

Kapitel 5

Untersuchungen an NiO

Die ersten Messungen mit der neu erstellten Apparatur, die zeitaufgelöste Korrelationsmessungen sowohl für die Zwei-Photonen-Photoelektronen als auch für die zustandsaufgelöst nachgewiesenen Desorbate ermöglicht, wurden an dem System NO/NiO(100) durchgeführt. Dieses wurde gewählt, da es ein in unserer Arbeitsgruppe viel untersuchtes und damit gut bekanntes System darstellt [2–5, 66, 67]. Zudem ist der Wirkungsquerschnitt der Photodesorption groß im Vergleich zu metallischen Oberflächen, was die Anwendung des zustandsaufgelösten REMPI-Nachweises stark vereinfacht. Auch die Lebensdauer der elektronisch angeregten Zustände sollte vergleichsweise groß sein, so dass die Hoffnung besteht, dass es in Korrelationsmessungen zu einer signifikanten Verbreiterung des Signals kommt. Die bisherigen Messungen beschränkten sich auf den REMPI-Nachweis der desorbierten NO-Moleküle. Sowohl die Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie, als auch zeitaufgelöste Korrelationsmessungen mit zwei ultrakurzen Laserpulsen können erst mit der neuen Apparatur durchgeführt werden. Mit Hilfe dieser zusätzlichen Methoden sollte es möglich sein, einen tieferen Einblick in den Desorptionsprozess und die daran beteiligten Zustände zu erlangen.

Zusätzlich zu den experimentellen Vorarbeiten wird auch von der Theorie-seite durch die Arbeiten von Klüner et. al zum Verständnis des Desorptionsprozesses beigetragen [6–9, 54]. So konnte in diesen Arbeiten gezeigt werden, dass der Ladungstransferzustand $\text{NiO}^+ \text{NO}^-$ als Intermediat im Desorptionsprozess auftritt (vgl. Abb. 5.8).

Das Ziel der Untersuchungen an dem System NO/NiO(100) ist es, mit beiden Messmethoden, 2PPE und Photodesorption, weitere Erkenntnisse über den Ladungstransferzustand zu gewinnen. Zusätzlich wird der Versuch einer Manipulation dieses intermediären Zustands unternommen.

5.1 2PPE-Messungen

Die 2PPE-Messungen an NiO(100) und NO/NiO(100) wurden bei einer Temperatur von 90 K durchgeführt. Das Licht des fs-Lasers trifft die Oberfläche unter einem Winkel von 45° und ist, wenn nicht anders erwähnt, p-polarisiert. Beobachtet wurde die Photoemission in Normalenrichtung.

5.1.1 Einfluss der Nickel-Unterlage

Der NiO-Film, der gemäß der Beschreibung in Abschnitt 4.1 präpariert wird, wurde zunächst auf seine Qualität hinsichtlich des 2PPE-Signals überprüft, d.h. es wurde untersucht, in wie weit die Nickel-Unterlage Einfluss auf die Spektren nimmt. Dafür wurde ein Spektrum an der reinen Ni(100)-Oberfläche aufgenommen und mit dem des oxidierten Ni-Kristalls verglichen. Die Abbildung 5.1 zeigt die gemessene Elektronenausbeute als Funktion der Energie des Anfangszustands (vgl. auch Abb. 3.3). Für beide Spektren wurde eine Photonenenergie von 3,2 eV benutzt. Die Normierung der Spektren zueinander ist rein willkürlich. Die Emission aus der Nickeloberfläche zeigt eine charakteristische Spitze direkt an der Fermienergie ($E_i = 0$ eV). Die Ursache dafür ist das relativ schmale d-Band, das direkt an der Fermikante liegt und so dafür sorgt, dass die Zustandsdichte an dieser Stelle sehr hoch ist. Für die Austrittsarbeit wurde $\Phi = 5,15 \pm 0,05$ eV gemessen (vgl. Gl. 3.4), was mit Werten aus der Literatur gut übereinstimmt [55]. Nach der Präparation des Oxidfilms zeigt sich das Spektrum völlig verändert. Die Austrittsarbeit sinkt auf 4,1 eV und das charakteristische Maximum an der Fermikante ist verschwunden. Statt dessen ist die Elektronenausbeute aus Zuständen nahe der Fermienergie jetzt sehr klein. Diese Emission aus Zuständen in einem Bereich, in dem die Bandlücke des NiO erwartet wird ($-1,5 < E_i < 0$), taucht auch in UPS-Messungen auf und wird mit der Emission aus dem unterliegenden Substrat und aus Defekten erklärt, die bei einem NiO-Film hauptsächlich aus Sauerstoff-Fehlplätzen bestehen [48, 58]. Da das charakteristische Maximum des Nickelkristalls jedoch verschwunden ist, ist sicher gestellt, dass der Film geschlossen ist und es sich allenfalls um inelastisch gestreute Elektronen aus dem Nickelsubstrat handeln kann. Die „Emission aus

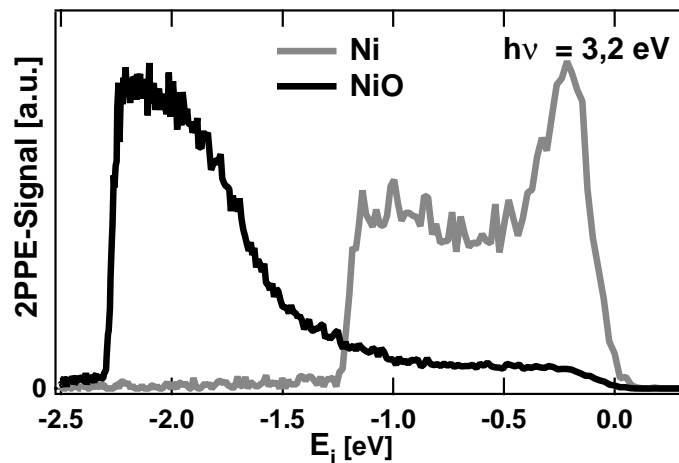


Abbildung 5.1: Vergleich zwischen den 2PPE-Spektren der reinen Ni(100)-Oberfläche und des geschlossenen NiO(100)-Films als Funktion der Energie des Anfangszustands bei einer Photonenenergie von 3,2 eV. Die Überhöhung im Nickelspektrum bei der Fermienergie stammt von Elektronen aus dem d-Band, welches bei Nickel relativ schmal ist und direkt an der Fermikante liegt.

der Bandlücke”, die bei den hier verwendeten niedrigen Photonenenergien besonders ausgeprägt ist, wird später noch genauer diskutiert.

5.1.2 2PPE an NiO

Abhängigkeit von der Photonenenergie

Das 2PPE-Spektrum des NiO-Films bei einer Photonenenergie von 3,7 eV ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die Elektronenausbeute ist in Abhängigkeit von der Energie des Anfangszustands E_i aufgetragen. Bei dieser Photonenenergie ist die Bandlücke deutlicher sichtbar als bei 3,2 eV. Aus Zuständen im Bereich von $E_i = -1,5$ bis 0 eV gibt es fast keine Photoemission, wogegen das Signal bei niedrigen Zustandsenergien groß ist und bis zur Vakuum-Abschnittskante hin ansteigt. Bei $E_i = -2,2$ eV zeigt sich ein lokales Maximum.

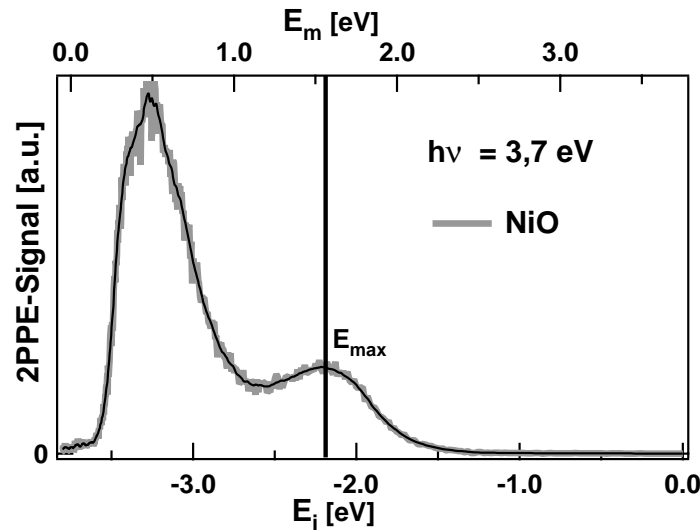


Abbildung 5.2: 2PPE-Spektrum des NiO(100)-Films bei einer Photonenenergie von 3,7 eV als Funktion der Energie des Anfangszustands E_i bzw. Zwischenzustands E_m .

Werden nun Spektren bei verschiedenen Photonenenergien aufgenommen, so verschiebt sich die Lage dieses Maximums. In Abbildung 5.3 ist die Position des Maximums in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Die durchgezogene Linie entspricht einer Geraden mit der Steigung $m = 1$ und gibt die Messwerte gut wieder. Ein genauer Fit einer Geraden an die Messwerte ergibt für die Steigung einen Wert von $m = 1,10 \pm 0,12$.

Wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben wurde, weist eine Steigung von $m = 1$ auf einen unbesetzten Zustand oberhalb der Fermienergie hin, während das Signal eines besetzten Zustands mit der doppelten Steigung verschieben würde. Aus Gleichung 3.3 folgt, dass der unbesetzte Zustand 1,5 eV oberhalb der Fermienergie liegt.

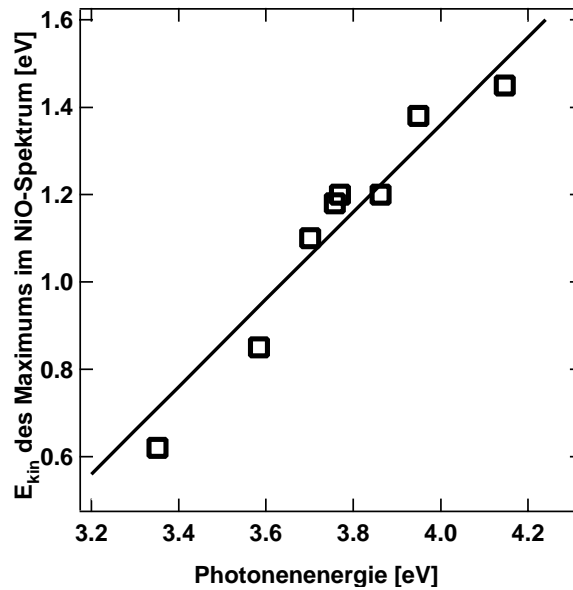


Abbildung 5.3: Die Position des Maximum E_{kin}^{max} (vgl. Abb. 5.2) in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die durchgezogene Linie beschreibt eine Gerade mit der Steigung $m = 1$.

