

Kapitel 4

Experimentelle Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit präsentiert. Im ersten Abschnitt werden die Ergebnisse der Extinktionsspektroskopie an Silberclustern ohne Adsorbate vorgestellt. Der zweite Abschnitt zeigt die Resultate der Experimente an Silberclustern mit den Adsorbaten Xenon und Benzol. Der dritte Abschnitt behandelt die Photochemiearbeiten. Dieser Abschnitt gliedert sich in drei Unterabschnitte: Der erste Unterabschnitt stellt kurz die wichtigsten, experimentellen Schritte vor. Der zweite und dritte Unterabschnitt befaßt sich mit den Arbeiten an Wasser auf Silberclustern bzw. Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl auf Quarz.

4.1 Silbercluster ohne Adsorbate

Dieser Abschnitt befaßt sich mit den Ergebnissen der Extinktionsspektroskopie an Silberclustern ohne Adsorbate. Es werden Spektren vor und nach dem Laser shaping gezeigt. Die Spektren wurden mit vier verschiedenen Modellen gefittet. Diese Modelle basieren auf den theoretischen Ausführungen des Abschnitts 2.2. Im Modell eins besitzen die Nanopartikel die Form von Sphäroiden. Neben „großen“ Nanopartikeln, die die dielektrische Funktion des Silberfestkörpers aufweisen und deren Aspekt-

verhältnisse durch eine beliebige Verteilung wiedergegeben wird, lässt das Modell sphärische „kleine“ Nanopartikel zu (Aspektverhältnis = 1), deren dielektrische Funktionen durch eine Verschiebung des Realteils um $\Delta\epsilon_1$ (positiver Wert = Blauverschiebung) und einen Minimalwert von ϵ'_2 für den Imaginärteil charakterisiert werden. Diese „kleinen“ Nanopartikel sind dafür verantwortlich, daß auch in den Spektren, die mit s-polarisiertem Licht aufgenommen sind, ein zweites Maximum bzw. eine Schulter rechts von der (1,1)-Mode auftritt (vergl. Abb. 4.2).

Das Modell zwei unterscheidet sich vom Modell eins dadurch, daß die Nanopartikel die Form von Halb-Sphäroiden haben (Kontaktwinkel 0° , Achsenverhältnis = $2 \times$ Aspektverhältnis). Die Modelle drei und vier „ersetzen“ die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Clustern untereinander und zwischen den Clustern und dem Substrat durch eine effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} . Im Modell vier gilt zusätzlich die Randbedingung $\epsilon_{eff} \geq 1$.

Die Abbildung 2.4 auf Seite 39 verdeutlicht, was im gemessenen Spektrum erwartet wird: Zwei Maxima im Extinktionsspektrum, die von der Anregung der (1,1)- und der (1,0)-Mode herühren. Weil s-polarisiertes Licht keine Komponente senkrecht zur Probenoberfläche besitzt, kann dieses nur die (1,1)-Mode anregen. Nur p-polarisiertes Licht, das unter einem Einfallswinkel von ungleich 90° (Der Einfallswinkel im Experiment betrug 35° .) einfällt, kann die (1,0)-Mode anregen. Somit ergibt sich eine experimentelle Möglichkeit, zwischen beiden Moden im Extinktionsspektrum zu unterscheiden.

Im Experiment wurden die hier gezeigten Spektren folgendermaßen aufgenommen: Zuerst wurde der Strahl blockiert, um ein Hintergrundspektrum aufzunehmen. Anschließend wurden zwei sogenannte Referenzspektren, je eins mit s- und p-polarisiertem Licht vom reinem Quarz aufgenommen. Die Formel für die Extinktion lautet dann:

$$\text{Extinktion} = 1 - \frac{I_{\text{Silber}} - I_{\text{Hintergrund}}}{I_{\text{Referenz}} - I_{\text{Hintergrund}}} \quad (4.1)$$

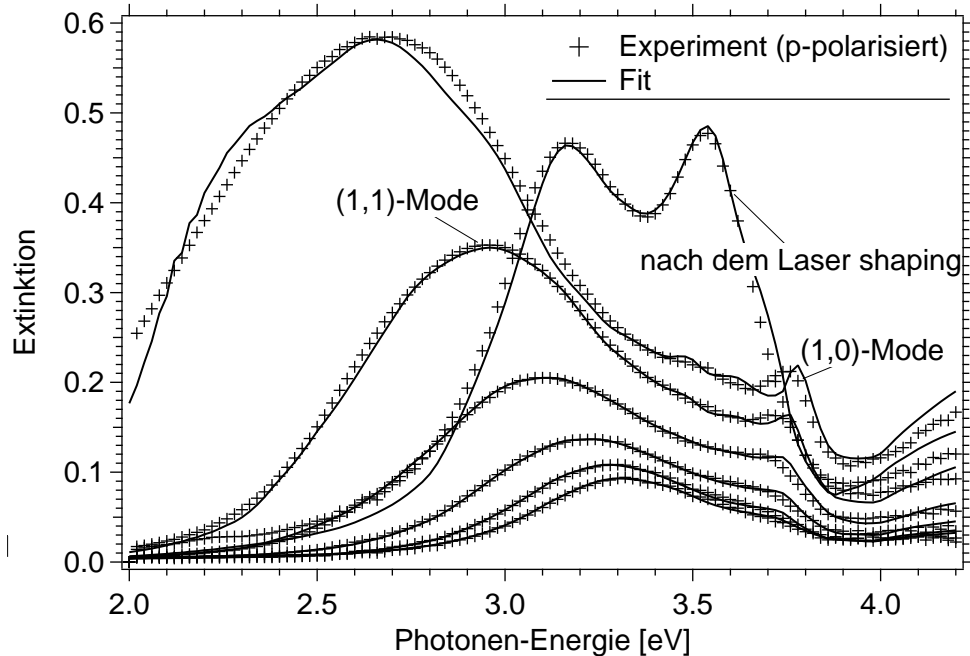


Abbildung 4.1: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell eins.

I bezeichnet die gemessene Intensität der Spektren.

4.1.1 Modell 1

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen Extinktionsspektren von Silberclustern zusammen mit auf dem Modell eins basierenden theoretisch berechneten Spektren. Hier werden die Cluster durch Sphäroide modelliert, die auf der Quarzoberfläche liegen (Kontaktwinkel 180°), mit der sie über ihren Bildladungsdipol wechselwirken (Dielektrizitätskonstante von Quarz = 2,4 [51]). Die Cluster wechselwirken untereinander, wobei das Modell einen Mindestabstand R_{min} zwischen den Clustern annimmt. Zunächst ist festzuhalten, daß die Fits die gemessenen Spektren fast perfekt wiedergeben. Insbesondere die relative Intensität in den s- und p-polarisierten Spektren wurde nahezu exakt reproduziert. Die wichtigsten Ergebnisse der Fits sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Sie listet für Nanopartikelvertei-

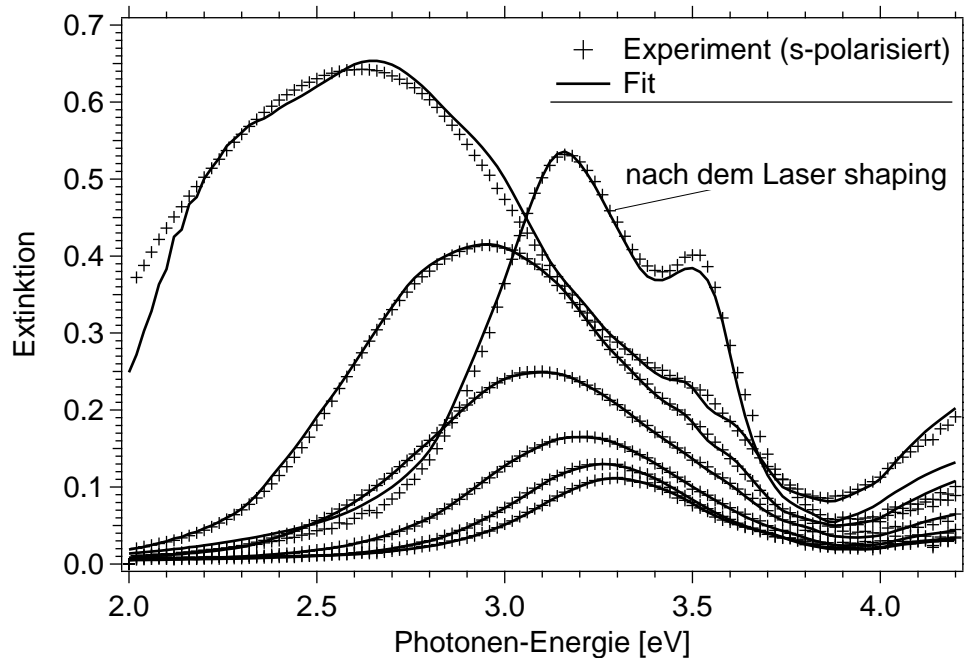


Abbildung 4.2: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell eins.

lungen wachsender Bedeckung sowie für die Verteilung nach dem Laser shaping die gesamte Silberbedeckung (angegeben als Dicke einer entsprechenden homogenen Schicht) τ_{total} , den Anteil der Bedeckung, der auf die „kleinen“ Nanopartikel entfällt, $\tau_{kleineCluster}$, das Maximum der Aspektverhältnisverteilung der „großen“ Nanopartikel, $(h/d)_{max}$, den Mindestabstand zwischen den Clustern, R_{min} , sowie die Verschiebung des Realteils der dielektrischen Funktion der „kleinen“ Cluster, $\Delta\epsilon_1$ auf. Bei den drei Spektren für die niedrigsten Bedeckungen ist nur ein breites unstrukturiertes Maximum zu sehen. Der Fit kann hier nicht sinnvoll zwischen „kleinen“ und „großen“ Nanopartikeln unterscheiden. Die physikalische Aussagekraft der beiden Parameter $(h/d)_{max}$ und $\Delta\epsilon_1$ ist bei diesen Spektren daher sehr begrenzt. Ab dem vierten Spektrum ist der Einfluß der „kleinen“ Nanopartikeln als schwache Schulter zu erkennen. Es zeigt sich, daß die Plasmonenresonanz kleiner Cluster um bis zum 130 meV blauverschoben ist. Mit wachsender Bedeckung bleibt die Anzahl der kleinen Cluster in etwa gleich. Die Anzahl der „normalen“ Cluster hingegen

| τ_{total} [nm] | $\tau_{kleineCluster}$ [nm] | $(h/d)_{max}$ | R_{min} [nm] | $\Delta\epsilon_1$ [meV] |
|---------------------|-----------------------------|---------------|----------------|--------------------------|
| 0,83 | 0,7 | 0,56 | 2,71 | -12 |
| 0,88 | 0,68 | 0,51 | 3,48 | -4 |
| 1,13 | 0,7 | 0,48 | 5,34 | 25,7 |
| 1,65 | 0,73 | 0,45 | 7,91 | 77 |
| 2,66 | 0,64 | 0,42 | 10,99 | 118 |
| 4,93 | 0,81 | 0,34 | 14,91 | 128 |
| 3,66 | 1,0 | 0,48 | 57,49 | 80 |

Tabelle 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 (letzte Zeile).

wächst an. Das läßt vermuten, daß sich die kleinen Cluster hauptsächlich an den Fehlstellen der Oberfläche sammeln. Der minimale Abstand zwischen zwei Clustern wächst mit steigender Bedeckung an, was in Übereinstimmung mit einem Anstieg des Nanopartikelradius ist. Das Maximum in der Verteilung der Achsenverhältnisse nimmt zu hohen Bedeckungen ab: Die Cluster werden flacher.

Nach dem Laser shaping nimmt die totale Silberbedeckung von 4,9 nm auf 3,7 nm ab. Die Bedeckung an kleinen Clustern hingegen nimmt von 0,81 nm auf 1,0 nm zu. Silber wird von den großen Clustern verdampft und es formen sich neue, kleine Nanopartikel. Das Maximum der Verteilung der Achsenverhältnisse liegt jetzt bei 0,48 (vor dem Laser shaping bei 0,34). Die Halbwertsbreite der Verteilung wird zudem signifikant durch den Laserbeschuß eingeengt. Die Form der Cluster wird homogener. Der minimale Abstand zwischen zwei Nanopartikeln nimmt von 15 nm auf 57 nm zu. Durch den Laserbeschuß erwärmen sich die Cluster und sind mobiler. Benachbarte Nanopartikel verschmelzen und es entsteht ein leerer Bereich um jeden Cluster. Dieser Prozeß ist auch unter der Bezeichnung Ostwald-Reifung bekannt.

4.1.2 Modell 2

Der wesentliche Unterschied zum Modell eins besteht darin, daß jetzt angenommen wird, daß die Cluster die Form von Halb-Sphäroiden haben. Diese sollen einen Kontaktwinkel von 90° und ein Achsenverhältnis von zweimal dem Aspektverhältnis aufweisen. Der veränderte Kontaktwinkel wirkt sich im Modell lediglich auf die Bildladungsdipolwechselwirkung mit dem Substrat aus. Es wird in erster Näherung angenommen, daß die Depolarisationsfaktoren der Nanopartikel nur vom Aspektverhältnis, nicht aber vom Kontaktwinkel abhängen (siehe Unterabschnitt 2.2.1). Hier ist zu beachten, daß die Verteilung der Nanopartikel und insbesondere das in der Tabelle aufgeführte Maximum sich in diesem Modell auf das Aspektverhältnis, nicht das Achsenverhältnis beziehen.

Die Abbildungen 4.3 und 4.4 zeigen die bereits weiter oben gezeigten gemessenen Extinktionsspektren zusammen mit den theoretischen Fits; die resultierenden Parameter sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Die Fits sehen sowohl qualitativ als auch quantitativ den Fits aus dem Modell eins ähnlich. Der Hauptunterschied besteht darin, daß nach dem Laser shaping der Anstieg des minimalen Cluster-Cluster-Abstands beim Modell zwei weniger ausgeprägt ist als beim Modell eins (Von 14 nm auf 37 nm, anstatt von 15 nm auf 57 nm). Wenn man dieses Ergebnis mit SFM-Bildern der Träger-Gruppe vergleicht [52], so erscheint ein minimaler Cluster-Cluster-Abstand von 37 nm realistischer zu sein als 57 nm. Zudem ist die Annahme, daß die Cluster die Form von Halb-Sphäroiden haben, sinnvoller als die Annahme, daß die Cluster in perfekter Sphäroidform auf der Quarzoberfläche liegen. Das Resultat, daß sich ein leerer Raum um jeden Cluster bildet, bleibt.

4.1.3 Modell 3

In den beiden vorherigen Modellen wurden die wichtigsten physikalischen Wechselwirkungen zwischen den Clustern explizit berücksichtigt. Die beiden nun folgenden Modelle „ersetzen“ diese Wechselwirkungen

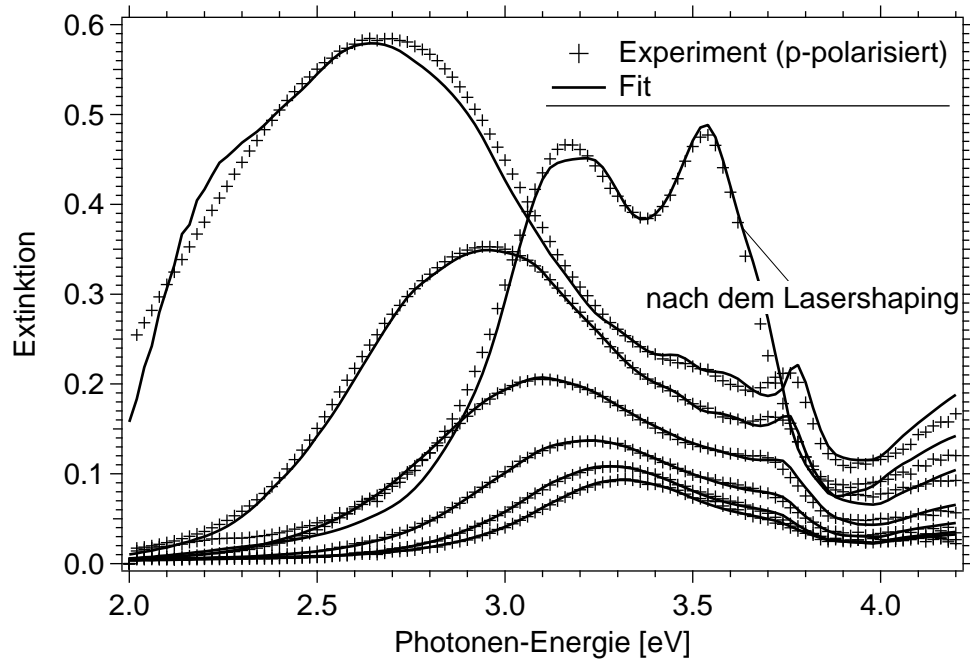


Abbildung 4.3: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell zwei.

