

Kapitel 2

Grundlagen

Im folgenden Kapitel werden die physikalischen Grundlagen erläutert, die für das Verständnis dieser Arbeit notwendig sind. Im ersten Abschnitt wird die Rastertunnelmikroskopie behandelt. Angefangen mit einer phänomenologischen Beschreibung des Tunneleffektes sowie der technischen Ausführung werden theoretische Ansätze aufgezeigt, wie sie für die Untersuchung von Molekülen auf Metalloberflächen benutzt werden. Außerdem werden spektroskopische Möglichkeiten zur Untersuchung der elektronischen Struktur sowie zur Schwingungsuntersuchung von Einzelmolekülen vorgestellt. Abschließend wird die gezielte elektroneninduzierte Manipulation von Einzelmolekülen erläutert.

Im zweiten Abschnitt wird die Laseranregung des Metallsubstrates und die Ankopplung an Adsorbate vorgestellt. Im Rahmen des Zweitemperaturmodells zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung von Elektronen- und Phonontemperatur nach fs-Laseranregung, wird die Kopplung an das Wärmebad von Adsorbatschwingungen beschrieben, aus der sich die mit Hilfe des Rastertunnelmikroskopes bestimmte Reaktionsausbeute modellieren läßt. Wegen der tiefen Temperaturen mußten dafür üblicherweise verwendete Näherungen aufgegeben werden. Außerdem wird der Einfluß nicht-thermalisierter Elektronen und die Auswirkungen von Elektronentransport diskutiert.

Im letzten Abschnitt wird die Idee der Kombination beider Methoden erläutert.

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Grundlage der Rastertunnelmikroskopie ist das quantenmechanische Tunneln von Elektronen durch das Vakuum zwischen zwei dicht beieinanderliegenden Elektroden. Eine Ortsauflösung auf atomarer Skala wird erreicht, wenn eine der Elektroden zu einer Spitze geformt idealerweise nur ein Atom am Ende trägt. Diese Spitze wird nun bis auf wenige Zehntel Nanometer an die andere Elektrode, die zu untersuchenden Probe, herangeführt. Die elektronischen Wellenfunktionen von Spitze und Probe, die im ungestörten Fall exponentiell ins Vakuum abfallen, beginnen nun zu überlappen. Dieser Überlapp ist gleichbedeutend mit einer endlichen Tunnelwahrscheinlichkeit von Elektronen zwischen den beiden Elektroden. Dies ist die physikalische Ursache des sich einstellenden Nettotunnelstroms von $\sim nA$ bei einer Spannung von $\sim V$ zwischen beiden Elektroden. Aufgrund

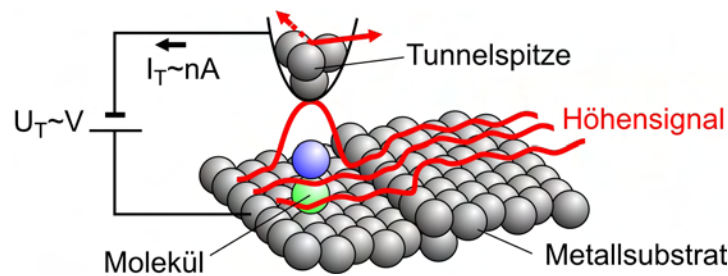


Abbildung 2.1: Abbildungsprinzip bei der Rastertunnelmikroskopie im Konstantstrommodus. Informationen über elektronische und strukturelle Eigenschaften der mit Adsorbaten bedeckten Metalloberfläche finden sich im Höhengsignal der Tunnelspitze.

des exponentiellen Abfalls des Überlappes erhält man eine exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstromes I_T vom Abstand d der Elektroden [14]

$$I_T(z) \propto \exp(-2\kappa d) \quad (2.1)$$

mit $\kappa = \sqrt{2m|E|/\hbar^2}$. Dieser Tunnelstrom stammt von elastisch tunnelnden Elektronen durch die Vakuumbarriere in unbesetzte Zustände der positiv geladenen Elektrode. Je nach Aussehen und Ausdehnung der Wellenfunktion der Probe ändert sich der Tunnelstrom beim Bewegen der Spitze entlang der Probenoberfläche und enthält damit Informationen über die lokale elektronische Struktur und damit auch über die lokale Oberflächenstruktur der Probe. Im meist benutzten Konstantstrommodus wird die Höhe der Spitze über der Probe so variiert, daß ein konstanter Tunnelstrom fließt. Die strukturellen Informationen der Probe finden sich dann im aufgezeichneten Höhengsignal der Spitze. Abbildung 2.1 veranschaulicht dieses Prinzip. Im Experiment wird die Einstellung der Höhe, die wegen der exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstromes auf 1 pm genau erfolgen muß, mittels piezoelektrischer Keramiken, im Folgenden Piezos genannt, erreicht. Angeschlossen an einen Rückkoppelkreis, der mit dem verstärkten spannungsgewandelten Tunnelstromsignal gespeist wird, kann so der Tunnelstrom während des Abrasterns der Oberfläche konstant gehalten werden. Das Abrastern der Oberfläche geschieht ebenfalls mit Piezos. Mit einer Ausdehnung der Piezos im Bereich von 1 nm/V können somit Auflösungen auf sub-atomarer Längenskala erreicht werden. Einzig mechanische und elektronische Störeinflüsse sind dann noch die Auflösung begrenzende Faktoren. Weitere Details zum experimentellen Aufbau sind in Kapitel 3 beschrieben.

2.1.1 RTM-Theorie

Für das detaillierte physikalische Verständnis des elastischen Tunnelprozesses und damit für die Interpretation der dreidimensionalen Meßsignale ist eine umfassende dreidimensionale Betrachtung notwendig. Zur allgemeinen Beschreibung des Tunnelprozesses durch eine Barriere zwischen zwei Elektroden verwendete Bardeen [15] zeitabhängige Störungstheorie. Dabei betrachtete er zuerst die beiden ungestörten Eigenfunktionen der Tunnel Elektroden. Durch Störungstheorie erster Ordnung, durch die der Überlapp der Wellen-

funktionen der Tunnelelektroden eingeführt wird, können dann Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Zuständen der einen Elektrode (μ) und Zuständen der anderen Elektrode (ν) berechnet werden:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_S (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Phi_\nu - \Phi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*) \vec{n} dS. \quad (2.2)$$

Integriert wird dabei über eine virtuelle Fläche S , die die beiden Systeme vollständig trennt und deren Normalenvektor \vec{n} in Richtung des Übergangs zeigt.

Auf dieser Basis entwickelten Tersoff und Hamann [16, 17] eine Theorie der Rastertunnelmikroskopie zur Berechnung des Tunnelstroms I_T . Für die im Experiment gegebenen kleinen Tunnelspannungen und tiefen Temperaturen erhält man den einfachen Zusammenhang:

$$I_T = \frac{2\pi e^2 U_T}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.3)$$

mit U_T der angelegten Tunnelspannung. Zur Berechnung der Übergangsmatrixelemente $M_{\mu\nu}$ setzten Tersoff und Hamann charakteristische Wellenfunktionen für Elektronen der Spitze und der Probe an. Für die Spitze nahmen sie zur Probe hin kugelsymmetrische, also s-artige, Wellenfunktionen an, für die Probe solche Wellenfunktionen, die sich parallel zur Oberfläche frei ausbreiten können und senkrecht zur Oberfläche exponentiell abfallen. Mit der Annahme gleicher Austrittsarbeiten für Probe und Spitze läßt sich Gleichung 2.3 mithilfe von Gleichung 2.2 umformen. Für den Tunnelstrom ergibt sich:

$$I_T = \frac{32\pi^3 e^2 U_T \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (2.4)$$

mit $\kappa = \sqrt{2m\Phi/\hbar^2}$ als Abklinglänge aufgrund der Austrittsarbeit Φ , R als Krümmungsradius der Spitze, \vec{r}_0 als Zentrum der Krümmung, ψ_ν als Wellenfunktion der Elektronen in der Probe und $D_t(E_F)$ als Zustandsdichte der Spitze pro Volumen. Die Summe beschreibt hierbei die Wahrscheinlichkeit am Ort der Spitze ein Elektron aus der Probe mit der Energie E_F zu finden und wird oft als lokale Zustandsdichte (LDOS)¹ bezeichnet

$$\rho(\vec{r}_0, E_F) = \sum_\nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F). \quad (2.5)$$

In dieser Näherung mißt man somit im Konstantstrommodus die Kontur konstanter LDOS der Probe in einem bestimmten Abstand. Allerdings lassen sich sowohl atomare Auflösung auf Metalloberflächen als auch die Abbildung von Molekülen damit nicht beschreiben, da hier die Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat/Molekül und die Symmetrie der Spitzenzustände berücksichtigt werden müssen.