Autokorrelationsmessungen

Um eine Bestätigung der Existenz dieses unbesetzten Zustands zu erhalten, wurden Autokorrelationsmessungen durchgeführt. Im Falle einer großen Lebensdauer des Zustands von über 10-20 fs sollte es zu einer deutlichen Verbreiterung der Autokorrelationskurve im Bereich des Spektrums um $E_m = 1,5$ eV kommen. Im Rahmen der Messgenauigkeit konnte hier allerdings eine solche Verbreiterung nicht nachgewiesen werden.

Bei einer Photonenenergie von 3,2 eV liegt das Signal des Zustands bei einer kinetischen Energie von 0,5 eV. Da Elektronen mit sehr geringen Energien stark in das Spektrometer fokussiert werden (vgl. Abschnitt 2.4.2), ist das Spektrum bei niedrigen kinetischen Energien stark verzerrt, so dass der Zustand nicht mehr als Peak im Spektrum zu erkennen ist (Abb. 5.1). Die Autokorrelationskurve in einem Energieintervall um $E_{kin} = 0,5$ eV ([0,3 eV, 0,7 eV]) unterscheidet sich jedoch in seiner Breite im Rahmen des Messfehlers nicht von der in anderen Energieintervallen.

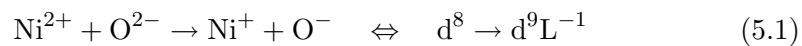
Messungen bei kürzeren Wellenlängen mit dem OPA führten auf Grund der schlechteren Pulsqualität ebenfalls zu keiner messbaren Lebensdauer des Zustands. Mit abnehmender Elektronenenergie konnte zwar eine Verbreiterung der Korrelationskurven festgestellt werden, ähnlich wie später in Abschnitt 6.2.3 gelang dies jedoch nur für Elektronen mit einer Zwischenzustandsenergie von einigen zehntel Elektronenvolt, da dort die Lebensdauern besonders hoch sind. Die Lebensdauer des unbesetzten Zustands bei $E_m = 1,5$ eV ist also so kurz, dass sie in diesem Experiment nicht aufgelöst werden kann und ist damit kürzer als 15 fs.

Diskussion

Zur Identifizierung des Zustands, der zu dem Maximum im 2PPE-Spektrum führt, werden in diesem Abschnitt die Messergebnisse mit Ergebnissen aus anderen Arbeiten verglichen.

Aus Photoemissionsmessungen (UPS), die Informationen über besetzte Zustände liefern, folgt, dass die obersten besetzten Zustände bei verschiedenen präparierten NiO-Proben um die 2 eV unterhalb der Fermienergie liegen (1,7 - 2,2 eV)¹ [48, 57, 58]. Die Messungen an einem NiO(100)-Film, wie er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird, ergaben eine Bindungsenergie von 2,2 eV. Dabei handelt es sich um Elektronen aus dem Ni3d-Band (Abb. 5.4). Auch das Maximum in den 2PPE Spektren befindet sich bei einer Energie, die einer Anfangszustands-Energie von $E_i \approx -2,2$ eV entspricht. Da aus den UPS-Messungen aber auch folgt, dass das Ni3d-Band keine Dispersion zeigt, sollten die Elektronen aus diesem Band mit $2 \cdot \hbar\omega$ im 2PPE-Spektrum verschoben. Die Tatsache, dass hier eine Verschiebung mit $1 \cdot \hbar\omega$ beobachtet wurde, lässt daher auf den Einfluss eines unbesetzten Zustands bei einer Energie von 1,5 eV schließen. Eine Anregung eines d-Elektrons in diesen unbesetzten Zustand würde somit eine Energie von $\approx 3,7$ eV erfordern. Die vorliegende Situation wird mit dem Energiediagramm in Abbildung 5.4 für eine Photonenenergie von 3,7 eV veranschaulicht.

Aus Messungen mit EELS [46, 56, 58] und optischer Absorptionsspektroskopie [59, 60] folgt für NiO eine Bandlücke von etwa 4 eV. Die Abbildung 5.5 zeigt eine EELS-Messung aus der Arbeit von Cappus, in dem das Verlustsignal bei etwa 4 eV maximal ist. Bei NiO handelt es sich um einen so genannten Ladungstransfer-Isolator. Der Prozess, der zu dem Übergang bei 4 eV führt, entspricht dem Transfer eines Elektrons aus dem O^{2-} -Ion auf das Ni^{2+} -Ion:



Die Tatsache, dass bei diesem Prozess ein Sauerstoffelektron an dem Anregungsprozess beteiligt ist, steht scheinbar im Widerspruch zu den UPS-Messungen, in dem die schnellsten Elektronen dem Ni3d-Band zugeordnet werden. Man sollte also annehmen, dass die Elektronen aus den Nickelionen (und nicht die aus den Sauerstoffionen) am leichtesten die Bandlücke überwinden können. Es müssen jedoch noch Relaxationseffekte in Betracht gezogen werden, die nach der Anregung eines Ni3d-Elektrons stattfinden. Dabei kommt es zum Ladungstransfer von den Sauerstoffionen auf die Nickelionen. Der Endzustand wird also durch eine Anregung aus dem d^8 Anfangszustand mit gleichzeitigem Energietransfer aus dem Sauerstoffband in das d-Band erzeugt [57, 62, 63].

Aus EELS und optischer Absorptionsspektroskopie folgt also eine Bandlücke von etwas mehr als 4 eV. Die Kombination aus UPS und 2PPE ergibt jedoch einen Wert von 3,7 eV (2,2 eV Bindungsenergie der Ni3d-Elektronen - unbesetzter Zustand bei 1,5 eV). Doch wie auch bei den Absorptionmessungen ist

¹Trotz der vorhandenen Bandlücke beziehen sich die Energiewerte sämtlicher Arbeiten auf die Fermienergie. Als Probe werden immer entweder dünne Filme oder aber dotierte NiO-Kristalle benutzt, die alle eine elektrische Leitfähigkeit besitzen. Die Lage der Fermienergie ist daher klar definiert und auch messbar.

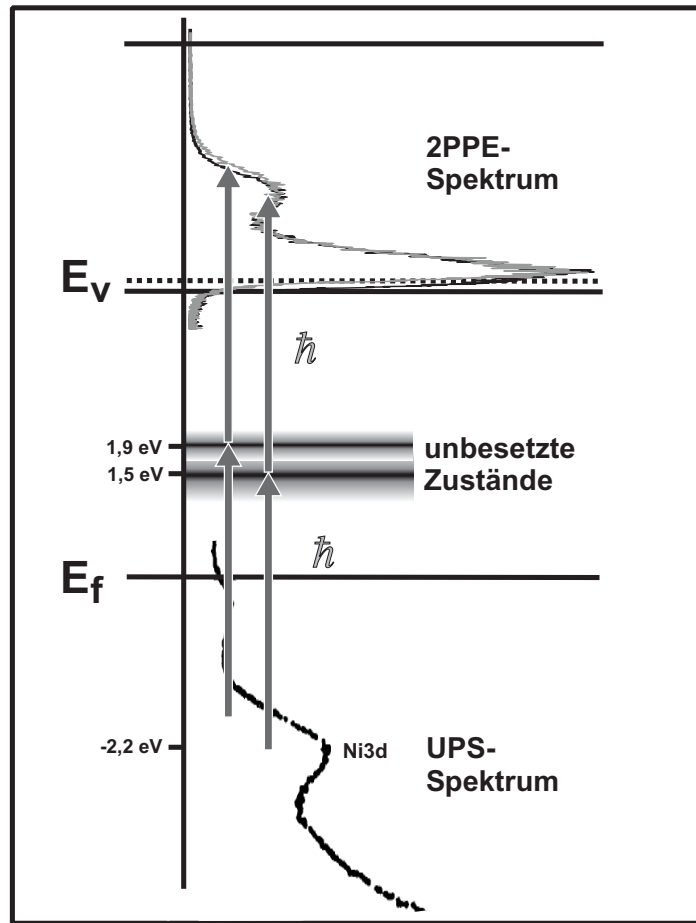


Abbildung 5.4: Veranschaulichung des 2PPE-Prozesses am System NiO und NO/NiO bei einer Photonenenergie von 3,7 eV. Die 2PPE-Spektren sind als Funktion der kinetischen Energie aufgetragen. Das UPS-Spektrum, welches hier als Funktion der Bindungsenergie der gebundenen Zustände aufgetragen ist stammt aus [48].

bei den EELS-Messungen der Einsatz des Signals schon bei 3,5 eV zu erkennen. Zudem wird bei diesen Untersuchungen allein die Energieabsorption gemessen, während bei der 2PPE der angeregte Zustand durch ein zweites Photon spektroskopiert wird. Es handelt sich also um eine so genannte Pump-Probe-Messung. Die Elektronen in den angeregten Zuständen haben die Möglichkeit, innerhalb dieser Ladungstransferzustände zu relaxieren, so dass der Zustand im 2PPE-Spektrum bei kleineren Energien erscheint. Dies kann in einigen fs geschehen, also in einer Zeit, die klein gegenüber der Länge der Lichtpulse ist.