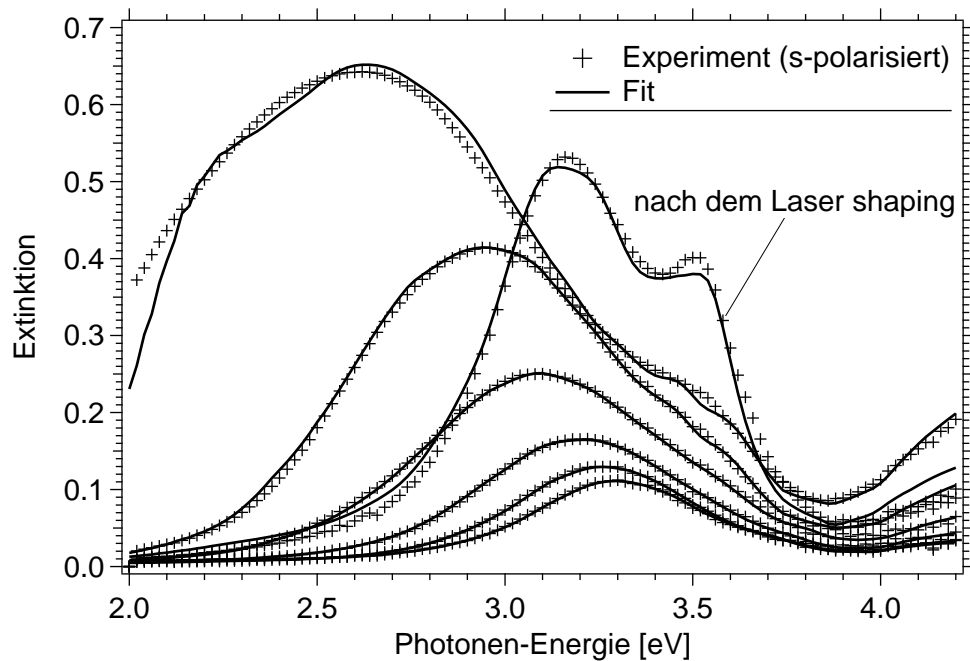


Abbildung 4.4: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell zwei.

| τ_{total} [nm] | $\tau_{kleineCluster}$ [nm] | $(h/d)_{max}$ | R_{min} [nm] | $\Delta\epsilon_1$ [meV] |
|---------------------|-----------------------------|---------------|----------------|--------------------------|
| 0,80 | 0,74 | 0,55 | 2,36 | -12,1 |
| 0,86 | 0,69 | 0,54 | 3,14 | 1,4 |
| 1,10 | 0,77 | 0,5 | 4,49 | 25,7 |
| 1,62 | 0,83 | 0,48 | 6,65 | 74,3 |
| 2,60 | 0,72 | 0,46 | 9,28 | 122,9 |
| 4,84 | 0,91 | 0,37 | 13,55 | 131 |
| 3,52 | 1,12 | 0,51 | 37,36 | 95,9 |

Tabelle 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 (letzte Zeile).

durch eine effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} . Da in diesem Modell die Bildladungsdipolwechselwirkung nicht mehr explizit berücksichtigt wird, erübrigt sich die Unterscheidung zwischen sphäroidischer und halbsphäroidischer Clusterform. Die Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen Extinktionsspektren von Silberclustern zusammen mit auf dem Modell drei basierenden theoretisch berechneten Spektren, Tabelle 4.3 listet die zugehörigen Fitparameter auf. Die Fits geben die Extinktionsspektren genauso gut wieder wie die auf Modell eins und zwei beruhenden Fits. Die effektive Dielektrizitätskonstante scheint aber für die ersten vier Spektren unrealistisch niedrig. Möglicherweise beruhen diese niedrigen Werte darauf, daß das Modell für „kleine“ Cluster nur ein Aspektverhältnis von eins zulässt. Die gesamte Silberbedeckung stimmt vor allem bei den hohen Bedeckungen gut mit den Ergebnissen aus den vorherigen Modellen überein. Die Maxima in der Verteilung der Achsenverhältnisse sind allerdings systematisch niedriger als bei den Modellen eins und zwei. Die benachbarten Nanopartikel sorgen dafür, daß die Partikel in Bezug auf ihre Plasmonenresonanz flacher erscheinen.

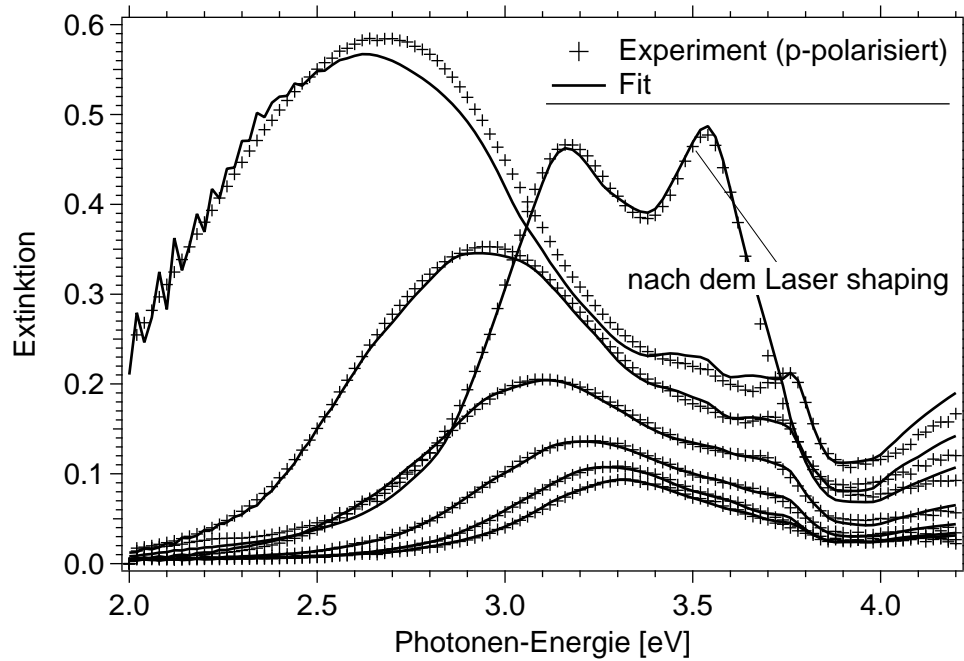


Abbildung 4.5: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell drei.

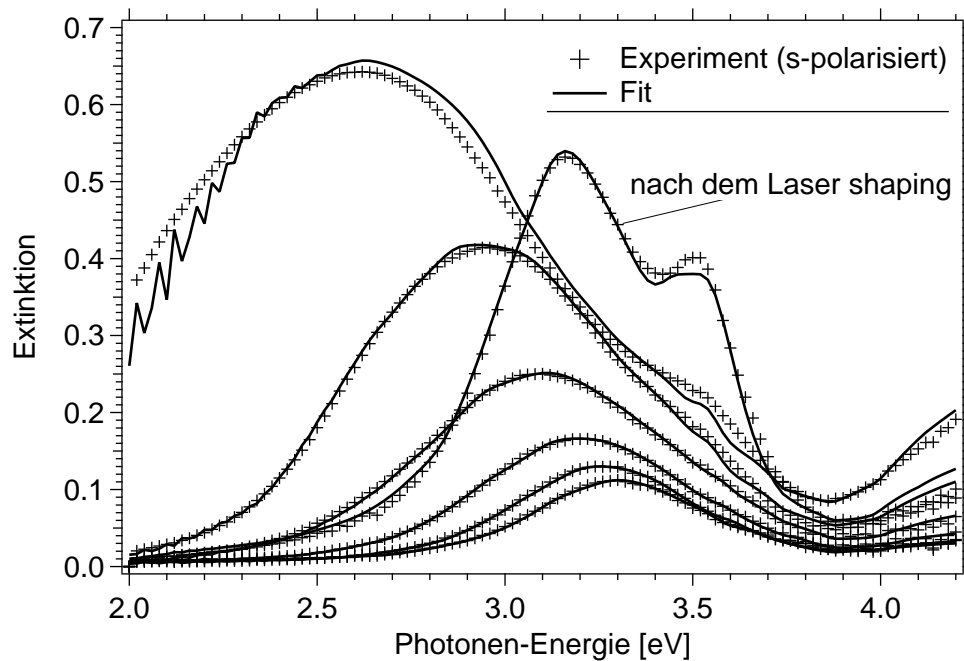


Abbildung 4.6: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell drei.

| τ_{total} [nm] | $\tau_{kleineCluster}$ [nm] | $(h/d)_{max}$ | ϵ_{eff} | $\Delta\epsilon_1$ [meV] |
|---------------------|-----------------------------|---------------|------------------|--------------------------|
| 1,08 | 0,57 | 0,25 | 0,6 | -2,3 |
| 1,02 | 0,46 | 0,28 | 0,72 | 3 |
| 1,22 | 0,46 | 0,28 | 0,8 | 46,1 |
| 1,75 | 0,44 | 0,25 | 0,81 | 96,4 |
| 2,72 | 0,45 | 0,21 | 0,91 | 124,7 |
| 4,77 | 0,57 | 0,14 | 0,93 | 130 |
| 3,39 | 1,1 | 0,46 | 1,2 | 108 |

Tabelle 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 (letzte Zeile).

4.1.4 Modell 4

Das Modell vier „ersetzt“ wie das Modell drei die wichtigsten physikalischen Wechselwirkungen durch eine effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} . Es gilt aber die Nebenbedingung, daß $\epsilon_{eff} \geq 1$ sein muß. Mit dieser Nebenbedingung sollen die unrealistisch niedrigen Werte für ϵ_{eff} aus dem Modell drei vermieden werden. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen Extinktionsspektren von Silberclustern zusammen mit auf dem Modell vier basierenden theoretisch berechneten Spektren. Tabelle 4.4 listet die zugehörigen Fitparameter auf. Die Fits sind schlechter als die Fits aus den bisherigen Modellen. Trotzdem zeigen sie dennoch eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Außer der genannten Randbedingung ergeben sich aus Modell vier recht ähnliche Parameter wie aus dem Modell drei. Vor allem die gesamte Silberbedeckung stimmt mit den Ergebnissen aus den vorherigen Fits überein. Damit erweist sich die Extinktionsspektroskopie als ein sehr empfindliches Instrument, um die Silberbedeckung zu bestimmen. Auch die Verschiebung der Position der Plasmonenresonanz der kleinen Cluster liefert ähnliche Werte wie bisher. Analog zum Modell drei sorgen die benachbarten Cluster für jedenfalls in Bezug auf ihre Resonanzposition flachere Nanopartikel, was sich in systematisch niedrigeren Werten der Maxima der Verteilung der Achsenverhältnisse widerspiegelt. Tabelle 4.4 listet die wichtigsten Clustereigenschaften auf.

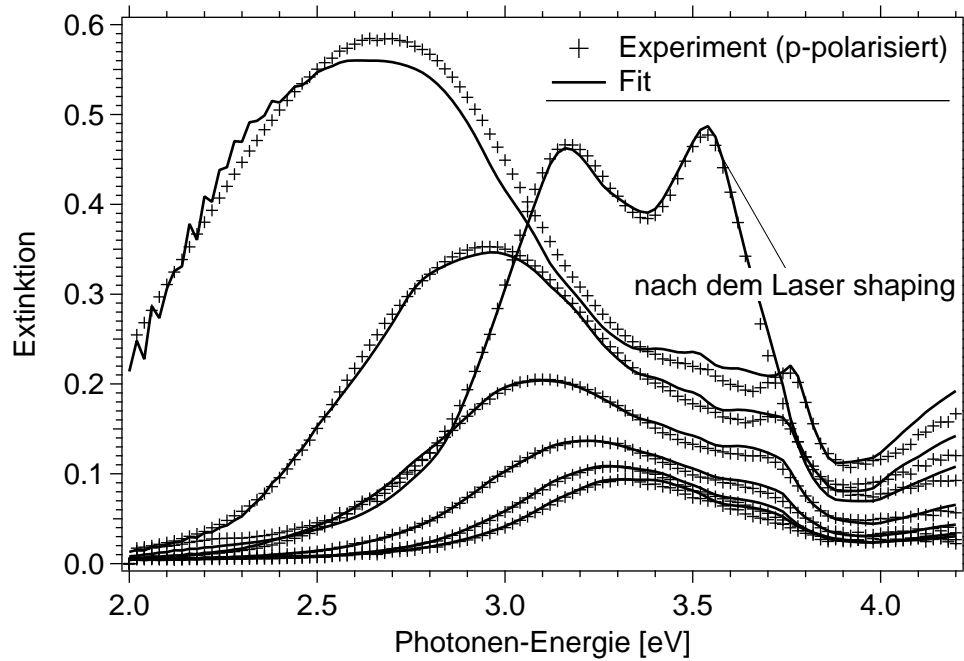


Abbildung 4.7: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell vier.

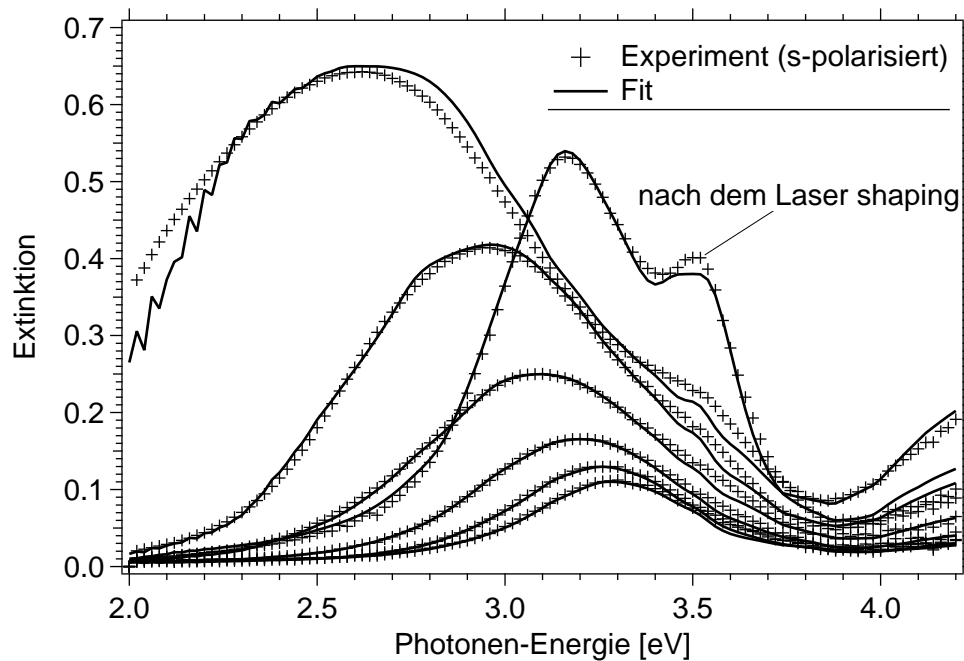


Abbildung 4.8: Extinktionsspektren von Silberclustern. Die Fits basieren auf dem Modell vier.

| τ_{total} [nm] | $\tau_{kleineCluster}$ [nm] | c/a_{max} | ϵ_{eff} | $\Delta\epsilon_1$ [meV] |
|---------------------|-----------------------------|-------------|------------------|--------------------------|
| 0,76 | 0,30 | 0,43 | 1 | 105,7 |
| 0,82 | 0,30 | 0,39 | 1 | 78,3 |
| 1,07 | 0,39 | 0,35 | 1 | 115,3 |
| 1,62 | 0,44 | 0,29 | 1 | 122 |
| 2,65 | 0,48 | 0,25 | 1 | 108,4 |
| 4,77 | 0,66 | 0,14 | 1 | 108 |
| 3,39 | 1,09 | 0,46 | 1,2 | 83,9 |

Tabelle 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 (letzte Zeile).

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die hier vorgestellten vier Modelle die gemessenen Extinktionsspektren sehr gut wiedergeben. Die aus den Fits errechneten Werte für die Silberbedeckung stimmen innerhalb der verschiedenen Modelle überein. Die Extinktionsspektroskopie erweist sich als ein sehr empfindliches Instrument, um die Silberbedeckung zu bestimmen.

4.2 Silbercluster mit Adsorbaten

In dem folgenden Abschnitt wird gezeigt, wie mit Extinktionsspektroskopie und thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) die eben dargestellten Resultate im Rahmen eines anderen theoretischen Modells (Core-Shell-Modell) bestätigt werden konnten. Darüber hinaus erwies sich diese Meßmethode als äußerst sensitiv auf die absolute Höhe der Silbercluster.

Für die Messungen wurden die Adsorbate Xenon und Benzol auf die Silbercluster dosiert. Mit wachsender Adsorbatbedeckung wurde eine Rotverschiebung der Plasmonenmoden beobachtet (Abb. 4.9). Es gibt mehrere Effekte, die die Änderung in der Resonanzposition in Abhängigkeit von der Bedeckung verursachen können:

1. Dielektrische Abschirmung durch die Polarisierbarkeit der Adsor-

batschicht.

