

# Kapitel 1

## Einleitung

Das chemische Verhalten von Festkörperoberflächen ist auf Grund seiner industriellen Relevanz zunehmend Gegenstand der wissenschaftlichen Grundlagenforschung geworden. Die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Molekülen und einer Oberfläche ist unter anderem in der Halbleitertechnologie, bei der Oberflächenvergütung oder der heterogenen Katalyse von großer Bedeutung. Um ein mikroskopisches Verständnis solcher Prozesse zu erlangen, bedarf es einer detaillierten Kenntnis der involvierten Elementarprozesse. Im Falle der heterogenen Katalyse zählen dazu insbesondere die Adsorption der Reaktionspartner aus der Gasphase, deren chemische Reaktion und die nachfolgende Desorption. Die Adsorption führt dabei zur Modifikation der Molekülbindung der Reaktionspartner, so dass viele Reaktionen überhaupt erst an einer Oberfläche möglich sind. Auch für die Photochemie der Moleküle hat die Veränderung der Bindungsverhältnisse an Oberflächen weitreichende Konsequenzen. So wird nicht nur die Lage und Intensität der Absorptionsbanden beeinflusst, sondern auch die Auswahlregeln der optischen Übergänge werden durch die unter Umständen geänderte Symmetrie beeinträchtigt. Ein Großteil des Lichts wird zudem vom Substrat absorbiert. Über die Wechselwirkung mit den dort erzeugten Elektronen-Loch-Paaren können Reaktionen erleichtert oder auch neue Reaktionskanäle geöffnet werden. Photochemische Prozesse werden in der Mikrostrukturierung (Photolithographie) sowie beim photochemischen Ätzen industriell genutzt. Interessant ist das photochemische Verhalten von Adsorbatsystemen auch in der Solarenergieumwandlung z.B. bei der photokatalytischen Zersetzung von Wasser.

Bei Photoreaktionen an Oberflächen spielen neben thermischen Prozessen, die durch ein schlichtes Erwärmen der Oberfläche durch die eingestrahlte Energie ausgelöst werden, auch solche Prozesse eine Rolle, die von elektronischen Anregungen verursacht werden. Bei der einfachsten Art der photoinduzierten Oberflächenreaktion, der Photodesorption, wird im Falle der Beteiligung von elektronisch angeregten Zuständen von DIET (Desorption Induced by Electronic Transitions) gesprochen. Auf Grund der unterschiedlichen Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Oberfläche im elektronischen Grundzustand und in einem angeregten Zustand, befindet sich ein Molekül nach einer elektronischen Anregung nicht mehr im Gleichgewichtsabstand. In Abbildung 1.1 ist der

Spezialfall skizziert, in dem ein Elektron aus der Festkörperoberfläche in einen unbesetzten Zustand des Adsorbats transferiert wurde. Durch die entstandene zusätzliche Coulomb'sche Wechselwirkung wird das Molekül zu Oberfläche beschleunigt und fällt nach einer Verweilzeit  $\tau$  wieder in den Grundzustand zurück. Dort kann es zur Desorption kommen, wenn im angeregten Zustand genug Energie gewonnen wurde (Desorptionskanal 1).

Welchen Einfluss die Desorption auf die inneren Freiheitsgrade des Moleküls hat, kann mit Hilfe eines zustandsaufgelösten Nachweises ermittelt werden. So kann mit Techniken wie LIF (Laser Induced Fluorescence) oder REMPI (Resonant Enhanced Multiphoton Ionization) die Anregung der Freiheitsgrade Vibration, Rotation und Translation nach der Desorption ermittelt werden und man erhält einen indirekten Einblick in die Desorptionsdynamik [1]. Durch den Vergleich mit Ergebnissen aus theoretischen Arbeiten können so auch Erkenntnisse über die beteiligten angeregten Zustände und die Topologie ihrer Potentialflächen gewonnen werden. Dies gelang in der Arbeitsgruppe Freund unter anderem bei dem System NO/NiO(100), bei dem die experimentellen und theoretischen Ergebnisse unter Annahme eines Ladungstransferzustands als angeregten Zustand im DIET-Prozess sehr gute Übereinstimmung zeigten [2–9].

Eine häufig angewandte Methode zur direkten Untersuchung angeregter Zustände an Oberflächen ist die Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Dabei kommt es in einem Anregungs-Abfrage (pump-probe) Szenario zur Photoemission. Ein erstes Photon transferiert das System in einen elektronisch angeregten Zustand unterhalb der Vakuumenergie. Ein zweites Photon fragt diesen Zustand ab, indem es das zuvor angeregte Elektron über die Vakuumenergie hebt, wo es als Photoelektron nachgewiesen werden kann. So können angeregte Zustände an Oberflächen spektroskopiert werden. Durch die Verwendung ultrakurzer Lichtpulse ist es in Experimenten mit zwei Laserpulsen möglich, Prozesse, die auf der Femtosekunden-Zeitskala ablaufen, in der Zeitdomäne zu untersuchen. Auch für adsorbatinduzierte Zustände, die als angeregter Zustand in einem DIET-Prozess fungieren, können so Aussagen bezüglich ihrer Energie und Lebensdauer gemacht werden [10, 11].

