

**-Silbercluster auf einer Quarzoberfläche-  
Einfluß unterschiedlicher Adsorbate auf  
die optischen Eigenschaften der Cluster  
und  
Photochemie mit  
Femtosekundenlaserpulsen**

im Fachbereich Physik  
der Freien Universität Berlin  
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

Sebastian Kwiet

aus Berlin

Disputation am 24. Juli 2006

1. Gutachter: Prof. Dr. Martin Wolf
2. Gutachter: Prof. Dr. Nikolaus Schwentner

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>XI</b>
<b>I Theorie und experimentelle Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>1 Photochemie</b>	<b>3</b>
1.1 Mit Licht chemische Reaktionen kontrollieren . . . . .	3
1.2 Das freie Molekül in der Gasphase . . . . .	6
1.2.1 Eisenpentacarbonyl . . . . .	9
1.2.2 Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl . . . . .	10
1.3 Reaktionen auf der Oberfläche . . . . .	11
1.3.1 Zusätzliche Anregungsmöglichkeiten . . . . .	11
1.3.2 2PPE . . . . .	15
1.3.3 Metallcarbonyle auf der Oberfläche . . . . .	16
<b>2 Nanopartikel</b>	<b>19</b>
2.1 Metallatome auf einer Oxidoberfläche . . . . .	19
2.2 Metallcluster im elektro-magnetischen Feld . . . . .	22
2.2.1 Nicht-Sphäroide Partikel . . . . .	32
2.2.2 Core-Shell-Modell . . . . .	34
2.3 Erzeugung von monodispersen Clustern . . . . .	37
<b>Zusammenfassung</b>	<b>38</b>

<b>II</b>	<b>Experiment: Aufbau und Ergebnisse</b>	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>43</b>
3.1	UHV-Kammer . . . . .	45
3.1.1	Elektronenstoßverdampfer . . . . .	45
3.1.2	Quarzwaage . . . . .	46
3.1.3	Gasdosiersystem . . . . .	46
3.1.4	Probenaufbau . . . . .	47
3.1.5	Extinktionsspektroskopie . . . . .	48
3.1.6	Quadrupolmassenspektrometer . . . . .	48
3.2	Das Lasersystem . . . . .	49
3.2.1	Der Nd:YAG-Laser . . . . .	49
3.2.2	Das Femtosekundenlasersystem . . . . .	50
3.3	Computer . . . . .	51
<b>4</b>	<b>Experimentelle Ergebnisse</b>	<b>53</b>
4.1	Silbercluster ohne Adsorbate . . . . .	53
4.1.1	Modell 1 . . . . .	55
4.1.2	Modell 2 . . . . .	58
4.1.3	Modell 3 . . . . .	58
4.1.4	Modell 4 . . . . .	62
4.2	Silbercluster mit Adsorbaten . . . . .	64
4.2.1	Analyse der Plasmonenresonanzverschiebung . . . . .	71
4.3	Photochemie . . . . .	80
4.3.1	Experimenteller Ablauf . . . . .	81
4.3.2	Wasser . . . . .	84
4.3.3	Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl . . . . .	93
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>101</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>105</b>

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
<b>Danksagung</b>	<b>113</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>115</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Prinzip eines Pulsformers . . . . .	5
1.2	Pump-Probe-Schema . . . . .	8
1.3	Chemische Struktur von Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl . . . . .	10
1.4	Reaktionskanäle auf einer Oberfläche nach Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls . . . . .	12
1.5	Zeitlicher Verlauf der elektronischen und phononischen Temperatur nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls . . . . .	13
1.6	Der DIET/DIMET-Prozeß . . . . .	14
1.7	Das Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission	15
2.1	Schematische Darstellung von Silberclustern auf der Oberfläche. . . . .	28
2.2	Darstellung eines abgeschnittenen Sphäroids . . . . .	33
2.3	Core-Shell-Modell . . . . .	35
2.4	Schema der verschiedenen Plasmonenanregungen in einem Cluster durch Licht . . . . .	39
2.5	Die möglichen Anregungskanäle im Substrat-Cluster-System nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls . . . . .	40
3.1	Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus . . . . .	44
3.2	Schematische Darstellung des Probenaufbaus . . . . .	47
4.1	Extinktionsspektren (p-polarisiert) von Silberclustern: Modell eins . . . . .	55