Die auf Metalloberflächen gemessene atomare Auflösung kann wegen der geringen Korugation dieser Oberflächen nicht mit dem s-Wellen-Ansatz beschrieben werden. Durch

¹Local Density Of States

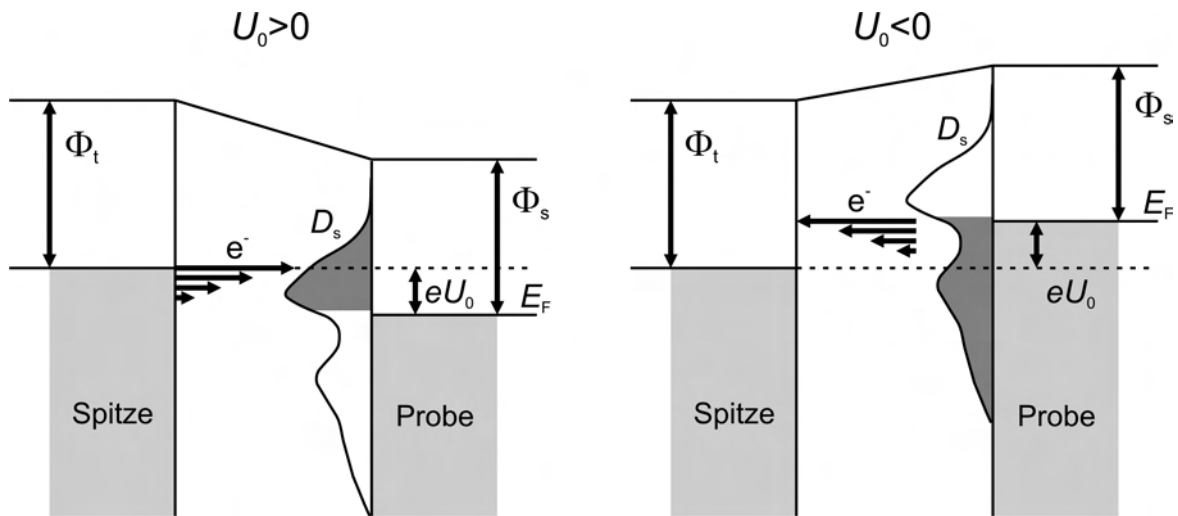


Abbildung 2.2: Energieniveauschema der Tunnelspektroskopie. Abhängig von der angelegten Probenspannung U_0 tunneln Elektronen (e^-) in unbesetzte bzw. aus besetzten Probenzuständen. Die Änderung des Tunnelstromes mit der Spannung ist dann ein direktes Maß für die lokale Zustandsdichte D_s bei der Energie eU_0 . Φ_t , Φ_s Austrittsarbeit von Spitze und Probe.

die Hinzunahme d-artiger Zustände gelingt es Chen et al. [14, 18] zumindest qualitativ atomare Auflösung zu berechnen. Die Korrelationsverstärkung in realen Tunnelbildern ist bis heute noch nicht im Detail verstanden und hat ihre Ursache in der Wechselwirkung von Spitze und Substrat, die bei dem dafür notwendigen Tunnelabstand nicht mehr zu vernachlässigen ist. Anschaulich läßt sich das durch das Anheben der Metallatome bei der Annäherung der Tunnelspitze verstehen. Der Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Abstand aus Gleichung 2.1 ist dann nicht mehr exponentiell, sondern linear.

Die Interpretation von Tunnelbildern von Molekülen adsorbiert auf Metallsubstraten ist in der oben beschriebenen Näherung eines nur schwach gekoppelten Systems ebenfalls nicht zu erklären, da man diese auch dann abbildet, wenn mit Spannungen zwischen den LUMO²- und HOMO³-Zuständen des adsorbierten Moleküls, also in der Bandlücke gemessen wird. Eine Möglichkeit dies zu verstehen und quantitativ zu verifizieren, ist die Berechnung einer Gesamtwellenfunktion für das System Spitze-Molekül-Metall unter Hinzunahme aller molekularen Valenzorbitale in der ‘tight-binding’-Methode. Bei Sautet und Joachim [19, 20] wirkt dieses System als Defekt an dem ankommende Elektronen gestreut werden können. Aus der Streumatrix erhält man Transmissionskoeffizienten und damit eine Leitfähigkeit aus der sich bei Anlegen einer Spannung dreidimensionale Tunnelstromflächen berechnen lassen. Mit diesen läßt sich dann der Kontrast in Tunnelbildern erklären. Nieminen et al. [21, 22] berechnet mit ‘tight-binding’ ebenfalls eine Gesamtwellenfunktion und erhält mithilfe Green’scher Funktionen eine Streumatrix, die sich in Anteile für verschiedene Tunnelpfade zerlegen läßt. Der Kontrast im Tunnelbild ergibt sich dann aus der Interferenz dieser Anteile, nämlich aus der des Tunnelstromes durch das Molekül mit dem

²Lowest Unoccupied Molecular Orbital

³Highest Occupied Molecular Orbital

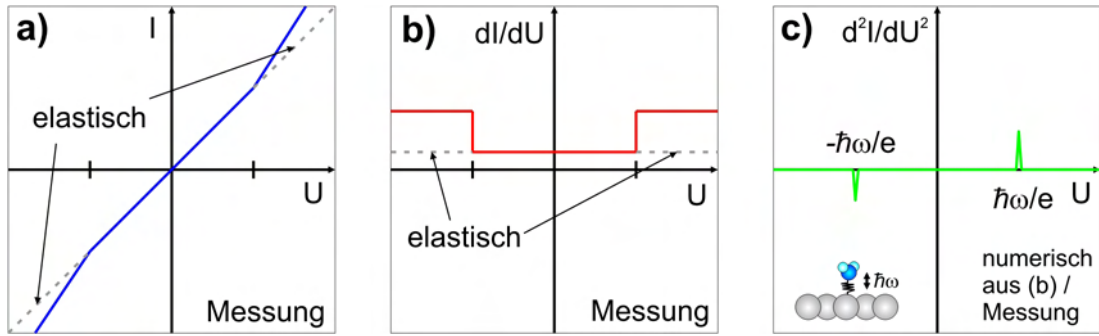


Abbildung 2.3: Spektroskopie von Molekülschwingungen durch inelastisch tunnelnde Elektronen. a) Strom-Spannungskurve mit charakteristischen Anstiegsänderungen bei den Energien der Molekülschwingungen (überhört dargestellt); b), c) zugehörige Ableitungen der Strom-Spannungskurve, die mit Lock-In-Technik direkt gemessen werden können.

Tunnelstrom am Molekül vorbei direkt ins Substrat. Je nachdem unter welchem Winkel das Molekül adsorbiert ist, sind am Tunneln unterschiedliche Orbitale beteiligt. So gelingt es ihm zum Beispiel den Kontrast von CO-Monomeren auf Cu(111) und die Kontrastinversion bei der CO-Dimer- und Trimerbildung durch Verkippung der Molekülachsen zu erklären [21, 23]. Ein weiteres Beispiel ist die Kontrastinversion bei der Abbildung von Wasserhexameren auf Ag(111) [24]. Dort bewirkt das elektrische Feld der Spitze ein Drehen von Bindungen innerhalb des Wassernetzwerkes. Je nach Feldstärke und Vorzeichen führt dies zu einer Inversion des Kontrastes. Ähnliche Phänomene werden auch im Rahmen dieser Arbeit bei der Untersuchung von Eis/Cu(111) beobachtet und dienen dort als Interpretationshilfen für die RTM-Bilder, siehe Abschnitt 5.2.4.

