

Teil I

Theorie und experimentelle Grundlagen

Kapitel 1

Photochemie

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick über die Möglichkeiten, mit Hilfe eines ultrakurzen Laserpulses Atome und Moleküle zu untersuchen und unter bestimmten Umständen einen direkten Einfluß auf den Ablauf einer chemischen Reaktion zu nehmen. Das Kapitel teilt sich in drei Abschnitte auf. Im ersten Abschnitt wird eine kurze Einführung zum Thema „Wie es möglich ist, mit Licht gezielt eine Reaktion zu steuern und wie die experimentelle Umsetzung aussieht“ gegeben. Im zweiten Abschnitt folgt eine Beschreibung des Atoms und Moleküls in der Gasphase. Der dritte Abschnitt geht auf die Besonderheiten bei Anregungen von Molekülen, die sich auf einer Oberfläche befinden, ein.

1.1 Mit Licht chemische Reaktionen kontrollieren

Das Verständnis für die elementaren Prozesse chemischer Reaktionen ist eine wichtige Grundlage, um bestimmte Moleküle gezielt herzustellen. Mit der zeitaufgelösten Femtosekundenlaserspektroskopie wurde eine Technik entwickelt, die es ermöglicht, die Reaktionsdynamik einer chemischen Reaktion quasi in Echtzeit zu beobachten. Dabei werden die Laserpulse benutzt, Momentanbilder der einzelnen Molekülkonfigurationen

aufzunehmen. Durch die Aneinanderreihung dieser Bilder ergibt sich der zeitliche Ablauf der Reaktion wie in einem Trickfilm. Ahmed Zewail leistete auf diesem Gebiet Pionierarbeit und wurde 1999 mit dem Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung dieser Methode ausgezeichnet.

Forscher können mit ultrakurzen Laserpulsen nicht nur die einzelnen Schritte einer chemischen Reaktion festhalten, sondern auch einen direkten Einfluß auf den Ablauf nehmen. Dabei nutzen sie die quantenmechanischen Eigenschaften des Moleküls aus. In einem Quantenobjekt ist es möglich, daß zwei unterschiedliche, jeweils mit spezifischen Laserfrequenzen verknüpfte Anregungsprozesse, die zu einem und demselben Endzustand führen, konstruktiv oder destruktiv miteinander interferieren. Bei einer konstruktiven Überlagerung beider Anregungsprozesse erhält man die maximale Ausbeute des Endprodukts und im entgegengesetzten Fall der destruktiven Überlagerung kein Endprodukt. Femtosekundenlaserpulse bieten mit ihrem breiten Spektrum und ihrer definierten Phasenlage aller in ihnen enthaltenen Frequenzen die Voraussetzung, gezielt eine einzige Bindung anzuregen, während alle anderen Bindungen kaum oder nicht mit dem Licht wechselwirken. Diese Art der Einflußnahme durch ultrakurze Laserpulse wird kohärente Kontrolle genannt. Die Kohärenz entsteht durch die fest definierte Phasenbeziehung zwischen dem anregenden Puls und dem angeregten Wellenpaket.

Zur besseren Veranschaulichung soll das Doppelspaltexperiment von Young dienen. Young schickte eine monochromatische, ebene Welle durch einen Doppelspalt. An jedem Spalt bildet sich eine neue, sphärische Welle, die auf einen Beobachtungsschirm auftrifft, der hinter dem Doppelspalt steht. Auf dem Beobachtungsschirm zeigt sich ein Wechsel zwischen dunklen und hellen Streifen. An Orten mit hellen Streifen interferieren die beiden Teilwellen konstruktiv, wohingegen an den Orten mit dunklen Streifen eine destruktive Überlagerung stattfindet. In dem oben genannten Beispiel der Interferenz bei chemischen Reaktionen stehen die hellen Streifen für eine maximale Ausbeute des Endprodukts und die dunklen Streifen für eine minimale Ausbeute.

