden soll auf die elektronenvermittelte Kopplung zwischen Substrat und Adsorbat eingegangen werden. Es wird eine Interpretation des Reibungskoeffizienten η_{el} gegeben und ein alternatives Reibungsmodell vorgestellt. Ferner wird der Zusammenhang zwischen elektronischer Reibung und dem Bild der Kopplung durch elektronische Übergänge (DIET und DIMET) beleuchtet.

²³siehe hierzu auch Abschnitt 4.3 (S. 71)

Elektronische Reibung

Die für den Desorptionsprozeß relevante Wechselwirkung zwischen dem elektronischen Subsystem des Substrats und dem Adsorbat ist die elektronische Reibung beim Übergang von Elektronen vom Substrat zu einem antibindenden Elektronen-Affinitätsniveau des Adsorbats oder umgekehrt. Dieses Elektronen-Affinitätsniveau ist ein normalerweise unbesetztes oder teilweise besetztes Molekülorbital (LUMO "lowest unoccupied molecular orbital", niedrigstes unbesetztes Molekülorbital). Für CO auf Ruthenium handelt es sich hierbei z. B. um das

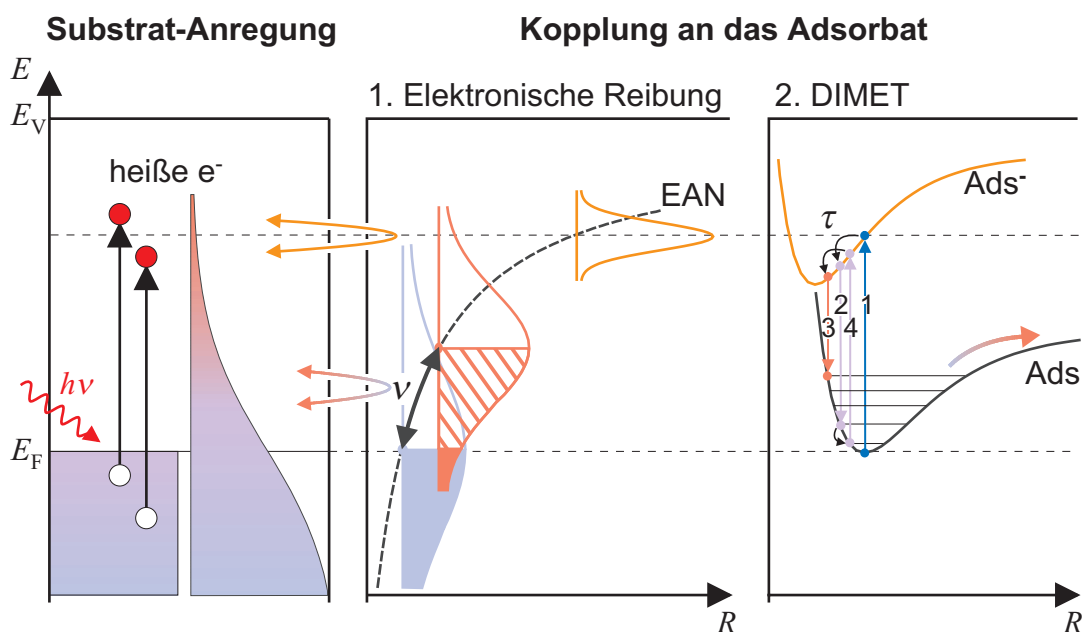


Abbildung 2.14: Mechanismen der elektronischen Kopplung zwischen Metall und Substrat, ausgehend von heißen Elektronen nach der Absorption von Photonen. **1.** Elektronische Reibung für ein Elektronen-Affinitätsniveau (EAN) nahe des Fermi-Niveaus. Besetzung des EAN führt zu einer Kernbewegung und damit zu Heizung der Schwingung in der Reaktionskoordinate R . Umgekehrt wird eine Schwingung ν durch einen widerstandsbehafteten Strom an der Fermi-Kante gedämpft (Schwingungsrelaxation, keine heißen Elektronen). **2.** DI(M)ET für ein EAN weit über dem Fermi-Niveau. Der elektronische Übergang des Adsorbats in die Potentialfläche des Affinitätsniveaus ($\text{Ads} \rightarrow \text{Ads}^-$) bewirkt eine Kernbewegung, welche in Abhängigkeit von der Verweilzeit τ zu einer Schwingungsanregung im Grundzustand führt. Hinzu kommt der Gewinn an kinetischer Energie. Bei hohen Anregungsdichten kann der Zyklus mehrmals durchlaufen werden, bevor eine Schwingungsrelaxation stattfindet. Bei niedrigen Anregungsdichten wird DIET durch nicht thermalisierte Elektronen getrieben und es existiert eine Schwelle für die Photonenenergie. DIMET und die elektronische Reibung können sowohl durch thermalisierte als auch durch nicht thermalisierte Elektronen getrieben werden.