2. Die elektronische Oberflächenstruktur des Clusters wird durch Chemisorption der Adsorbate verändert.
3. Reaktionen der Adsorbate mit der Clusteroberfläche beeinflussen die Oberflächenspannung des Clusters und somit ändert sich die Form des Clusters.
4. Es bildet sich eine Mischschicht aus Adsorbat und Clustermaterial. Als Folge schrumpft der Kern, bis am Ende ein Mischcluster entsteht.

Wenn die Dielektrizitätskonstante der Adsorbatschicht kleiner ist als die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums, so bewirkt die dielektrische Abschirmung eine Blauverschiebung der Plasmonenresonanzen. Im umgekehrten Fall werden sie rotverschoben. Sollten die Adsorbate mit dem Cluster reagieren, so erhält man durch eine Änderung der Form des Clusters und/oder einen Elektronentransfer¹ vom Cluster in die Adsorbatschicht einen weiteren Beitrag zur Rotverschiebung. Ein Elektronentransfer von der Adsorbatschicht in den Cluster bewirkt eine Blauverschiebung.

In unseren Experimenten können wir mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die beobachtete Rotverschiebung der Plasmonenresonanz auf dielektrischer Abschirmung beruht. Nachdem die Verschiebung sättigte, wurde die Probe auf 273 K hochgeheizt. Anschließend wurde sie wieder auf 90 bzw. 40 K heruntergekühlt und ein Weißlichtspektrum aufgenommen. Dieses Spektrum war identisch mit dem Weißlichtspektrum, das vor dem Dosieren aufgenommen wurde (Abb. 4.9 für Xenon). Wir folgern daraus, daß der Cluster sich in seiner Form und Größe nicht ändert. Zudem ist zumindest Xenon ein Edelgas und somit auf Grund seiner abgeschlossenen Elektronenhülle chemisch inert. Abbildung 4.9 zeigt Weißlichtspektren von Silberclustern mit wachsender Xenonbedeckung (dünne, durchgezogene Linien). Deutlich ist zu erkennen, daß mit wachsender

¹Die Energie der Plasmonenresonanz ist proportional zu \sqrt{N} , N ist die Anzahl der freien Leitungselektronen des Clusters pro Volumeneinheit.

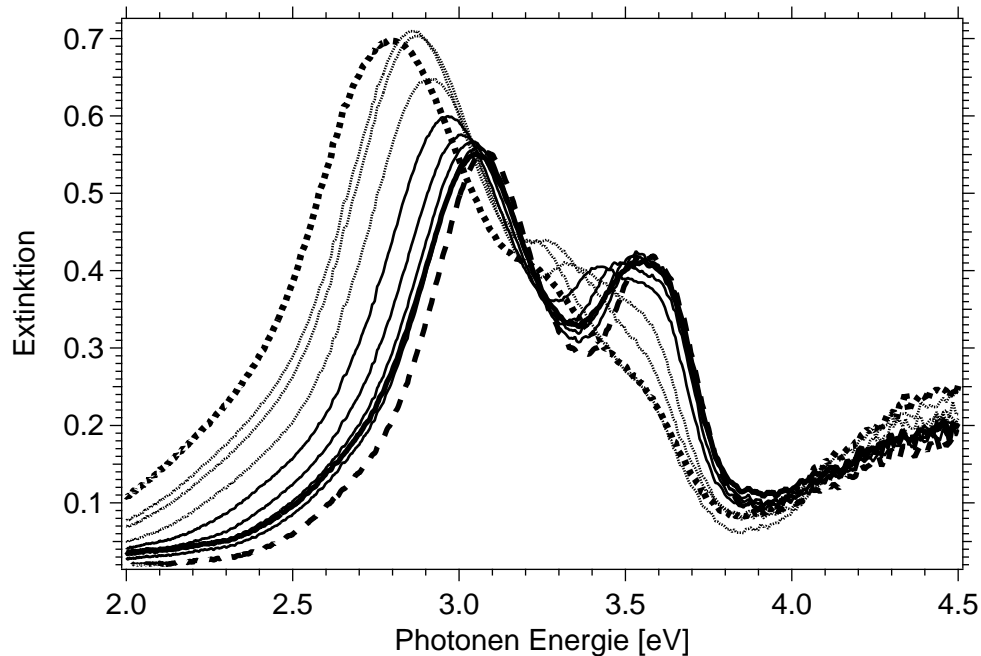


Abbildung 4.9: Plasmonenverschiebung mit wachsender Xenonbedeckung (dünne, durchgezogene Linien), Extinktionsspektrum (eng gestrichelte Linie) von „annealten“ Xenon auf Silbercluster (siehe Text), Extinktionsspektrum (lang gestrichelte Linie) nach thermischer Desorption der Xenonschicht.

Xenonbedeckung die Verschiebung der Plasmonenresonanzen sättigt. Die gestrichelte Linie zeigt das Spektrum nach Annealen der Adsorbatschicht, die dicke Linie das Spektrum nach thermischer Desorption des Xenons für p-polarisiertes Licht. Es stimmt mit dem Spektrum der unbedeckten Cluster überein.

Die weitere Auswertung der Spektren erfolgt später. Im folgenden soll kurz beschrieben werden, wie die Adsorbatsbedeckung mit Hilfe von TDS-Messungen bestimmt wurde. Zunächst wurde Silber auf das Quarzsubstrat aufgedampft, bis die Extinktion ihren Maximalwert von eins erreichte. Anschließend wurde der Silberfilm thermisch ausgeheizt (annealt), indem die Probe auf bis zu 473 K hochgeheizt wurde. Nach dem Herunterkühlen auf 40 bzw. 90 K wurden die Adsorbate auf dem Silberfilm dosiert und anschließend durch kontrolliertes Hochheizen mit einer linearen

Rampe von 0,25 K/s wieder desorbiert. Diese langsame Heizrampe war aus zwei Gründen notwendig. Zum einen wird dadurch eine möglichst homogene Temperaturverteilung garantiert, zum anderen brach das Quarzplättchen bei schnelleren Heizrampen. Das Dosieren geschah durch das Pinholeröhrchen, was bis auf 1 mm an die Probe herangefahren wurde². Diese Prozedur ermöglichte ein lokal definiertes Dosieren auf der Probe und vermied somit eine Verschmutzung des restlichen Probenhalters. Trotz dieser Sorgfalt adsorbierten Moleküle an Teilen des Probenhalters. Das zeigte sich dadurch, daß im TDS-Spektrum ein sogenannter Vorpeak vor dem eigentlichen Desorptionssignal auftrat.

Abbildung 4.10 zeigt TDS-Spektren von Xenon auf einem Silberfilm. Es werden drei Peaks bei 72, 74 und 93 K beobachtet, wobei die beiden Peaks bei 93 und 74 K mit wachsender Xenonbedeckung sättigen. TDS-Messungen von Xenon auf Silbereinkristalloberflächen (Ag (111)) zeigen zwei Peaks: Einen sättigenden Peak bei 85 K und einen nicht sättigenden Peak bei 63 K. Der Peak bei 85 K wurde der Xenonmonolage und der Peak bei 63 K der Multilage zugeordnet [53]. Aus diesem Grund wird in unseren Messungen der Peak bei 93 K der Xenonmonolage zugeordnet und der Peak bei 72 K wird der Desorption der Multilage zugeschrieben. Das weitere Maximum bei 74 K wird der Desorption der zweiten Lage zugeordnet. Im Vergleich zu den TDS-Messungen vom Silber(111)-Kristall sind die Peaks hier um 8–10 K zu höheren Temperaturen hin verschoben, was vermutlich auf eine leicht verzögerte Erwärmung des Thermoelements auf Grund der schlechten Wärmeleitfähigkeit von Quarz zurückzuführen ist. Bei genauerer Betrachtung der Spektren fällt auf, daß der Monolagenpeak mit wachsender Bedeckung leicht weiterwächst. Dieser Effekt ist ein experimentelles Artefakt und ist auf den endlichen Abstand des Pinholeröhrchens von der Oberfläche zurückzuführen, wodurch einige Moleküle, die von der Oberfläche reflektiert werden, vom Rand des Röhrchens auf die Probe zurückgeworfen werden. Damit wird mit längerer Dosierung die

²Bei der Extinktionsspektroskopie wurde zusätzlich überprüft, ob der Weißlichtpunkt in der Mitte der dosierten Fläche lag. Damit wurden Effekte, die durch Inhomogenitäten in der Bedeckung am Rande der dosierten Fläche bedingt sein könnten, minimiert.

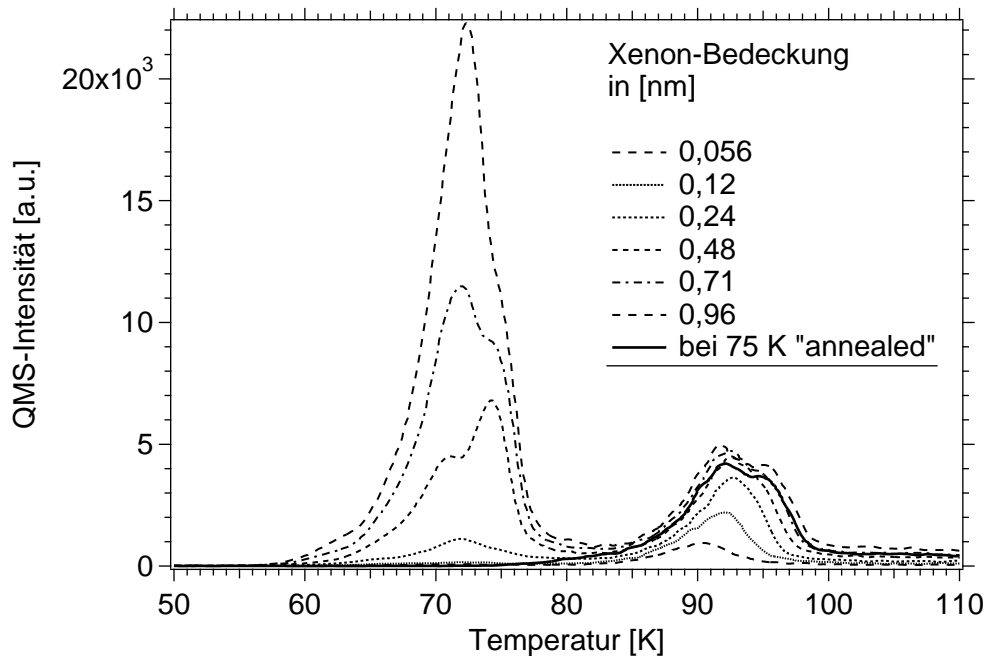


Abbildung 4.10: TDS-Spektren von Xenon auf einem Silberfilm

exponierte Fläche größer und der Monolagenpeak wächst weiter leicht an.

Für die Normierung der Adsorbatbedeckung wurde die Monolage als vollständig gesättigt angesehen, wenn der Multilagenpeak anfang, im Spektrum zu erscheinen. Der Hintergrunddruck im Gassystem während des Dosierens und die Dosierzeit sind zwei bekannte Größen. Dann lässt sich die $Dosis = Hintergrunddruck \times Dosierzeit$ in Monolagen ausdrücken. Der Hintergrunddruck während des Dosierens betrug bei Xenon 0,45 mbar. Nach 40 Sekunden Dosieren war die Monolage gesättigt. Für Xenon entspricht eine Monolage 0,35 nm. Dieser Wert entspricht wiederum einer Schichtdicke (Lagenabstand im Xenon-Festkörper in (111)-Richtung) [54]. Der Hintergrunddruck während des Dosierens betrug bei Benzol 1 mbar. Nach 20 s wurde die Monolage als gesättigt angesehen. Beim Abschätzen der Schichtdicke bei Benzol stößt man auf eine Schwierigkeit. So ist von der Kupfer-Einkristalloberfläche bekannt [55], daß die erste Lage Benzol parallel zur Oberfläche liegt. Bei Bedeckungen zwischen ei-

ner und zwei Lagen richten sich die Moleküle in der zweiten Schicht mit zunehmender Bedeckung auf. Die abgeschlossene, zweite Schicht steht fast senkrecht auf der ersten Schicht. Aus den Bindungslängen des Moleküls [51] wurde für die Monolage die Dicke der ersten Lage zu 2,5 Å und die der zweiten Lage zu 5 Å abgeschätzt [55, 56]. Daten zur Struktur der dritten und der nachfolgenden Lagen wurden nicht gefunden. Weil es sehr unwahrscheinlich ist, daß auch die Benzolmoleküle in den folgenden Schichten weiterhin senkrecht auf der darunter liegenden Schicht stehen, wurde die Schichtdicke einer Lage auf 2,5 Å gesetzt. Wie die Rechnungen zeigen, liefert diese sicherlich stark vereinfachende Annahme quantitativ übereinstimmende Ergebnisse mit den Ergebnissen aus den Berechnungen mit Xenon.

TDS-Messungen von Benzol auf dem Silberfilm (nicht gezeigt) sehen ähnlich aus wie Messungen von Benzol auf einer Silber-Einkristalloberfläche [57]. Der Monolagenpeak liegt bei um die 208 K, der Multilagenpeak bei um die 160 K.

Im Rahmen der TDS-Messungen wurden die Adsorbate auf der reinen Quarzoberfläche, auf dem Silberfilm und auf den Clustern dosiert. Die TDS-Spektren (siehe Abbildung 4.11 für Xenon auf Quarz) von der Quarzoberfläche zeigen für beide Adsorbate einen einzigen Desorptionspeak. Mit wachsender Bedeckung sättigt dieser nicht und es war auch kein zweiter Peak zu beobachten: Es kann somit nicht zwischen dem Monolagen- und Multilagenpeak unterschieden werden. Die Bindungsenergie zwischen Xenon oder Benzol und Quarz und zwischen den Xenon- oder Benzolschichten untereinander ist offensichtlich ähnlich. Die Abbildungen 4.12 und 4.13 zeigen TDS-Spektren von Xenon bzw. Benzol auf Silberclustern (55 % bzw. 20 % maximale Extinktion, s-polarisiertes Licht). Sowohl auf dem Silberfilm, als auch auf der mit Silberclustern präparierten Quarzoberfläche konnte klar zwischen der Monolage und Multilage unterschieden werden. Damit ergibt sich folgendes Bild für die Adsorption von Xenon und Benzol auf den Clustern: Xenon und Benzol adsorbieren bei niedrigen Bedeckungen bevorzugt auf den Silberclustern und/oder

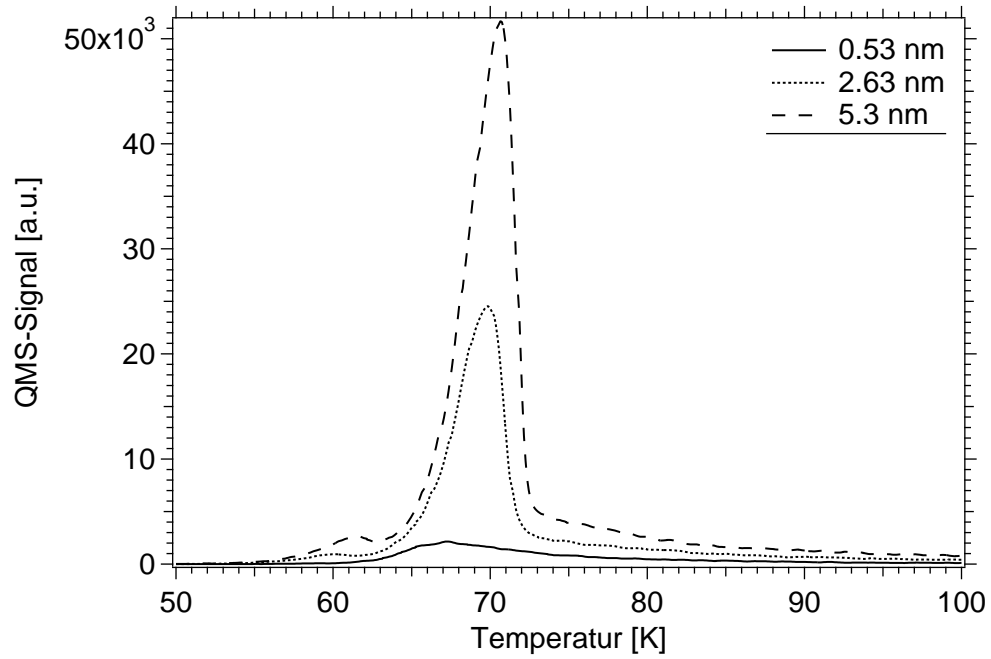


Abbildung 4.11: TDS-Spektren von Xenon auf Quarz

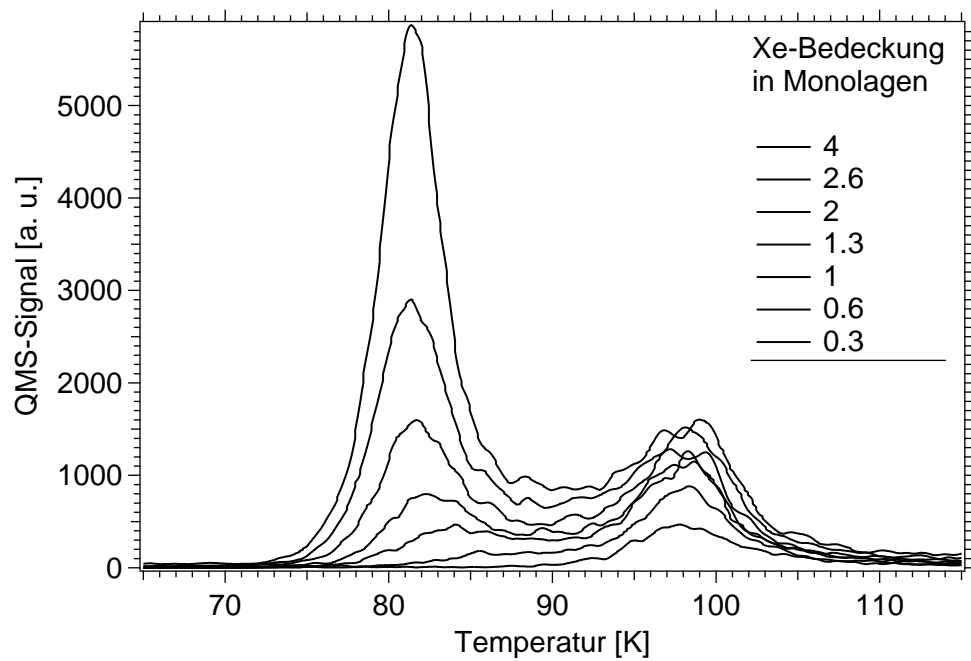


Abbildung 4.12: TDS-Spektren von Xenon auf Silberclustern, 55 % maximale Extinktion, s-polarisiertes Licht