2.1.2 Spektroskopie

Mit dem RTM kann auch die lokale elektronische Struktur in der Nähe der Fermienergie untersucht werden⁴. Dazu wird zur Tunnelspannung ein Wechsellspannungssignal von \sim mV addiert. Diese Modulation bewirkt einen mit gleicher Frequenz modulierten Tunnelstrom. Mithilfe eines Lock-In-Verstärkers wird nun die Amplitude dieser Modulation, die bei kleinen Modulationsspannungen näherungsweise proportional zur Ableitung des Stromsignals nach der Spannung dI/dU ist, in Abhängigkeit der Tunnelspannung gemessen. Für positive Probenspannungen werden demnach die unbesetzten Zustände der Probe, für negative die besetzten Zustände der Probe spektroskopiert. In Abbildung 2.2 ist dies durch die grau gefüllten Bereiche der Zustandsdichte D_s der Probe dargestellt. Durch Einführung einer mittleren konstanten Übergangswahrscheinlichkeit $M(E, U)$ und Annahme konstanter Zustandsdichte der Spitze D_t läßt sich aus Gleichung 2.2 die Ableitung an der Stelle U_0 berechnen. Für die differentielle Leitfähigkeit ergibt sich:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_s(E_F + eU_0) D_t(E_F) M. \quad (2.6)$$

⁴STIS - Scanning Tunneling Spectroscopy

Das mit dem Lock-In-Verstärker gemessene Signal $dI(U_0)/dU$ ist damit in erster Näherung proportional zur Zustandsdichte der Probe bei der Energie eU_0 .

Mit dieser spektroskopischen Methode lassen sich auch inelastische Tunnelkanäle detektieren und damit Schwingungsspektroskopie an Einzelmolekülen betreiben⁵. Abbildung 2.3 zeigt schematisch die erwartete Strom-Spannungskurve und die dazugehörige erste und zweite Ableitung und Abbildung 2.4 a das zugehörige Energieschema für positive Tunnelspannungen. Liegt bei einer bestimmten Energie eine Molekülschwingung $\hbar\omega$ so öffnet sich dort ein inelastischer Tunnelkanal. Durch die Erzeugung dieser Schwingung können nun mehr Elektronen zur Spitze bzw. Probe tunneln als ohne diesen zusätzlichen Kanal. Der Anstieg des Tunnelstroms mit der Spannung nimmt stärker ab bzw. zu (Abb. 2.3 a). Im $dI(U_0)/dU$ -Signal, welches mit Lock-In-Technik gemessen wird, zeigen sich dann charakteristische Stufen bei den Energien der Molekülschwingungen (b). Durch numerische Ableitung erhält man dann an den charakteristischen Stellen Maxima an denen sich die Schwingungsenergien direkt ablesen lassen (c).

Bei geeigneten Meßbedingungen und -apparaturen lassen sich die Schwingungsenergien durch Messen der zweiten Ableitung des Tunnelstromes nach der Spannung aber auch direkt bestimmen [25]. Mit der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur sind solche Messungen möglich. Kennt man die Schwingungsenergien so lassen sich auch d^2I/dU^2 -Karten über Bereiche von einigen nm^2 vermessen. Dabei wird während der Aufnahme eines Tunnelbildes im Konstantstrommodus an jedem Messpunkt ein d^2I/dU^2 -Signal bei der Energie eU aufgezeichnet. Zusammen mit der lokalen Information aus dem Tunnelbild lassen sich so die Schwingungen innerhalb des Moleküls lokalisieren.

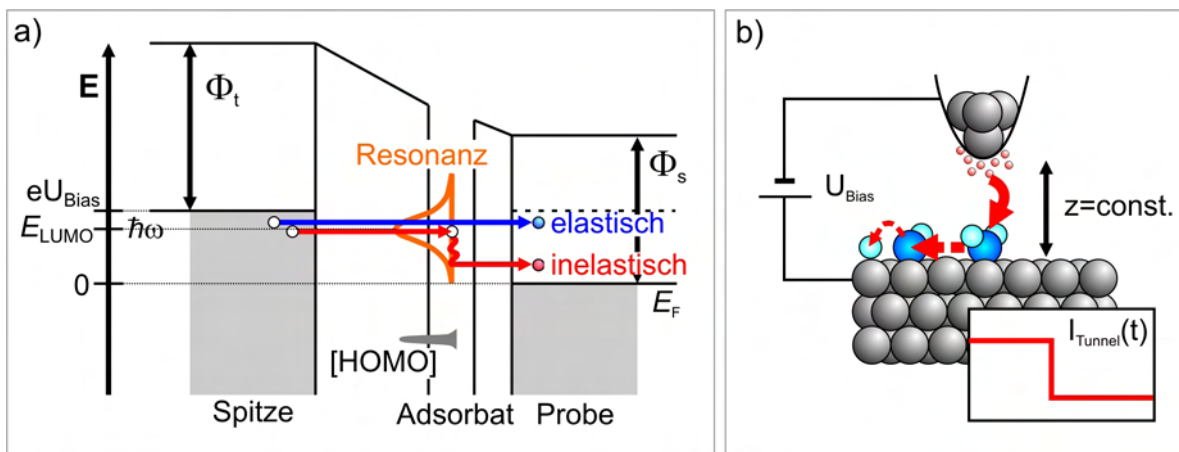


Abbildung 2.4: Elektroneninduzierte Manipulation mit dem RTM. a) Energieschema des Tunnelvorgangs in unbesetzte Probenzustände mit zusätzlichem inelastischem Tunnelkanal (Molekülorbital mit E_{LUMO} bzw. Molekülschwingung mit $E = \hbar\omega$); b) Anregungs- und Meßprinzip am Beispiel einer Diffusion mit Dissoziation.

⁵ IETS - Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy

2.1.3 Elektroneninduzierte Manipulation

Bei der elektroneninduzierten Manipulation werden Oberflächenreaktionen wie zum Beispiel Diffusion, Umordnung von Molekülverbänden oder Schalten zwischen verschiedenen Isomeren über Schwingungsanregungen vermittelt. Inelastisch tunnelnde Elektronen werden dabei genutzt, diese Schwingungen direkt oder andere Schwingungen, die dann zu Schwingungen entlang der Reaktionskoordinate anharmonisch koppeln, anzuregen [13, 30–35]. Dazu wird die Spitze des Rastertunnelmikroskops über dem Molekül positioniert (Abb. 2.4 b). Bei abgeschaltetem Rückkoppelkreis wird die Tunnelspannung und damit die maximale Energie der tunnelnden Elektronen auf einen festen Wert mehrere Millisekunden lang eingestellt und dabei der Tunnelstrom aufgezeichnet. Für die einzelnen Oberflächenreaktionen ergeben sich dann charakteristische Stromverläufe. So verursacht ein Wegspringen des Moleküls unter der Spitze eine typische Stufe zu niedrigeren Tunnelströmen. Durch Aufnahme eines Tunnelbildes nach der Manipulation wird das Ergebnis der Manipulation überprüft.

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Tunnelspannung lassen sich Aussagen über die Schwellenergie der Oberflächenreaktion und damit über angeregte Primärschwingungen machen. Die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute vom Tunnelstrom bei der Manipulation liefert die Ordnung der Prozesse und damit die Anzahl der beteiligten Elektronen [26] (siehe Abschnitt 6.1). Der Mechanismus des Energietransfers vom Elektron zur Molekülschwingung und Kopplung an eine die Reaktion treibende Schwingung ist Gegenstand aktueller Forschung [26]. Abbildung 2.5 a zeigt ein Modell dieser Anregung

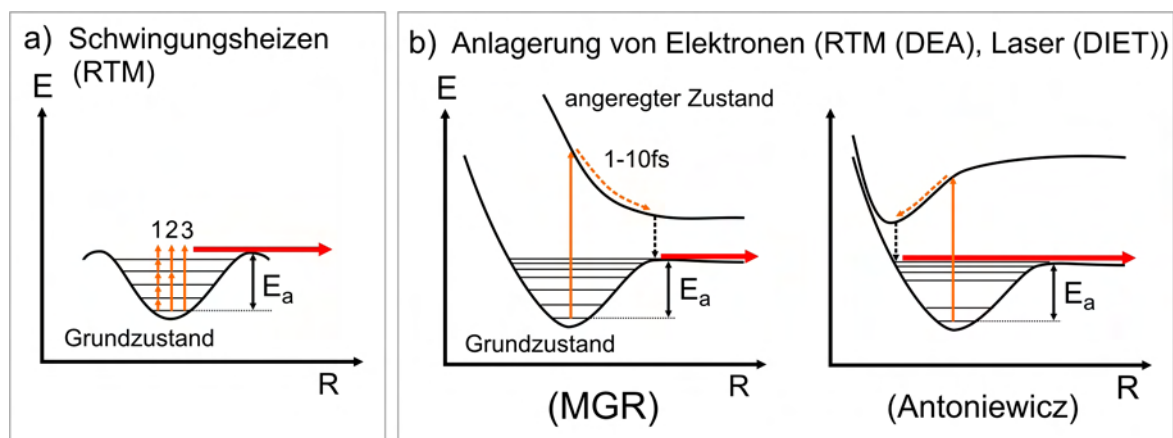


Abbildung 2.5: Modelle zu elektronenvermittelten Oberflächenreaktionen.