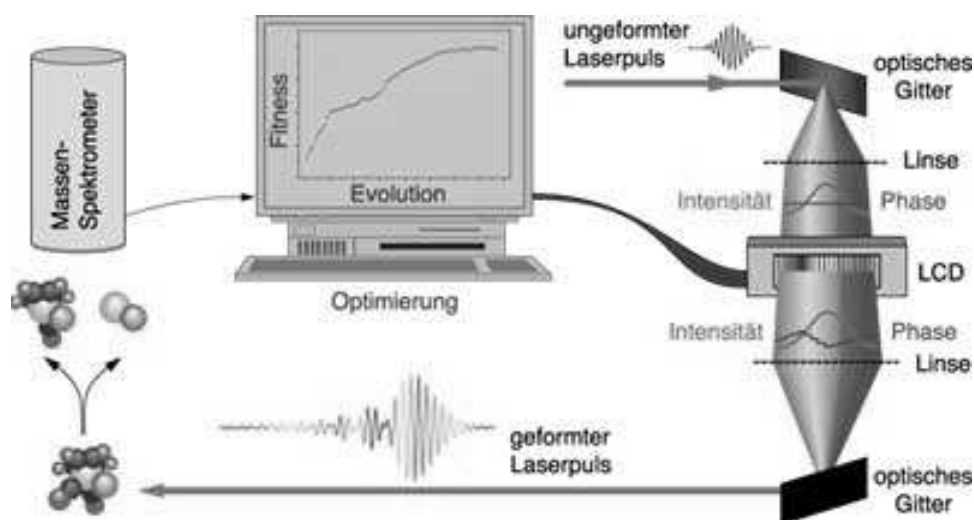


Abbildung 1.1: Mit Hilfe eines Pulsformers (rechte Bildseite) werden speziell geformte Laserpulse erzeugt, die Reaktionen an einem Molekül auslösen. Ein Optimierungsverfahren, dem das Evolutionsprinzip zu Grunde liegt, verbessert diese Pulsformen sukzessive so lange, bis die gewünschte chemische Reaktion abläuft. (Bild von Gustav Gerber, Universität Würzburg)

Im Prinzip lässt sich die kohärente Kontrolle auf eine Vielzahl von Molekülen anwenden. Jedoch scheitert es in der Praxis an der Unkenntnis der dafür notwendigen Amplituden und Phasenlagen der einzelnen Lichtfrequenzen. Zur Lösung dieses Problems behelfen sich die Forscher mit einem der Natur entlehnten Verfahren: Dem Darwinschen Prinzip oder dem Überleben des Stärkeren. Abbildung 1.1 illustriert diesen Ansatz schematisch. Zuerst wird in einem sogenannten Pulsformer der Laserpuls in seine einzelnen Frequenzkomponenten aufgespaltet. Anschließend passieren diese ein Flüssigkeitsdisplay (engl. LCD, Liquid Crystal Display). Im LCD erfahren die einzelnen Frequenzen eine Änderung in ihrer Amplitude und Phase. Hinter dem LCD werden sie wieder in einen geschlossenen Puls zusammengeführt. Dieses Verfahren macht aus ungeformten Laserpulsen, bei denen alle spektralen Anteile zur selben Zeit auftreten, geformte Laserpulse, die zu unterschiedlichen Zeiten variabel einstellbare Anteile der verschiedenen Spektralfarben aufweisen. Der geformte Laserpuls

wird auf das Molekül geschossen und die Intensität des gewünschten Reaktionsproduktes gemessen. Bestimmte Pulsformen werden verstärkt das gewünschte Reaktionsprodukt hervorbringen. Ein Computer speichert und verarbeitet diese Informationen und versucht durch Kombinationen der „erfolgreichen“ Pulsformen, neue Pulsformen zu errechnen, die eine noch höhere Ausbeute des Endproduktes zur Folge haben. Pulsformen, die nicht oder in einer zu geringen Intensität das Endprodukt erzeugen, werden für die Berechnungen nicht mehr herangezogen. Dieses Vorgehen ist insofern mit der Natur vergleichbar, als daß Lebewesen mit der Situation nicht angepaßten Merkmalen eine geringere Überlebenschance haben als Lebewesen, die sich ihrer Umwelt angepaßt haben. Das Besondere und Erstaunliche an dieser Methode ist, daß für eine erfolgreiche Durchführung kaum Vorwissen über die untersuchten Moleküle oder den Ablauf der chemischen Reaktion benötigt wird. Das Optimierungsverfahren nach dem Evolutionsprinzip ist selbstlernend und findet im Idealfall die optimalen Laserpulsformen völlig automatisch. Die Pionierarbeit auf diesem Gebiet wurde unter anderem von Zewail, Rabitz, Baumert, Gerber und Wöste geleistet [6, 8, 9].

1.2 Das freie Molekül in der Gasphase

Eine fundamentale Erkenntnis der Quantenmechanik ist, daß sich Atome und Moleküle nicht mehr länger als klassische Teilchen beschreiben lassen, sondern je nach Experiment Eigenschaften von Wellen besitzen: Der sogenannte Welle-Teilchen-Dualismus. Der Zustand eines Atoms bzw. Moleküls wird durch sogenannte Wellenfunktionen beschrieben. Das Lösen der Schrödingergleichung

$$\dot{\psi} = \frac{-i}{\hbar} H \psi. \quad (1.1)$$

liefert diese Wellenfunktionen. Auf der linken Seite des Gleichheitszeichens steht die zeitliche Ableitung der Wellenfunktion, auf der rechten

Seite wird der Hamilton-Operator H auf die Wellenfunktion angewandt. Der Hamilton-Operator berücksichtigt folgende Energien:

- Die kinetische Energie der Kerne und der Elektronen.
- Die Wechselwirkung zwischen den Kernen.
- Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen.
- Die Wechselwirkung zwischen den Kernen und den Elektronen.