Ein unbesetzter Zustand bei 1,5 eV erklärt zudem das Verhalten der Zwei-Photonen-Photoemission aus Zuständen in einem Energiebereich, in dem bei einem idealen NiO-Kristall die Bandlücke erwartet wird. Diese Photoemission aus Anfangszuständen mit einer Energie zwischen -1,5 und 0 eV wird auch in den UPS-Messungen beobachtet. Sie ist bei kleinen Photonenenergien relativ stark (Abb. 5.1) und verschwindet bei größeren Photonenenergien nahezu

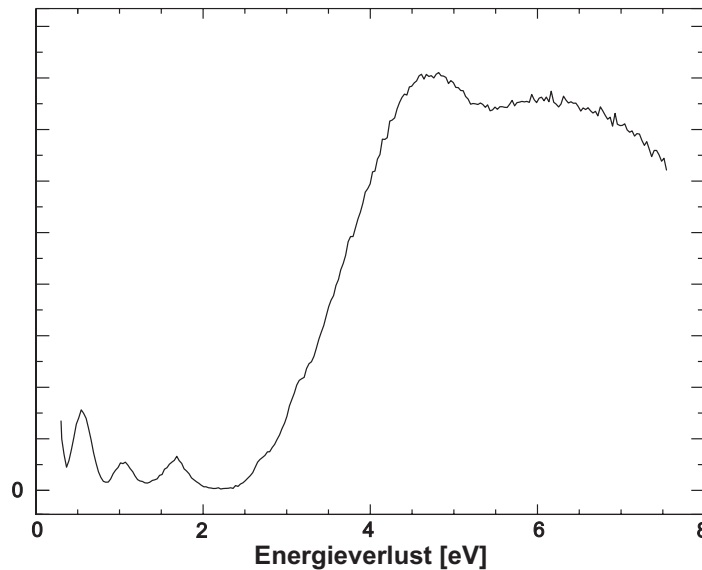


Abbildung 5.5: *EELS-Spektrum des NiO(100)-Films aus Cappus et al. [46, 47].*

vollständig (Abb. 5.2). Der Grund dafür ist, dass bei kleinen Photonenenergien Elektronen aus diesem Energiebereich zunehmend resonant verstärkt werden. Dies wird besonders deutlich bei Energien $< 3,5$ eV. Bei Photonenenergien von 3,7 eV und mehr werden hingegen die Elektronen aus dem besetzten Ni3d-Band resonant verstärkt, so dass die relative Intensität der „Emission aus der Bandlücke“ stark abnimmt.

Zusammenfassend lässt sich also schließen, dass das Maximum im 2PPE-Spektrum von einem unbesetzten Zustand bei etwa 1,5 eV oberhalb der Fermienergie verursacht wird. Dabei handelt es sich um einen Ladungstransferzustand, wie er in Gleichung 5.1 beschrieben wird.

5.1.3 2PPE an NO/NiO

Abhängigkeit von der Photonenenergie

Nach der Belegung der NiO-Oberfläche mit 30 L NO ($1 \text{ L} = 10^{-6} \text{ Torr s}$), zeigt sich das 2PPE-Spektrum leicht verändert. Die Austrittsarbeit steigt um etwa 0,2 eV, und an der rechten Flanke des Maximums erscheint ein zusätzliches Elektronensignal. Des Weiteren sinkt die Gesamtintensität des Signals um ca. 5%, was mit der Streuung einiger Elektronen an dem Adsorbat erklärt werden kann. Die Abbildung 5.6 (links) zeigt einen Ausschnitt der 2PPE-Spektren von Nickeloxid mit und ohne NO-Belegung als Funktion der kinetischen Energie der photoemittierten Elektronen. Die Photonenenergie beträgt 3,7 eV. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die beiden Spektren auf die gleiche Intensität in dem Bereich zwischen den beiden senkrechten Balken normiert. Auf der rechten Seite der Abbildung 5.6 ist die Differenz der beiden so normierten Spektren abgebildet. Das Differenzspektrum zeigt ein deutliches Maximum bei einer kinetischen Energie von 1,5 eV.

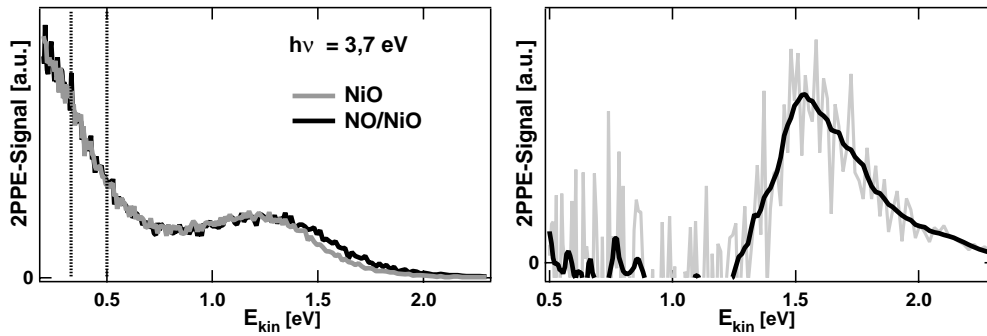


Abbildung 5.6: Links: 2PPE-Signal der reinen und der mit NO gesättigten NiO(100)-Oberfläche. Die Photonenenergie beträgt 3,7 eV. Rechts: Differenzspektrum der Systeme NiO und NO/NiO (Die dunkle Kurve entsteht aus der hellen, indem jeweils über acht benachbarte Messpunkte gemittelt wird.).

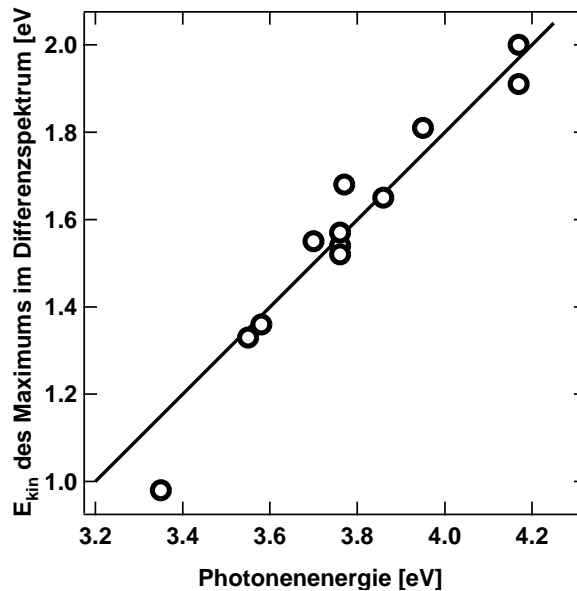


Abbildung 5.7: Position des Maximums im Differenzspektrum aus Abbildung 5.6 als Funktion der Photonenenergie. Die durchgezogene Linie beschreibt eine Gerade mit der Steigung $m = 1$.

In Abbildung 5.7 wurde die Position dieses Maximums als Funktion der Photonenenergie aufgetragen. Die durchgezogene Linie beschreibt eine Gerade mit der Steigung $m = 1$ und gibt die Messwerte sehr gut wieder. Eine lineare Regression liefert eine Steigung von $m = 1,12 \pm 0,09$. Wird der Wert bei $h\nu = 3,35 \text{ eV}$, der ein wenig aus der Reihe fällt, vernachlässigt, so ergibt ein Fit sogar eine Steigung $m = 1,0 \pm 0,08 \text{ eV}$. Auch hier lässt das Verhalten wieder auf einen unbesetzten Zwischenzustand schließen, welcher sich dann 1,9 eV oberhalb der Fermienergie befindet. Dieser Sachverhalt wird auch in Abbildung 5.4 veranschaulicht.

Diskussion

In den theoretischen Arbeiten von Klüner et al. folgt als niedrigster unbesetzter adsorbatinduzierter Zustand ein Ladungstransferzustand, bei dem ein Elektron aus dem Substrat in das $2\pi^*$ -Orbital des NO transferiert wird [6, 9]. Derselbe Zustand spielt auch bei der Photodesorption eine entscheidende Rolle. Unter der Annahme dieses Zustands als Zwischenzustand in einem DIET-Prozess werden die Messdaten aus den Photodesorptions-Experimenten sehr gut wiedergegeben [3, 7] (vgl. auch Abschnitt 5.2). Mit der vorangegangenen Messung gibt es nun erstmals einen direkten Nachweis dieses NO-induzierten Zustands an Nickeloxid, dessen energetische Lage gut mit vorangegangenen Arbeiten im Einklang steht.

An dem System NO/Ni(111) wurde mittels Inverser Photoemissionsspektroskopie (IPE) ein unbesetzter adsorbatinduzierter $2\pi^*$ -Zustand bei 1,8 eV über E_{Fermi} gefunden [65], was dem hier gefundenen Wert sehr nahe kommt. Dass die Energien der NO-induzierten Zustände an den Systemen NO/Ni und NO/NiO vergleichbar sind, zeigen die Photodesorptionsmessungen von Yoshinobu et al. [61]. Dort wurde die Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Photonenenergie an einer Nickeloberfläche mit der an einem Nickeloxidfilm verglichen. Für beide Proben beginnt die Photodesorption, die als DIET-Prozess identifiziert wurde, oberhalb einer Photonenenergie von $\hbar\omega = 1,5$ eV. Erst von dieser Energie an können also Elektronen von der Fermienergie in einen Ladungstransferzustand angeregt werden. Die Lage dieses Zustands ist daher bei beiden Substraten gleich. Die in der vorliegenden Arbeit gemessene Zustandsverteilung besitzt zwar ihr Maximum bei einer Energie von 1,9 eV, reicht jedoch durch ihre endliche Breite herab bis zu einer Energie von 1,6 eV oberhalb der Fermienergie. Aus den 2PPE-Messungen folgt daher, dass die Photodesorption ab einer Energie von 1,6 eV stattfinden kann, was mit den Ergebnissen von Yoshinobu gut übereinstimmt.

Die in dieser Arbeit gefundenen unbesetzten Zustände, die bei 1,9 eV über der Fermienergie liegen, können daher als die Zustände identifiziert werden, die als Zwischenzustand in einem DIET-Prozess zur Photodesorption führen. Aus den Erkenntnissen der theoretischen Arbeiten von Klüner et al. folgt, dass es sich dabei um einen Ladungstransfer aus dem NiO auf das NO handelt.