Die vorliegende Arbeit versucht, das erfolgreiche Pump-Probe Konzept der 2PPE auf die Photodesorptionsexperimente zu übertragen, um so einen direkten Einblick in die Dynamik angeregter Zustände zu erhalten. Vergleichbare Experimente werden bereits seit längerem erfolgreich an Molekülen in der Gasphase durchgeführt. So konnten bei der Photodissoziation von Molekülen die Dynamik eines angeregten Zustands in einem Zwei-Puls-Experiment abgefragt werden [12]. In anderen Experimenten gelang es durch speziell geformte Laserpulse die Effektivität der Dissoziation gezielt zu steuern (Coherent Control) [13]. Vergleichbare Experimente bei der Photodesorption sind ungleich schwieriger und bisher noch nicht gelungen, da zum einen die Lebensdauer angeregter Zustände an einer Oberfläche extrem kurz ist (maximal einige 10 fs) und zum anderen eine Vielzahl von Mechanismen zur Photodesorption führen können und diese im Experiment nicht leicht zu unterscheiden sind.

Eine Kontrolle von Oberflächenreaktionen mittels Laserlicht gelang jedoch über die Wechselwirkung des Adsorbats mit den im Festkörper erzeugten heißen Elektronen. So konnte CO an einer Ruthenium-Oberfläche durch die Bestrah-

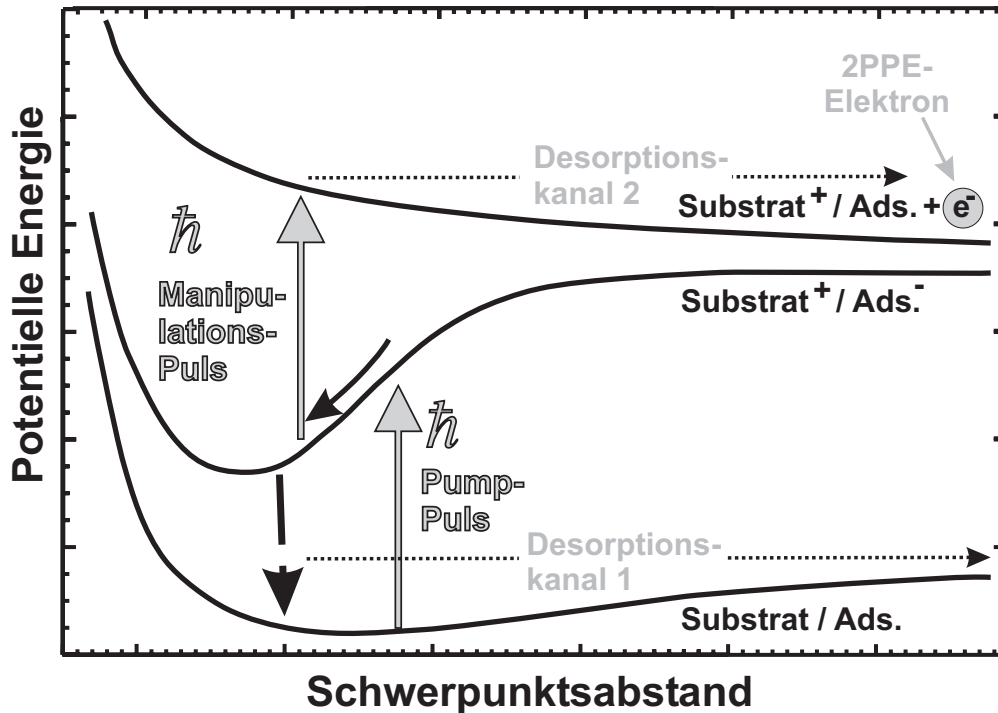


Abbildung 1.1: Potentialflächen eines Adsorbat-Substrat-Systems zur Veranschaulichung zweier Desorptionsszenarien in einer vereinfachten eindimensionalen Darstellung. Desorptionskanal 1: DIET-Prozess für den Spezialfall eines stark gebundenen Ladungstransferzustands als angeregten Zustand. Das Molekül wird im angeregten Zustand zur Oberfläche beschleunigt und kann bei ausreichendem Energiegewinn nach der Relaxation in den Grundzustand desorbieren. Desorptionskanal 2: Desorption nach einer Zweifachanregung. Ein solcher Prozess ermöglicht prinzipiell die Manipulation der Desorption im elektronisch angeregten Zustand.

lung mit Femtosekunden-Laserpulsen oxidiert werden [14]. Die Reaktion wurde mit der Wechselwirkung des Adsorbats mit heißen Elektronen im Festkörper erklärt, die kurzfristig Temperaturen von über 6000 K aufweisen, während das Festkörpergitter vergleichsweise kalt bleibt. Bei einer langsamen Erwärmung der Oberfläche, bei der sich Elektronen und Gitter stets im thermischen Gleichgewicht befinden, kommt es dagegen nicht zur Oxidation.