$2\pi^*$ -Orbital (vergl. Abbildung 3.15, S. 61). Im mittleren Teil von Abbildung 2.14 ist die Lage und die Breite dieses Niveaus schematisch als Funktion des Abstands zwischen Adsorbat und Substrat dargestellt. Bei Annäherung an das Substrat schiebt das Affinitätsniveau aufgrund der steigenden Bildladungskraft zu niedrigeren Energien. Ebenso wird es verbreitert, da die Lebensdauer aufgrund des zunehmenden Überlapps mit dem Fermi-Niveau kürzer wird.

Die elektronische Reibung soll zunächst für den Fall der Energierelaxation einer Adsorbatschwingung erläutert werden (in diesem Fall gibt es keine heißen Elektronen). Schwingt das Adsorbat gegen das Substrat, so ändert sich die Position und damit der Überlapp der Resonanz mit dem Fermi-Niveau. Aufgrund der geringen Tunnelbarriere zum elektronischen System des Substrats ist jedoch auch das Affinitätsniveau nach der Fermi-Funktion besetzt, es fließt also ein Strom zwischen Adsorbat und Substrat um diese Gleichbesetzung wiederherzustellen. In diesem Bild bewirkt der Widerstand, den der Strom erfährt, die Reibung, welche zu einem Energieübertrag und letztlich zur Dämpfung der Adsorbatschwingung führt. Umgekehrt führt natürlich eine plötzliche Umbesetzung der Elektronen im Metall, die durch den Laserpuls induziert wird, ebenfalls zu Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat und damit letztlich zu einer Kernbewegung des Adsorbats.²⁴ Auf diese Art können Schwingungsfreiheitsgrade entlang der Reaktionskoordinate angeregt werden, was zur Desorption führen kann.

Für sehr hohe Temperaturen des elektronischen Subsystems des Metalls, d. h. für $\hbar\omega/(k_B T_{el}) \ll 1$, was dem klassischen Grenzfall entspricht, geht die Mastergleichung (2.49) des harmonischen Oszillators in eine Fokker-Planck-Gleichung über. Diese beschreibt die Zeitentwicklung der Wahrscheinlichkeit $W(\epsilon, t)$, mit der sich das System in einem Zustand der Energie ϵ über dem Potentialboden befindet: [New91]

$$\frac{\partial}{\partial t} W = \eta_{el}(t) \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left(\epsilon \left[1 + T_{el}(t) \frac{\partial}{\partial \epsilon} \right] W \right). \quad (2.57)$$

Unter den Randbedingungen, daß die Verteilung W anfänglich am Potentialboden konzentriert ist, und daß Moleküle bei Überschreitung der Bindungsenergie E_a desorbieren ($W(E_a, t)=0$), findet sich folgende Lösung

$$W(\epsilon, t) = \frac{1}{T_{ads}(t)} e^{-E_a/(k_B T_{ads})}, \quad (2.58)$$

in welche eine zeitabhängige Boltzmann-Verteilung der Adsorbattemperatur eingeht, und welche ihrerseits der Differentialgleichung

$$\frac{d}{dt} T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}) \quad (2.59)$$

²⁴Nicht nur ein Fluß von Ladung in einen antibindenden Zustand des Adsorbats schwächt die Bindung, sondern auch ein Abfluß von Ladung aus einem bindenden Zustand in heiße Vakanzen (Löcher).

folgt. Dies ist genau das Ergebnis, daß sich aus Gleichung (2.51) für den klassischen Grenzfall ($\hbar\omega/(k_B T_{el}) \ll 1$) ergibt, da nach Gleichung (2.52) dann $U_x = k_B T_x$ gilt (Entwicklung der Exponentialfunktion in erster Ordnung, vgl. S. 30). Die quantenmechanisch exakte Lösung (2.51) ist für niedrige Temperaturen des Bades zu wählen, insbesondere also für die Kopplung an die Phononen, während für hohe elektronische Temperaturen im klassischen Grenzfall auch Gleichung (2.59) gilt.

