

## 7 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit Untersuchungen zur Dynamik von Oberflächenreaktionen, welche von fundamentaler Bedeutung für das mechanistische Verständnis der elementaren Schritte von heterogen katalytischen Reaktionen ist. Da diese Dynamik auf einer ultraschnellen Zeitskala abläuft, werden laserspektroskopische Verfahren unter Verwendung von fs-Pulsen eingesetzt. Die betrachteten Modellsysteme sind die CO-Desorption sowie die CO-Oxidation durch koadsorbierten atomaren Sauerstoff auf einer Ruthenium(001)-Einkristalloberfläche.

Angewendete Verfahren sind die fluenzabhängige Bestimmung der Reaktionsausbeute sowie Zwei-Puls-Korrelationsmessungen der Reaktionsausbeute, Flugzeitspektroskopie der Reaktionsprodukte, Verfahren der isotopischen Ersetzung, sowie ein neues Verfahren zur zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie an Oberflächen durch Summenfrequenzerzeugung (SFG). Um definierte Bedingungen zu garantieren, werden die Experimente im Ultrahochvakuum durchgeführt, auf einer nach den Methoden der Oberflächenphysik präparierten Probe. Der Aufbau und die Erstellung der Steuerung aller beschriebenen Experimente, sowie die Inbetriebnahme des kommerziellen Systems zur Verstärkung und Konvertierung von fs-Laserpulsen erfolgte im Rahmen dieser Arbeit.

Des Weiteren wurden die Methoden zur Modellierung der Daten implementiert. Das Zwei-Temperatur-Modell erlaubt dabei die Berechnung der Zeitentwicklung der Oberflächentemperaturen der Elektronen und Phononen nach Anregung durch fs-Laserpulse. Mit Hilfe des Reibungsmodells können, durch Anpassung an die Daten, die Beiträge der Kopplung zwischen Adsorbat und Substrat-Elektronen bzw. -Phononen zur Aktivierung der Reaktion bestimmt werden. Zudem läßt sich die Aktivierungsenergie ermitteln.

Bei den Berechnungen der transienten Temperaturen nach dem Zwei-Temperatur-Modell wurde ein charakteristischer Einbruch in der maximalen Oberflächentemperatur der Phononen um die Verzögerung Null bei Zwei-Puls-Korrelationen entdeckt. Dieser erweist sich als Transporteffekt und läßt sich auf die Konkurrenz zwischen Elektron-Phonon-Kopplung und Wärmeleitung zurückführen. Eine experimentelle Überprüfung des Einbruchs bestätigte die Gültigkeit der Vorhersagen des Zwei-Temperatur-Modells in beeindruckender Weise. Dabei zeigt sich, daß die angewendeten Drei-Puls-Reflektivitätsmessungen (Pump-Pump-Korrelation, Probe der Reflektivität nach Equilibrierung von Elektronen und Phononen) eine neue Methode der experimentellen Bestimmung

der Elektron–Phonon-Kopplungskonstante darstellen. Der Einbruch hat zudem Konsequenzen auf die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen laserinduzierter Reaktionen. Diese wurden, trotz Vorhersage durch das Reibungsmodell, jedoch nicht experimentell beobachtet.

### Desorption von CO/Ru(001)

Die fs-laserinduzierte CO-Desorption von sättigungsbedecktem Ruthenium (0.68 ML) weist eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit nach einem Potenzgesetz  $Y = F^{4.5}$  auf. Aus dem Abklingverhalten der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz läßt sich der Wirkungsquerschnitt und die Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmen, bei einer absorbierten Fluenz von  $\langle F \rangle = 305 \text{ J/m}^2$  ergibt sich hierfür  $\sigma_{\text{eff}} \approx 1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$  bzw.  $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.2$ .