a) Heizen einer Adsorbatschwingung bis zur Überwindung der Energiebarriere durch inelastisch tunnelnde Elektronen (1: inkohärent in Einzelstufen, 2: kohärent in Mehrfachstufen, 3: Einzelelektronenanregung) (nach [26]); b) Überwindung der Energiebarriere durch einzelne Franck-Condon-Übergänge, entweder durch Anlagerung von Tunnelelektronen (*DEA - Dissociative Electron Attachment*) oder laserangeregte Substratelektronen (*DIET*): (links) Modell nach Menzel, Gomer und Redhead (*MGR*) [27, 28] mit stark repulsivem Charakter des elektronisch angeregten Zustandes; (rechts) Modell nach Antoniewicz [29] mit bindendem Potential.

im Vergleich mit Modellen aus der Photochemie.

Erreicht die Energie der Tunnelelektronen Energien von unbesetzten Molekülorbitalen E_{LUMO} , so können Elektronen resonant durch diese Orbitale tunneln (Abb. 2.4 a). Das durch die Anlagerung eines Elektrons an ein unbesetztes Molekülorbital elektronisch angeregte Molekül-Metall-System hat eine andere Gleichgewichtslage als im Grundzustand (Abb. 2.5 b). Innerhalb der Lebensdauer des Elektrons im Molekülorbital ($\sim 1-10$ fs) wird deshalb Energie des Elektrons in kinetische Energie der Kerne transferiert. Der Übergang in den elektronischen Grundzustand erfolgt dann in einen schwingungsangeregten Zustand (Franck-Condon-Prinzip). Je nach Charakteristik der beteiligten Potentialhyperflächen von elektronisch angeregtem Zustand und Grundzustand kann der Übergang in den Grundzustand auch in einen Zustand oberhalb der Energiebarriere E_a erfolgen, was zur Reaktion führt. Ein Vergleich mit typischen durch fs-Laserpulse angeregten Prozessen wie DIET⁶ oder, wenn mehrere elektronische Übergänge notwendig sind, DIMET⁷ [36] wird dann möglich.

2.2 Photochemie mit fs-Laserpulsen

Durch Femtosekundenlaserpulse werden im Metallsubstrat angeregte Elektronen erzeugt, die Oberflächenprozesse von Adsorbaten induzieren können. Die dabei ablaufenden Prozesse und Möglichkeiten, daraus Reaktionsraten zu modellieren, werden im folgenden Abschnitt vorgestellt. Angefangen mit dem Zwei-Temperatur Modell (2TM), das von einer thermischen Elektronenverteilung nach Laseranregung ausgeht und womit sich die zeitliche Entwicklung der Substratanregung beschreiben läßt, wird die Ankopplung an Adsorbatschwingungen diskutiert. Wegen der geringen Fluenz im Experiment wird außerdem auf den Einfluß nicht-thermalisierter Elektronen eingegangen.

2.2.1 Anregung des Substrates

Die Wechselwirkung von Photonen $h\nu$ mit dem Metall führt primär zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren. Aus den vorher fermiverteilten Elektronen entsteht eine nicht-thermische Elektronenverteilung (Abb. 2.6 a). Es bilden sich charakteristische Stufen der Breite $h\nu$ um die Fermienergie E_F aus, die sich, wie Rethfeld et al. durch die Auswertung von Stoßintegralen am Beispiel Aluminium zeigen [37], wegen der Wahrscheinlichkeit von Mehrphotonenprozessen auch jenseits von $E_F + h\nu$ fortsetzen. Durch Elektron-Elektron-Stöße thermalisieren diese Elektronen auf einer Zeitskala, die abhängig vom verfügbaren Phasenraum, einige 10 fs bis >1 ps betragen kann. Die Energieverteilung der Elektronen läßt sich dann wieder durch eine Fermiverteilung, jetzt bei einer höheren Temperatur als die des Substratgitters, beschreiben (Abb. 2.6 b). Durch weitere Relaxationsprozesse, wie Elektron-Phonon-Streuung und thermische Diffusion kehrt das Metallsubstrat auf einer Zeitskala von mehreren ps wieder in einen thermischen Gleichgewichtszustand zurück.

⁶ *Desorption Induced by Electronic Transition*

⁷ *Desorption Induced by Multiple Electronic Transition*

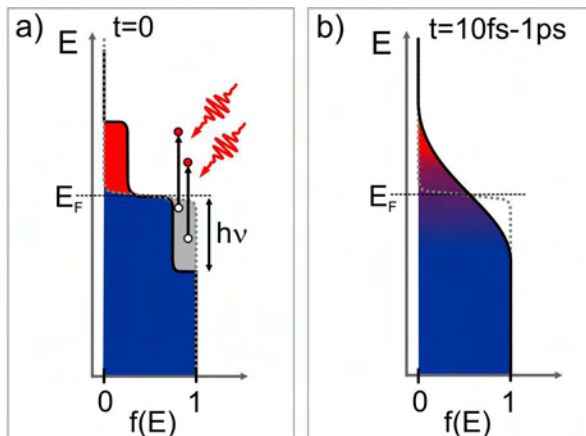


Abbildung 2.6: Thermalisierung einer durch fs-Laserschuß erzeugten Elektronenverteilung. a) Elektronenverteilung direkt nach der Anregung (durchgezogene Kurve); b) nach 10 fs–1 ps thermalisierte Elektronenverteilung (durchgezogene Kurve). Die gepunktete Kurve zeigt die Elektronenverteilung im thermischen Gleichgewicht vor der Anregung.

Der verfügbare Phasenraum bei der Thermalisierung der Elektronen, der durch die Anzahl der vorhandenen Streupartner und Endzustände gegeben wird, ist von der absorbierten Fluenz und der elektronischen Struktur (Dispersion), d.h. der Zustandsdichte, im Bereich $\pm h\nu$ um die Fermienergie abhängig. Schwach dispergierende d-Bänder, die bei dem in dieser Arbeit verwendeten Cu(111) bei $<-2\text{ eV}$ bzgl. E_F liegen, führen damit zu wesentlich kürzeren Thermalisierungszeiten als die stark dispergierenden s-p-Bänder im Bereich der Fermienergie. Bei Fluenzen von $<1\text{ mJ/cm}^2$, wie sie im Experiment momentan erreicht werden, ergeben sich somit Thermalisierungszeiten, die in den Bereich von 1 ps und damit in die Equilibrierungszeitskalen mit Phononen reichen. (Siehe dazu beispielsweise die Arbeiten von Fann et al. an Gold [38, 39]). Für die Beschreibung der Relaxationsprozesse zwischen Elektronen und Phononen führt die Annahme einer thermalisierten Elektronenverteilung zu Abweichungen in der Equilibrierungszeit. So ergeben sich für Aluminium (keine d-Bänder im betrachteten Bereich, quasi-freie s-Elektronen) wesentlich längere Equilibrierungszeiten, als mit einer thermischen Verteilung zu erwarten wäre [37]. Ähnliches wird auch für Au und Ag gefunden [40–43]. Eine mögliche Beschreibung der wahren elektronischen Verteilung innerhalb des Zwei-Temperatur-Modells kann zum Beispiel durch die Einführung einer zusätzlichen orts- und zeitabhängigen Anfangsverteilung erreicht werden [44]. Allerdings erschweren diese Änderungen die Modellierung der photochemischen Reaktionsraten. In der vorliegenden Arbeit kann die beobachtete Diffusion von CO auf Cu(111) trotzdem gut durch die Annahme einer thermischen Elektronenverteilung beschrieben und die Änderungen, die sich aus den veränderten Equilibrierungszeiten ergeben, diskutiert werden. Grund dafür ist, daß die benutzten Kopplungskonstanten zwischen Metallsubstrat und frustrierter Translation des CO-Moleküls bei ähnlichen absorbierten Fluenzen und unter der Annahme der strengen Gültigkeit des Zwei-Temperatur-Modells ermittelt wurden [45, 46]. Die Abweichung der angenommenen elektronischen Anfangsverteilung hat demnach nur geringen Einfluß auf die Modellierung der Reaktionsraten. Einhergehend mit nicht-thermalisierten Elektronen spielt der ballistische Elektronen-Transport innerhalb der Thermalisierungszeit weg von der Oberfläche in den Festkörper eine entscheidende Rolle [47–49]. Das führt zu einer niedrigeren elektronischen Temperatur im oberflächennahen Bereich. Für angeregte Elektronen bis 2 eV lassen sich beispielsweise die