Die Desorptionswahrscheinlichkeit ergibt sich zu

$$P_{\text{des}} = E_a \int_0^\infty dt \frac{\eta_{el}}{T_{\text{ads}}} e^{-E_a/(k_B T_{\text{ads}})}. \quad (2.60)$$

Die Tatsache, daß der Reibungskoeffizient η_{el} nicht nur in die Differentialgleichung für T_{ads} eingeht, sondern auch in die Desorptionswahrscheinlichkeit P_{des} ist eine Folge der Integration der Fokker-Planck-Gleichung (2.57).

Diese Ergebnisse sollen nun aus thermodynamischer Sicht diskutiert werden. Gleichung (2.57) ist analog zu der Fokker-Planck-Gleichung einer Brownschen Bewegung eines Teilchens in einem harmonischen Potential²⁵ mit Kontakt zu einem Wärmebad im Limes niedriger Reibung η_{el} . [Ris89, Kap. 11.4] In diesem Grenzfall ist die Energie des Teilchens die relevante Variable, da sie nur langsam fluktuiert (bei $\eta_{el}=0$ ist die Energie eine Erhaltungsgröße, es findet keine Wechselwirkung mit dem Bad statt). Verfolgt man die Analogie zur Brownschen Bewegung weiter, so entspricht dem Teilchen das Adsorbat, welches sich im Wärmebad der Elektronen bewegt. Die elektronische Reibung koppelt nun das Langevin-Rauschen des Bades (der Temperatur T_{el}) in die Schwerpunktsbewegung des Adsorbats ein (Oszillator mit T_{ads}). Diese Schwingungsheizung kann zur Desorption führen.

In angepaßten Koordinaten (Q ist Ortskoordinate) kann man eine Langevin-Gleichung für das Adsorbat in dem harmonischen Potential aufstellen [Bra95]²⁶

$$M\ddot{Q} + \frac{dV(Q)}{dQ} + \eta_{el}(Q)\dot{Q} = f(t). \quad (2.61)$$

Der Zeitmittelwert der fluktuierenden Kraft $f(t)$ verschwindet ($\langle f(t) \rangle_{t=0} = 0$) und ihre Korrelationsfunktion ist über das Fluktuations-Dissipations-Theorem mit dem Reibungskoeffizienten verbunden

$$\langle f(t) f(0) \rangle = K(t) \quad \eta_{el} = \frac{1}{2k_B T_{el}} \int dt K(t).$$

Nach einer komplexen Ableitung folgt damit für den Grenzfall niedriger elektronischer Temperaturen ein Reibungskoeffizient, der unabhängig von Ort und

²⁵Die Kraft, die auf das Teilchen wirkt, muß im Limes niedriger Reibung sehr klein sein. Ein harmonisches Potential wird hier angenommen um eine periodische, und damit stationäre Lösung zu erhalten.

²⁶Hier findet sich die exakte quantenmechanische Ableitung. Die sich ergebenden Pfadintegrale lassen sich wahrscheinlichkeitstheoretisch als Langevin-Gleichung interpretieren.

Temperatur und damit zeitlich konstant ist:[Bra95]

$$\eta_{\text{el}} \propto \frac{1}{M}. \quad (2.62)$$

Da η_{el} an die Daten angepaßt wird, interessiert hier nur die Massenabhängigkeit um diese bei der Modellierung einer Isotopenabhängigkeit der Reaktionswahrscheinlichkeit zu berücksichtigen. Die Massenabhängigkeit läßt sich anschaulich in der Analogie der Brownschen Bewegung verstehen, wenn man bedenkt, daß eine leichteres Adsorbat stärker durch eine fluktuierende Kraft beschleunigt wird, es zählt hier die träge Masse.

DIET und DIMET

Eine alternative Betrachtung der elektronischen Kopplung zwischen Metall und Adsorbat ist im rechten Teil von Abbildung 2.14 dargestellt. Es ist ein Bild für energetisch hochliegende Elektronenaffinitätsniveaus, welche einen geringen Überlapp mit dem Fermi-Niveau haben. Ein einzelnes laserangeregtes heißes Elektron kann nun mit einer Wahrscheinlichkeit in die Adsorbatresonanz tunneln, welche durch die Tunnelbarriere bestimmt wird. Dies entspricht einem Franck-Condon-Übergang von der Potentialfläche des Grundzustands in einen ionischen, angeregten Zustand. Dieser kann nun, wie in der Abbildung gezeigt, bindenden Charakter haben. Es kommt zu einer Kernbewegung, um die potentielle Energie des Systems zu minimieren. Die Lebensdauer τ der Ionenresonanz ist jedoch aufgrund der Tunnelwahrscheinlichkeit für das Elektron zurück ins Metall sehr kurz. Nach einem erneuten Franck-Condon-Übergang zurück in den Grundzustand hat das System jedoch an potentieller Energie gewonnen, es ist vibronisch angeregt. Hinzu kommt die kinetische Energie, die es im angeregten Zustand aufgebaut hat. Die Größenordnung des Energiegewinns hängt entscheidend von der Lebensdauer τ und den Potentialflächen des Grund- und angeregten Zustands ab; er kann ausreichen, um zur Desorption zu führen. Dies ist die Desorption induziert durch einen elektronischen Übergang (DIET, “Desorption induced by electronic transition”). Die Anregungswahrscheinlichkeit, und damit auch die Desorptionswahrscheinlichkeit hängt hierbei linear von der elektronischen Anregungsdichte im Metall ab.