Es sollte jedoch im Prinzip auch möglich sein, elektronisch angeregte Zustände an Oberflächen gezielt zu beeinflussen. So könnte der angeregte Zustand in Abbildung 1.1 mit einem zweiten Photon ein weiteres mal angeregt werden, so dass es zur Desorption auf einer anderen Potentialfläche kommt (Desorptionskanal 2). Durch die Variation der Zeitverzögerung zwischen zwei Laserpulsen könnte so der Desorptionsprozess manipuliert werden. Auch die Verwendung von speziell geformten Laserpulsen zur Steuerung der Desorption ist denkbar. Mittels zustandsaufgelöstem Nachweis wäre es dann möglich, den Einfluss der Manipulation auf die einzelnen Freiheitsgrade des Adsorbats zu untersuchen.

Wenn es sich bei dem einfach angeregten Zustand, wie in Abbildung 1.1 angedeutet, um einen Ladungstransferzustand handelt, so führt die Anregung in den Desorptionskanal 2 zusätzlich zur Photoemission, so dass der Prozess auch im 2PPE-Spektrum sichtbar ist.

In dieser Arbeit wurde daher ein Experiment realisiert, in welchem erstmalig die beiden Messmethoden, 2PPE und Photodesorption mit zustandsaufgelöstem Nachweis des Desorbats, miteinander kombiniert werden. Die beiden Methoden ergänzen sich, da die zu Grunde liegenden Prozesse von denselben angeregten Zuständen beeinflusst werden. So erhält man gleichzeitig Informationen über die elektronische Struktur des Systems und deren Auswirkung auf den Desorptionsprozess.

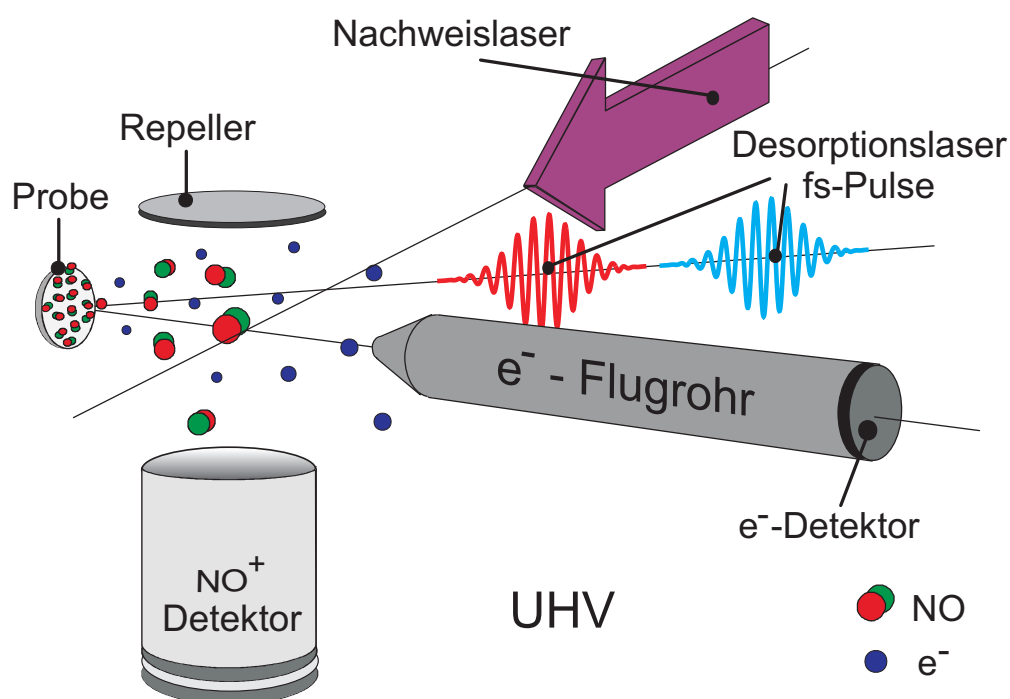


Abbildung 1.2: Schematischer Aufbau des Experiments. Die Photoelektronen werden energieaufgelöst mit einem Flugzeitspektrometer detektiert. Die desorbierten Moleküle werden mit dem REMPI-Detektor, bestehend aus Repeller, NO<sup>+</sup>-Detektor und Nachweislaser, zustandsaufgelöst nachgewiesen. Beide Signale können in Abhängigkeit der Pulsverzögerung zwischen den beiden fs-Laserpulsen, welche die Photoemission und Photodesorption auslösen, aufgenommen werden.

