

Kapitel 7

Zusammenfassung

Zur Untersuchung photoinduzierter Prozesse an Oberflächen im Ultrahochvakuum wurde eine Messapparatur geplant und konstruiert, die erstmalig zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission und den zustandsaufgelösten Nachweis der desorbierten Moleküle miteinander kombiniert. Nach erfolgreichem Aufbau und Test der Anlage wurden Untersuchungen an zwei sehr verschiedenen Systemen durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen NiO-Film und um deponierte Silbercluster, auf die in beiden Fällen NO adsorbiert wurde.

An der NiO(100)-Oberfläche konnte mittels 2PPE ein unbesetzter Zustand 1,5 eV oberhalb der Fermienergie nachgewiesen werden. Dabei handelt es sich um einen Ladungstransferzustand, bei dem ein Elektron aus den Sauerstoffionen auf die Nickelionen $\text{Ni}^{2+} + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ni}^+ + \text{O}^-$ transferiert wird. Die Adsorption von NO bei 90 K führte zu einem zusätzlichen Zustand bei 1,9 eV. Dieser konnte als ein Ladungstransferzustand identifiziert werden, der durch den Übergang eines Elektrons aus der Oberfläche auf das Adsorbat charakterisiert werden kann. Dies ist derselbe Zustand, der bei einem DIET-Prozess als Intermediat postuliert wurde und nun erstmals direkt experimentell nachgewiesen werden konnte.

Die Photodesorption am System NO/NiO bei einer Photonenenergie von 3,2 eV und einer Pulslänge von 100 fs zeigte keine signifikanten Unterschiede zu vorherigen Messungen aus anderen Arbeiten, die bei höheren Photonenenergien mit Pulsen im Nanosekunden-Bereich durchgeführt wurden. Die bimodalen Geschwindigkeitsverteilungen, die positive Korrelation zwischen Rotation und Translation und die Vibrationstemperatur von 2400 K stimmt mit den Messungen unter Verwendung von Nanosekunden-Laserpulsen überein. Insbesondere zeigte sich trotz der extrem hohen Spitzenleistungen in den ultrakurzen Pulsen eine streng lineare Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Photondichte, was auf eine Beteiligung von genau einem Photon am Desorptionsprozess hinweist und folglich keine zeitaufgelösten Messungen zulässt. Der Vergleich der Ergebnisse mit den theoretischen Resultaten von Klüner et al. zeigt, dass die Anregung des Ladungstransferzustands, der in den 2PPE-Messungen bei 1,9 eV oberhalb E_{Fermi} gefunden wurde, zur Photodesorption gemäß einem Antoniewicz-Szenario führt.

An Silberclustern, die auf einem Al_2O_3 -Film deponiert sind und einen mitt-

leren Durchmesser von 80 Å besitzen, konnte mit 2PPE-Messungen die (1,0)-Mode der Plasmonenresonanz bei einer Energie von 3,6 eV nachgewiesen werden. Bei der Verwendung von p-polarisiertem Licht wird der Anregungsprozess von der Plasmonenresonanz dominiert. Der Energieübertrag auf die Photoelektronen geschieht dabei hauptsächlich durch den zweifachen sequentiellen Zerfall einfach angeregter Plasmonen. Auch bei der Anregung außerhalb der Resonanz bei einer Photonenenergie von 3,2 eV weist die Polarisationsabhängigkeit der 2PPE-Ausbeute auf eine Beteiligung von Plasmonenanregungen hin.

Die Photodesorption von NO von den deponierten Silberclustern wurde bei einer Photonenenergie von 3,2 eV untersucht. Die hohe Vibrationstemperatur, die nicht thermischen Geschwindigkeitsverteilungen und die positive Korrelation zwischen Rotations- und Translationsanregung lassen auf eine Desorption infolge elektronischer Anregungen schließen. Aus den Geschwindigkeitsverteilungen folgt eine Kopplung zwischen den Freiheitsgraden Translation und Rotation bzw. Translation und Spin. Dagegen ist die Vibrationsanregung von allen anderen Freiheitsgraden weitgehend entkoppelt. Der hohe Wirkungsquerschnitt und die Polarisationsabhängigkeit der Desorptionsrate weisen auf die Beteiligung von Plasmonenanregungen hin.

Die quadratische Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Laserfluenz lässt auf die Beteiligung zweier Photonen schließen. In zeitaufgelösten Messungen zeigt sich eine schnelle Komponente mit einer Zeitkonstante < 50 fs und eine langsame Komponente mit einer Zeitkonstante von 1 ps. Die langsame Komponente lässt sich mit einem DIMET-Prozess erklären oder aber mit einer Ankopplung des NO-Moleküls an die durch den Laserpuls erzeugten heißen Elektronen gemäß dem Reibungsmodell. Die schnelle Komponente kann nur mit einem parallel dazu ablaufenden Zweiphotonenprozess über einen kurzlebigen Zwischenzustand erklärt werden. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um eine plasmonenunterstützte Zweifachanregung der d-Elektronen des Silbers in die $2\pi^*$ -Resonanz des NO-Moleküls. Durch die hohen Feldstärken an der Oberfläche der Silbercluster ist auch eine Zweifachanregung denkbar, in dem das $2\pi^*$ -Orbital zunächst besetzt wird und es dann durch eine zweite Anregung zu einer Manipulation des Desorptionsprozesses in diesem elektronisch angeregten Zustand kommt.

Die zeitaufgelösten Photodesorptionsmessungen stellen das Ende dieser Arbeit dar, sind aber eigentlich erst der Anfang solcher Untersuchungen. Ein detaillierter Einblick in den Desorptionsprozess sollte sich ergeben, wenn in zukünftigen Messungen das zeitliche Verhalten des Desorptionsprozesses bei verschiedenen Geschwindigkeiten und in unterschiedlichen Vibrations- und Rotationszuständen untersucht wird. Eine Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit des Experiments oder auch der Einbau eines Massenspektrometers, welches über alle Zustände integriert misst und damit bei kleineren Desorptionsraten eingesetzt werden kann, würde es ermöglichen, bei kleineren Intensitäten des Desorptionslasers zu messen. So könnte untersucht werden, ob es bei niedrigen Laserintensitäten zu einem Übergang zu Einphotonenprozessen kommt. Dann würde die quadratische Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Laserfluenz in ein lineares Verhalten übergehen. Auch die Untersuchung der Abhängigkeit der Desorption von der Polarisation des Desorptionslasers oder von der Länge

seiner Pulse sollte einen weiteren Einblick in den Desorptionsprozess geben.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass mit der neuen Messapparatur die adsorbatinduzierte $2\pi^*$ -Resonanz an dem System NO/NiO(100) erstmals direkt experimentell nachgewiesen wurde. Die Photodesorption mit Femtosekunden-Laserpulsen von NO auf deponierten Silberclustern wird von einem Zweiphotonenprozess dominiert, wobei sich in den Korellationsmessungen ein schneller und ein langsamer Prozess unterscheiden lassen. Somit wurden in dieser Arbeit ein fundamentaler Beitrag zum Verständnis photochemischer Elementarreaktionen auf Oberflächen und Perspektiven für eine mögliche Kontrolle katalytischer Prozesse auf Festkörperoberflächen entwickelt.