5.2 Photodesorptionsmessungen

Die Photodesorption von NO auf NiO ist in unserer Gruppe sowohl experimentell [2–5, 66–68] als auch theoretisch [6–9] eingehend untersucht worden. In den experimentellen Arbeiten wurden die Photodesorption der NO-Moleküle nach Bestrahlung der Oberfläche mit Nanosekunden-Laserpulsen bei Photonenenergien zwischen 3,9 und 6,4 eV untersucht. Der Nachweis der desorbierten Moleküle erfolgte zustandsaufgelöst mittels REMPI-Nachweis. Die experimentellen und theoretischen Daten weisen eindeutig auf einen DIET-Prozess hin.

In der theoretischen Arbeit von Klüner et al. wird der Desorptionsprozess mittels eines Ladungstransferzustands als Intermediat beschrieben [6, 7], und die experimentellen Ergebnisse werden damit sehr gut wiedergegeben. Der

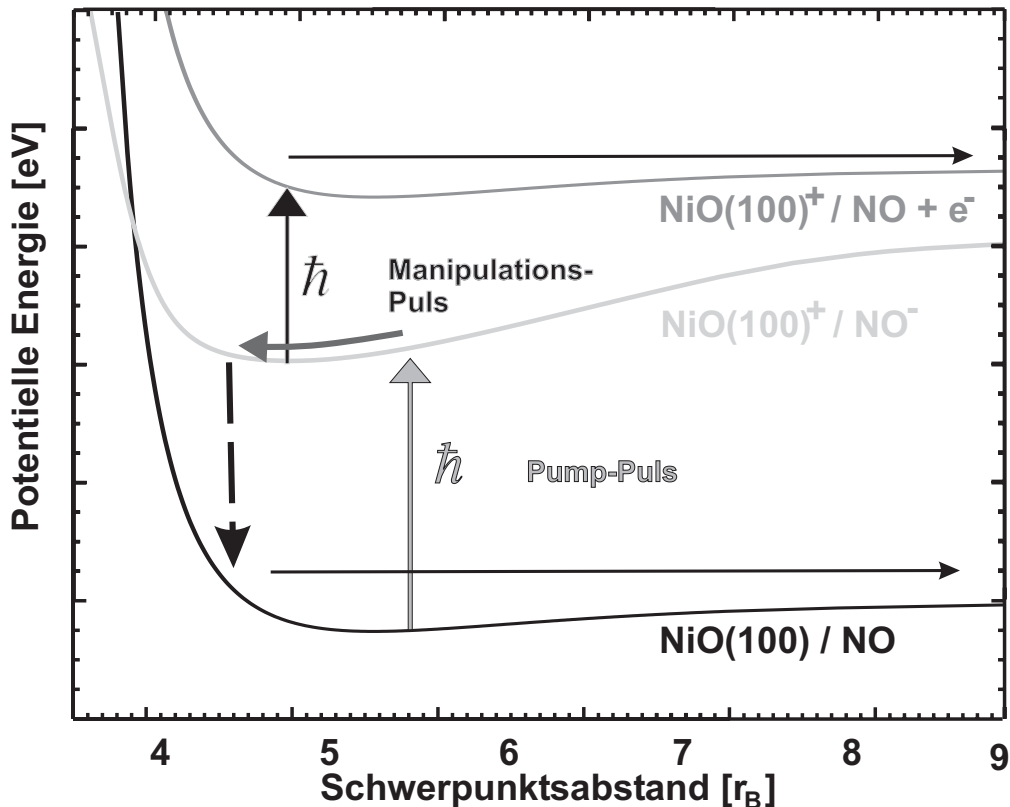


Abbildung 5.8: Desorptionsprozess von $\text{NO}/\text{NiO}(100)$. Das Bild zeigt einen eindimensionalen Schnitt durch die Potentialflächen des elektronischen Grundzustands und des Ladungstransferzustands aus [6, 7]. Die dritte Potentialfläche steht für einen ionisierten Zustand und wurde hier als parallel zum Grundzustand angenommen.

Desorptionsprozess wird in Abbildung 5.8 veranschaulicht. Sie zeigt einen eindimensionalen Schnitt durch die in drei Dimensionen gerechneten Potentialflächen bei einem Neigungswinkel von 45° . Der DIET-Prozess entspricht dabei dem Antoniewicz-Szenario. Das System wird nach der Absorption eines Photons in den Ladungstransferzustand angeregt, bei dem ein Elektron aus dem Substrat auf das NO -Molekül transferiert wird. Auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung wird dort das Molekül zur Oberfläche hin beschleunigt und gewinnt dabei kinetische Energie. Nach einer gewissen Lebensdauer fällt das Molekül wieder in den elektronischen Grundzustand zurück. Auf Grund der veränderten Koordinaten befindet sich das Molekül hier nicht mehr im Gleichgewichtsabstand, es hat also durch die Bewegung im angeregten Zustand zusätzlich zur kinetischen Energie auch noch potentielle Energie akkumuliert. Bei ausreichend gesammelter Energie kommt es zur Desorption.

Da für einen solchen DIET-Prozess genau ein Photon erforderlich ist, ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Desorptionsausbeute und der verwendeten Photonendichte. Dieser konnte auch von Mull et al. [3] und an $\text{NiO}(111)$ von Menges et al. [4, 69] bestätigt werden. In den Arbeiten von Eichhorn et

al. [70, 71] gelang es jedoch mit Hilfe von ultrakurzen Laserpulsen und den dadurch entstehenden hohen Spitzenintensitäten, eine superlineare Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Laserintensität zu erzeugen. Dies lässt darauf schließen, dass im Schnitt mehr als ein Photon an dem Desorptionsprozess beteiligt ist, dass also eine Pump-Probe-Situation entsteht. Bei einer Photonenenergie von 3,9 eV und einer Pulslänge von 550 fs wurde bei Spitzenleistungen in den Pulsen von bis zu 20 GW/cm² gemessen. Auf Grund des superlinearen Verhaltens konnten dort zeitaufgelöste Korrelationsmessungen durchgeführt werden. Das festgestellte zeitliche Verhalten mit einer Zeitkonstante im Bereich von 10 ps steht im Einklang mit der Annahme eines DIMET-Prozesses, mit einer angeregten Schwingung als Zwischenzustand wie er in Abbildung 3.2 illustriert wird. Es kommt also zur Manipulation der Desorptionsprozesses innerhalb des Schwingungszustands des Moleküls gegen die Unterlage.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun der Versuch unternommen, durch noch kürzere Laserpulse, in den Bereich der Lebensdauer der elektronischen Zustände von einigen 10 fs zu gelangen und so in einen Bereich vorzustoßen, in dem es möglich ist, den Desorptionsprozess in dem elektronisch angeregten Zustand zu manipulieren. Dies könnte zum Beispiel so realisiert werden, wie es in Abbildung 5.8 illustriert ist. Während das Molekül im angeregten Zustand propagiert, könnte es mit Hilfe eines zweiten Laserpulses in einen noch höher angeregten Zustand befördert werden. In der Abbildung ist der Fall eingezeichnet, in dem es zur Photoemission des Elektrons kommt, welches im ersten Anregungsschritt auf das NO transferiert wurde. So erhält man wieder ein neutrales NO, das auf einer anderen Potentialfläche desorbiert. Durch Variation der Zeit zwischen den beiden Pulsen, Pump- und Manipulations-Puls, hätte man so die Möglichkeit der Manipulation des Desorptionsprozesses.

Der Photodesorptionsprozess wird in dieser Arbeit mit Laserpulsen untersucht, die eine Länge von 100 fs und eine Photonenenergie von 3,2 eV besitzen. Diese Photonenenergie wird mit dem frequenzverdoppelten Titan-Saphir-Laser erzeugt. Experimente mit der verdreifachten Frequenz wurden bereits von Braun [68] durchgeführt. Diese Photonenenergie von 4,7 eV wurde hier nicht gewählt, da sie die Austrittsarbeit des NiO übersteigt und somit keine direkt vergleichbaren 2PPE-Messungen möglich sind. Die Photonenenergie von 3,2 eV ist jedoch niedriger als alle in den bisherigen Photodesorptionsmessungen benutzten Energien. Daher ist es nicht selbstverständlich, dass es zu dem gleichen DIET-Prozess kommt, wie er bei den bisherigen Untersuchungen mit größeren Photonenenergien beobachtet wurde. In den Messungen von Yoshinobu et al. [61] wurde zwar auch bei kleineren Photonenenergien ein DIET-Prozess festgestellt, die Experimente wurden jedoch ohne Zustands- oder Geschwindigkeitsauflösung und mit einer Quecksilberlampe als Lichtquelle durchgeführt. Sie lassen sich daher nicht so detailliert mit den Theorieergebnissen von Klüner et al. vergleichen. Es gilt daher noch zu klären, ob der bei höheren Photonenenergien stattfindende Desorptionsprozess in derselben Form auch bei 3,2 eV noch die Photodesorption dominiert.

Im Laufe dieses Abschnitts wird gezeigt, dass es auch bei $\hbar\omega = 3,2$ eV noch zu dem aus Experimenten mit größeren Energien bekannten DIET Prozess kommt. Ein DIMET-Prozess oder eine andere Art der Mehrphotonen-

Desorption zum Beispiel über einen elektronisch angeregten Zustand wie in Abbildung 5.8 konnte dagegen nicht nachgewiesen werden.

5.2.1 Abhängigkeit von der Photonendichte

Für die Desorptionmessungen wird die Probe auf eine Temperatur von 90 K gekühlt, so dass die NO-Moleküle, die erst bei Temperaturen oberhalb von 200 K desorbieren, auf der Oberfläche adsorbieren können [50]. Gemessen wird bei einer Repetitionsrate des Desorptionslasers von 10 Hz und einem Hintergrunddruck von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar NO, damit die Probe ständig nachbelegt wird.

Die Abbildung 5.9 zeigt das REMPI-Signal in Abhängigkeit von der Energiedichte der Laserpulse des Desorptionslasers. Es wurde der Zustand mit $J=9,5$ und $\nu=1$ detektiert. Die Messwerte sind doppeltlogarithmisch aufgetragen, so dass eine lineare Abhängigkeit eine Gerade mit der Steigung eins ergibt. Die durchgezogene Linie entspricht einer solchen linearen Abhängigkeit.