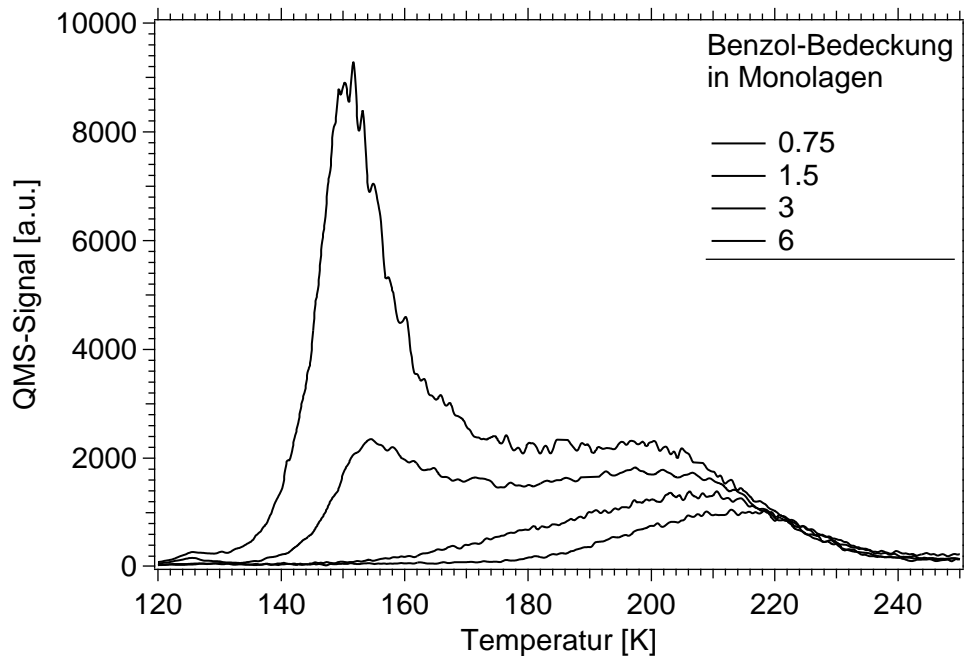


Abbildung 4.13: TDS-Spektren von Benzol auf Silberclustern, 20 % maximale Extinktion, s-polarisiertes Licht

diffundieren nach der Adsorption auf dem Quarz zu den Clustern hin auf Grund der höheren Bindungsenergie des Clusters. Erst bei Dosierungen von über einer Monolage fangen die Adsorbate zusätzlich auf der Quarzoberfläche an zu wachsen.

4.2.1 Analyse der Plasmonenresonanzverschiebung

Die Formel 2.44 aus dem Unterabschnitt 2.2.2 war die Grundlage für die im folgenden gezeigten Fits der beobachteten Plasmonenverschiebung mit wachsender Adsorbatbedeckung. Der verwendete Parametersatz bestand aus: ϵ_a , Dielektrizitätskonstante des umgebenen Mediums ohne Adsorbate (also Vakuum + Quarz), ϵ_{Shell} , Dielektrizitätskonstante des Adsorbats, das Achsenverhältnis des Clusters c/a , die Achse c und die Adsorbatdicke d . Die Daten wurden auf drei unterschiedlichen Wegen gefittet:

1. Ausgehend von den Ergebnissen aus dem vorherigen Abschnitt

wurde ϵ_a bei 1,2 festgehalten. Aus der gemessenen Resonanzposition der (1,1)-Mode bei unbedeckten Clustern erhält man das Achsenverhältnis des Clusters. In einem zweiten Schritt wurde angenommen, daß sich dieses mit wachsender Adsorbatbedeckung nicht ändert (Plasmonenverschiebung ist ein rein dielektrischer Effekt.). Somit sind das Achsenverhältnis des Clusters und die Resonanzposition am Ende der Plasmonenverschiebung bekannt. Daraus ergibt sich die Dielektrizitätskonstante ϵ_{Shell} . Als letzter freier Parameter wurde jetzt c variiert, bis der Fit die experimentellen Daten optimal wiedergab.

2. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_{Shell} wird auf den Wert der Dielektrizitätskonstante der Adsorbate in der kondensierten Phase auf $\epsilon_{Xe} \approx \epsilon_{Benzol} \approx 2,3$ [51] gesetzt. Wiederum erhält man das Achsenverhältnis des bedeckten Clusters aus der gemessenen Resonanzposition, nimmt an, daß dieses gleich dem Achsenverhältnis des unbedeckten Clusters ist und berechnet ϵ_a . Die Halbachse c wird im letzten Schritt variiert.
3. Bei den Messungen mit Xenon konnte noch ein dritter Weg gegangen werden. Ausgehend von der Position der (1,1)- und der (1,0)-Mode beim unbedeckten Cluster wurde das dazu passende Achsenverhältnis und die Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums ϵ_a berechnet. Diese Möglichkeit bestand nicht bei den Messungen mit Benzol, weil der CCD-Chip im Spektrometer, der uns bei diesen Messungen zur Verfügung stand, nur für Wellenlängen > 400 nm sensitiv war. Deshalb konnte die (1,0)-Mode, die bei um die 344 nm liegt, nicht beobachtet werden.

Die Abbildungen 4.14 und 4.15 zeigen die Abhängigkeit der (1,1)-Mode von der Xenonbedeckung. Die Extinktion der (1,1)-Mode vor der Adsorbatdosierung betrug im s-polarisiertem Spektrum maximal 16 % (Abbildung 4.14) bzw. maximal 61 % (Abbildung 4.15). Die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen die Abhängigkeit der (1,1)-Mode von der Benzolbe-

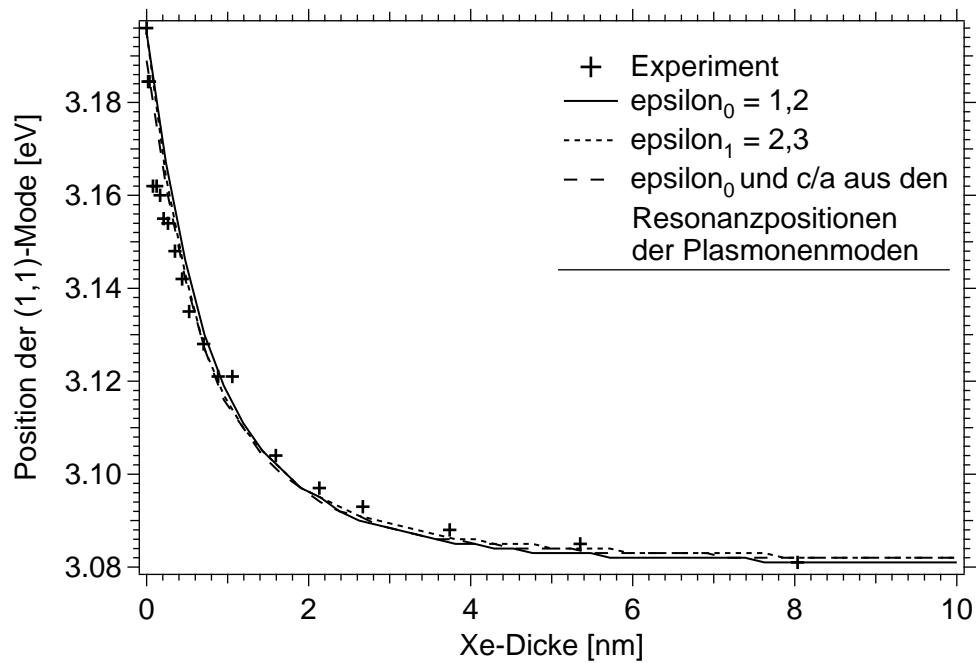


Abbildung 4.14: Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Xenonbedeckung (16 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel).

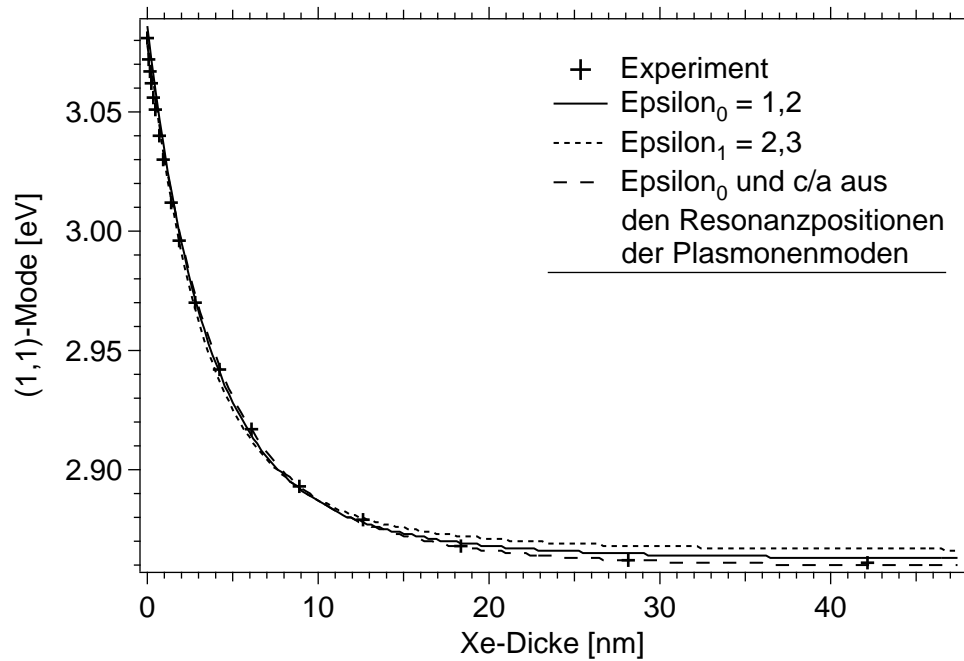


Abbildung 4.15: Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Xenonbedeckung (61 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel).

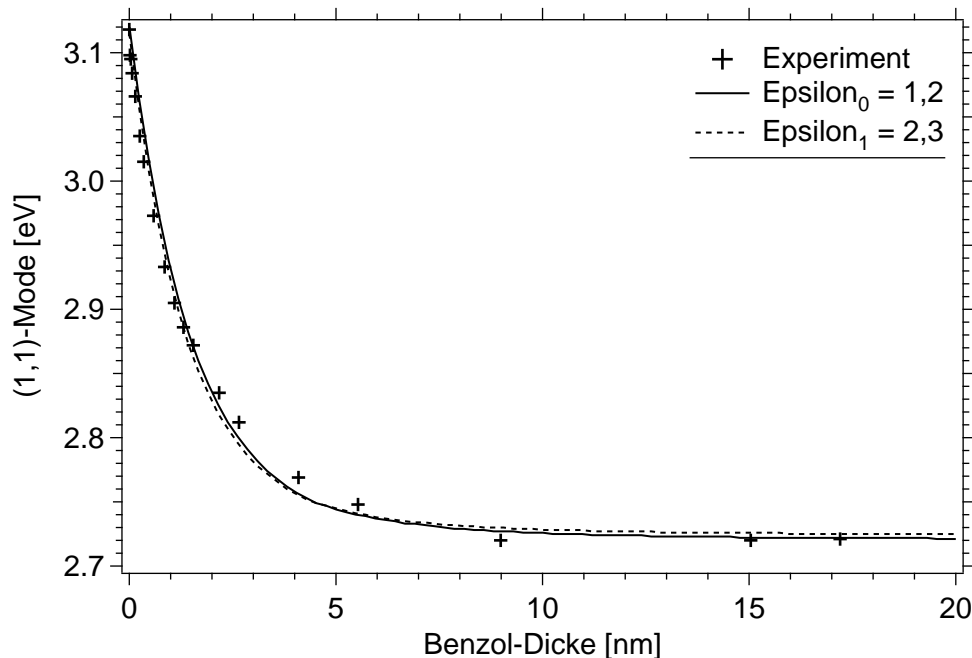


Abbildung 4.16: Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Benzolbedeckung (20 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel).

deckung. Die Extinktion der (1,1)-Mode vor der Adsorbatdosierung betrug im s-polarisiertem Spektrum maximal 20 % (Abbildung 4.16) bzw. maximal 57 % (Abbildung 4.17). Die in den vier Abbildungen eingezeichneten Fits beruhen auf dem Core-Shell-Modell. Die Cluster in den Abbildungen 4.14 und 4.16 wurden nicht mit der Technik des Laser shapings behandelt, die Cluster bei den hohen Bedeckungen (Abbildung 4.15 und 4.17) im Gegensatz dazu schon. Deutlich ist zu sehen, daß bei den niedrigen Bedeckungen die Resonanzverschiebung schon nach einer Bedeckung von einigen Nanometern sättigt, wohingegen bei den hohen Bedeckungen durchaus 10–20 nm Adsorbatbedeckung benötigt werden, bis die Verschiebung aufhört. In der Tabelle 4.5 sind die aus den Fits berechneten Parameter ϵ_{ar} , ϵ_{Shell} , c/a , c , $2a$ aufgeführt sowie zum Vergleich dazu ausgewählte Clusterparameter aus den Berechnungen für die unbedeckten Cluster aus dem vorherigen Abschnitt 4.1. Es läßt sich ein Zusammenhang zwischen dem Parameter τ_{total} , der Dicke eines homogenen Silberfilms, der die glei-

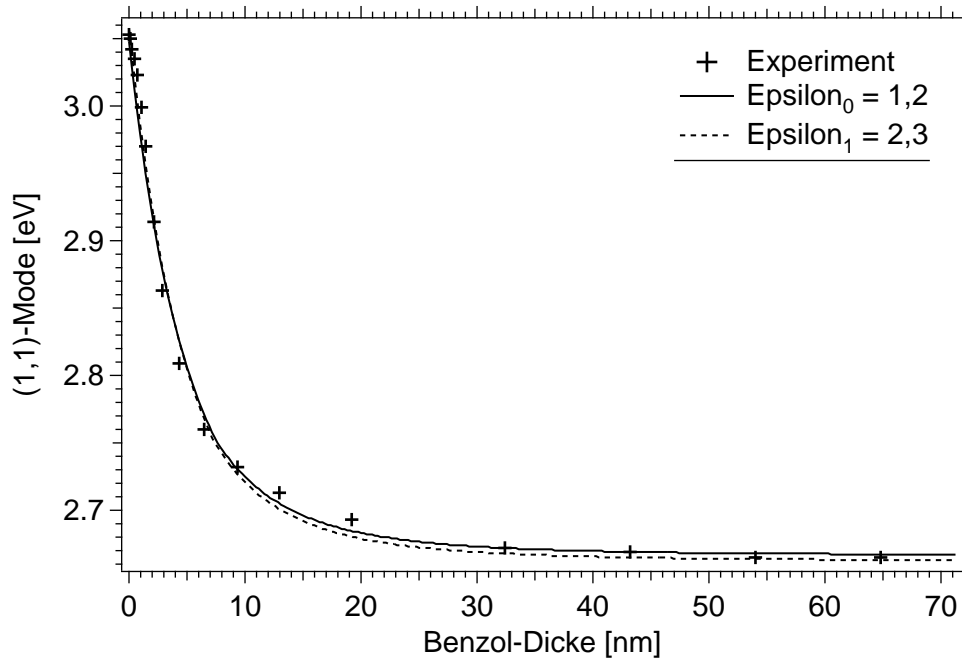


Abbildung 4.17: Die Position der (1,1)-Mode in Abhängigkeit von der Benzolbedeckung. (57 % maximale Extinktion (s-polarisiert) der unbedeckten Nanopartikel)

| | C_6H_6 (20 %) | C_6H_6 (57 %) | Xe (16 %) | Xe (61 %) |
|---------------------|-----------------|-----------------|--------------------|---------------------|
| ϵ_{Shell} | 2,06 (2,3) | 1,96 (2,3) | 1,44 (2,3) [1,72] | 1,64 (2,3) [1,87] |
| ϵ_a | 1,2 (1,36) | 1,2 (1,38) | 1,2 (1,92) [1,45] | 1,2 (1,7) [1,38] |
| c/a | 0,44 (,51) | 0,38 (0,46) | 0,51 (1,01) [0,65] | 0,41 (,64) [0,48] |
| c [nm] | 1,9 (2) | 5,8 (6,2) | 1,4 (2,2) [1,7] | 4,7 (5,9) [5,6] |
| $2a$ [nm] | 8,6 (7,8) | 30,5 (26,9) | 5,5 (4,4) [5,2] | 22,9 (16,25) [23,3] |
| R_{min} [nm] | 5,5 | 37,36 | 5,5 | 37,36 |
| τ_{total} [nm] | 1,35 | 3,5 | 1,35 | 3,5 |
| $\frac{3\tau}{a}$ | 0,47 (0,52) | 0,34 (0,39) | 0,47 (0,92) [0,77] | 0,34 (0,65) [0,45] |