Ein exaktes Lösen der Schrödingergleichung ist auf Grund der komplexen Wechselwirkungen der Elektronen und der Kerne praktisch nicht möglich. Eine Näherung, die die Wirklichkeit allerdings sehr gut widerspiegelt, ist die sogenannte Born-Oppenheimer-Näherung. Sie geht von der Annahme aus, daß die Kern- und Elektronenbewegungen getrennt voneinander behandelt werden können, weil die Elektronen eine sehr viel geringere Masse besitzen als die Protonen. Die Kerne können somit auf der Zeitskala der Elektronenbewegung als stationär angesehen werden. Eine direkte Folge der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Möglichkeit, die verschiedenen Molekülzustände durch sogenannte Potentialflächen, im n -dimensionalen Raum wird von Hyperflächen gesprochen, zu beschreiben. Abbildung 1.2 soll das verdeutlichen. Aufgetragen ist die Energie des Moleküls über den Abstand der Kerne (zur besseren Veranschaulichung für nur eine Dimension). Die Potentialkurven E_1 , E_2 besitzen jeweils ein Minimum. Sie beschreiben einen gebundenen, stabilen Molekülzustand. Die Potentialkurve E_3 hingegen ist eine monoton abfallende Kurve ohne ein Minimum. Moleküle, die dem Einfluß dieser Potentialkurve ausgesetzt sind, sind instabil und dissoziieren. Auf Grund der Annahme, daß die Kerne auf der Zeitskala der Elektronenbewegung als stationär angesehen werden, finden Übergänge von einem Zustand in einen anderen senkrecht statt. Die mathematische Beschreibung dieses Verhaltens liefert der sogenannte Frank-Condon-Faktor, der bei einem senkrechten Übergang maximal wird.

$$FC(\nu_1, \nu_2) = \left| \int \psi_{vib}^*(\nu_1) \psi_{vib}(\nu_2) dR \right|^2, \quad (1.2)$$

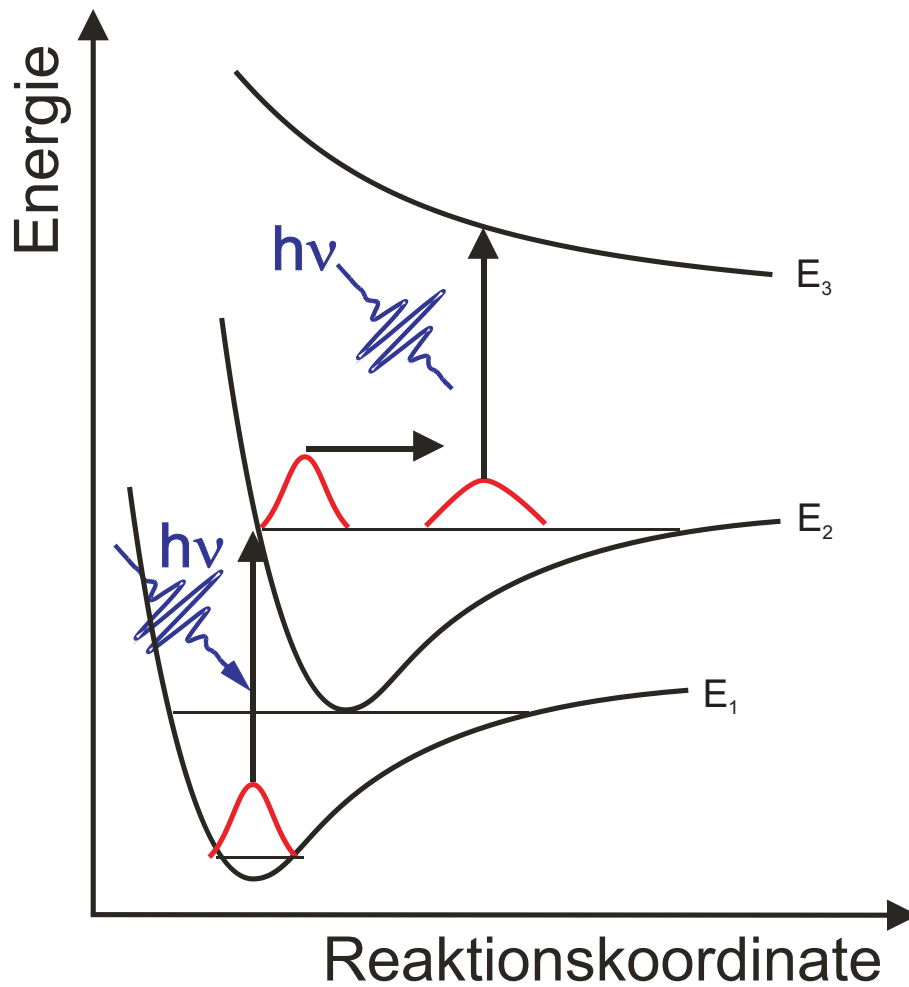


Abbildung 1.2: Die Abbildung zeigt drei Potentialkurven: E_1 beschreibt den elektronischen Grundzustand, E_2 einen angeregten, aber stabilen Zustand. Die Potentialkurve E_3 beschreibt einen dissoziativen Molekülzustand.