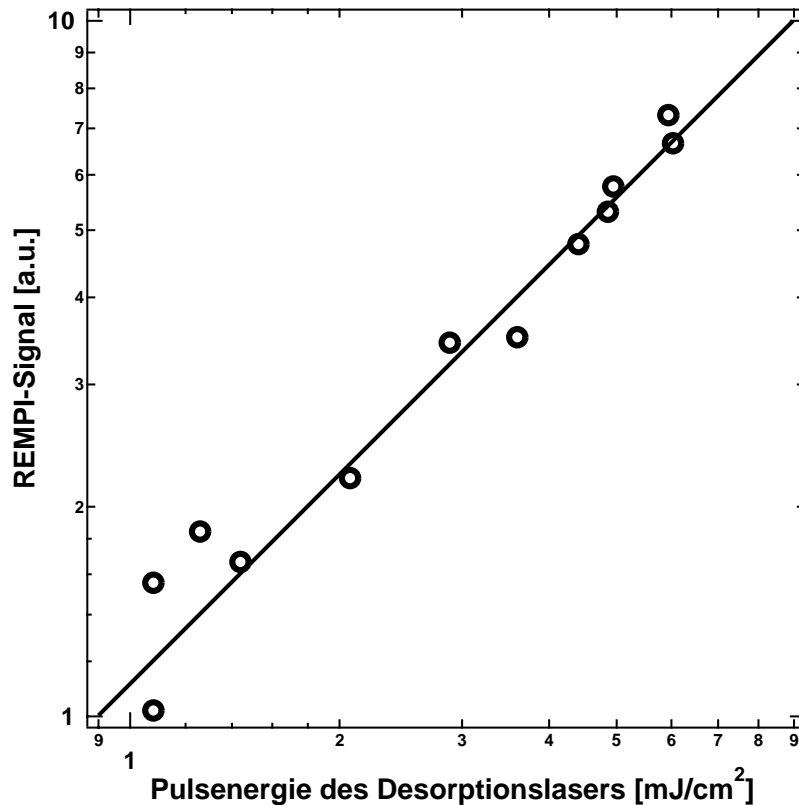


Abbildung 5.9: Abhängigkeit des Desorptionssignals von der Pulsenergie des Desorptionslasers.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Eichhorn et al. konnte auch bei hohen Pulsenergien kein superlineares Verhalten festgestellt werden, weder in Form eines DIMET-Prozesses noch irgendeines anderen mehrphotonigen Desorptionsprozesses. Trotz Spitzenleistungen von bis zu 70 GW/cm^2 (7 mJ/cm^2 bei 100 fs Pulslänge) blieb das Verhalten unabhängig vom detektierten Zustand

stets streng linear. Der Versuch, Korrelationsmessungen durchzuführen, blieb somit ohne Erfolg, da bei einem linearen Zusammenhang die Desorptionsausbeute unabhängig davon ist, ob die beiden Laserpulse gleichzeitig oder nacheinander die Probe treffen und damit das Signal unabhängig von der Verzögerungszeit zwischen den beiden Pulsen ist. Auch der Versuch, die Energiedichte der Laserpulse weiter zu steigern, scheitert daran, dass bei höheren Dichten die Zerstörschwelle der Oberfläche erreicht wird.

Diese Diskrepanz zu den Ergebnissen von Eichhorn könnte damit zusammen hängen, dass der Prozess bei 3,2 eV nicht effektiv genug ist, da hier der Wirkungsquerschnitt für die Desorption etwa vier mal kleiner ist (Abb. 5.11). Es konnte jedoch auch bei Korrelationsexperimenten mit $\hbar\omega = 4,7$ eV keine Abhängigkeit von der Pulsverzögerung festgestellt werden. Auch in der Arbeit von Braun ist bei dieser Photonenenergie und einer Pulslänge von 100 fs stets eine lineare Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Pulsenergie festgestellt worden [68]. Gemessen wurde bis zu einer Spitzenleistung von 10 GW/cm². Möglicherweise ist der entscheidende Unterschied die größere Pulslänge in den Experimenten von Eichhorn et al., die sich mit 550 fs schon im Bereich der Zeitkonstanten eines DIMET-Prozesses bewegt. Dieser wird durch die Zerfallszeit der Schwingung des Adsorbats gegen die Oberfläche bestimmt, die typischerweise bei einigen Pikosekunden liegt.

Möglicherweise kommt es aber auch in der Arbeit von Eichhorn et al. zur Desorption von NO von reinem Nickel, also von Stellen, an denen die Probe nicht vollständig oxidiert ist. Die Herstellung des Films ist äußerst schwierig und so können schon kleine Ungenauigkeiten in den Temperaturen während der Präparation dafür sorgen, dass der Film nicht vollständig geschlossen ist. Zudem ist der Film sehr empfindlich und kann durch eine zu intensive Lasereinwirkung beschädigt werden. Eine superlineare Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Laserfluenz wurde in der Literatur meist an Metalloberflächen festgestellt, also an Oberflächen, an denen die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände extrem kurz ist [107–115]. Auf Grund der kurzen Lebensdauer ist dort der Wirkungsquerschnitt für die Desorption nach einer einmaligen Anregung klein, da in der kurzen Zeit nur wenig Energie im angeregten Zustand akkumuliert werden kann. Ein mehrfaches Anregen würde somit an Metallen zu einer deutlichen Steigerung der Desorptionswahrscheinlichkeit führen. An Metallen wurden schon bei relativ kleinen Laserintensitäten Abhängigkeiten zwischen x^3 und x^8 gefunden, wogegen bei Eichhorn nur eine Abhängigkeit von $x^{1,5}$ gefunden wurde. Möglicherweise überlagert sich also die Desorption von der NiO-Oberfläche, bei der in der vorliegenden Arbeit eine lineare Abhängigkeit beobachtet wurde, mit der Desorption von reinem Nickel, bei der dann eine höhere Potenz vorliegen sollte. Zukünftige Untersuchungen der Fluenzabhängigkeit der Photodesorption an einer Ni(100)-Oberfläche sollten weiteren Aufschlüsse darüber geben.

5.2.2 Wirkungsquerschnitt

Die Effizienz der Photodesorption wird durch den Wirkungsquerschnitt σ beschrieben. Um diesen experimentell zu erfassen, wird die Probe mit NO bis zur

Sättigung belegt. Anders als bei den vorherigen Messungen wird dann aber der NO-Druck in der Vakuumapparatur bis auf einen Wert von $< 1 \cdot 10^{-9}$ mbar reduziert, so dass eine erneute Belegung der Oberfläche während des Experiments verhindert wird. Das so präparierte System wird nun den Desorptionslaserpulsen ausgesetzt, und das REMPI-Signal (S) wird nach jedem Puls gemessen. Für ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis wird eine Linie mit hoher Intensität gewählt (z.B. $J=9,5; \nu=1$)² und es wird bei der Geschwindigkeit gemessen, bei der das Signal maximal ist (1400 m/s). Auf diese Weise erhält man eine Serie von sukzessiv kleiner werdenden Messwerten, so wie es in Abbildung 5.10 zu sehen ist.

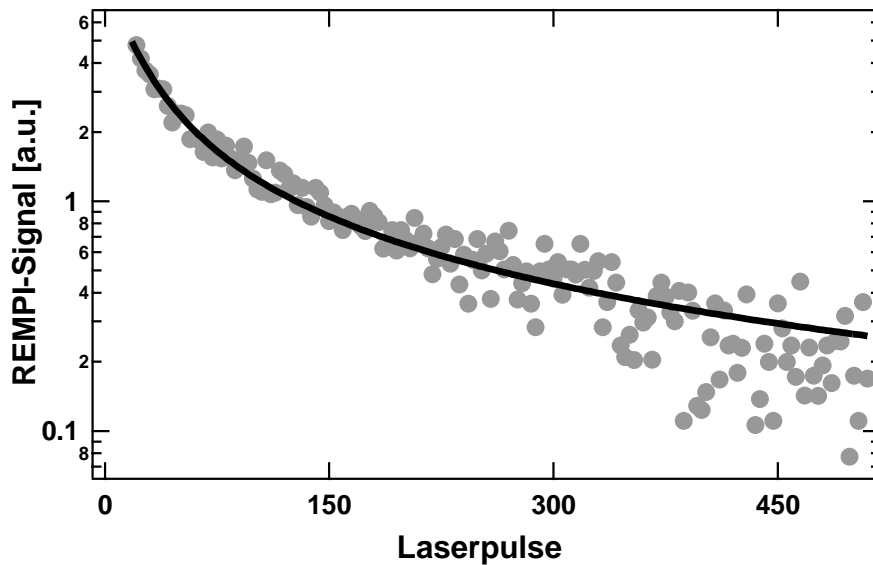


Abbildung 5.10: Bestimmung des Wirkungsquerschnittes aus der Entwicklung des Signals in Abhängigkeit von der Anzahl der eingestrahelten Laserpulse.

Wenn man davon ausgeht, dass der Desorptionsprozess unabhängig von der Belegung der Probe ist, so ist die Menge der desorbierten Moleküle pro eingestrahlem Photon proportional zur aktuellen Belegung Θ der Probe. Die Änderung der Belegung Θ' bei jedem Laserpuls ist also proportional zu der aktuellen Belegung Θ . Der Wirkungsquerschnitt ist nun gerade so definiert, dass

$$\Theta' = -\sigma n_{ph} \cdot \Theta \quad (5.2)$$

gilt. n_{ph} ist dabei die Anzahl der Photonen pro Fläche eines Laserpulses. Der angestellte Strich meint hier die Ableitung nach der Anzahl der Laserpulse. Streng genommen gilt die Gleichung jedoch nur für ein infinitesimal kleines Produkt (σn_{ph}). Als Lösung erhält man die Exponentialfunktion mit

$$\Theta = \Theta_0 \cdot \exp(-\sigma n_{ph} \cdot N), \quad (5.3)$$

² J und ν bezeichnen hier die Quantenzahlen im elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$, die im Abschnitt 2.3.3 mit einem zweifach hochgestellten Strich gekennzeichnet wurden.

und so ergibt sich für das Signal S , das proportional zu Θ' ist, ebenfalls die Exponentialfunktion:

$$S \propto -\Theta' = \Theta_0 \cdot \sigma n_{ph} \cdot \exp(-\sigma n_{ph} \cdot N) \quad (5.4)$$

N ist dabei die Anzahl der Laserpulse. Die Photonendichte n_{ph} eines Pulses ergibt sich aus der Pulsenergie E_{puls} und der bestrahlten Fläche A gemäß

$$n_{ph} = \frac{E_{puls}/(\hbar\omega)}{A}. \quad (5.5)$$

Bei der hier durchgeführten Messung wurde mit einer Pulsenergie von $E_{puls} = 10 \mu\text{J}$ eine Fläche von $A = 2,3 \text{ mm}^2$ bestrahlt, woraus eine Photonendichte von $n_{ph} = 8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ folgt.