4.2	Extinktionsspektren (s-polarisiert) von Silberclustern: Modell eins . . . . .	56
4.3	Extinktionsspektren (p-polarisiert) von Silberclustern: Modell zwei . . . . .	59
4.4	Extinktionsspektren (s-polarisiert) von Silberclustern: Modell zwei . . . . .	59
4.5	Extinktionsspektren (p-polarisiert) von Silberclustern: Modell drei . . . . .	61
4.6	Extinktionsspektren (s-polarisiert) von Silberclustern: Modell drei . . . . .	61
4.7	Extinktionsspektren (p-polarisiert) von Silberclustern: Modell vier . . . . .	63
4.8	Extinktionsspektren (s-polarisiert) von Silberclustern: Modell vier . . . . .	63
4.9	Plasmonenverschiebung mit wachsender Xenonbedeckung .	66
4.10	TDS-Spektren von Xenon auf einem Silberfilm . . . . .	68
4.11	TDS-Spektren von Xenon auf Quarz . . . . .	70
4.12	TDS-Spektren von Xenon auf Silberclustern . . . . .	70
4.13	TDS-Spektren von Benzol auf Silberclustern . . . . .	71
4.14	Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Xenonbedeckung (16 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel). . . . .	73
4.15	Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Xenonbedeckung (61 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel). . . . .	74
4.16	Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Benzolbedeckung (20 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel). . . . .	75
4.17	Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Benzolbedeckung. (57 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel) . . . . .	76
4.18	Flugzeitspektrum, H <sub>2</sub> O-Multilage auf Silberclustern . . . . .	83
4.19	Abklingkurve, H <sub>2</sub> O-Multilage auf Silberclustern . . . . .	84



4.20 2-Puls-Korrelationskurve: Submonolagen Wasser auf Silbercluster . . . . .	86
4.21 2-Puls-Korrelationskurve: Multilagen Wasser auf Silbercluster	87
4.22 Temperaturverlauf im Silbercluster nach Anregung durch einen Laserpuls . . . . .	92
4.23 TDS-Spektren von $CpMn(CO)_3$ auf einem Silberfilm . . . . .	95
4.24 Photochemie von kondensiertem $CpMn(CO)_3$ auf Quarz. . .	96
4.25 $CpMn(CO)_3$ : Zwei-Puls-Korrelationskurve A . . . . .	97
4.26 $CpMn(CO)_3$ : Zwei-Puls-Korrelationskurve A (Zoom) . . . . .	98
4.27 Fluenzabhängigkeit des „schnellen“ Prozesses . . . . .	99
4.28 $CpMn(CO)_3$ : Zwei-Puls-Korrelationskurve B . . . . .	99



# Tabellenverzeichnis

4.1	Resultierende Parameter aus den in Abb.4.1 und 4.2 gezeigten Fits, aufgelistet für Spektren mit wachsender Silberbedeckung sowie das Spektrum nach dem Laser shaping . . .	57
4.2	Resultierende Parameter aus den in Abb.4.3 und 4.4 gezeigten Fits, aufgelistet für Spektren mit wachsender Silberbedeckung sowie das Spektrum nach dem Laser shaping . . .	60
4.3	Resultierende Parameter aus den in Abb.4.5 und 4.6 gezeigten Fits, aufgelistet für Spektren mit wachsender Silberbedeckung sowie das Spektrum nach dem Laser shaping . . .	62
4.4	Resultierende Parameter aus den in Abb.4.7 und 4.8 gezeigten Fits, aufgelistet für Spektren mit wachsender Silberbedeckung sowie das Spektrum nach dem Laser shaping . . .	64
4.5	Clusterparameter aus dem Core-Shell-Modell . . . . .	76