Hierbei bezeichnet $\psi_{vib}^*(\nu_1)$ die Wellenfunktion in einem elektronisch angeregten Schwingungszustand und $\psi_{vib}(\nu_2)$ die Wellenfunktion in einem Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes. In der eben gemachten Beschreibung wird das Vielteilchen-System (Atom oder Molekül) durch eine Gesamtwellenfunktion ψ beschrieben, die von allen Teilchenkoordinaten abhängt.

Abbildung 1.2 zeigt außerdem den Weg, wie Laserpulse das Molekül gezielt in den dissoziativen Zustand E_3 bringen können: Ein erster Laserpuls hebt das Molekül in den angeregten Zustand E_2 . Das angeregte Wellenpaket propagiert auf der Potentialkurve. Ein zweiter Laserpuls hebt das Wellenpaket in den Zustand E_3 , woraufhin das Molekül dissoziieren wird. Über den zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse und einer angepaßten Pulsform kann die Übergangswahrscheinlichkeit in den dissoziativen Zustand maximiert werden.

Der numerische Aufwand, die absoluten Energien der Molekülzustände exakt zu berechnen, ist oft nicht praktikabel. Der weiter oben beschriebene evolutionäre Ansatz erlaubt es aber trotzdem, in einer Vielzahl von Systemen das Molekül in einen bestimmten Zustand zu bringen. Es folgen zwei Beispiele aus der Gruppe der Metallcarbonyle, die auf Grund ihrer Eigenschaften ein interessantes System für die kohärente Kontrolle bilden.

1.2.1 Eisenpentacarbonyl

Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, besitzt die Form einer trigonalen Bipyramide, die zur D_{3h} -Punktsymmetriegruppe gehört. Die Energieabstände zwischen den einzelnen Fragmentationszuständen sind durch theoretische Berechnungen bekannt [10, 11]. Die Dissoziation durch Femtosekundenlaserpulse wurden von Bañares et al. [12] untersucht. Das Molekül wurde dabei mit einem 120 fs langen Laserpuls bei 400 nm angeregt. Die Anregung führte zur Absorption von zwei Photonen und über einen Zeitraum von 230 fs zur kompletten Dissoziation, also zur Abspaltung aller fünf CO-Liganden. Das Experiment zeigte, daß die Zwischenprodukte

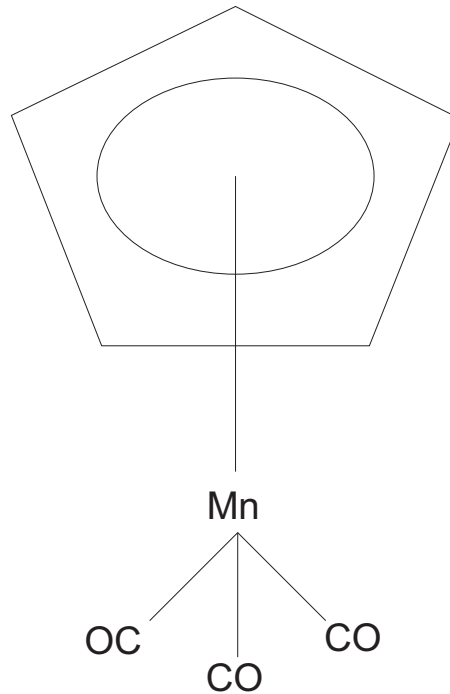


Abbildung 1.3: Chemische Struktur von Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl

$\text{Fe}(\text{CO})_x$ instabil sind. In weiterführenden Experimenten konnte die Arbeitsgruppe von Professor Gerber erfolgreich den weiter oben beschriebenen Ansatz der kohärenten Kontrolle und des Darwinistischen Prinzips anwenden: Der genetische Algorithmus fand selbständig den optimalen Puls für die Dissoziation bzw. für die Ionisation des Muttermoleküls [5].