Tabelle 4.5: Die Clusterparameter wurden aus dem Core-Shell-Modell und aus dem Fitmodell 2 des Abschnitts 4.1.2 berechnet. Nach Modell 1 gewonnene Werte ohne Klammern, nach Modell 2 bzw. 3 gewonnene Werte in runden bzw. eckigen Klammern.

che Menge an Silber enthält wie die Nanopartikel und der Höhe h der Nanopartikel herstellen. Für einen Halb-Sphäroiden bzw. Sphäroiden mit der Höhe h hängen das Volumen V und die vom (Halb)-Sphäroiden bedeckte Substratfläche F wie folgt zusammen:

$$V = \frac{2 \cdot F \cdot h}{3} \quad (4.2)$$

Eine unterste Abschätzung für h erhält man, wenn man annimmt, daß die gesamte Substratoberfläche mit Clustern bedeckt ist: $h = 3\tau_{total}/2$. Des weiteren wird für die nächste Abschätzung angenommen, daß die Cluster Halbkugeln (Kontaktwinkel von 90° und einem Aspektverhältnis von $1/2$) sind. Dann ist die Fläche der Halbkugel:

$$S = 2\pi h^2 = \frac{3V}{h} \quad (4.3)$$

und damit ist das Verhältnis zwischen der Oberfläche des Clusters, die dem Vakuum exponiert ist, und der Substratoberfläche:

$$\frac{3\tau_{total}}{h}. \quad (4.4)$$

Dieses Verhältnis kann direkt gemessen werden, indem die Dosis ($mbar \cdot s$), die erforderlich war, um die Monolage von Xenon oder Benzol auf einer Substratoberfläche mit Clustern zu sättigen, mit der Dosis, die erforderlich war, um die jeweilige Monolage auf einem homogenen Silberfilm zu sättigen, miteinander vergleicht. Aus diesen Vergleichen ergibt sich, daß die erforderliche Dosis für die Sättigung des Monolagenpeaks auf dem Silberfilm die gleiche ist, wie für die Sättigung des Monolagenpeaks auf der Clusteroberfläche. Und damit ist $h \approx 3\tau_{total}$. Mit den Werten von τ_{total} aus dem vorherigen Abschnitt sollte die Höhe der kleinen Cluster bei $\approx 4,05$ nm und die der großen Cluster bei $\approx 10,5$ nm liegen. Tatsächlich ergeben die Fits für die Verschiebung der Plasmonenresonanzen eine Höhe ($2 \cdot c$) für die kleinen Cluster (20 % maximale Extinktion im s-polarisiertem Spektrum) von $\approx (3,9 \pm 0,1)$ nm bzw. für die großen Cluster (57 % maximale

Extinktion im s-polarisiertem Spektrum) von $\approx (12 \pm 0,4)$ nm bei Benzol als Adsorbat. Bei den Fits mit Xenon als Adsorbat ergibt sich eine Höhe für die kleinen Cluster (16 % maximale Extinktion im s-polarisiertem Spektrum) von $\approx (3,5 \pm 0,9)$ nm und für die großen Cluster (61 % maximale Extinktion im s-polarisiertem Spektrum) von $\approx (10,8 \pm 0,6)$ nm.

Des weiteren zeigt sich, daß a stärker wächst (um ca. einen Faktor 3,5–4) als die Bedeckung τ (um ca. einen Faktor 2,6). Die Zahl der Cluster nimmt mit wachsender Bedeckung ab, dafür wird der einzelne Cluster größer. Dieser Prozeß wird Ostwald-Reifung genannt.

Es ergibt sich jetzt folgendes Gesamtbild für den Wachstumsprozeß der Silbercluster auf der Quarzoberfläche: Für kleine Silberbedeckungen dominieren viele kleine, vorwiegend runde, Cluster. Mit zunehmender Silberbedeckung gewinnt die Ostwald-Reifung einen immer stärkeren Einfluß. Das zeigt sich in der Zunahme von dem Parameter R_{min} , welcher ja den minimalen Cluster-Cluster-Abstand bezeichnet. Durch das Laser shaping wird Silber von der Oberfläche desorbiert (τ_{tot} nimmt ab.). Gleichzeitig steigt die Anzahl der kleinen Clustern ($\tau_{kleineCluster}$ nimmt zu). Die Ostwald-Reifung wird zusätzlich durch die Erwärmung der Cluster beim Shaping verstärkt. Die Cluster werden mobiler, vereinen sich, formen neue größere Cluster und es entsteht eine leere Umgebung um den neu geformten Cluster. Die Geometrie der Cluster wird homogener, wie die Abnahme der Breite der Verteilung der Achsenverhältnisse zeigt.

In Experimenten der Arbeitsgruppe von Professor Träger wurden Silbercluster auf einer Quarzoberfläche mit Hilfe von AFM-Messungen untersucht [39, 58, 59]. Die Ergebnisse ergaben eine Ausdehnung von 12 nm in der Horizontalen ($2 \cdot a$) und 4 nm in der Vertikalen ($2 \cdot c$) bei Clustern mit einer maximalen Extinktion von 30 % der (1,1)-Mode im p-polarisiertem Spektrum und vor dem Laser shaping. Nach dem Laser shaping schrumpften die Cluster in der Horizontalen auf $2 \cdot a = 10$ nm. Die Höhe blieb gleich. Die AFM-Bilder zeigen auch eine Homogenisierung in der Größen- und Formverteilung der Cluster. Ein direkter Vergleich mit diesen Ergebnissen ist nicht ganz einfach, weil die maximale Extinktion bei den Träger-

Experimenten 30 % betrug, während wir bei um die 16–20 % bzw. bei um die 60 % maximale Extinktion gemessen haben. Unsere Ergebnisse zeigen aber, daß a überproportional mit der Bedeckung wächst und somit kann es sehr gut sein, daß die hier untersuchten Cluster tatsächlich doppelt so groß sind wie die von Träger untersuchten.

Es zeigt sich, daß das hier verwendete Modell die Geometrie der Cluster gut wiedergibt und im Einklang mit den Ergebnissen aus dem Abschnitt 4.1 steht (Insbesondere stimmen die Werte von a und R_{min} für kleine Cluster sehr gut überein.). Trotzdem enthält es aber so viele Abschätzungen, daß die Ergebnisse dennoch nur als semi-quantitativ angesehen werden sollten. Ein direkter Vergleich mit AFM-Messungen wäre wünschenswert, ist hier aber leider nicht möglich.

Abschließend noch eine Bemerkung zu den Werten der berechneten Dielektrizitätskonstanten ϵ_a und ϵ_{Shell} . Vergleicht man die Werte für ϵ_a und ϵ_{Shell} , so zeigen sich Unterschiede, insbesondere wenn man die Ergebnisse der beiden Adsorbaten miteinander vergleicht. Zunächst einmal ist festzuhalten, daß beim Benzol die berechneten Werte der Dielektrizitätskonstanten in etwa übereinstimmen. Wenn ϵ_a bei 1,2 festgehalten wird, findet man ein ϵ_{Shell} von 2,06 bei den kleinen Clustern bzw. von 1,96 bei den großen Clustern. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung wie der Wert von Benzol in der kondensierten Phase von ca. 2,3. Wenn der umgekehrte Weg beschritten und ϵ_{Shell} bei 2,3 festgehalten wird, so ergeben sich Werte von ϵ_a von 1,36 bei den kleinen Clustern bzw. 1,38 bei den großen Clustern. Diese Werte liegen nahe dem Wert von 1,2, welcher sich aus den Fits aus dem vorherigen Abschnitt ergeben hat (Träger gibt für seine Silbercluster auf Quarz einen gewichteten gemittelten Wert für ϵ von 1,37 an [60].).

Die Dielektrizitätskonstante eines Materials ist unter anderem von seiner Dichte abhängig. Präziser ausgedrückt gilt:

$$\epsilon - 1 \propto \text{Anzahl der Atome pro Volumeneinheit} \quad (4.5)$$

Bei den Xenonmessungen auf den Clustern mit hoher Bedeckung und mit Laser shaping wurde, nachdem in den Extinktionsspektren keine weitere Verschiebung beobachtet wurde, die Probe vorsichtig „annealt“. Dabei wurde sie auf eine Temperatur gebracht, die knapp unter der Desorptionstemperatur der Multilage lag. Nach einigen Minuten wurde sie abgekühlt. Während der gesamten Prozedur wurde das Xenonmassensignal am Massenspektrometer beobachtet, um sicherzustellen, daß kein Xenon von der Oberfläche desorbierte. Anschließend wurde ein Extinktionsspektrum aufgenommen. Das Ergebnis zeigt die Abbildung 4.9 am Anfang dieses Abschnitts: Die Plasmonenmoden verschieben sich und somit bestätigt sich die oben gemachte Erläuterung. Anscheinend ordnet sich Xenon auf der Oberfläche verhältnismäßig lose an. Erst wenn durch vorsichtiges Annealen die Atome mobiler werden, ordnen sie sich dichter aneinander.

Zusammenfassend kann man festhalten, daß es mit Hilfe von Extinktions- und TDS-Messungen und einem relativ einfachen theoretischen Modell möglich ist, Informationen, die ansonsten nur über verhältnismäßig aufwendige Techniken wie STM und AFM zugänglich sind, über die Oberflächenstruktur zu erhalten [61].

4.3 Photochemie

In dem folgenden letzten Abschnitt werden die Ergebnisse aus den Photochemieexperimenten präsentiert. Ziel war es, die Zeitskalen der durch die Femtosekundenlaserpulse auf der Oberfläche induzierten Reaktionen zu untersuchen. Als Meßmethode wurden Zwei-Puls-Korrelationsmessungen und Messungen des Desorptionssignals in Abhängigkeit von der Laserpulsenergie, sogenannte Fluenzabhängigkeitsmessungen, verwendet. Durch Zwei-Puls-Korrelationsmessungen ist es möglich, die Zeitskalen, auf der die ausgelösten Prozesse ablaufen, zu bestimmen. Die Fluenzabhängigkeitsmessungen lassen Rückschlüsse auf die Anzahl der am Prozeß beteiligten Photonen zu. Es wurden Experimente an zwei unterschied-

lichen Adsorbaten durchgeführt: Wasser und Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl. Die Arbeit an Wasser auf Silberclustern kann als abgeschlossen betrachtet werden und wurde bereits veröffentlicht [62]. Die Ergebnisse an dem Metallcarbonyl sind hingegen nur als vorläufig anzusehen.

4.3.1 Experimenteller Ablauf

Der erste Schritt im Experiment bestand darin sicherzustellen, daß die Reinheit des Adsorbats den Anforderungen an das Experiment genügt. Um das zu überprüfen, wurde das Adsorbat in die Kammer dosiert und das Restgasspektrum gemessen. Es kamen je nach Adsorbat unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, um die notwendige Reinheit zu erhalten. Bei Experimenten mit Wasser und Benzol genügte es, direkt am Adsorbatreservoir zu pumpen. Beim Dosieren von Xenon wurde das Gassystem mehrere Male mit Xenon geflutet und wieder abgepumpt. Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl wurde über das leak valve dosiert und bedurfte keiner speziellen Reinigungsprozedur. Das ist erstaunlich, weil zum Beispiel Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO}_5)$) ein hochreaktiver Metallkomplex ist, der sehr heftig mit den Edelstahlwänden eines Gassystems und einer UHV-Kammer reagiert. Um das zu vermindern, haben Yates et al. eine spezielle Passivierungsprozedur mit Sauerstoff für die Wände entwickelt [63]. Das von uns gemessene Massenspektrum von Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl stimmt aber mit dem vom *National Institute of Standards and Technology* (www.nist.gov) überein.

In einem zweiten Schritt wurde die Quarzprobe auf bis zu 473 K erhitzt, um sie von in der Kammer enthaltenen Restgasen wie Wasser zu säubern. Nachdem die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurden die Silbercluster präpariert. Anschließend wurde die Probe mit flüssigem Stickstoff oder Helium auf 90 bzw. 40 K abgekühlt. Das Adsorbat wurde in einer wohldefinierten Bedeckung dosiert. Die so vorbereitete Probe stand für eine Zwei-Puls-Korrelationsmessung zur Verfügung.

Es folgen die einzelnen Schritte eines Photochemieexperiments:

1. Die Schrittmotoren fahren die Probe zu einem frischen, noch nicht mit dem Laser bestrahlten Punkt auf der Probe.
2. Die Verzögerungsstrecke fährt zu einem neuen, zeitlichen Abstand zwischen den beiden Pulsen.
3. Der Shutter ist geschlossen und blockiert den Laserstrahl. Das Massensignal wird aufgezeichnet und später für die Auswertung von den Meßdaten als Hintergrundsignal abgezogen.
4. Der Shutter wird geöffnet und gibt eine definierte Anzahl an Einzelpulsen frei. Jedes Massensignal kann somit einem Puls zugeordnet werden.
5. Der Shutter wird geschlossen. Das Massensignal wird weiter gemessen.
6. Das Massenspektrometer schaltet auf eine neue Masse um.
7. Der Shutter bleibt noch geschlossen und das Massensignal wird für die spätere Auswertung als Hintergrundsignal aufgezeichnet.
8. Der Shutter wird wieder für eine bestimmte Anzahl an Einzelschüssen geöffnet und das Massensignal gemessen.
9. Der Shutter schließt, das Massensignal wird weiter gemessen.
10. Die Schritte 4–9 werden solange wiederholt, bis die Mehrzahl der an diesem Punkt adsorbierten Moleküle desorbiert sind.
11. Der Shutter wird geschlossen.
12. Es beginnt wieder bei 1.

Die Messung an einem Punkt auf der Probe dauerte im Schnitt 30 s. Bei den Photochemieexperimenten mit Wasser wurde die Probe nach einem

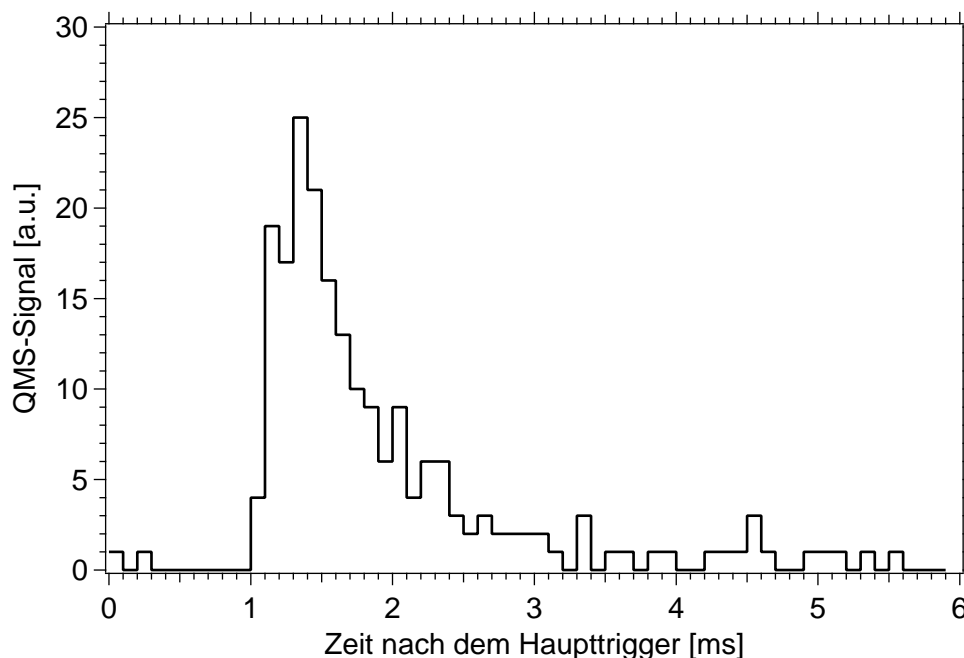


Abbildung 4.18: Flugzeitspektrum, H₂O-Multilage auf Silberclustern

Durchlauf auf 273 K hochgeheizt, um verbliebenes Wasser zu desorbieren. Danach stand sie wieder für ein weiteres Photochemieexperiment zur Verfügung. Es wurde mit Extinktionsspektroskopie überprüft, ob das Hochheizen mit anschließendem Herunterkühlen einen Einfluß auf die Form der Cluster hat. Dies war nicht der Fall. Beim Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl hingegen konnte die Probe nur ein Mal benutzt werden, weil Carbonylkomplexe während des Photochemieexperiments entstehen, die sich auch durch Hochheizen nicht desorbieren lassen.