Relaxationszeiten in Cu(111) gut mit der Theorie der Fermiflüssigkeit (freie Elektronen) beschreiben [47, 48], in die keine Transporteffekte eingehen. Die große Zahl von Stoßpartner verhindert hier einen ballistischen Nettotransport in den Festkörper, der größere Teil der im oberflächennahen Bereich erzeugten Elektronen thermalisiert somit auch dort [49]. Vor allem der Zerfall von d-Löchern über Augerprozesse (Elektronenkaskaden) spielt bei Kupfer die entscheidende Rolle. Für größere Energien können sich wegen der kleineren Anzahl der Stoßpartner allerdings Abweichungen ergeben, denen zum Beispiel mit einer vergrößerten Eindringtiefe des Laserpulses Rechnung getragen werden kann. Auch diese Effekte sind bereits in den benutzten Kopplungskonstanten enthalten. Der Einfluß der Transporteffekte wird außerdem durch die um einen Faktor 10 größeren Fluenzen im Experiment im Vergleich zu den oben erwähnten 2PPE-Messungen herabgesetzt. Im folgenden wird deshalb von einer zur Laseranregung instantanen Thermalisierung der Elektronen ausgegangen.

Die zeitliche Entwicklung der Relaxationsprozesse zwischen dem Wärmebad der Elektronen (Fermi-Dirac-Statistik) und dem der Phononen (Bose-Statistik) läßt sich dann durch ein System gekoppelter Differentialgleichungen beschreiben, dem Zwei-Temperatur-Modell [50–53]. Die Trennung in zwei Subsysteme wird möglich, da die Laseranregung durch die kurzen Pulsdauern längst vorüber ist, bevor absorbierte Energie durch Elektron-Phonon-Streuung ins Phononenbad übergeht. Aus den Wärmeleitungsgleichungen der Subsysteme mit der Kopplung H und der Laseranregung S ergeben sich dann folgende Differentialgleichungen (DGL) für die elektronische T_{el} und phononische T_{ph} Temperatur:

$$\begin{aligned}
 C_{el}(T_{el}) \frac{\partial}{\partial t} T_{el} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{el} \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right) - \overset{\text{Elektron-Phonon-}}{\underset{\text{Kopplung}}{H}}(T_{el}, T_{ph}) + \overset{\text{optische}}{\underset{\text{Anregung}}{S}}(z, t) \\
 C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{ph} \frac{\partial}{\partial z} T_{ph} \right) + H(T_{el}, T_{ph}),
 \end{aligned} \tag{2.7}$$

mit C_x den spezifischen Wärmekapazitäten und κ_x den Wärmeleitfähigkeiten. Die Beschränkung der Entwicklung in eine Raumkoordinate z als Abstand von der Oberfläche ist gerechtfertigt, da sich wegen der Größenverhältnisse zwischen RTM-Bild und Laserspot innerhalb des RTM-Bildes keine merklichen Temperaturgradienten parallel zur Oberfläche ausbilden.

Wärmekapazitäten

Die spezifische Wärmekapazität der Elektronen ergibt sich zu [54]:

$$C_{el}(T_{el}) = \gamma T_{el}, \tag{2.8}$$

mit γ der elektronischen Wärmekapazität ($\gamma_{Cu}=98 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$).

Für die spezifische Wärmekapazität der Phononen ergibt sich im Rahmen des Debye-Modells folgender Ausdruck [54]:

$$C_{ph}(T_{ph}) = 9Nk_B \frac{T^3}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T_{ph}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \tag{2.9}$$

dabei ist N die Atomdichte ($N_{Cu}=8.5 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$) und θ_D die Debyetemperatur ($\theta_{Cu}=343 \text{ K}$). Zur Vereinfachung der numerischen Lösung der gekoppelten DGL wird die phononische Wärmekapazität aus der Approximation an experimentelle Daten ermittelt und als einfache temperaturabhängige Funktion $\tilde{C}_{ph}(T_{ph})$ eingeführt.

Wärmeleitfähigkeiten

Für die elektronische Wärmeleitfähigkeit κ_{el} gilt [54]:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{AT_{el}^2 + BT_{ph}} \quad (2.10)$$

mit der Fermi-Geschwindigkeit v_F und den Streuraten $\nu_{el}^{streu} = AT_{el}^2$ der Elektronen untereinander und $\nu_{ph}^{streu} = BT_{ph}$ der Elektronen mit Phononen, wobei A und B materialspezifische Konstanten sind [55]. Für $T_{el}, T_{ph} \ll 1 \text{ eV}/k_B$ gilt $\nu_{el}^{streu} \ll \nu_{ph}^{streu}$, die elektronische Wärmeleitfähigkeit wird dann nur noch begrenzt durch Elektron-Phonon-Streuung. Gleichung 2.10 vereinfacht sich zu:

$$\kappa_{el} = \frac{1}{3} v_F^2 \gamma \frac{T_{el}}{BT_{ph}} =: \kappa_0 \frac{T_{el}}{T_{ph}} \quad (2.11)$$

Dabei ist κ_0 materialspezifisch und bezieht sich auf die Ausgangstemperatur vor der Laseranregung. Die Annahme der Temperaturunabhängigkeit erweist sich in herkömmlichen Experimenten als sinnvoll ($T \geq 100 \text{ K}$). Bei niedrigen Temperaturen weit unterhalb der Debyetemperatur θ_D ändert sich die elektronische Wärmeleitfähigkeit, die hauptsächlich begrenzt wird durch Elektron-Phonon-Streuung, jedoch stark mit der Gittertemperatur. Mit abnehmender Zahl von Phononen steigt die elektronische Wärmeleitfähigkeit zum beispielweise bei Kupfer von $397 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ bei $343 \text{ K} (\theta_D)$ über 482 bei 100 K und 1250 bei 50 K auf $11800 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ bei 10 K , der im Experiment gegebenen Anfangstemperatur. Die Konstante κ_0 wird deshalb zu einem temperaturabhängigen Parameter $\tilde{\kappa}(T_{ph})$ modifiziert. Die Wärmeleitung durch Phononen kann häufig gegenüber der elektronischen Wärmeleitung in Metallen vernachlässigt werden. Im mikroskopischen Bild ist die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit ($\kappa \propto \langle v^2 \rangle$) [56]. Bei typischen Schallgeschwindigkeiten von $\sim 10^3 \text{ m/s}$ und Fermigeschwindigkeiten von $\sim 10^6 \text{ m/s}$ [54] ergibt sich damit für Metalle:

$$\frac{\kappa_{ph}}{\kappa_{el}} \propto \frac{\langle v_{ph} \rangle^2}{v_F^2} \leq 1 \cdot 10^{-5}. \quad (2.12)$$

Für Temperaturen von $10\text{--}100 \text{ K}$ ergibt sich jedoch eine Abweichung von dieser Abschätzung. Hier frieren die für die Relaxation und damit für den Wärmewiderstand des phononischen Systems hauptverantwortlichen Umklapp-Prozesse aus. Die phononische Wärmeleitfähigkeit hat hier ein Maximum. Berechnungen am Beispiel Cu zeigen allerdings, daß der Anteil der phononischen Wärmeleitfähigkeit bei $\sim 100 \text{ K}$ seinen Maximalwert von ca. 3% der Gesamtwärmeleitung [57] hat und die Vernachlässigung somit immer noch gerechtfertigt ist, zumal die im Experiment erreichten Gittertemperaturen mit maximal 50 K weit unterhalb des Maximalwertes liegen.