1.2.2 Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl

Die Strukturformel von Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, zeigt Abbildung 1.3. Die Arbeitsgruppe von Professor Wöste hat in der Gasphase erfolgreiche Kontrollexperimente an dem Molekül durchgeführt [6, 13, 14]. Es wurde wie in den Experimenten der Arbeitsgruppe von Professor Gerber ein genetischer Algorithmus verwendet, der die optimale Pulsform für die Ionisation bzw. die Abspaltung eines CO-

Liganden fand. Aus der Pulsform konnte die Dynamik der angeregten Wellenpakete auf den Potentialflächen beschrieben werden. Diese experimentellen Erkenntnisse decken sich mit theoretischen *ab initio* Berechnungen. Eine genauere Beschreibung sowie eine Gegenüberstellung mit unseren Ergebnissen wird im Abschnitt 4.3.3 gegeben.

1.3 Reaktionen auf der Oberfläche

1.3.1 Zusätzliche Anregungsmöglichkeiten

Zusätzlich zu der im vorherigen Abschnitt behandelten Wechselwirkung zwischen einem äußeren elektrischen Feld und einem Atom bzw. Molekül spielt die starke Kopplung zwischen dem Substrat und dem Adsorbat bei Oberflächenexperimenten eine wichtige Rolle. Auf Grund dieser Kopplung verkürzen sich die Lebensdauern der angeregten, elektronischen Adsorbatzustände auf nur wenige Femtosekunden (z. B. 5 fs für CO auf Cu(111) [15]). Eine direkte intramolekulare Anregung ist somit sehr unwahrscheinlich. Statt dessen findet die Lichtabsorption infolge der geringen Dicke der Adsorbatschicht hauptsächlich in der Metalloberfläche statt. Innerhalb einer Eindringtiefe von ca. 100 Å bildet sich durch die Anregung eine *heiße* Elektronenverteilung aus. Bei Anregungsdichten von $< 10^{19}$ Elektronen/cm³ kann die Streuung der Elektronen untereinander vernachlässigt werden. Die Thermalisierung erfolgt durch Streuung mit *kalten* Elektronen aus dem Fermisee. Diese sogenannten sekundären Elektronen werden in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus angeregt. Bei einer Anlagerung an ein adsorbiertes Molekül können Kernbewegungen des Adsorbats ausgelöst und somit eine Reaktion herbei geführt werden [16]. Die angeregten Elektronen sind zunächst nicht thermalisiert, relaxieren aber auf einer Zeitskala von einigen 10–100 fs. Diese Thermalisierung erfolgt gleichzeitig zur einsetzenden Kopplung an die Phononen [17]. Eine schematische Darstellung der so eben beschriebenen Prozesse ist in Abbildung 1.4 skizziert. Eine anschauliche Beschreibung des

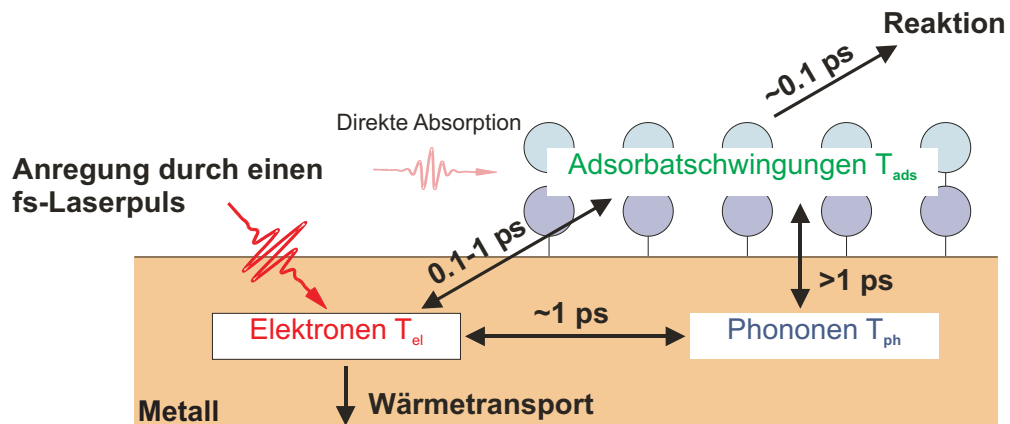


Abbildung 1.4: Eine direkte Anregung des Adsorbats durch den Laserpuls ist auf Grund der starken Adsorbat-Substrat-Kopplung sehr unwahrscheinlich. Mögliche Molekülreaktionen werden durch die Kopplung des Moleküls an die heißen Elektronen des Substrats und/oder durch die Kopplung an die Phononen ausgelöst (siehe Text).

Kopplungsprozesses der heißen Elektronen an die Phononen gibt das Modell der „gekoppelten Wärmebäder“. Der daraus sich ergebene zeitliche Verlauf der elektronischen und phononischen Temperatur zeigt die Abbildung 1.5 [18]. Während der ersten halben Pikosekunde nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls ist die Temperatur der Elektronen um einen Faktor von ca. 5 höher als die der Phononen. Erst nach 1–2 Pikosekunden gleichen sich beide Temperaturen an.

