

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Dieses abschließende Kapitel soll die hier vorgestellten Experimente und Ergebnisse zusammenfassen und einen Ausblick auf mögliche weiterführende Forschungen auf diesem Gebiet geben.

Diese Arbeit entstand im Rahmen eines neuen Teilprojektes im Sonderforschungsbereich 450 („Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“) der Deutschen Forschungsgesellschaft (DFG). Für die praktische und experimentelle Umsetzung wurde ein fast komplett neuer, experimenteller Aufbau erarbeitet. Es standen zwar schon einige apparative Instrumente wie z. B. eine UHV-Kammer, ein Massenspektrometer und ein YAG-Laser zur Verfügung, diese wurden aber im Verlauf dieser Arbeit erheblich modifiziert und ausgebaut.

Es wurde ein Gassystem aufgebaut, welches das Dosieren unterschiedlicher Stoffe (gasförmig, flüssig, fest, korrosiv) in genau definierter Menge erlaubt. Die Nachweisempfindlichkeit des Massenspektrometers wurde durch die Konstruktion eines Feulnercups erheblich gesteigert. Zwei entscheidende Arbeiten waren weiterhin die komplette Neukonstruktion des Probenhalters und die Zusammenfügung aller am Experiment beteiligten Komponenten (Laser, Massenspektrometer, Schrittmotoren, Chopper...), um ein Photochemieexperiment mit Femtosekundenlaserpulsen durchführen zu können.

Viele Vorarbeiten waren weiterhin nötig, um Photochemieexperimente von Adsorbaten auf Silberclustern durchführen zu können. So mußte eine Technik entwickelt werden, die es erlaubte, eine Quarzoberfläche reproduzierbar mit einer bestimmten Silberclusterverteilung zu präparieren und diese soweit abzukühlen (40 K), daß selbst ein Edelgas wie Xenon adsorbiert. Eine der Herausforderungen dabei bestand in der Charakterisierung dieser Oberfläche. Als einzige experimentelle Techniken standen Extinktionsspektroskopie und thermische Desorptionsspektroskopie zur Verfügung. Aus den gewonnenen Daten konnten ausreichend Informationen über die Form, Größe und Dichte der Cluster gewonnen werden. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit Resultaten aus anderen Arbeitsgruppen, die an dem gleichen oder vergleichbaren Systemen geforscht haben.

Als Ergebnis dieser Vorarbeiten konnten dann die ersten Photochemieexperimente mit Femtosekundenlaserpulsen auf kleinen Silberclustern auf einer Quarzoberfläche durchgeführt werden, was in dieser experimentellen Zusammenstellung hier erstmalig erfolgreich gelungen ist. Als erstes Modellsystem wurde die Photodesorption von Wasser auf Silberclustern auf Quarz untersucht. Die angestrebte plasmonenverstärkte, intramolekular angeregte Photoreaktion konnte in den ersten untersuchten Modellsystemen jedoch noch nicht gefunden werden. An dem Desorptionsprozeß des ersten Modellsystems, Wasser, sind ausschließlich die Phononen der Cluster beteiligt. Auf Grund dieser Daten konnte mit einem Modell der Temperaturverlauf der Gitteratome des Clusters nach einer Anregung durch einen Femtosekundenlaserpuls berechnet werden. Die maximale Temperatur im Cluster beträgt fast 1200 K und die Abkühlzeit liegt im Bereich einer halben Nanosekunde.

Als unmittelbare Konsequenz wurde das nächste untersuchte Molekül, $\text{CpMn}(\text{CO})_3$, auf der reinen Quarzoberfläche adsorbiert. Die Motivation dieses Schritts lag in der Vermutung, daß auf Grund der Transparenz von Quarz bei 400 nm thermische Anregungskanäle nicht mögliche schnelle Anregungspfade unterdrücken würden. $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ wurde in der Gas-

phase in der Arbeitsgruppe von Professor Dr. Wöste hinreichend untersucht. Experimentelle Daten für die Oberfläche waren zum Zeitpunkt der Experimente nicht bekannt. So bestand der erste wichtige Schritt darin, eine grobe Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften des Moleküls vorzunehmen. Das eigentliche Photochemieexperiment zeigte, daß es zwei Reaktionskanäle gibt: Einen schnellen, durch zwei Photonen induzierten Prozeß, der zur Dissoziation des Moleküls führt, und einen verzögerten, in Folge dessen das gesamte Molekül thermisch desorbiert, sobald sich durch den ersten Prozeß ausreichend viele Absorptionszentren in der Adsorbatschicht gebildet haben.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sollen als ersten und wichtigen Schritt für Kontrollexperimente auf der Oberfläche dienen. Vor ähnlichen Erfolgen wie in der Gasphase stehen noch einige wichtige experimentelle Verbesserungen an. Die Idee einer durch das Plasmonenfeld des Clusters ausgelöste Reaktion sollte angesichts der verhältnismäßig langen Abkühlzeit der Cluster nicht verworfen werden. Denn nur in einer plasmoneninduzierten Reaktion ist die Kohärenz zwischen dem anregenden Laserpuls und dem angeregten Wellenpaket sichergestellt. Der Wechsel zu einem Substrat mit einer besseren thermischen Leitfähigkeit könnte dieses Problem wirkungsvoll lösen. Sollte in Experimenten auf Silberclustern die Existenz der beiden Reaktionskanäle beim $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ bestätigt werden, bleibt die spannende Frage, wie sich diese zwei Anregungspfade durch Modifikation der Laserpulsparameter gezielt steuern lassen.