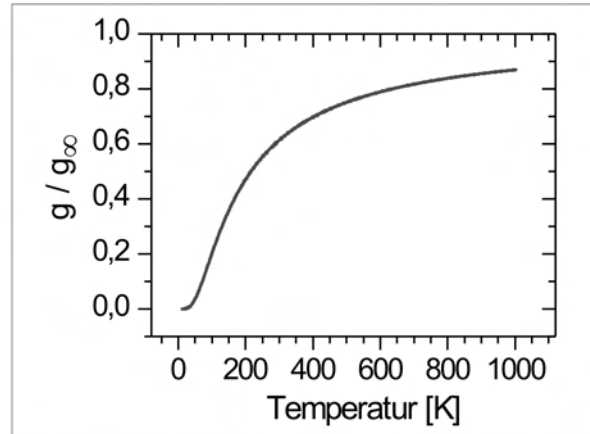


Abbildung 2.7: Berechnete Abweichung des exakten Wertes der Kopplungskonstante g vom Wert der Hochtemperaturnäherung g_∞ für Temperaturen bis 1000 K.

Elektron-Phonon-Kopplung

Der Term H in Gleichung 2.7 steht für die Stärke der Elektron-Phonon-Kopplung. Anschaulich führt dabei die zeitliche Änderung der Positionen der positiven Gitterionen zu periodischen Ladungsanhäufungen, die durch Elektronen räumlich abgeschirmt werden. Solche zeitabhängigen Änderungen der Wechselwirkungspotentiale im Hamilton-Operator des Systems führen zu einer inelastischen Kopplung zwischen Elektronen und Phononen, der Elektron-Phonon-Kopplung, die durch zeitabhängige Störungstheorie berechnet werden kann [58–60]. Nach [41, 50] ergibt sich $H(T_{el}, T_{ph})$ zu:

$$H(T_{el}, T_{ph}) = f(T_{el}) - f(T_{ph}) \quad (2.13)$$

mit

$$f(T) = 4g_\infty\theta_D \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx, \quad (2.14)$$

wobei g_∞ die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante bezeichnet.

In den Grenzfällen $(T_{el} - T_{ph}) \ll T_{ph}$ und $T_{ph} \gg \theta_D$ erhält man daraus die in der Literatur oft angegebene einfache Beziehung

$$H(T_{el}, T_{ph}) = g_\infty(T_{el} - T_{ph}). \quad (2.15)$$

Bei Temperaturen weit unterhalb der Debyetemperatur strebt die Elektron-Phonon-Kopplung kontinuierlich gegen Null, wie Abbildung 2.7 zeigt. Dort ist für Temperaturen bis 1000 K das Verhältnis der Hochtemperaturnäherung der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante g_∞ zu dem mit den Gleichungen 2.13 und 2.14 berechneten Wert dargestellt. Die Benutzung von g_∞ würde bei Temperaturen von $<1000\text{K}$, wie sie im Experiment erreicht werden, vor allem im Bereich $<300\text{K}$ zu großen Abweichungen in der Kopplungsstärke und damit im modellierten Energiefluß zwischen Elektronen und Phononen führen. Bei der numerischen Lösung der gekoppelten Differentialgleichungen 2.7 wird deshalb der exakte Wert genommen, der sich bei einer bestimmten Temperatur einstellt.

Lasieranregung

Bei einer eingestrahnten Fluenz F_0 wird die optische Anregung durch $S(z, t)$ beschrieben und setzt sich wie folgt zusammen:

$$S(z, t) = F_{abs} I_{puls}(t) I_{abs}(z). \quad (2.16)$$

Dabei bezeichnet $F_{abs} = (1 - R)F_0$ die absorbierte Fluenz, wobei die Reflektivität R abhängig von der Polarisation und vom Einfallswinkel ist und aus den Fresnel'schen Formeln bestimmt wird. $I_{puls}(t)$ ist die Pulsform, die als gaussförmig angenommen wird

$$I_{puls}(t) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{t^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.17)$$

mit $\Delta_{FWHM} = \sqrt{2\ln(2)}2\sigma$ der experimentell zugängliche Halbwertsbreite. $I_{abs}(z)$ bezeichnet die Dämpfung der Intensität des Strahlungsfeldes im Metall, die näherungsweise durch ein klassisches Lambert-Beer-Gesetz beschrieben werden kann:

$$I_{abs}(z) = \frac{e^{-\frac{z}{\delta}}}{\tilde{\delta}}. \quad (2.18)$$

Die optische Eindringtiefe δ , bei der die Intensität des Strahlungsfeldes $I \propto |E|^2$ auf $1/e$ abgefallen ist, steht mit dem Imaginärteil κ des komplexen Brechungsindex in Verbindung, $\delta = \lambda/4\pi\kappa$.

In Gleichung 2.18 ist der optischen Eindringtiefe noch ein Korrekturterm addiert, $\tilde{\delta} = \delta + \delta_{ball}$. Dieser Term berücksichtigt ballistische Transporteffekte, die vor der Thermalisierung der Elektronen ablaufen und dazu führen, daß die in dz eingebrachte Energie auf große Bereiche δ_{ball} verteilt wird. Diese mittlere freie Weglänge von ~ 100 nm stellt zwar eine grobe Mittelung dar, da die Relaxationszeit nach der Theorie der Fermiflüssigkeiten umgekehrt proportional zum Quadrat des Energieunterschied zur Fermieenergie ist, wird aber zum Beispiel durch experimentelle Ergebnisse an Gold bestätigt [61–63]. Da sich die Bandstruktur von Gold und Kupfer sehr ähnlich sind, wird auch dort ein Wert von 100 nm angenommen, was bei einer Fermigeschwindigkeit von 1.5 nm/fs einer Relaxationszeit von 60–70 fs entspricht. Relaxationszeitbestimmungen an Cu(111) mit 2PPE bestätigen dies [49]. Allerdings wird für die meisten in der Literatur beschriebenen Modellierungen kein solcher Korrekturterm angenommen. Da dieser dann implizit in den Kopplungsgrößen zwischen Substrat und Adsorbat enthalten ist, wird für die Modellierung der CO-Diffusion auf Cu(111) in dieser Arbeit ebenfalls kein Korrekturterm einbezogen.

Angepaßtes Zwei-Temperatur-Modell

Aus den vorangegangenen Abschnitten ergibt sich für das im Rahmen dieser Doktorarbeit aufgebaute Experiment folgendes numerisch zu lösende System gekoppelter DGL:

$$\begin{aligned} \gamma \frac{\partial}{\partial t} T_{el} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\tilde{\kappa}_{el} \frac{\partial}{\partial z} T_{el} \right) - H(T_{el}, T_{ph}) + F_{abs} \frac{e^{-\left(\frac{t^2}{2\sigma^2} - \frac{z}{\delta}\right)}}{\delta\sigma\sqrt{2\pi}} \\ \tilde{C}_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial}{\partial t} T_{ph} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_{ph} \frac{\partial}{\partial z} T_{ph} \right) + H(T_{el}, T_{ph}), \end{aligned} \quad (2.19)$$

In Abbildung 2.8 a sind die durch die Gleichung repräsentierten Zusammenhänge grafisch dargestellt. Für kurze Zeiten wurden die gekoppelten DGL numerisch gelöst. Die Gültigkeit der Lösung verlangt, daß das Zeitintervall Δt kleiner sein muß, als die Dauer der Diffusion über ein Raumelement Δx . Zu große Zeitintervalle führen zur Verletzung der Energieerhaltung. Außerdem wurden die Startparameter so gesetzt, daß Temperaturen kleiner als die Anfangstemperaturen nicht auftraten. Die Kontinuität wurde durch Kontrolle der zeitlichen und räumlichen Temperaturverläufe überprüft. Für stabile Lösungen muß das räumliche Intervall ungefähr 1/10 der Eindringtiefe oder kleiner, und damit kleiner 1.5 nm sein. Als Δt ergeben sich damit Werte von <0.1 fs. Abbildung 2.8 b zeigt eine Modellierung für eine absorbierte Fluenz von 5.1 mJ/cm^2 (momentaner Maximalwert) bei 400 nm und 40 fs für Kupfer ohne Korrektur der Eindringtiefe für $z=0$. Deutlich zu erkennen ist die klare zeitliche Trennung von elektronischer und phononischer Temperatur. Nach einigen ps haben beide Subsysteme ungefähr die gleiche Temperatur. Da die Wärmeleitung hauptsächlich durch die Elektronen getragen wird, ist die elektronische Oberflächentemperatur nach 1.5 ps kleiner als die phononische Oberflächentemperatur. Beide Systeme befinden sich nach einigen ps nahezu im thermischen Gleichgewicht. Für die Langzeitentwicklung wurde deshalb das Temperaturprofil $T(z, 10 \text{ ps})$ approximiert und als Anfangsbedingung in eine vereinfachte Wärmeleitungsgleichung gesetzt. Bereits nach wenigen ns hat das System seine Anfangstemperatur vor der Laseranregung erreicht. Die berechneten Transienten kurz nach der Laseranregung zeigen außerdem, daß im Experiment elektronische Temperaturen $>800 \text{ K}$ erreicht werden.