Durch den Einsatz des Feulnercups (siehe Abschnitt 3.1.6) wird eine erhöhte Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers gegen eine reduzierte Zeitauflösung eingetauscht. Deshalb lassen sich aus den hier gezeigten Flugzeitspektren keine Informationen über die Geschwindigkeit der desorbierten Moleküle ziehen. Die Abbildung 4.18 zeigt ein typisches Flugzeitspektrum, wie es in unserer Apparatur gemessen wurde. Die Zeitachse gibt die Zeit nach dem Haupttriggersignal wieder. In der Abbildung 4.19 ist eine Abklingkurve einer H₂O-Multilage auf Silberclustern

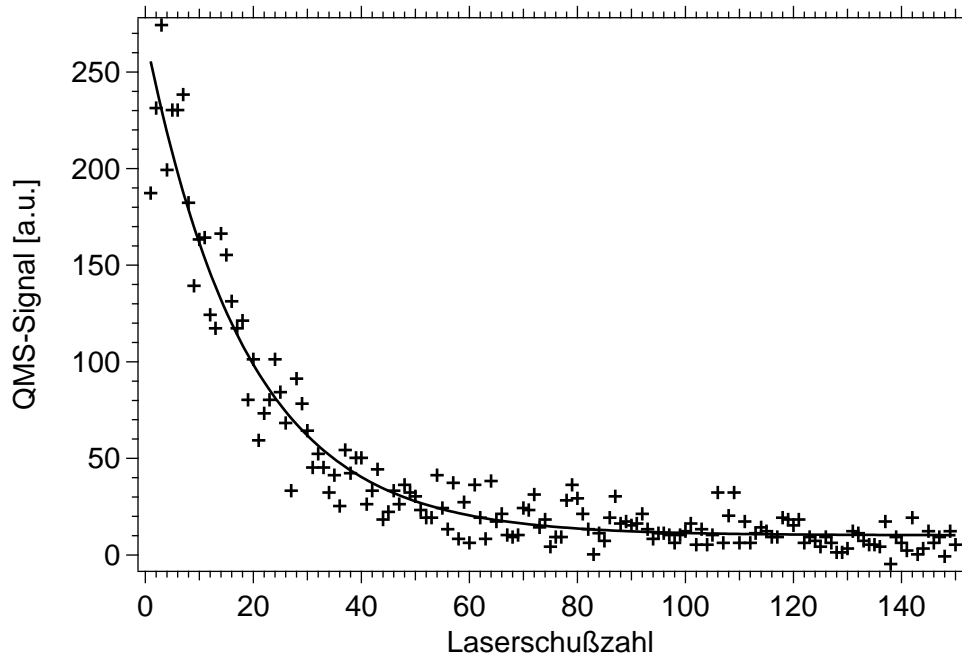


Abbildung 4.19: Abklingkurve, H_2O -Multilage auf Silberclustern

dargestellt. Aufgetragen ist die Intensität des Massensignals über die Anzahl der Laserschüsse. Der Grund für das Abklingen des Signals liegt in der Tatsache, daß für die 150 Laserschüsse die Probe nicht weitergefahren wurde und somit für jeden Schuß weniger Wassermoleküle als für den vorherigen Schuß für die Desorption zur Verfügung standen. Für die Zwei-Puls-Korrelationskurven wurde das maximale Massensignal, das durch Fitten mit einer doppel-exponentiellen Funktion der Abklingkurven ermittelt wurde, über die Zeitverzögerung der beiden Laserpulse aufgetragen.

4.3.2 Wasser

Wasser wurde als ein relativ einfaches Modellsystem für die ersten Photo-desorptionsmessungen an Silberclustern gewählt. Zudem bildet es einen Schwerpunkt in der AG Wolf in Bezug auf Elektronendynamik. So wurden in aktuellen Untersuchungen auf Einkristall-Metalloberflächen Elek-

tronen in die adsorbierte Wasserschicht injiziert. Dies führt zu einem Energietransfer in die Kernkoordinaten [64]. Die Lebensdauer von solchen sogenannten solvatisierten Elektronen liegt im Bereich von einigen 10 fs. Falls solvatisierte Elektronen in den Photodesorptionsprozessen von Wasser auf Silberclustern einen Einfluß haben sollten, so wäre ein erster Indiz hierfür, daß die Halbwertsbreiten der Zwei-Puls-Korrelationsspektren dementsprechend in dieser Größenordnung liegen.

Die Abbildungen 4.20 und 4.21 zeigen die Ergebnisse der Messungen für eine Submonolagenbedeckung (0,1 nm) bzw. Multilagenbedeckung (1,9 nm) Wasser auf Silberclustern. Gezeigt sind je eine Zwei-Puls-Korrelationskurve (linkes Bild) und eine Fluenzabhängigkeitskurve (rechtes Bild). In der Zwei-Puls-Korrelationskurve sind sowohl die experimentellen Daten aufgetragen als auch drei theoretisch berechnete Kurven (T_{th}). Das diesen Berechnungen zugrunde liegende Modell wird weiter unten beschrieben. Die Energie eines einzelnen Laserpulses betrug $0,35 \mu\text{J}$ bei den Messungen mit einer Submonolagenbedeckung bzw. $1,2 \mu\text{J}$ bei der Multilagenbedeckung. Die Experimente fanden bei einer Proben temperatur von 93 K statt. Die beiden Meßpunkte nach 1500 ps bzw. vor -1500 ps sind Messungen bei unendlich langer Zeitverzögerung zwischen den beiden Laserpulsen. Dafür wurde nur ein Puls auf die Probe geschickt, indem ein Teilstrahl im optischen Aufbau blockiert wurde. Die gemessene Intensität wurde anschließend verdoppelt. Die Halbwertsbreite der Kurve beträgt 330 ps bei der niedrigen und 270 ps bei der hohen Wasserbedeckung. Bei den Fluenzabhängigkeitskurven geht die Kurve mit steigender Laserenergie allmählich in Sättigung über. Der Grund liegt darin, daß bei hohen Laserpulsenergien das adsorbierte Wasser mit einem Schuß komplett desorbiert wird. Das Abflachen der Kurve bei der hohen Wasserbedeckung ist nicht ganz so prägnant ausgeprägt wie bei der niedrigen Bedeckung. An dem entsprechenden Meßtag betrug die maximal erreichbare Pulsenergie $70 \mu\text{J}$, was offensichtlich noch nicht ausreichte, um sämtliche Wassermoleküle komplett zu desorbieren. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß Kontrollmessungen von Wasserlagen auf reinem Quarz, was durchsichtig bei 400 nm Wellenlänge ist, kein Desorptionssignal zeigten.

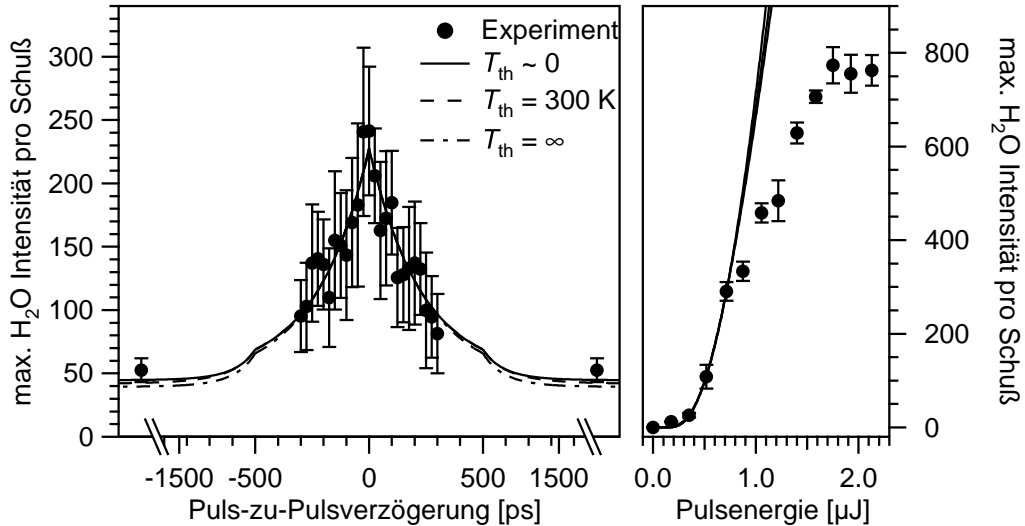


Abbildung 4.20: Photodesorptionsmessungen einer Sub-Monolagenbedeckung von Wasser auf Silberclustern: *Links*: Zwei-Puls-Korrelationskurve (Die Halbwertsbreite beträgt 330 ps. Die Laserpulsenergie lag bei $0,35 \mu\text{J}$.) *Rechts*: Fluenzabhängigkeitskurve. Die eingezeichneten Linien sind die Ergebnisse eines Fits auf Grund der starken Annahme eines rein phononischen (thermischen) Desorptionsmechanismus (siehe Text).

Folglich wird der Desorptionsprozeß ausschließlich durch die Silbercluster induziert.

Ausgehend von diesen Ergebnissen läßt sich die eingangs gestellte Frage beantworten: Ein Einfluß von solvatisierten Elektronen auf den Photodesorptionsprozeß kann ausgeschlossen werden. Die Zeitskala, auf der der Desorptionsprozeß abläuft, beträgt für beide Bedeckungen mehrere 100 ps. Prozesse, die auf einer derart langen Zeitskala stattfinden, sind phononischer, also rein thermischer Natur. Um eventuelle Anregungsprozesse auf einer Zeitskala von maximal 100 fs ausschließen zu können, wurden Messungen mit einer Schrittweite von nur 20 fs um den zeitlichen Nullpunkt durchgeführt. Es wurde keine Zeitabhängigkeit festgestellt. Auch die Ergebnisse aus den Fluenzabhängigkeitsmessungen weisen auf Grund ihres nicht-linearen Verlaufes auf einen thermischen Prozeß hin. Somit eignet sich das System Wasser-auf-Silberclustern nicht als

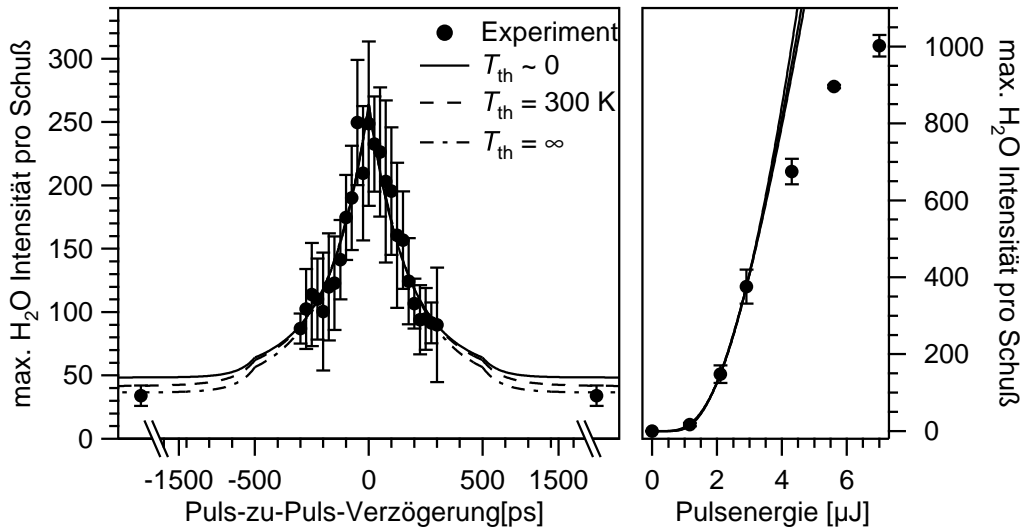


Abbildung 4.21: Photodesorptionsmessungen einer Multilagenbedeckung von Wasser auf Silberclustern: *Links*: Zwei-Puls-Korrelationskurve (Die Halbwertsbreite beträgt 270 ps. Die Laserpulsenergie lag bei 1,2 μ J.) *Rechts*: Fluenzabhängigkeitskurve. Die eingezeichneten Linien sind die Ergebnisse eines Fits (siehe Abbildung 4.20 und Text)

ein Modellsystem für die kohärente Kontrolle. Allerdings lassen es die Desorptionsmessungen zu, einen Einblick in den Temperaturverlauf des Clusters nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls zu bekommen.

Wenn von der Temperatur im Cluster gesprochen wird, so muß genau präzisiert werden, welche Temperatur gemeint ist: Die Temperatur der Elektronen oder die der Phononen. Weil die Messungen zeigen, daß der Desorptionsprozeß vorrangig durch die Phononen induziert wird, lassen sich aus ihnen nur Informationen über den Temperaturverlauf der Phononen gewinnen. In erster Näherung wird für den Temperaturverlauf kurz nach der Anregung durch den Laserpuls ein exponentieller Ansatz gemacht:

$$T(t) \propto \exp(-t/\tau_c). \quad (4.6)$$

τ_c ist die über die Halbwertsbreite der Zwei-Puls-Korrelationskurven gemessene Abklingkonstante. Die Anzahl der desorbierten Moleküle in ei-

nem Zeitintervall $[t_0, t_1]$ nach dem Laserschuß wird aus der Boltzmannverteilung abgeleitet:

$$\frac{dN}{dT} = n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_b \cdot T(t)}\right) \quad (4.7)$$

Entwicklung von $\frac{1}{T(t)}$ um die Maximaltemperatur liefert

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dT} &\approx n \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{k_b \cdot T(t_0)} \cdot \left(1 + \frac{t - t_0}{\tau_c}\right)\right] \\ &= n \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{k_b \cdot T(t_0)}\right) \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{\tau_c \cdot k_b \cdot T(t_0)} \cdot (t - t_0)\right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

und nach Integration über die Zeit erhält man

$$N(t_0, t_1) = n \frac{\tau_c k_b T(t_0)}{E_a} \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T(t_0)}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T(t_0)} \frac{t_1 - t_0}{\tau_c}\right)\right]. \quad (4.9)$$

Hierbei ist n ein Vorfaktor, $T(t_0)$ die Temperatur direkt nach der Anregung, E_a die Aktivierungsenergie für die Desorption und k_B die Boltzmannkonstante. Als Wert für die Aktivierungsenergie E_a wird 0,4 eV benutzt. Dieser Wert entspricht ungefähr der Bindungsenergie von Wasser in der kondensierten Phase [65]. Die Anfangstemperatur der Cluster von 93 K wird in dieser Formel nicht berücksichtigt. Wie sich zeigen wird, liegen die erreichten Spitzentemperaturen im Photodesorptionsprozeß bei um die 1000 K und sind somit um mehr als einen Faktor zehn höher. Bisher wurde nur die Anregung durch einen Laserpuls betrachtet. Bei einer Anregung durch zwei Laserpulse muß die Anregung durch den ersten Puls mitberücksichtigt werden und man erhält für die Desorptionsrate folgende Formel:

$$\begin{aligned} N(t_0, t_1) &= n \frac{\tau_c k_B T(t_0)}{E_a} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T(t_0)}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-E_a(t_1 - t_0)}{k_B T(t_0) \tau_c}\right)\right] + \\ &\quad n \frac{\tau_c k_B T(t_1)}{E_a} \exp\left(\frac{-E_a}{k_B T(t_1)}\right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

Die zwei relevanten Größen, die in den Temperaturanstieg des Gitters eingehen, sind die Wärmekapazität und der Lichtabsorptionsquerschnitt

der Cluster. In erster Linie tragen die resonant angeregten Cluster zum Desorptionssignal bei. Präziser ist es deshalb, wenn vom resonanten Absorptionsquerschnitt gesprochen wird. Die Wärmekapazität wird im folgenden durch eine von der Temperatur unabhängigen Konstante ausgedrückt. Das ist gerechtfertigt, weil die im Experiment erreichten Temperaturen weit oberhalb der Debeye-Temperatur liegen ($\theta_D = 225$ K für Silber [65]). Die Wärmekapazität folgt dann dem Gesetz von Dulong-Petit³:

$$c = \frac{3R}{M} \quad (4.11)$$

R ist die universelle Gaskonstante und M ist die molare Masse des Atoms.