Die Abbildung 1.2 zeigt schematisch den experimentellen Aufbau. Die Photoemission und -desorption werden durch ein oder zwei ultrakurze Laserpulse ausgelöst, die in einem Winkel von 45° die adsorbatbedeckte Probenoberfläche treffen. Die Photoelektronen werden mit einem Flugzeitspektrometer nachgewiesen. Die Energie der Elektronen folgt dabei aus der Flugzeit, die sie für die Strecke zwischen Probe und Detektor benötigen. Die desorbierten Moleküle werden zustandsaufgelöst mit einem REMPI-Detektor erfasst. Dafür werden

die Moleküle zunächst mit Hilfe eines Farbstofflasers ionisiert, dessen Strahlung parallel zu Probenoberfläche verläuft. Durch die Wahl der Wellenlänge dieses Lasers werden selektiv nur Moleküle in einem bestimmten Vibrations- und Rotationszustand ionisiert. Die so erzeugten Ionen werden mittels einer Repellerelektrode, die auf positiver Spannung liegt, in Richtung des Ionendetektors gelenkt und dort nachgewiesen. Die Geschwindigkeit der Moleküle folgt aus der Flugzeit für die Strecke zwischen der Probe und dem Strahl des Farbstofflasers. Der Farbstofflaser wird im Folgenden auch als Nachweislaser bezeichnet. Der Femtosekundenlaser, der die Photoemission und die Photodesorption auslöst, wird entsprechend Desorptionslaser bzw. Emissionslaser genannt. Sowohl das Signal der Photoelektronen als auch das der Moleküle kann in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Femtosekunden-Laserpulsen aufgenommen werden, um so den Einfluss angeregter Zustände auf Photoemission und -desorption auch in der Zeitdomäne untersuchen zu können.

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen an den Systemen NiO(100) und an deponierten Silberclustern durchgeführt auf denen in beiden Fällen NO als Adsorbat verwendet wurde. Die Wahl fiel auf diese Systeme zum einen wegen ihrer katalytischen Relevanz. Zum anderen zeigen die beiden Systeme einen großen Wirkungsquerschnitt für die Desorption im Vergleich zu glatten Metalloberflächen, was bei einem zustandsaufgelösten Nachweis des Desorbats außerordentlich wichtig ist, um ausreichend Signal zu erhalten. Der große Wirkungsquerschnitt der beiden sehr verschiedenen Systeme beruht jedoch auf völlig unterschiedlichen Ursachen. So ist er bei NiO in der im Vergleich zu Metallen langen Lebensdauer des angeregten Zustands begründet, die zu einer hohen Desorptionswahrscheinlichkeit führt, da ausreichend Zeit zur Beschleunigung des Moleküls vorhanden ist. Bei den Silberclustern ist es dagegen die starke Wechselwirkung mit dem Lichtfeld durch Plasmonenresonanzen, die an glatten Metalloberflächen nicht angeregt werden können. An den Silberclustern kommt es zusätzlich bei der Plasmonenresonanz zu einer starken Feldüberhöhung an der Oberfläche. Dies sollte eine Manipulation des angeregten Zustands vereinfachen, da eine zweite Anregung wie in Abbildung 1.1 durch die hohen Felder wahrscheinlicher wird.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung unbesetzter adsorbatinduzierter Zustände an den beiden Modellsystemen. Dafür wird die Zwei-Photonen-Photoemissionspektroskopie mit dem zustandsaufgelösten Nachweis des Desorbats in einem experimentellen Aufbau, wie er in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt ist, kombiniert. Mittels 2PPE können Aussagen über die energetische Lage sowie das zeitliche Verhalten angeregter Zustände getroffen werden. Ihr Einfluss auf den Photodesorptionsprozess und die Folgen einer Manipulation des System im angeregten Zustand können über den zustandsaufgelösten Nachweis des Desorbats ermittelt werden.

Die vorliegende Arbeit ist so strukturiert, dass zunächst der apparative Aufbau erläutert wird, dessen Planung und Erstellung einen Großteil dieser Arbeit darstellt (Kap. 2). Danach wird auf die Prozesse eingegangen, die zu 2PPE und Photodesorption führen (Kap 3). In den darauf folgenden Kapiteln werden die Ergebnisse aus den Messungen an einem NiO(100)-Film (Kap. 5) und an deponierten Silberclustern (Kap. 6) vorgestellt. Die Eigenschaften und

die Präparationsmethoden zur Herstellung der Proben werden in Kapitel 4 beschrieben.