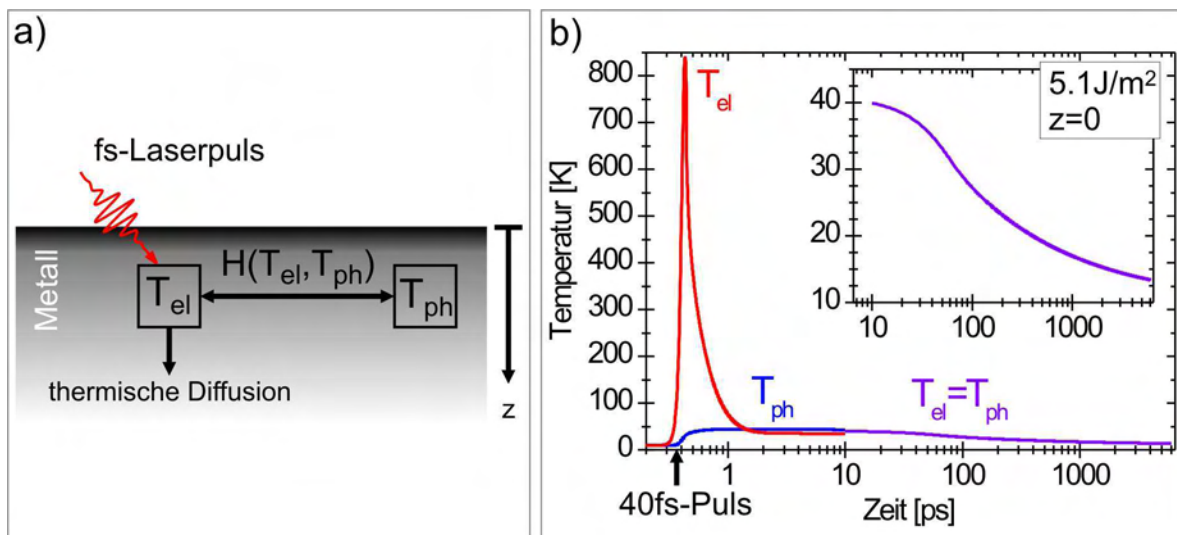


Abbildung 2.8: Zwei-Temperatur-Modell. a) Visualisierung der Zusammenhänge; b) Beispielmmodellierung: Oberflächentemperaturen von Elektronen und Phononen von Cu nach Anregung mit 400 nm, 5.1 J/m^2 , 40 fs bei einer Ausgangstemperatur von 10 K. Inset: vergrößerte Langzeitentwicklung des equilibrierten Metallsubstrates.

2.2.2 Adsorbatankopplung

Die für die Oberflächenreaktion relevante Schwingung $h\nu_{ads}$ des Adsorbats läßt sich, ähnlich wie die Gitterschwingungen, als Wärmebad beschreiben. Für die mittlere Schwingungsenergie U_x eines Oszillators in einem Wärmebad der Temperatur T_x erhält man [64]:

$$U_x = \frac{h\nu_{ads}}{e^{h\nu_{ads}/k_B T_x} - 1}. \quad (2.20)$$

Für die Anregung der Adsorbatschwingung durch Elektronen, die zur Oberflächenreaktion führt, lassen sich nun je nach Anregungsprozess zwei Modelle benutzen. Das Modell der Elektronischen Reibung [65–68] beschreibt den umgekehrten Prozess zur nicht-adiabatischen⁸ Anregung von Elektron-Loch-Paaren bei der Adsorption [69, 70] und ist damit nur für niederenergetische Anregungsprozesse geeignet. Mit den Kopplungsgrößen η_x zwischen Substrat (Elektronen und Phononen) und dem Adsorbat ergibt sich mit Gleichung 2.20 dann folgende Beziehung [64, 71]:

$$\frac{d}{dt}U_{ads} = \eta_{el}(U_{el} - U_{ads}) + \eta_{ph}(U_{ph} - U_{ads}), \quad (2.21)$$

wobei die Kopplungsgrößen die inversen Relaxationszeiten der Schwingung sind, die meist im Bereich von ps liegen. Abbildung 2.9 zeigt eine Visualisierung des Modells der Elektronischen Reibung. Die Kopplungsgrößen sind im Allgemeinen temperaturabhängig. Wegen der geringen Änderung der phononischen Temperatur kann η_{ph} immer als konstant angenommen werden. Auch η_{el} wird oft als konstant angenommen, theoretische Betrachtungen ergeben wegen der Temperaturabhängigkeit der Fermiverteilung allerdings folgenden Zusammenhang [46]:

$$\eta_{el}(T_{el}) = \frac{\eta_{el}^0}{1 - e^{-h\nu_{ads}/k_B T_{el}}}, \quad (2.22)$$

mit η_{el}^0 einer Konstanten (Null-Temperatur-Wert).

Mit Kenntnis der zeitlichen Entwicklung der phononischen und elektronischen Oberflächentemperatur aus dem 2TM läßt sich aus Gleichung 2.21 die Adsorbattemperatur $T_{ads}(t)$ ermitteln. Mit der Anregungsenergie der Oberflächenreaktion E_a läßt sich damit die erwartete Reaktionsrate, die wegen der zeitabhängigen Adsorbattemperatur nun ebenfalls zeitabhängig ist, in einem Arrheniusgesetz beschreiben

$$R(t) = k_0 e^{-E_a/k_B T_{ads}(t)}, \quad (2.23)$$

mit k_0 dem präexponentiellen Faktor. Das Zeitintegral dieser Rate ergibt die gemessene Reaktionsausbeute Y ⁹:

$$Y = \int R(t) dt. \quad (2.24)$$

Die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Temperatur läßt demnach eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit erwarten. Für die laserinduzierte Diffusion kann aus

⁸Die Born-Oppenheimer-Näherung gilt hier nicht.

⁹*Yield*

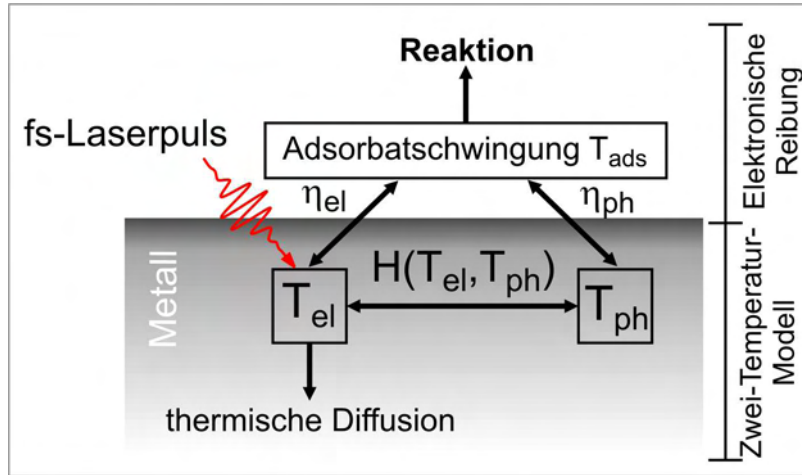


Abbildung 2.9: Schema der Adsorbatskopplung an ein mit fs-Laserpulsen angeregtes Metallsubstrat im Modell der Elektronischen Reibung.