Trägt man, wie in Abbildung 5.10 dargestellt, das Signal als Funktion der Laserpulse auf, so ergibt sich der Wirkungsquerschnitt direkt aus dem exponentiellen Abfall, der in dieser halblogarithmischen Darstellung einer Geraden entspricht. Das gemessene Signal in Abbildung 5.10 lässt sich allerdings nicht gut durch einen exponentiellen Abfall beschreiben. Ein solches Verhalten ist typisch für diese Art von Messung [61, 68–70, 99, 103] und wird oftmals damit erklärt, dass es zwei oder mehrere Prozesse mit verschiedenen Wirkungsquerschnitten gibt oder dass Moleküle von der nicht bestrahlten Oberfläche nachträglich in den Bereich des Laserstrahls diffundieren.

Im vorliegenden Fall kann dieses Verhalten mit der Inhomogenität des Laserstrahl erklärt werden. In Gleichung 5.2 wurde eine homogene Verteilung der Photonendichte angenommen, was nicht den experimentellen Gegebenheiten entspricht. Die Photonendichte des Lasers ist ortsabhängig und lässt sich für den vorhandenen Laser durch eine Gauß-Funktion beschreiben.

$$n_{ph}(r) = n_0 \exp(-r^2/r_0^2) \quad (5.6)$$

Für das tatsächlich gemessene Signal muss daher in Gleichung 5.4 noch die Ortsabhängigkeit berücksichtigt werden. Das gesamte Signal erhält man, indem über die Ortsabhängigkeit integriert wird.

$$\begin{aligned} S &\propto \int dr^2 (-\Theta') = \Theta_0 \int dr^2 \sigma n_{ph}(r) \cdot e^{-\sigma n_{ph}(r)N} \\ &= \pi r_0^2 \Theta_0 \frac{1 - e^{-\sigma N n_0}}{N}. \end{aligned} \quad (5.7)$$

Eine solche Funktion wurde in Abbildung 5.10 an die Messwerte angepasst und ist dort als durchgezogene Linie zu sehen. Die Messwerte werden gut wiedergegeben und für den Wirkungsquerschnitt ergibt sich ein Wert von $\sigma = 5 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$ für p-polarisiertes Licht.

Eine Abhängigkeit des Wirkungsquerschnitts von dem detektierten Endzustand konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden, so dass davon ausgegangen werden kann, dass alle Moleküle dem gleichen Desorptionsprozess entstammen. Eine wiederholte Reproduktion des Experiments zeigt jedoch, dass der Fehler bei dieser Art von Messung und bei dem geringen Signal recht groß ist und sich im Bereich von $\pm 50\%$ bewegt.

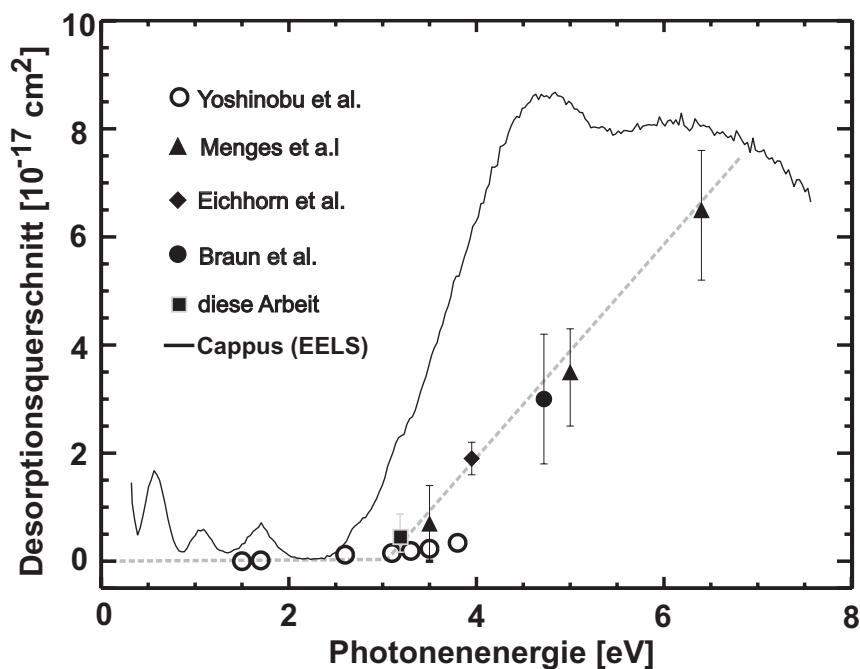


Abbildung 5.11: *Abhängigkeit des Desorptionsquerschnitts von der Photonenenergie. Die Messwerte stammen aus den Arbeiten [4, 61, 68, 70].*

In Abbildung 5.11 ist der hier gemessene Wirkungsquerschnitt mit einer Reihe von weiteren Messwerten aus anderen Arbeiten in Abhängigkeit von der Photonenenergie aufgetragen. Der Querschnitt steigt mit zunehmender Photonenenergie ab einem Wert von etwa 3 eV linear an. Zum Vergleich ist auch das EELS-Spektrum aus Abbildung 5.5 in dem Graph eingezeichnet, wo der Einsatz der Ladungstransfer-Übergänge gemäß Gleichung 5.1 ebenfalls bei etwa 3 bis 3,5 eV beginnt.

5.2.3 Geschwindigkeitsverteilungen

Die Geschwindigkeitsverteilung der desorbierten NO-Moleküle wird mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren gemessen. Dazu wird das REMPI-Signal in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Desorptions- und Nachweislasern aufgenommen und nachträglich in eine Geschwindigkeitsverteilung umgerechnet. Die Abbildung 5.12 zeigt solche Verteilungen für die NO-Moleküle in den ersten beiden Vibrationszuständen für verschiedene Rotationsquantenzahlen im Zustand $^2\Pi_{1/2}$.

Die Ergebnisse decken sich weitestgehend mit den Ergebnissen aus vorhergehenden Arbeiten. In allen Fällen wird eine bimodale Geschwindigkeitsverteilung festgestellt. Die Position des Maximums bei hohen Geschwindigkeiten steigt mit zunehmendem J . Die Position des Maximums bei niedrigen Geschwindigkeiten bleibt dagegen bei den verschiedenen Rotationsquantenzahlen unverändert. Lediglich die relative Intensität dieses Maximums sinkt mit zunehmenden J . Bei der Änderung der Vibrationsquantenzahl ν bleibt die Lage der Maxima un-

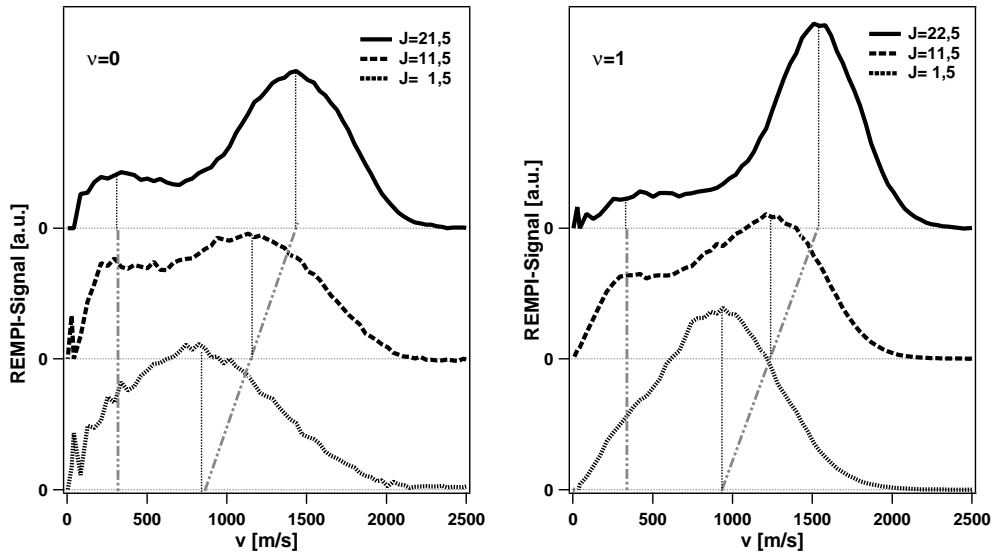


Abbildung 5.12: Geschwindigkeitsverteilungen der NO-Moleküle in den Zuständen $\nu = 0, 1$ für verschiedene Rotationsquantenzahlen J im elektronischen Zustand $^2\Pi_{1/2}$.

verändert. Das Maximum bei hohen Geschwindigkeiten ist jedoch bei $\nu = 1$ schmaler als bei $\nu = 0$.

Die gemessenen Geschwindigkeitsverteilungen stimmen mit denen unter anderen Bedingungen in früheren Arbeiten gemessenen Daten gut überein. Sowohl bei Mull et al. [3], der Messungen mit Laserpulsen im Nanosekunden-Bereich bei einer Photonenenergie von 6,4 eV durchgeführt hat, als auch bei Eichhorn et al. [70] ($\Delta t = 550$ fs, $\hbar\omega = 3,94$ eV) wurden die gleichen Abhängigkeiten festgestellt. Sowohl die Lage der Maxima, als auch deren Abhängigkeit von den Quantenzahlen ν und J ist in allen Arbeiten identisch.