Ein derartiger Anregungsmechanismus wurde z. B. für photochemische Oberflächenreaktionen ausgelöst durch ns-Pulse gefunden.[Zim95] Die charakteristische lineare Fluenzabhängigkeit ist nicht kompatibel mit einem durch Phononen getriebenen Prozeß, da hier die Rate, dem Arrhenius-Gesetz folgend, nichtlinear mit der Temperatur ansteigt. Dem Zwei-Temperatur-Modell zufolge sind Phononen und Elektronen auf einer ns-Zeitskala immer im Gleichgewicht. Es bildet sich keine Verteilung heißer Elektronen aus, welche eine höhere Temperatur hat, als die Phononen. Aus diesem Grund müssen unter diesen Bedingungen nicht thermalisierte, energetische Elektronen die Kopplung an das Adsorbat ausmachen. Dies

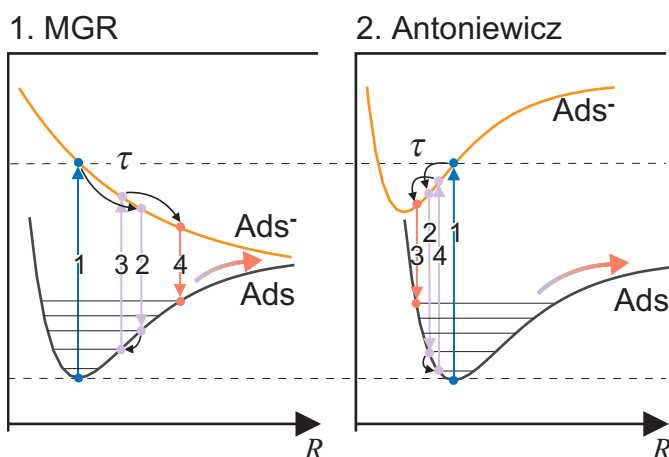


Abbildung 2.15: Mechanismus von DI(M)ET für den von Menzel, Gomer und Redhead vorgeschlagenen Fall eines antibindenden Elektronenaffinitätsniveaus und den von Antoniewicz betrachteten gebundenen Zustand.

drückt sich in einer Schwelle für die Energie der verwendeten Photonen aus und ist ebenfalls charakteristisch für den DIET-Prozeß (siehe Abbildung 2.14). [Wei93]

Der theoretische Rahmen für DIET wurde von Menzel, Gomer und Redhead für ein repulsives Potential im angeregten Zustand (MGR-Modell) eingeführt, was einem antibindenden Affinitätsniveau entspricht. [Men64, Red64] Der Energiegewinn durch die vorübergehende Schwächung der Bindung ist hier der Reaktionsmechanismus. Antoniewicz zeigte, daß der gleiche Formalismus auch für ein bindendes Affinitätsniveau genutzt werden kann, welcher eine Gleichgewichtsposition näher an der Oberfläche besitzt. [Ant80] Eine derartige Situation erwartet man für eine Ionenresonanz, bei der die zusätzliche Ladung am Adsorbat lokalisiert ist, wie z. B. das $2\pi^*$ -Orbital bei CO/Ru. In diesem Fall verursacht die Coulomb-Wechselwirkung mit der Bildladung einen gebundenen Zustand. Der Energiegewinn durch eine Beschleunigung auf das Metall zu, bestimmt in diesem Fall die Reaktionsrate. Beide Mechanismen sind in Abbildung 2.15 schematisch dargestellt.