Der resonante Absorptionsquerschnitt ist umgekehrt proportional zu ϵ_2 , dem imaginären Teil der Dielektrizitätskonstante ϵ [32]. ϵ_2 beschreibt die Streuung der Leitungselektronen. Diese setzt sich aus drei Anteilen zusammen: Der Streuung der Elektronen an Fehlstellen oder der Clusteroberfläche, der Elektron-Elektron-Streuung sowie der Elektron-Phonon-Streuung. Die Streuung an den Fehlstellen und an der Oberfläche ist von der Temperatur unabhängig. Die beiden anderen Anteile hängen von der Temperatur ab. Im folgenden bezeichnet T_x die Temperatur, bei der der Temperatur-unabhängige Anteil gleich stark ist wie die Temperatur-abhängigen Anteile. Für ein- und polykristalline Festkörpermetalle werden Werte von T_x in der Größenordnung von einigen 10 K in der Literatur gefunden [65, 66]. Das würde bedeuten, daß bei den im Experiment vorliegenden Temperaturen der Temperatur-unabhängige Anteil vernachlässigt werden kann. Bei Oberflächen mit einer höheren Fehlstellendichte als bei den kristallinen Oberflächen liegt T_x um Werte von 300 K [67]. Für unsere theoretischen Berechnungen werden drei Fälle betrachtet: $T_x = 0$ K, $T_x = 300$ K und $T_x = \infty$. Die beiden physikalisch nicht realistischen Extremfälle $T_x = 0$ K und $T_x = \infty$ beschreiben den Fall, wenn die Streuung an den Fehlstellen und an der Oberfläche vernachlässigt werden kann bzw. einen Temperatur-unabhängigen Absorptionsstreuquerschnitt. Sie dienen in un-

³Unterhalb von θ_D ist die Wärmekapazität sehr wohl Temperatur-abhängig und für sehr niedrige Temperaturen gilt, daß sie proportional zu T^3 ist.

seren Berechnungen dazu, den maximalen Fehler für die anderen Modellparameter, insbesondere T_x , zu berechnen. Des Weiteren geht in dem resonanten Absorptionsquerschnitt die spektrale Resonanzposition der Plasmonenmode ein. Diese ist über den Beitrag der Interbandübergänge zu ϵ_1 , dem Realteil von ϵ , ebenfalls von der Temperatur abhängig [68, 69]. Weitere Faktoren wie die Temperatur der Elektronen sowie der nicht-thermalisierte Anteil der angeregten heißen Elektronenverteilung liefern eine weitere Abhängigkeit des Absorptionsquerschnitts von der Temperatur [68, 69, 70, 71, 72, 73, 74].

Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts ist ein nicht zu vernachlässigender Effekt, wie [70] zeigt. Es wurden Änderungen im Absorptionsquerschnitt um den Faktor vier bei Laserfluenzen von 0.2 J/cm^2 gemessen. Damit liegen diese Fluenzen zwar um zwei Größenordnungen höher als bei unseren Experimenten, weil der dort gemessene Absorptionsquerschnitt allerdings fast in Sättigung getreten ist, wird auch in unseren Experimenten eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit erwartet. Der Versuch, die unterschiedlichen Einflüsse auf die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts zu berücksichtigen, führt zu folgendem Ansatz für den zeitlichen Temperaturverlauf im Cluster während der Einwirkung eines Laserpulses mit dem zeitlichen Intensitätsverlauf $I(t)$:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{b \cdot T_x}{T_x + T} \cdot I(t) \quad (4.12)$$

Das heißt, es wird in Anlehnung an das Drude-Modell und die Matthiessen-Regel angenommen, daß der inverse Absorptionsquerschnitt sich additiv aus einem Temperatur-unabhängigen und einem linear von der Temperatur abhängigen Teil zusammensetzt, und daß die zeitliche Temperaturänderung proportional zum Absorptionsquerschnitt und der momentanen Lichtintensität $I(t)$ ist (konstante Wärmekapazität). Es sei $f(t) = \int_{t_0-\delta t}^t I(t') dt'$ die integrierte Intensität und $F = f(t_0)$ die gesamte Laser-

pulsfluenz. Dann folgt

$$\begin{aligned}
 \frac{dT}{df} &= \frac{b \cdot T_x}{T_x + T} \\
 \Leftrightarrow \frac{d}{df} (T_x + T)^2 &= 2b \cdot T_x & (4.13) \\
 \Leftrightarrow (T_x + T)^2 &= (T_x + T(t_0 - \delta t))^2 + 2bT_x f \\
 \Leftrightarrow T(t_0) &= \sqrt{(T(t_0 - \delta t) + T_x)^2 + 2bT_x F} - T_x
 \end{aligned}$$

$T(t_0 - \delta t)$ steht für die Temperatur kurz vor dem Laserpuls. Der Parameter b ist eine Proportionalitätskonstante zwischen der Laserfluenz und dem Temperaturanstieg. Die Temperaturabhängigkeit des Absorptionsquerschnitts steckt in dem vorhin eingeführten Parameter T_x . n , τ_c und b werden als freie Parameter behandelt. Für die theoretischen Berechnungen der niedrigen und der hohen Wasserbedeckung wurden zwei unterschiedliche Parametersätze benutzt. Damit wird verschiedenen experimentellen Randbedingungen Rechnung getragen:

- Die Experimente fanden an unterschiedlichen Tagen statt.
- Die Empfindlichkeit des Massenspektrometers variierte.
- Die Stabilität in der Ausgangsleistung und das Pulsprofil des Lasers unterlagen täglichen Schwankungen.
- Trotz aller Sorgfalt bei der Probenpräparation konnte eine gewisse Inhomogenität in der Oberflächenstruktur nicht komplett ausgeschlossen werden.

Die aus diesem Modell resultierenden Fitkurven wurden in den Abbildungen 4.20 und 4.21 eingezeichnet. Es zeigt sich, daß sich mit allen drei Werten von T_x die gemessenen Zwei-Puls-Korrelations- und Fluenzabhängigkeitskurven recht gut beschreiben lassen. Aus den Fits folgt eine Abkühlzeit des Gitters von $\tau_c = (450 \pm 150)$ ps. Der Fehler von 150 ps ist wie oben bereits erwähnt nur eine obere Abschätzung. Bei Experimenten mit zeitaufgelöster Röntgenbeugung wurden Abkühlzeiten an Silber- und

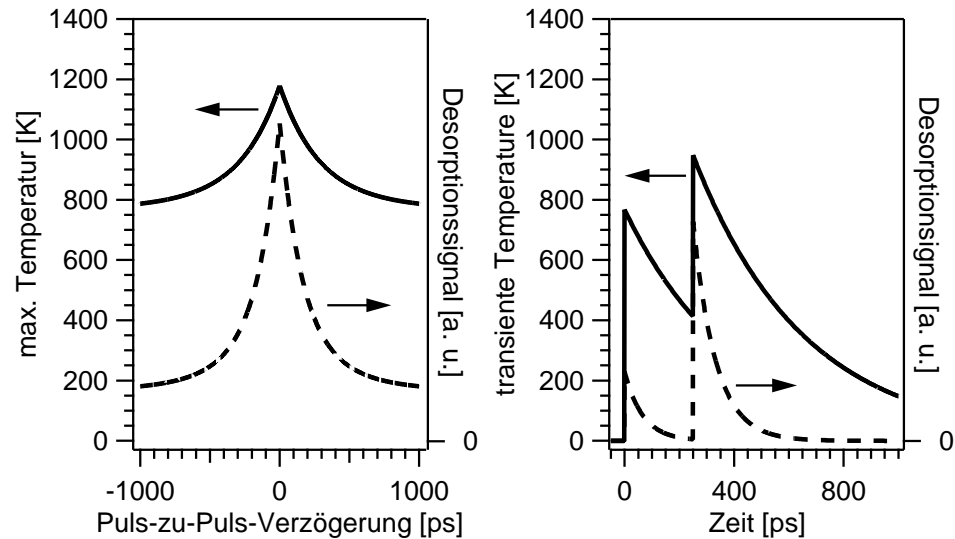


Abbildung 4.22: Theoretische Berechnungen des Temperaturverlaufes im Silbercluster und des Desorptionssignals einer Multilage Wasser nach der Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls. Die durchgezogenen Linien stehen für die Temperatur des Clusters (linke Achse), die gestrichelten Linien für die Intensität des Desorptionssignals (rechte Achse). Das *linke* Bild zeigt die maximal erreichte Temperatur im Cluster sowie die Intensität des Desorptionssignals in Abhängigkeit vom zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse. Das *rechte* Bild zeigt den zeitlichen Temperaturverlauf im Cluster sowie die Intensität des Desorptionssignals beispielhaft für einen zeitlichen Abstand von 250 ps. Die Intensität des Desorptionssignals im linken Bild ist das Integral der gestrichelten Kurve aus dem rechten Bild.

Goldnanopartikeln, die in einer Matrix eingebettet waren bzw. auf einem Substrat deponiert wurden, von einer Nanosekunde gefunden [46]. Dazu muß erwähnt werden, daß die dortige Partikelgröße bei 20 nm lag und damit größer war als in unseren Experimenten. Auch wurde eine stark positive Korrelation zwischen der Größe der Partikel und der Abkühlzeit gefunden. Somit stimmen unsere Ergebnisse gut mit denen aus [46] überein.

Abbildung 4.22 zeigt den Temperaturverlauf im Cluster für eine Multilagenbedeckung Wasser. Im linken Bild ist die maximal erreichte Temperatur des Clusters über den zeitlichen Abstand der beiden Laserpulse aufge-

tragen. Das rechte Bild zeigt den zeitlichen Verlauf der Temperatur im Cluster exemplarisch für einen Abstand der beiden Laserpulse von 250 ps. Es wurde zusätzlich die Intensität des Desorptionssignals berechnet und aufgetragen (gestrichelte Linie). Auf Grund des stark nicht-linearen Desorptionsprozesses wird eine signifikante Korrelation zwischen der berechneten Intensität des Desorptionssignals und der maximal erreichten Temperatur erwartet. Dies wird durch die Berechnungen bestätigt.

Es mag zunächst überraschend erscheinen, daß bei Temperaturen von fast 1200 K die Cluster nicht sofort nach dem ersten Laserschuß zerstört werden. Allerdings dauern diese hohen Temperaturen nur für eine sehr kurze Zeitspanne von unter einer Nanosekunde an. Des weiteren zeigen die gemessenen Abklingkurven (Abbildung 4.18), daß mehr als ein Laserschuß benötigt wird, um sämtliche adsorbierten Wassermoleküle, die ja viel schwächer gebunden sind als die Silberatome, von den Clustern zu desorbieren. Schließlich spricht noch eine weitere experimentelle Beobachtung dafür, daß die Cluster nicht nach einem Puls ihre Form ändern, denn in diesem Fall würden die folgenden Laserpulse nicht mehr resonant adsorbiert werden, was einen Sprung im Verlauf der Abklingkurve zur Folge hätte; ein solcher wird jedoch nicht beobachtet.

Zusammenfassend zeigen diese experimentellen Ergebnisse, daß der durch Femtosekundenlaserpulse mit einer Wellenlänge von 400 nm induzierte Desorptionsprozeß von Wasser auf Silberclustern auf Quarz ein phononischer Prozeß ist. Die maximal erreichten Temperaturen im Gitter nach der Anregung durch den Laserpuls betragen fast 1200 K. Nach dem Laserpuls dauert es ungefähr eine halbe Nanosekunde, bis die Cluster wieder abkühlen.

4.3.3 Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl

Das Ergebnis aus dem letzten Unterabschnitt führte zu einer Modifikation im experimentellen Aufbau: Cyclopentadienyl-Mangan-Tri-Carbonyl wurde nicht auf deponierten Silberclustern dosiert, sondern direkt auf der

Quarzoberfläche. Damit sollen mögliche thermische Anregungspfade, die durch die Silbercluster ausgelöst werden, vermieden werden. In diesem Unterabschnitt werden nun die ersten Ergebnisse zur Photochemie dieses Systems vorgestellt.

Im Abschnitt 1.2.2 wurde eine kurze Einführung des Moleküls gegeben. Zum Zeitpunkt unserer Experimente waren keine Veröffentlichungen von Oberflächenexperimenten bekannt, so daß vor den eigentlichen Photochemieexperimenten eine grobe Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften durch TDS-Messungen vorgenommen wurde. Abbildung 4.23 zeigt TDS-Spektren von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf einem Silberfilm. Der Silberfilm wurde in der Weise präpariert, wie es auf Seite 66 beschrieben wurde. Anschließend wurde $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ über das Dosierventil dosiert. Das Röhrchen wurde dabei bis auf einen Millimeter an die Probe herangefahren. Im TDS-Spektrum erkennt man drei Maxima. Das Maxima bei 220 K ist der weiter oben erwähnte sogenannte Vorpeak (siehe Seite 67). Die beiden anderen Maxima bei 260 K und 290 K werden der Multilage bzw. der Monolage zugeordnet. In weiteren Messungen wurde überprüft, ob das Carbonyl schon beim Absorbieren auf dem Silberfilm bzw. später auf der Quarzoberfläche dissoziiert. Dazu wurden die Massenverhältnisse der einzelnen Fragmente aus den TDS-Messungen mit denen beim Dosieren verglichen. Es wurde kein signifikanter Unterschied festgestellt, so daß davon auszugehen ist, daß das Metallcarbonyl beim Adsorbieren intakt bleibt. Damit ist sichergestellt, daß die in den Photochemieexperimenten ausgelösten Prozesse alleine durch den Femtosekundenlaserpuls induziert wurden.

Nach diesen Vorarbeiten wurde eine mehrere 10 Monolagen dicke $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Schicht auf Quarz präpariert. Die Abbildung 4.24 zeigt beispielhaft für eine Puls-zu-Puls-Verzögerung von 100 ps die gemessene Intensität der Massensignale über der Anzahl der Laserschüsse. Es wurde im Wechsel die Signalintensität von CO und Mn gemessen, um zwischen Dissoziation des Moleküls und Desorption des gesamten Moleküls unterscheiden zu können. In der Auswertung wurde das Hintergrundsignal

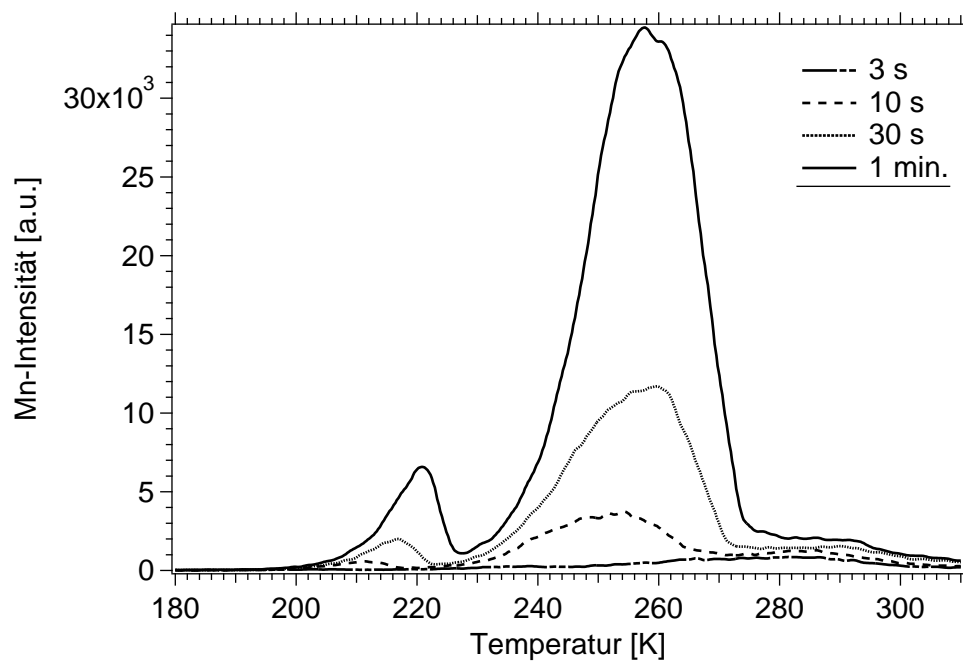


Abbildung 4.23: TDS-Spektren von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf einem Silberfilm. Angegeben ist die Dosierzeit. Der Hintergrunddruck betrug während des Dosierens $2 \cdot 10^{-8}$ mbar. Erkennbar sind drei Maxima. Das Maxima bei 220 K ist der schon erwähnte Vorpeak, ein experimentelles Artefakt. Die beiden anderen Maxima bei 260 K und 290 K werden der Multilage bzw. der Monolage zugeordnet.