Das Modell der gekoppelten Wärmebäder wird insbesondere auf Photoreaktionen angewendet, die durch Anlagerung von mehreren Elektronen an das Adsorbat ausgelöst werden. In einem ersten Schritt wird das Adsorbat aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand gehoben. Während sich das Wellenpaket auf der angeregten Potentialfläche bewegt, wird potentielle Energie in kinetische Energie des Adsorbats umgewandelt. Im halbklassischen Bild desorbiert das Molekül genau dann von der Oberfläche, wenn es für eine gewisse Zeit τ_c im angeregten Zustand verweilt. τ_c markiert die Zeit, die das Molekül braucht, um ausreichend viel kinetische Energie zu sammeln, um sich aus dem anziehenden Potential des Substrats zu lösen. Dieser Desorptionsprozeß wird als DIET-Prozeß

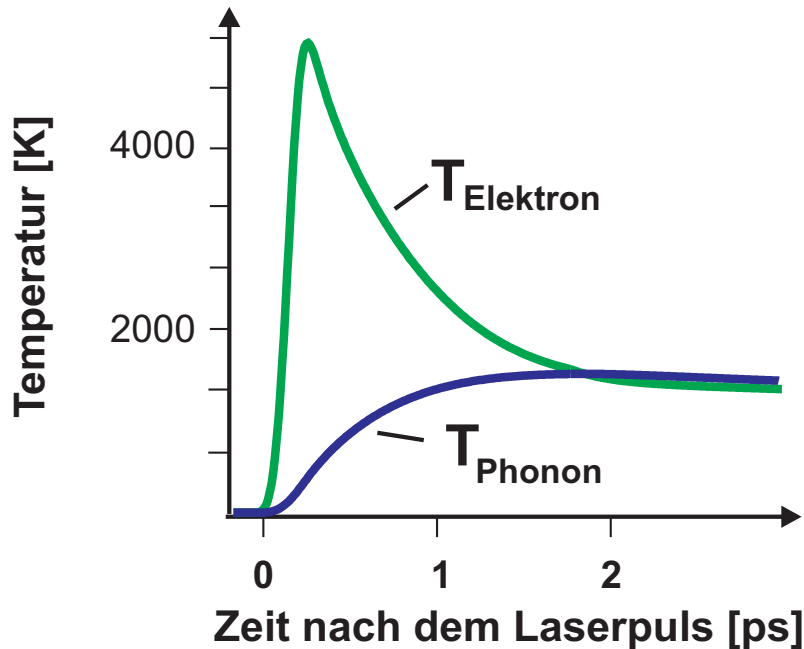


Abbildung 1.5: Zeitlicher Verlauf der elektronischen und phononischen Temperatur nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls

(Desorption induced by electronic transition) bezeichnet. Die allgemeine Beschreibung dieser Prozesse wurde 1964 zuerst von Menzel, Gomer und Redhead eingeführt, weshalb auch vom MGR-Bild gesprochen wird [19]. Wegen der starken Kopplung zwischen dem Adsorbat und dem Substrat ist die Zeit, die sich das Molekül im angeregten Zustand befindet, oft viel kleiner als τ_c . Das Adsorbat fällt wieder in den Grundzustand und regt dabei ein Elektron-Loch-Paar im Substrat an. Diese beiden konkurrierenden Prozesse, Anregung mit Desorption und Kopplung an das Substrat mit Relaxation, bewirken, daß der DIET-Prozeß sehr ineffizient auf Metalloberflächen ist. Auf dem DIET-Prozeß baut der DIMET-Prozeß auf (Desorption induced by multiple electronic transition). Der erste Schritt besteht auch hier in einem Übergang des Moleküls in einen angeregten Zustand. Nach einer Zeit $t < \tau_c$ fällt das Molekül in den Grundzustand zurück. In einem zweiten Schritt findet wieder eine Anregung statt, allerdings dieses Mal von einem schwingungsangeregten Zustand der Grundzustandspotentialfläche. Dieser Überschuss an Energie erhöht die Wahrscheinlichkeit, daß