Diskussion

Zur Interpretation der Geschwindigkeitsverteilungen kann die Arbeit von Klüner et al. herangezogen werden [6–8]. Die Verteilungen wurden mittels stochastischer Wellenpaketrechnungen auf der Basis von zweidimensionalen Potentialflächen für den elektronischen Grundzustand und den Ladungstransferzustand simuliert. Die Rechnungen zeigen, dass mit dem NiO^+/NO^- Ladungstransferzustand als Intermediat des Desorptionsprozesses die wesentlichen experimentellen Daten reproduziert werden können. Dies sind die mittlere Geschwindigkeit und die Bimodalität der Geschwindigkeitsverteilungen, sowie die Kopplung zwischen Geschwindigkeit und Drehimpuls, die sich in der Verschiebung des zweiten Maximums in Abhängigkeit von J zeigt. Die Rechnung folgt einem Antoniewicz-Szenario, in dem das Wellenpaket durch instantanen Transfer (sudden switch) von der einen Potentialflächen zur anderen transferiert wird. Die elektronische Anregung und Relaxation sind dabei durch die Resonanzlebensdauer τ zeitlich voneinander getrennt. Um die experimentell beobachteten

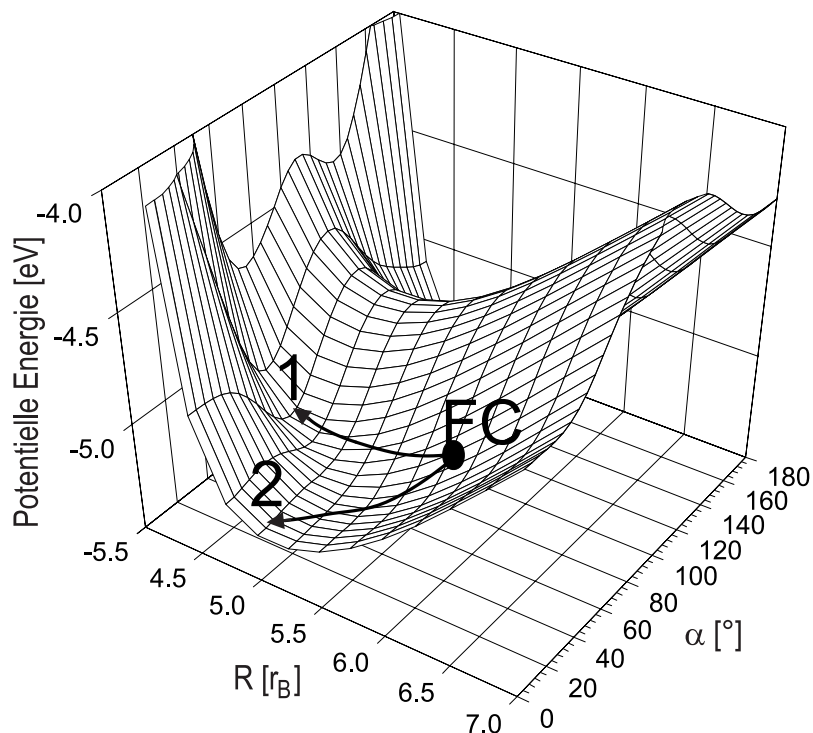


Abbildung 5.13: Berechnete *ab initio*-Potentialfläche des intermediären NiO^+/NO^- -Ladungstransferzustands als Funktion des Schwerpunktabstands R des Moleküls zur Oberfläche und des Winkels zwischen Molekülachse und Oberfläche α [7]. Des Weiteren sind der Franck-Condon-Punkt (FC) und zwei typische Trajektorien dargestellt.

Desorptionswahrscheinlichkeiten korrekt wiederzugeben, wurde in den Rechnungen $\tau = 24$ fs gewählt. Diese Lebensdauer konnte später auch in *first principles* Kalkulationen bestätigt werden [54]. Die Abbildung 5.13 zeigt die Topologie des Potentials im angeregten Zustand als Funktion des Bindungswinkels α und des Abstands R zwischen Molekül und Oberfläche. Nach der Anregung des Wellenpakets aus dem Grundzustand in den Ladungstransferzustand beginnt die Propagation am Franck-Condon-Punkt. Das Molekül wird in Richtung Oberfläche beschleunigt und richtet sich dabei auf (α wird kleiner). Qualitativ zeigt sich schon hier die Kopplung zwischen Translation und Rotation, wobei aber auch die Potentialfläche des Grundzustands Auswirkungen auf die Freiheitsgrade des NO-Moleküls hat.

Die Ursache der Bimodalität in den Geschwindigkeitsverteilungen ergibt sich anschaulich aus der Topologie des angeregten Zustands. Diese bevorzugt zwei Trajektorien, die in Abbildung 5.13 eingezeichnet sind. Der Teil des Wellenpakets, welcher den Weg 1 nimmt, liefert auf Grund des größeren Gradienten bei gleicher Lebensdauer τ einen Beitrag zum schnellen Desorptionskanal, während der Weg 2 einen Beitrag zum langsamen Kanal beisteuert.

Die hier mit einer Photonenenergie von 3,2 eV und einer Pulsdauer von 100 fs erzielten Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen denen vorangegange-

ner Experimente. Dies zeigt eindeutig, dass derselbe Zwischenzustand, nämlich ein Ladungstransfer aus dem Substrat in das $2\pi^*$ -Orbital des NO-Moleküls, auch bei diesen experimentellen Parametern für den Desorptionsprozess verantwortlich ist. Obwohl der Wirkungsquerschnitt bei kleineren Photonenenergien abnimmt, bleibt der Desorptionsmechanismus derselbe.

5.2.4 Rotationsverteilungen

Zur Bestimmung der Rotationsverteilung wurde ein REMPI-Spektrum wie in Abbildung 2.13 bei einer Geschwindigkeit von 1200 m/s aufgenommen. Gemäß Abschnitt 2.3.5 wird zur Auswertung der Wert $\ln(N_J/(2J + 1))$ als Funktion der Zustandsenergie aufgetragen. Auf diese Weise würde eine thermische Verteilung eine Gerade ergeben (Gl.2.14), aus deren Steigung die Rotationstemperatur folgt.

Die Abbildung 5.14 zeigt die so erhaltenen Messpunkte für die Vibrationsniveaus $\nu = 0$ und $\nu = 1$. E_{rot} bezeichnet die Rotationsenergie und ist gegeben durch die Zustandsenergie (Gl. 2.2) vermindert um die Energie des zugehörigen Vibrationszustands. Ausgewertet wurden die Zweige $Q_{11} + P_{21}$ und $R_{11} + Q_{21}$ für den ${}^2\Pi_{1/2}$ -Zustand bzw. $P_{22} + Q_{12}$ und $Q_{22} + R_{12}$ für den ${}^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Für große Rotationsanregungen zeigt sich ein nahezu thermisches Verhalten in beiden Vibrationszuständen mit Temperaturen von 530 K für $\nu = 0$ und 450 K für $\nu = 1$. Bemerkenswert ist, dass die Rotationspopulationen der beiden Feinstrukturzustände in diesem Bereich der gleichen Verteilungsfunktion folgen. Bei kleinen Rotationsanregungen ist bei $\nu = 0$ der ${}^2\Pi_{3/2}$ zunehmend stärker bevölkert als sein Gegenpart und die Rotationstemperatur sinkt auf 100 K. Bei dem $\nu = 1$ -Zustand zeigt sich die Besetzungsdifferenz in den Feinstruktur-niveaus weniger deutlich und die Temperatur bei kleinen Anregungen liegt bei 170 K.

Die Rotationsverteilung, die bei einer Geschwindigkeit von 1200 m/s gemessen wurde, entspricht in guter Näherung der Besetzung des gesamten Zustands, also der Besetzung, die sich aus dem Integral über die Geschwindigkeitsverteilung ergeben würde. Dies wird in der Abbildung 5.15 deutlich, in der drei Geschwindigkeitsverteilungen für verschiedene Rotationsquantenzahlen J auf das gleiche Integral normiert wurden. Der Wert bei 1200 m/s ist bei allen Verteilungen im Rahmen der Messgenauigkeit gleich und ist somit ein Maß für das komplette Integral über die Geschwindigkeitsverteilung also für die Gesamtbesetzung des Rotationszustands.

Die Ergebnisse der Messungen, die hier mit ultrakurzen Pulsen durchgeführt wurden, weichen nur wenig von den Ergebnissen bei Mull et al. ($\Delta t = 15$ ns, $\hbar\omega = 6,4$ eV) ab [3]. Dort wird bei hohen Rotationsanregungen eine Temperatur von $T_{rot} = 470$ K gemessen. Auch dort nimmt die Temperatur zu kleinen Rotationsquantenzahlen hin ab. Während sich bei großem J die Populationsverteilungen der Feinstruktur-niveaus durch dieselbe Verteilungsfunktion beschreiben lässt, ist dies bei kleinem J nicht mehr der Fall. Diese Aufspaltung ist jedoch nicht so ausgeprägt wie bei den hier durchgeführten Messungen. Bei Mull zeigte sich eine vom Vibrationszustand unabhängige Rotationstemperatur. Im Gegensatz dazu wird bei Messungen mit Femtosekunden Pulsen von