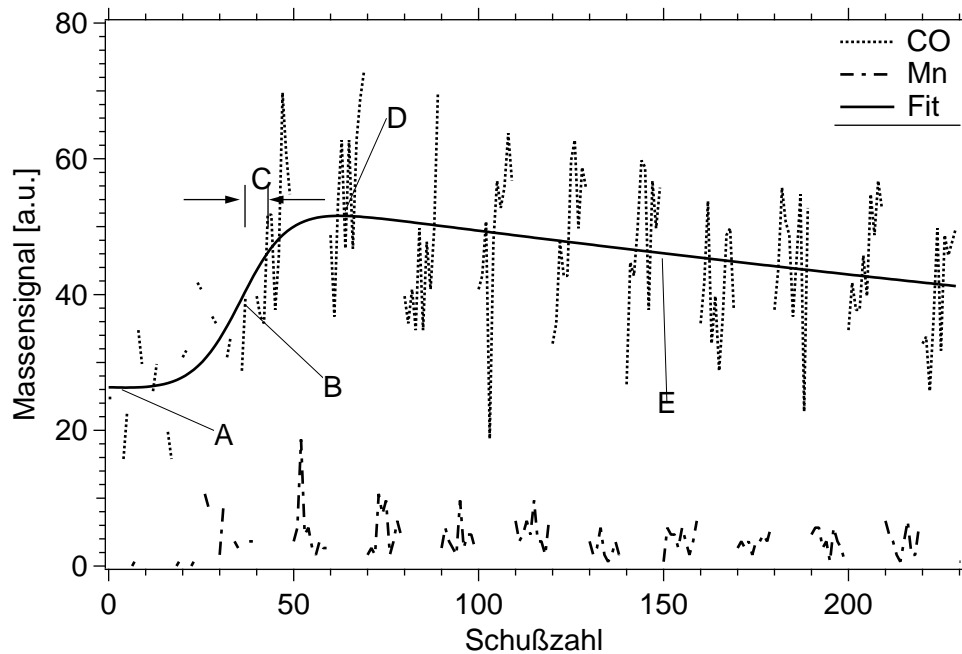


Abbildung 4.24: Photochemie von kondensiertem $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf Quarz.

schon abgezogen (siehe dazu Abschnitt 3.3). Das gemessene Signal wurde durch eine Fit-Funktion modelliert, die ein Produkt aus einer der Fermi-Verteilung entsprechenden Funktion und einer Exponentialfunktion ist:

$$N(s) = \left(N_0 + N_1 \cdot \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{s-s_1}{C}\right)} \right) \cdot \exp\left(-\frac{s}{d}\right) \quad (4.14)$$

Dabei ist N die Anzahl der nachgewiesenen Moleküle und s die Schußzahl beginnend mit 0. Die für die Auswertung interessanten Punkte sind mit A...E in der Meßkurve gekennzeichnet. Der Punkt A steht für das erste gemessene Massensignal, B für den Punkt, an dem das Meßsignal nach einigen Laserschüssen signifikant ansteigt. In dem Bereich um den Punkt C wurde die Anstiegskonstante dieses Signals berechnet. D bezeichnet das globale Maximum der Meßkurve. Die Abklingkonstante des abfallenden Massensignal nach dem Punkt D wird mit E beschrieben. Diese Parameter fließen in die Gleichung 4.14 wie folgt ein: $A \rightarrow N_0$, $D - A \approx N_1$ (für große

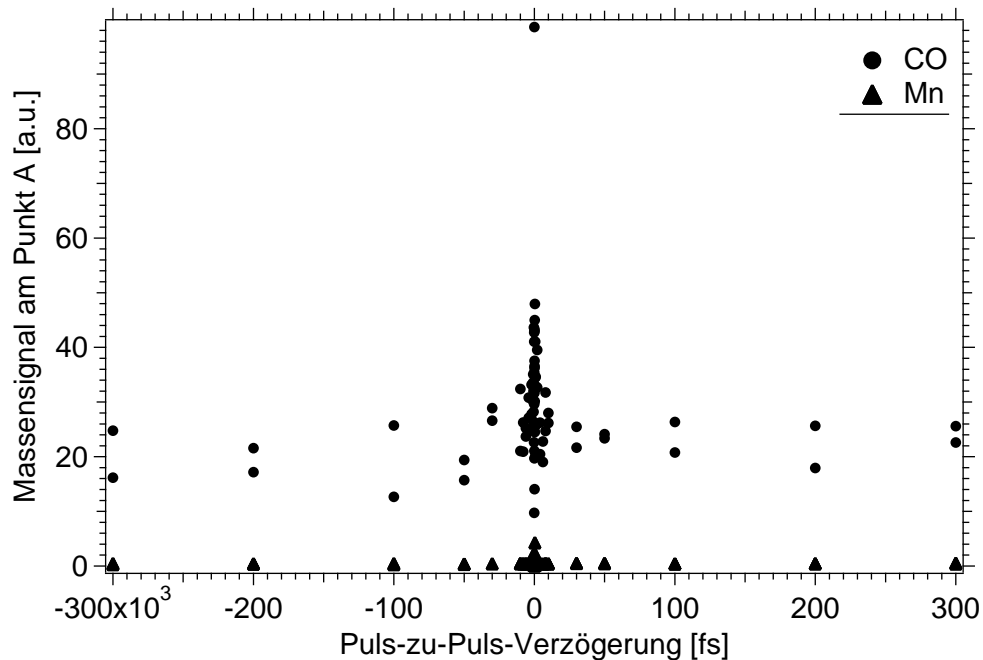


Abbildung 4.25: Zwei-Puls-Korrelationskurve des Signals A

$d)^4$, $B \rightarrow s_1$, $C \rightarrow C$ und $E \rightarrow d$.

Während der ersten 20 Laserschüssen wird nur CO gemessen, aber kein Mangan. Erst dann steigt auch das Mn-Signal gemeinsam mit dem CO-Signal an. Nach dem Durchlaufen eines Maximums klingen beide Massensignale langsam mit steigender Schußzahl ab. Die Auswertung der Abhängigkeit des Massensignals am Punkt A über die Puls-zu-Puls-Verzögerung zeigen die Abbildungen 4.25 und 4.26. Die ausgeprägten Maxima und Minima bei $t = 0$ rühren von Interferenzeffekten der beiden nicht sauber polarisierten Laserpulse her. Auf Grund dieser ersten Ergebnisse wird davon ausgegangen, daß die ersten Laserschüsse nur eine Dissoziation des Moleküls auslösen. Genauer gesagt reagiert das Metallcarbonyl mit der Abspaltung von einem oder mehreren CO-Liganden. Dieser Prozeß wurde mit einer Fluenzabhängigkeitsmessung genauer untersucht. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.27. Aufgetragen ist das CO-Signal im Punkt A über die Laserenergie. Der genaueste Fit der Daten ist eine quadratische

⁴genauer $N_1 \cdot \exp \frac{s(D)}{d}$

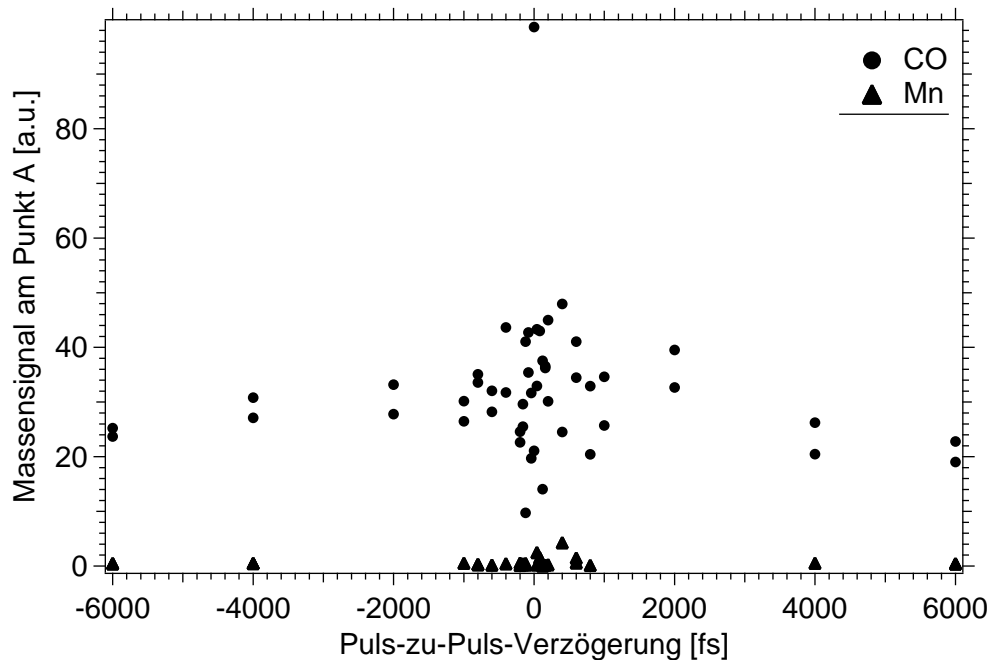


Abbildung 4.26: Ausschnittsvergrößerung der Zwei-Puls-Korrelationskurve des Signals A

Funktion. Dieses Resultat läßt auf einen Zwei-Photonen-Prozeß schließen.

Die Abbildung 4.24 zeigt zusätzlich zur sofort einsetzenden Dissoziation noch eine zweite Reaktion, die erst nach einigen Laserschüssen einsetzt. Den Startpunkt dieser Reaktion markiert der Punkt *B*. Das Ansteigen beider Massensignale läßt eine Desorption des gesamten Moleküls vermuten. Das Zeitverhalten wird in Abbildung 4.28 untersucht. Aufgetragen ist die Schußnummer am Punkt *B* über die Puls-zu-Puls-Verzögerung. Es ist eine deutliche Zeitabhängigkeit sichtbar mit den typischen Interferenzeffekten um $t = 0$. Die Breite der sich über mehrere 100 ps erstreckenden Zeitabhängigkeit weist auf einen thermischen (phononischen) Prozeß hin.

Folgende Hypothese wird zur Erklärung der beobachteten Reaktionen gegeben. Während der ersten 20–50 Laserschüsse dissoziiert das Molekül durch einen Zwei-Photonen-Prozeß mit Abspaltung von einem oder meh-

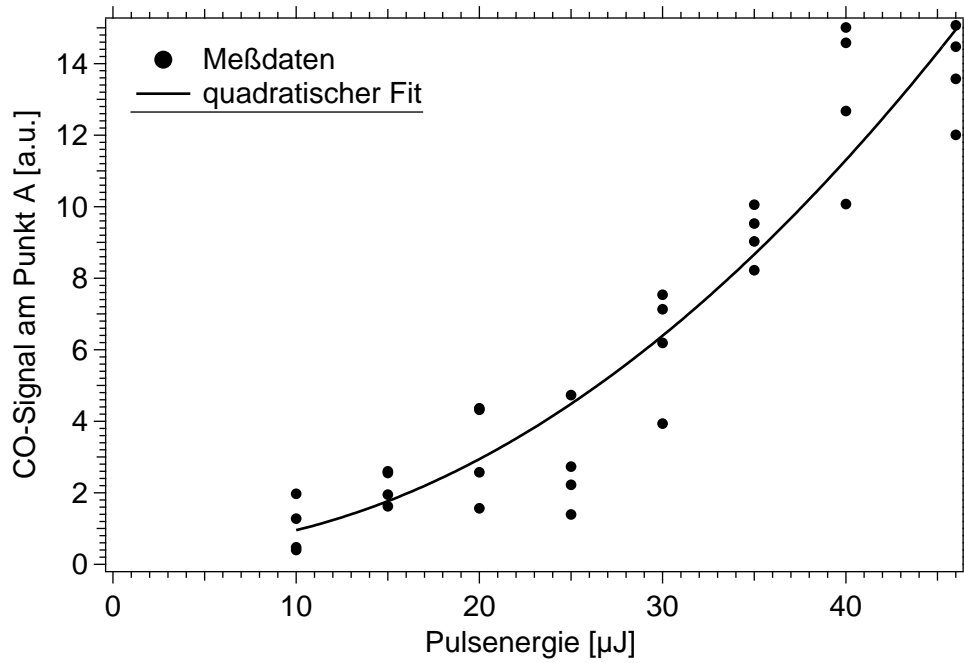


Abbildung 4.27: Fluenzabhängigkeit des CO-Signals im Punkt A. Der quadratische Fit läßt auf einen Zwei-Photonen-Prozeß schließen.

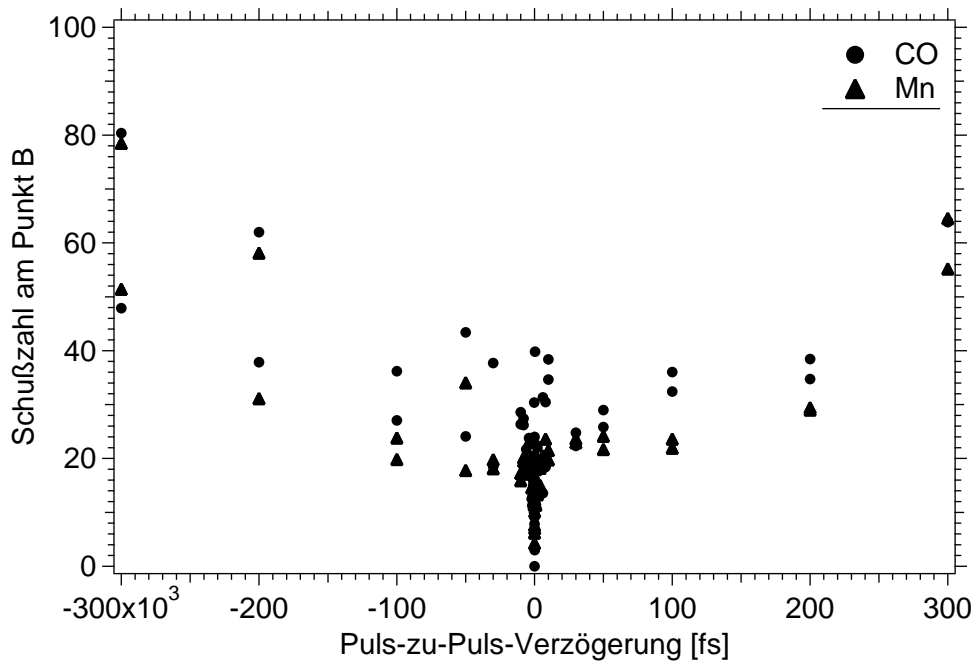


Abbildung 4.28: Zwei-Puls-Korrelationskurve des Punktes B.

rerer CO-Liganden. Die auf der Oberfläche zurückgebliebenen Carbonyl-Komplexe $\text{CpMn}(\text{CO})_x$ bilden Absorptionszentren. Diese Zentren absorbieren die 400 nm des Lasers. Wenn genug Absorptionszentren erzeugt worden sind, heizt sich das Adsorbatsystem nach einem Laserschuss so stark auf, daß es zur thermischen Desorption kommt. Diese Absorptionszentren müssen sich aus folgendem Grund im $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ befinden: Auf reinem Quarz wurde in Photochemieexperimenten von Wasser kein Wasserdesorptionssignal gemessen, obwohl Wasser im TDS bei niedrigeren Temperaturen als $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ desorbiert.

Der Dissoziationsprozeß auf der Oberfläche unterscheidet sich von dem in der Gasphase, wie die Gasphasenexperimenten [6, 13, 14] aus der Arbeitsgruppe von Professor Wöste zeigen. Das Molekül wurde durch einen Ein-Photonenprozeß (402,5 nm Pump-Puls) oder einen Zwei-Photonenprozeß (805 nm Pump-Puls) in einen angeregten gebundenen Zustand gebracht. Dieser angeregte Zustand besitzt einen Schnittpunkt mit einem weiteren angeregten, aber dissoziativen Zustand. Jedes Mal, wenn das angeregte Wellenpaket diesen Schnittpunkt passiert, koppelt ein Teil des Wellenpaketes in den dissoziativen Zustand. Ein zeitlich verzögerter zweiter Laserpuls mit einer Wellenlänge von 805 nm ionisiert dann das Molekül über einen Drei-Photonenprozeß, wie Fluenzabhängigkeitsmessungen gezeigt haben. Somit stehen sich in der Gasphase mit der Ionisation und Dissoziation des Muttermoleküls zwei miteinander konkurrierende Prozesse gegenüber. Wöste et al. ist es gelungen, durch eine optimale Pulsform gezielt den einen oder anderen Prozeß bevorzugt anzuregen.

Anders als in der Gasphase ist die Photodissoziation von $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ in der kondensierten Phase bei 400 nm offensichtlich ein Zwei-Photonen-Prozeß. Zusammenfassend zeigen die hier gezeigten Daten, daß es zwei Reaktionskanäle für $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf Quarz gibt: Einen schnellen (Dissoziation über einen Zwei-Photonenprozeß) und einen verzögerten (thermische Desorption). Ob sich das System $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ auf Quarz für Kontrollexperimente eignet, müssen zukünftige Experimente zeigen.