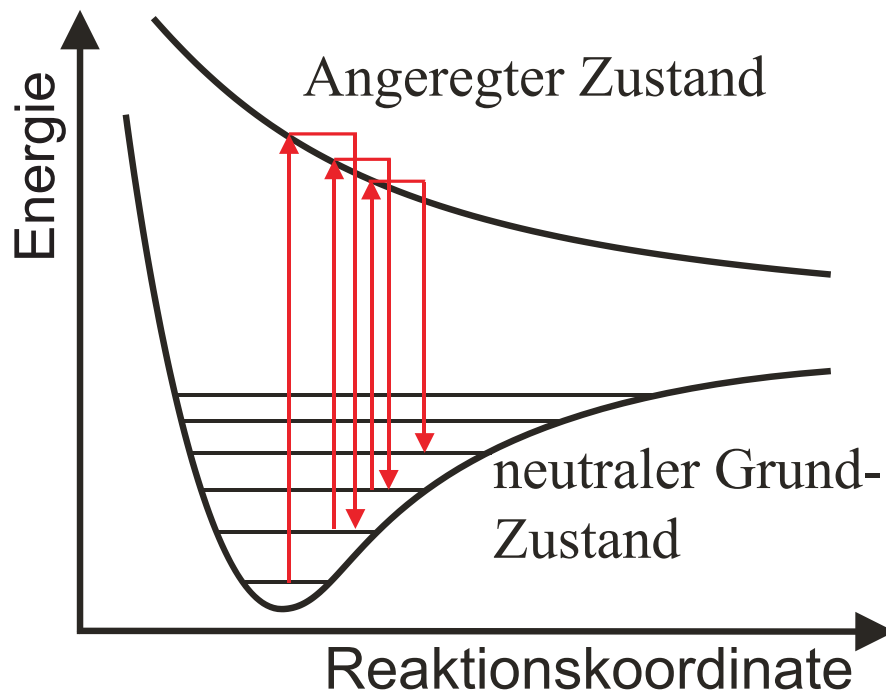


Abbildung 1.6: Der DIET /DIMET-Prozeß

das Molekül nach einigen Schritten desorbiert. Einfacher ausgedrückt ist ein DIMET-Prozeß ein mehrfach angeregter DIET-Prozeß. Abbildung 1.6 veranschaulicht die eben beschriebenen Prozesse.

Eine weitere Möglichkeit, eine Reaktion im Adsorbat auszulösen, besteht in der Kopplung der durch das einfallende elektromagnetische Feld induzierten Oberflächenplasmonen, die kollektive Schwingung der freien Elektronen, des Substrats an das Adsorbat. Die Kohärenz zwischen dem anregenden Laserpuls und der angeregten Plasmonenschwingung bleibt in den ersten Femtosekunden nach der Anregung erhalten. Damit ist nur dieser Anregungskanal geeignet für kohärente Kontrollexperimente. Nach wenigen Femtosekunden zerfällt die Plasmonenschwingung in eine heiße, inkohärente Elektronenverteilung. Dieser Prozeß wird Landau-Dämpfung genannt [20]. Die Elektronenverteilung addiert sich zu der heißen Elektronenverteilung, die durch direkte Anregung der Elektronen im Substrat entsteht. Die resonante Anregung der Oberflächenplasmonen durch das einfallende elektromagnetische Feld eröffnet somit einen weiteren mögli-

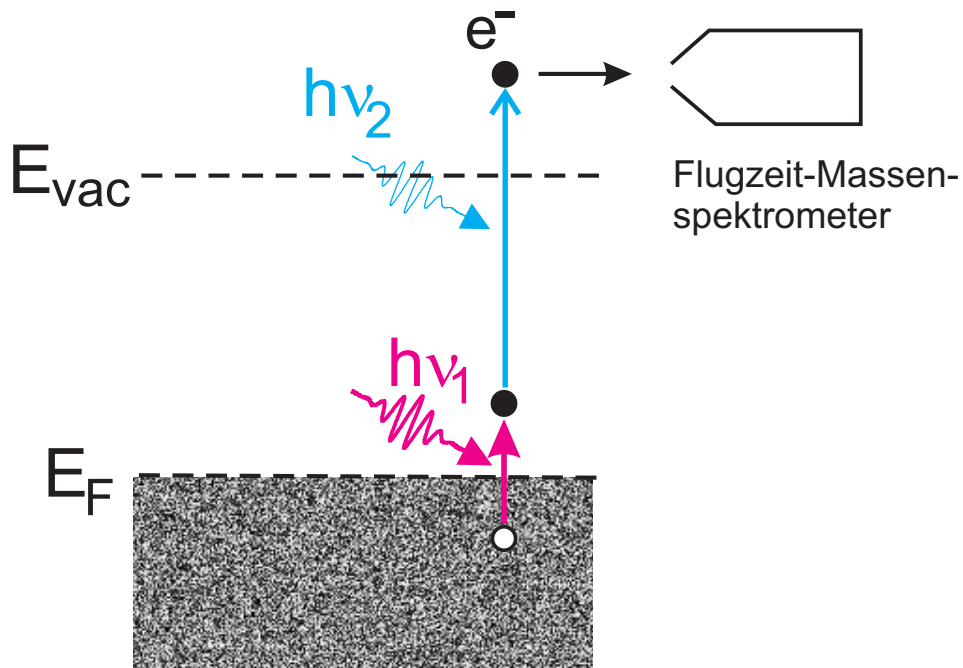


Abbildung 1.7: Das Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission

chen Reaktionspfad, den es in der Gasphase nicht gibt.