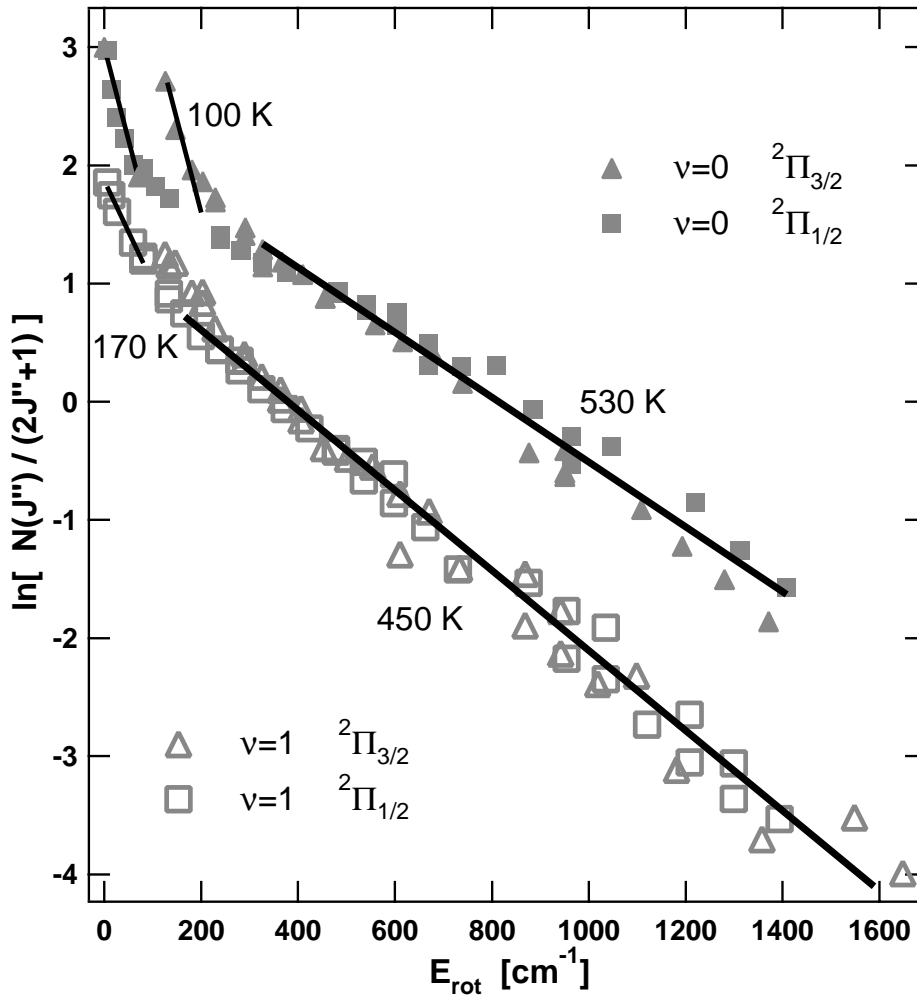


Abbildung 5.14: Boltzmannplot der NO-Rotationspopulation der Vibrationszustände $\nu'' = 1$ und $\nu'' = 2$.

Eichhorn ($\Delta t = 550$ fs, $\hbar\omega = 3,94$ eV) und Braun ($\Delta t = 100$ fs, $\hbar\omega = 4,7$ eV) [68, 70] der hier festgestellte Trend bestätigt, dass bei höherer Vibrationsanregung die Rotationstemperatur abnimmt. In beiden Arbeiten wurde allerdings in Zustand $\nu = 0$ Temperaturen von über 700 K gemessen.

Auch die in der theoretischen Arbeit von Bach et al. ermittelten Rotationstemperaturen stimmen gut mit den hier gemessenen Werten überein [64]. Dort wurde der Desorptionsprozess mittels klassischer Trajektorien auf den quantenmechanisch ermittelten Potentialflächen von Klüner et al. [6, 7] simuliert. Als Rotationstemperatur wurde dort ein Wert von $T_{rot} = 395$ K errechnet.

5.2.5 Vibrationsverteilung

Zur Berechnung der Vibrationstemperatur muss die Besetzung der Vibrationszustände, welche der Summe aller Besetzungszahlen der verschiedenen Rotationsniveaus entspricht, ermittelt werden. Da nicht für alle Quantenzahlen J

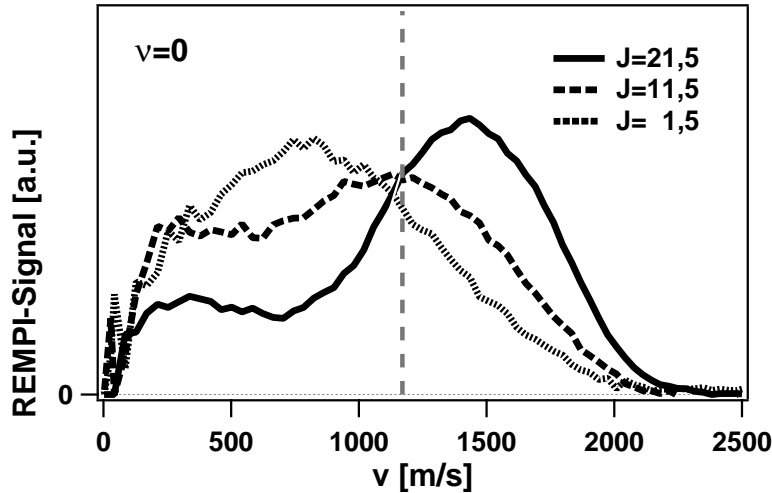


Abbildung 5.15: Geschwindigkeitsverteilungen für den Vibrationszustand $\nu=1$ bei verschiedenen J . Die Verteilungen wurden auf das gleiche Integral normiert. Der Wert bei $v=1200$ m/s (senkrechte Linie) ist im Rahmen der Messgenauigkeit ein Maß für die Gesamtbesetzung des Rotationszustands.

Messwerte zur Verfügung stehen, werden fehlende Werte interpoliert. Auf diese Weise erhält man ein Besetzungsverhältnis zwischen den ersten beiden Vibrationszuständen von $N(\nu = 0)/N(\nu = 1) = 3,2$ was einer Temperatur von $T_{vib} = 2400 \pm 200$ K entspricht.

Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Werten aus den Arbeiten von Mull et al. ($\Delta t = 15$ ns, $\hbar\omega = 6,4$ eV) und Braun ($\Delta t = 100$ fs, $\hbar\omega = 4,7$ eV) überein, die eine Vibrationstemperatur von $T_{vib} = 1890$ K bzw. 2100 K ermitteln konnten [3, 68]. In den Arbeiten von Eichhorn et al. wurde jedoch nur eine Temperatur $T_{vib} = 1100$ K gemessen [70, 72].

Auch die theoretischen Arbeiten von Klüner et al. bestätigen den hier gemessenen Wert [9]. Aus *ab initio* Rechnungen folgt, dass der molekulinterne N-O Gleichgewichtsabstand des angeregten Ladungstransferzustands um etwa $0,05 r_B$ von dem im Grundzustand abweicht. In einem Modell, in dem die beiden Zustände durch harmonische Oszillatoren modelliert werden, ergibt sich so eine Vibrationstemperatur von $T_{vib} = 2000 - 2400$ K. Die sehr gute Übereinstimmung mit dem hier ermittelten Wert bestätigt noch einmal die Beteiligung des Ladungstransferzustands als Intermediat im Desorptionsprozess.

5.2.6 Diskussion

Der Photodesorptionsprozess wurde bei einer Photonenenergie von 3,2 eV, einer Pulslänge von 100 fs und einer Energiedichte von 7 mJ/cm² untersucht. Der Vergleich mit experimentellen Arbeiten an demselben System bei anderen experimentellen Parametern von Mull [3], Eichhorn [70] und Braun [68] zeigt große Gemeinsamkeiten.

- Die Geschwindigkeitsverteilungen zeigen in allen Arbeiten die gleiche Cha-

rakteristik und die gleiche Kopplung zwischen Translation und Rotation.

- Die gemessenen Rotationstemperaturen bei großen Rotationsanregungen liegen bei den verschiedenen Arbeiten bei Werten zwischen 450 und 770 K ohne erkennbare systematische Abhängigkeit von der Pulslänge oder Photonenenergie. Als Besonderheit ist bei den Experimenten mit Nanosekunden-Pulsen [3] T_{rot} unabhängig von der Vibrationsanregung, während bei den anderen Arbeiten eine Abnahme der Rotationstemperatur mit zunehmender Vibrationsanregung beobachtet wird.
- Die Vibrationstemperatur stimmt bei fast allen Studien gut überein. Nur der bei Eichhorn et al. [70] gemessene Wert von 1100 K weicht stark von den anderen ab.

Die experimentellen Ergebnisse unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und stimmen gut mit den Rechnungen von Klüner et al. überein. Es konnte somit gezeigt werden, dass es auch mit einer Photonenenergie von 3,2 eV schon zu einer Besetzung des NiO^+/NO^- -Ladungstransferzustands kommt, der als intermediärer Zustand an dem DIET Prozess beteiligt ist.

Die bei Eichhorn festgestellte nichtlineare Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Laserfluenz konnte nicht reproduziert werden. Weder der dort festgestellte DIMET-Prozess noch andere Mehrphotonenanregungen konnten nachgewiesen werden. Bei Photonenenergien von 3,2 eV und 4,7 eV [68] blieb das Verhalten stets linear, selbst bei Energiedichten nahe der Zerstörschwelle der NiO-Probe. Korrelationsmessungen zeigen somit keine Abhängigkeit von der Pulsverzögerung. Auch ein Versuch mit zwei verschiedenen Laserstrahlen, einer mit einer Photonenenergie von 3,2 eV und einer mit 4,7 eV, führte zu keiner messbaren Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen in den Korrelationsexperimenten.

Die Problematik bei der Umsetzung der Manipulation eines elektronisch angeregten Adsorbat-Substrat-Komplex kann mehrere Ursachen haben. So kann, wie schon in Abbildung 5.8 grafisch angedeutet, der dritte Zustand dem elektronischen Grundzustand sehr ähnlich sein, so dass die Desorption nach einer Zweifachanregung von einem einfachen DIET-Prozess nicht unterschieden werden kann. Dies ist durchaus nicht unwahrscheinlich, da nur neutrale NO-Moleküle detektiert werden und so der Zustand, in dem das NO desorbiert, wie der Grundzustand ohne elektrostatische Kräfte mit der Oberfläche wechselwirkt. Auch könnte der Wirkungsquerschnitt für die Absorption des zweiten Photons klein sein gegenüber dem der ersten Anregung, so dass eine mögliche Änderung im Desorptionsverhalten in Abhängigkeit von der Pulsverzögerung unterhalb der Nachweisgrenze liegt. Der erste Übergang wird aller Wahrscheinlichkeit nach durch das Substrat unterstützt und ist damit möglicherweise viel wahrscheinlicher als der zweite Übergang, der einem direkten Übergang in einen Kontinuumszustand entspricht.

Dass die Zweifachanregung überhaupt stattfindet, konnte in den 2PPE-Messungen in Abschnitt 5.1.3 gezeigt werden. Dort konnte ein Teil des Elektrensignals dem Ladungstransferzustand als Zwischenzustand zugewiesen werden. Im Gegensatz zur Photodesorption werden bei der 2PPE Einphotonenpro-

zesse nicht detektiert, so dass dort ohne „Untergrundsignal“ gemessen werden kann.