Der Mechanismus der CO-Desorption kann auf eine phononische Wechselwirkung mit dem Substrat zurückgeführt werden. Die von Seiten des Reibungsmodells verbleibende Uneindeutigkeit, welche sowohl eine schnelle Kopplung an die Phononen, als auch eine langsame Kopplung an die Elektronen des Substrats als Reaktionsmechanismus zuläßt, wird durch die Betrachtung der elektronischen Struktur aufgelöst. Dabei zeigt sich, daß die Besetzung des CO- $2\pi^*$ -Orbital durch die Verteilung heißer Elektronen nicht ausreicht, um die hohe Desorptionswahrscheinlichkeit zu erklären. Die starke Elektron–Phonon-Kopplung in Ruthenium bewirkt, daß die Phononen auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt geheizt werden. Dies erklärt auch die schnelle Kopplungszeit von  $\tau_{\text{ph}} = 1 \text{ ps}$ , da der zugrundeliegende Zwei-Phononen-Prozeß zur Anregung der CO–Ru-Streckschwingung stark temperaturabhängig ist.

Es zeigen sich jedoch signifikante Abweichungen der Reaktionskinetik vom thermischen Gleichgewichtsverhalten, welche auf die extremen Heizraten (ca. 1000 K/ps) zurückzuführen sind. So läßt sich die Desorptionsrate mit einem präexponentiellen Faktor für die Ratenkonstante erklären, der deutlich unter dem Gleichgewichtswert aus thermischen Desorptionsmessungen liegt. Dies deutet auf eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten hin, daß im thermischen Gleichgewicht gefunden wird. Der angepaßte präexponentielle Faktor entspricht eher der Schwingungsfrequenz in der Reaktionskoordinate, welche sich als Versuchsfrequenz interpretieren läßt. Eine weitere Abweichung vom Gleichgewichtsverhalten wird in der Translationsenergie beobachtet. Diese beträgt für den Fluenzbereich  $\langle F \rangle = 70\text{--}240 \text{ J/m}^2$  mit  $\langle E_{\text{trans}} \rangle / (2k_{\text{B}}) = 250\text{--}850 \text{ K}$  nur etwa 1/2 bis 1/3 der aufgrund der Oberflächentemperatur erwarteten Energie. Sowohl die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten als auch die Translationskühlung lassen sich als direkte Folge der Dynamik des Energieübertrags verstehen. Dabei kann pro Stoß mit der Oberfläche nur ein Energieübertrag stattfinden, welcher kleiner ist als  $2k_{\text{B}}T_{\text{S}}$  und mit steigender Temperatur abnimmt. Durch Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität läßt sich der effektive Energieübertrag pro Kollision bei einer Oberflächentemperatur von ca. 2000 K auf etwa 40 meV bestimmen.

## Desorption und Oxidation von CO/O/Ru(001)

Mit der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> durch atomar koadsorbierten Sauerstoff auf Ruthenium konnte erstmals gezeigt werden, daß in Folge von fs-Laseranregung neue Reaktionspfade zu beschreiten sind; die Oxidation ist thermisch unter UHV-Bedingungen nicht möglich. Die Zwei-Puls-Korrelation der CO<sub>2</sub>-Bildung weist eine Breite von 3 ps (FWHM) auf, und läßt sich nur durch einen elektronisch vermittelten Anregungsmechanismus erklären. Die fs-laserinduzierte CO-Desorption stellt eine Konkurrenzreaktion zur Oxidation dar. Diese ist, mit einer Zwei-Puls-Korrelationsbreite von 16 ps (FWHM), wie im Falle der reinen Oberfläche, durch Ankopplung an die Phononen zu beschreiben. Die Fluenzabhängigkeit beider Reaktionspfade beträgt dabei  $Y = F^{3.5}$  und das folglich konstante Verzweigungsverhältnis beträgt ca. 35 zugunsten der Desorption.