1.3.2 2PPE

Eine genaue Kenntnis der Potentialflächen ist erforderlich, um ein tiefergehendes Verständnis für die Reaktionsdynamik entwickeln zu können. Eine wichtige experimentelle Technik, die das ermöglicht, ist die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE). Durch sie lassen sich Einblicke in die elektronische Oberflächenstruktur und in die Elektronendynamik von normalerweise unbesetzten Oberflächenzuständen gewinnen. Das Prinzip der zeitaufgelösten Zwei-Photonen-Photoemission zeigt Abbildung 1.7. Ein erster sogenannter Pumpimpuls regt innerhalb der optischen Eindringtiefe von bis zu 100 \AA eine nicht im Gleichgewicht befindliche, heiße Elektronenverteilung an. Diese heißen Elektronen werden danach durch einen zweiten Laserpuls, Probestimpuls genannt, wie beim einfachen

Photoeffekt von der Oberfläche gelöst und in das Vakuum angeregt. Spezielle Detektoren weisen die emittierten Elektronen nach und analysieren ihre Energie und ihren Emissionswinkel. Somit läßt sich der Impuls des Elektrons parallel zur Oberfläche bestimmen. Durch die Änderung des zeitlichen Abstands zwischen den beiden Laserpulsen werden Informationen über die zeitliche Entwicklung der heißen Elektronenverteilung sowie der Lebensdauern der angeregten Zustände erhalten. Es folgen zwei Beispiele, die zeigen, daß die zeitaufgelöste 2PPE-Spektroskopie elementare Einblicke in die Dynamik von Adsorbaten auf einer Oberfläche gewährt.

- Cäsium auf einer Kupfer-Einkristalloberfläche: Cäsiumatome wurden auf der Oberfläche mit einem Femtosekundenlaserpuls angeregt. Mit Hilfe der zeitaufgelösten 2PPE-Spektroskopie wurde gewissermaßen ein Film mit einer zeitlichen Auflösung von 13,4 fs über die Änderung der elektronischen Cs/Cu-Oberflächenstruktur aufgezeichnet. Eine Ausdehnung der Kupfer-Cäsium-Bindung um 0.35 Å innerhalb von 160 fs wurde gemessen [21].
- Kohlenmonoxid auf einer Kupfer-Einkristalloberfläche: Mit Hilfe der Spitze eines Rastertunnelmikroskops wurden einzelne Kohlenmonoxidmoleküle auf der Oberfläche bewegt. Hierbei wurden die Moleküle von der Oberfläche gelöst und an einer anderen Stelle abgelegt. Die Spitze induziert dabei ein Elektron in das Molekül. Dieses wird dadurch in einen Zwischenzustand mit einer Lebensdauer von nur 0,8–5 fs gehoben. Die kurze Lebensdauer erklärt die sehr geringe erzielte Ausbeute an desorbierten Kohlenmonoxidmolekülen. Des weiteren brachten die experimentellen Ergebnisse Erkenntnisse über den Verlauf der Potentialfläche des angeregten Zwischenzustands [15].

1.3.3 Metallcarbonyle auf der Oberfläche

Sowohl in Gasphasenexperimenten [6, 10, 11, 12, 13, 14] als auch in Oberflächenexperimenten [22, 23, 24, 25] zeigte sich, daß Metallcarbonyle be-

sonders interessante Untersuchungsobjekte bilden. In den Gasphasenexperimenten konnte erfolgreich die Machbarkeit der kohärenten Kontrolle in Kombination mit einem genetischen Algorithmus nachgewiesen werden. Als eine generelle Regel kann gelten, daß adsorbierte Carbonyle unter Beschuß von UV-Photonen oder Elektronen teilweise oder komplett dissoziieren, indem sich ein oder mehrere CO-Liganden abspalten. Auf der Oberfläche bleiben als Folge des Dissoziationsprozesses stabile Metallcarbonylkomplexe zurück. Die Wellenlängenabhängigkeit des Dissoziationsquerschnitts gleicht zumindest beim Eisenpentacarbonyl [22, 23] und Molybdänhexacarbonyl [24] dem in der Gasphase. Auf Silbereinkristalloberflächen wurde zusätzlich noch ein Maximum bei ≈ 325 nm gefunden. Die Ursache darin liegt in der Anregung des Oberflächenplasmons. Diese Tatsache und eine lineare Abhängigkeit zwischen der Intensität der eingestrahnten Photonen und der Intensität des CO-Massensignals lassen darauf schließen, daß die Dissoziation dieser Carbonyle auf Oberflächen durch eine intramolekulare Ein-Photonen-Anregung (mit einem UV-Photon) ausgelöst wird. Die Möglichkeit durch eine resonante Anregung des Oberflächenplasmons eine Oberflächenreaktion auszulösen wurde im Dissoziationsprozeß von Molybdänhexacarbonyl auf einem Aluminiumfilm experimentell erfolgreich nachgewiesen [25].