Laser-Anregung mit fs-Pulsen führt jedoch zu viel höheren Anregungsdichten der Elektronen als dies bei Verwendung von ns-Pulsen der Fall ist. Wird im DIET-Prozeß die Barriere zur Desorption nicht überwunden, so relaxiert das vibronisch angeregte Adsorbat wieder in den Ausgangszustand. Eine ausreichende Anregungsdichte vorausgesetzt, kann es jedoch vor Vollendung der Schwingungsrelaxation zu einem erneuten elektronischen Übergang in den angeregten Zustand kommen, was zu einem weiteren Energiegewinn im Grundzustand führt. Diese Zyklen können mehrmals durchlaufen werden und letztlich zur Desorption führen, es kommt zur Desorption induziert durch mehrfache elektronische Übergänge (DIMET, "Desorption induced by multiple electronic transition"). [Mis92] Die resultierende Desorptionswahrscheinlichkeit ist dann aufgrund der kumulativen Wirkung der Elektronen nicht mehr linear von der Anregungsdichte und damit der Laserfluenz abhängig.

Von experimenteller Seite wurden für DIMET Abhängigkeiten der Desorpti-

onswahrscheinlichkeit P_{des} von der Fluenz F gefunden, welche durch ein Potenzgesetz $P_{\text{des}} \propto F^n$ mit $3 \leq n \leq 8$ parametrisiert werden können. Ein besonders schönes Beispiel ist hier die Desorption von O_2 und CO_2 -Bildung von dem Koadsorbatensystem $\text{CO}/\text{O}_2/\text{Pt}(111)$. [Bus96] Hier wurde in der Fluenzabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit direkt der Übergang von DIET (lineare Abhängigkeit bei niedriger Fluenz) zu DIMET (nichtlineare Abhängigkeit bei hoher Fluenz) beobachtet. Eine Verringerung der Photonenenergie (von 310 nm zu 620 nm) senkte das DIET-Signal der O_2 -Desorption unter die Nachweisempfindlichkeit, was sich durch die oben genannte Einsatzschwelle für die Photonenenergie erklären läßt. Anregung mit ns-Pulsen führt bei diesem System ebenfalls zu einer linearen Fluenzabhängigkeit nach dem DIET-Prozeß.

Da eine hohe Anregungsdichte der Elektronen zu einer heißen thermischen Verteilung der Elektronen führt, bei der auch Zustände über $h\nu + E_F$ besetzt werden können (siehe Abbildung 2.2), verwischt der Schwellwert für die Photonenenergie. Liegt die Resonanz energetisch unterhalb dieser Schwelle, so können sowohl thermalisierte, als auch nicht thermalisierte Elektronen die Kopplung bewerkstelligen.²⁷

Im DIMET-Prozeß muß n nicht unbedingt der Anzahl der zur Desorption benötigten elektronischen Anregungen (Zyklen) entsprechen, denn je nach Form der Potentialflächen und Verweilzeit im angeregten Zustand, kann es zu Verstärkungs-, aber auch zu Dämpfungsprozessen kommen. Aufwendige Trajektorienrechnungen sind nötig, und eine gute Kenntnis der Potentiale ist Voraussetzung, um die Desorptionsrate zu berechnen. Aufgrund der Vielzahl der Parameter und des Aufwands der Rechnung scheint dieses Modell daher ungeeignet, die Meßdaten damit zu analysieren.

Abschließend sei angemerkt, daß auch DIMET in den theoretischen Rahmen der elektronischen Reibung eingebunden werden kann. [Bra95] Es entspricht hier dem Grenzfall einer energetisch hochliegenden und daher schmalen Adsorbatresonanz, deren Wechselwirkung mit dem Substrat hoher elektronischer Temperaturen und damit Anregungsdichten bedarf. Die Komplexität von DIMET manifestiert sich dann durch eine Temperatur- und Ortsabhängigkeit des elektronischen Reibungskoeffizienten $\eta_{\text{el}}(t) = \eta_{\text{el}}(Q(t), T(t))$. Es kann gezeigt werden, daß in diesem Bild Zwei-Puls-Korrelationen geringerer Breite zu erwarten sind, als im Falle konstanter Reibung. [Bra95] Auch die Massenabhängigkeit des Reibungskoeffizienten läßt sich im DIMET-Bild anschaulich fassen. Bei identischen Potentialflächen und identischer Verweilzeit im angeregten Zustand nehmen unterschiedlich schwere Adsorbate zwar gleichviel kinetische Energie bei der Beschleunigung im angeregten Zustand auf, beim leichteren wird dies jedoch zu einer schnelleren Kernbewegung und damit zu einer weiteren Entfernung von der Gleichgewichtslage des Grundzustands führen. Zurück im Grundzustand führt

²⁷Umgekehrt kann man bei einer Resonanz über der Photonenenergie aus einer vorhandenen Desorptionsausbeute den Beitrag nicht thermalisierter Elektronen ausschließen.

dies zu einer stärkeren Schwingungsanregung (vergl. Abbildung [2.15](#)).