Mittels eines Isotopeneffekts auf die CO<sub>2</sub>-Ausbeute ( $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO}) = 2.2$ ) wurde die Sauerstoff-Aktivierung als ratenbestimmender Schritt identifiziert. Dieser durch Elektronen vermittelten Aktivierung läßt sich mit Hilfe der Modellierung eine Kopplungszeit von  $\tau_{\text{el}}=0.5$  ps und eine Barriere von  $E_{\text{a}}=1.8$  eV zuordnen. Der für die Kopplung verantwortliche elektronische Zustand des Sauerstoff-Ruthenium-Komplexes konnte in Zusammenarbeit mit Catherine Stampfl, die DFT-Rechnungen zum gleichen System durchführt, identifiziert werden. Er hat einen antibindenden Charakter und ist 1.7 eV über dem Fermi-Niveau gelegen. Durch eine transiente Elektronenverteilung von 5800 K wird die Bindung durch Besetzung dieses Zustands um ca. 1.4 eV geschwächt. Die ermittelte Aktivierungsenergie von  $E_{\text{a}}=1.8$  eV kann zusätzlich mit neueren DFT-Rechnungen verglichen werden, welche eine Barrierenhöhe von 1.4 eV ergeben [Zha99]. Da experimentell die dynamische Barriere beobachtet wird, welche etwas höher anzusetzen ist als die berechnete minimale Barriere, ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Durch Variation der Pulsdauer zeigt sich, daß der elektronische Anregungsmechanismus auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen zur Oxidation führen kann, er wird dann durch nicht thermalisierte Elektronen hervorgerufen.

Die CO-Oxidation auf Ruthenium stellt ein Paradesystem für den Vergleich elektronischer und phononischer Anregungsmechanismen dar. Aufgrund der Trennung der Zeitskalen der möglichen Reaktionspfade, der phononisch getriebenen Desorption, und der Oxidation infolge der elektronischen Sauerstoffaktivierung, wird ein neuer Reaktionspfad – die Oxidation – besritten. Die vorgestellten Ergebnisse demonstrieren des weiteren, daß für ausgewählte Systeme, durch Ausnutzung der Verschiedenheit der Anregungsmechanismen möglicher Reaktionspfade, durch fs-Laseranregung auch in heterogen-katalytischen Prozessen eine Steuerung des Reaktionsausgangs möglich ist. Im vorliegenden Fall geschieht dies durch Wahl der Dauer des Anregungspulses. Diese Kontrolle ist aufgrund der Vermittlung durch das Substrat und der schnellen Dephasierungszeit der elektronischen Anregung inkohärent.[Wol98] Die Entdeckung von „langsam“ (ca. 30 fs) depha-

sierenden elektronischen Zuständen an Oberflächen[Pet99] läßt jedoch auch auf die kohärente Kontrolle von Oberflächenreaktionen hoffen, wie sie für Reaktionen in der Gasphase schon demonstriert wurde [Ass98].

### **Zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie am System CO/Ru(001)**

Auch aus der Dynamik der innermolekularen C–O-Streckschwingung nach fs-Laseranregung lassen sich Rückschlüsse auf die Desorptionsdynamik ziehen. Hierzu wurde ein Pump/SFG-Probe-Schema implementiert und die Möglichkeit der Durchführung von zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie an Oberflächen demonstriert.

Stationäre SFG-Spektren, gemessen mit Hilfe breitbandiger IR-Anregung und schmalbandiger Aufkonvertierung, zeigen ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis. Die Apparatefunktion vorausgesetzt, eignet sie sich sehr gut zur Charakterisierung von Schwingungen an Oberflächen.

Mittels zeitaufgelöster SFG-Experimente wird die Bestimmung der Dephasierungszeit ( $T_2$ ) direkt in der Zeitdomäne möglich. Der beobachtete Zerfall der IR-Polarisation (FID) entspricht mit  $T_2=0.96$  ps einer IR-Linienbreite von  $5.5\text{ cm}^{-1}$ , was in guter Übereinstimmung mit den IRAS-Werten liegt. Ferner ermöglichen diese Messungen die Bestimmung des Zeitnullpunkts und der Zeitauflösung des Pump/SFG-Probe-Schemas.

Unter Desorptionsbedingungen deuten die transienten Schwingungsspektren auf eine phononische Kopplung der C–O-Streckschwingung an das Substrat hin. Dies kann aus der Zeitskala geschlossen werden, auf welcher sich die zentrale Frequenz der Schwingungsbande nach Anregung durch den Pump-Puls ändert. Der langandauernde ( $>2$  ps), gestörte FID mindert jedoch die Aussagekraft bezüglich einer schnelleren Komponente. Es wurde bislang keine Blauverschiebung beobachtet, welche auf die Desorption einzelner CO-Moleküle schließen ließe, und so die direkte Beobachtung des Desorptionsprozesses ermöglichte.