dem von der thermischen Diffusion bekannten Zusammenhang für den Diffusionskoeffizienten D bei kleinen Bedeckungen $D = D_0 \exp(-E_d/kT)$ [72] folgende Reaktionsausbeute ermittelt werden:

$$Y \propto \int D(t) dt = \int D_0 e^{-E_d/kT_{ads}(t)} dt, \quad (2.25)$$

mit E_d der Energiebarriere für die Diffusion und $T_{ads}(t)$ der zeitlichen Entwicklung der Temperatur der frustrierten Translation. Mit $D = \langle r^2 \rangle = 1/4a^2\nu$ und $D_0 = 1/4a^2\nu_0$, wobei $\langle r^2 \rangle$ die mittlere quadratische Sprungweite, a den Gitterabstand und ν, ν_0 Sprungrate und Versuchsfrequenz bezeichnen, ergibt sich dann

$$Y = \int \nu(t) dt = \nu_0 \int e^{-E_d/kT_{ads}(t)} dt. \quad (2.26)$$

Mit der Anzahl der Sprünge pro Laserpuls und Molekül als Reaktionsausbeute können demnach bei bekannten Kopplungsgrößen ν_0 und E_d ermittelt werden, wobei für unabhängige Einzelereignisse ν_0 in der Größenordnung von 10^{12} – 10^{13} liegt. Im Temperaturbereich von wenigen 10 K kann die geringe Temperaturabhängigkeit gegenüber der des Exponentialterms vernachlässigt werden. Diffusionsenergie und Versuchs-Frequenz sind damit die beiden einzigen Fitparameter und lassen sich aus der Modellierung fluenzabhängiger Messungen bestimmen. Bei unbekanntem Kopplungsgrößen müssen diese durch zusätzliche Zwei-Puls-Korrelations-Experimente ebenfalls durch Anfitting ermittelt werden.

Bei sehr hohen elektronischen Temperaturen beschreibt das DIMET-Modell [36] den Anregungsprozess. Der Energieeintrag ins Adsorbat erfolgt hier über hochangeregte Adsorbat-zustände, also zum Beispiel antibindende Potentialflächen durch das ionisierte Adsorbat. Auch dieses Modell läßt sich mit der Gleichung 2.21 beschreiben [67]. Wegen der hohen elektronischen Temperatur ($\hbar\nu_{ads}/k_B T_{el} \ll 1$, klassischer Grenzfall) wird Gleichung 2.20 für das elektronische Bad zu $U_x = k_B T_x$. Aus Gleichung 2.21 ergibt sich dann unter der

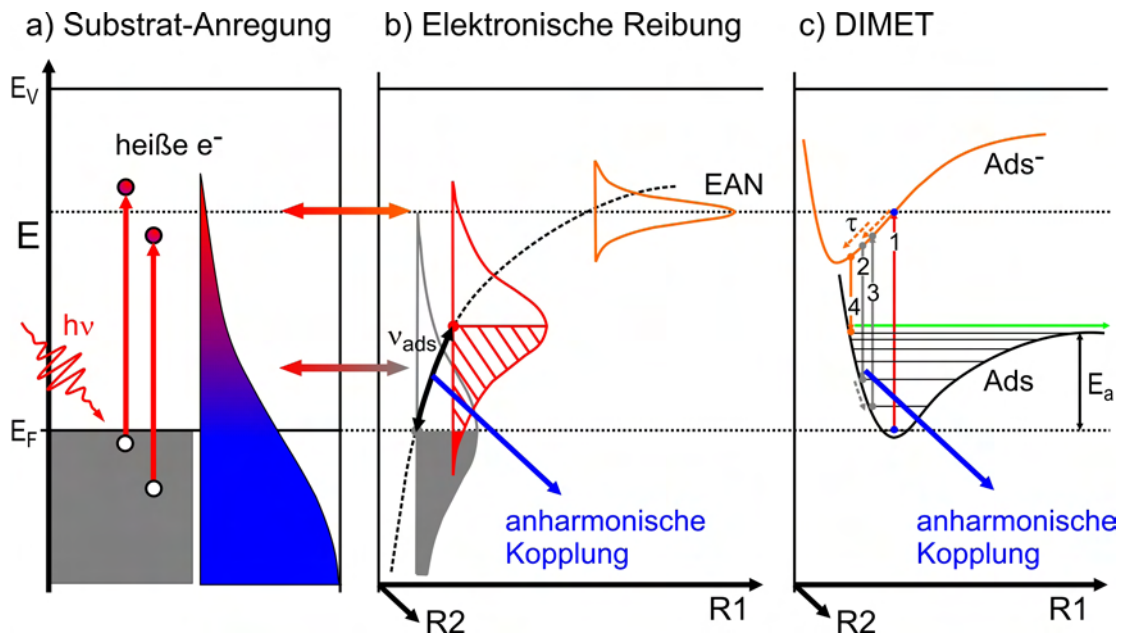


Abbildung 2.10: Ankopplung des Adsorbates an das durch einen fs-Laserpuls angeregte Substrat am Beispiel eines Elektronenaffinitätsniveaus (EAN). a) Substratanregung mit angeregten Elektronen (nicht-thermalisierte oder thermalisierte Elektronen); b) Adsorbatankopplung im Modell der Elektronischen Reibung entlang der Reaktionskoordinate $R1$ (Abstand Molekül-Metall); c) Adsorbatankopplung im DIMET-Modell. Zusätzliche Pfeile in b) und c) symbolisieren die anharmonische Kopplung zu anderen Adsorbatschwingungen entlang der Reaktionskoordinate $R2$.

Vernachlässigung des phononischen Anteils folgender Ausdruck für die Adsorbattemperatur:

$$\frac{d}{dt}T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}). \quad (2.27)$$

Daraus läßt sich dann erneut eine arrheniusartige Beziehung für die Reaktionsrate ableiten

$$R(t) = \eta_{el} \frac{E_a}{k_B T_{ads}(t)} e^{-E_a/k_B T_{ads}(t)}. \quad (2.28)$$

Das Zeitintegral dieser Rate ist dann wieder die Reaktionsausbeute.

Zur Visualisierung der vorgestellten Modelle von Elektronischer Reibung und DIMET sind beide in Abbildung 2.10 dargestellt. Dabei wurde der Übersicht halber eine Reaktionskoordinate $R1$ gewählt, mit der sich laserinduzierte Desorption beschreiben läßt. Die angeregte Adsorbatesonanz ist dann beispielsweise ein Elektronenaffinitäts-Niveaus (EAN). Die Anregung der in dieser Arbeit untersuchten Diffusion erfolgt über einen weiteren Schritt, die anharmonische Kopplung der angeregten Adsorbatschwingung zur frustrierten Translation vor der Desorption und ist als zusätzlicher Pfeil entlang der Reaktionskoordinate $R2$ für beide Modelle in Abbildung 2.10 b,c symbolisiert.

Bei der elektronischen Reibung führt ausgehend von der Anregung des Substrates die

Änderung der elektronischen Besetzung zu einer Kernbewegung ν_{ads} des Adsorbats, da das EAN, durch die Adsorption abgesenkt und verbreitert, ebenfalls mit Substratelektronen besetzt ist. Durch die Schwingung fließt nun abwechselnd ein widerstandsbehafteter Strom vom EAN zum Substrat und zurück, wobei der Widerstand die Dämpfung und damit die Stärke der Kopplung zum Substrat beschreibt. Beim DIMET-Modell reicht die Energie der im Substrat erzeugten Elektronen aus, das EAN direkt zu besetzen. Durch einen Franck-Condon-Übergang geht das Adsorbat in den elektronisch angeregten Zustand Ads^- , dessen Gleichgewichtslage wegen der auf das negativ geladene Adsorbat erhöhten Bildkraft näher am Substrat liegt. Diese Bildkraft sorgt während der Relaxationszeit τ dafür, daß die Energie des Elektrons in die Kernbewegung fließt. Ein erneuter Franck-Condon-Übergang führt dann auf ein schwingungsangeregtes Niveau im Grundzustand. Reicht die Anregungsdichte im Substrat aus, so können innerhalb der Relaxationszeit der Schwingung mehrere solcher Übergänge stattfinden, die Schwingung wird weiter geheizt und die Aktivierungsenergie der Reaktion E_a kann überwunden werden. Beide Anregungen sind sowohl durch thermische Elektronen als auch durch nicht-thermische Elektronen induzierbar.

2.2.3 Adsorbatanregung durch nicht-thermalisierte Elektronen

Wie in Abschnitt 2.2.1 bereits beschrieben, nimmt die Lebensdauer nicht-thermalisierter Elektronen bei Fluenzen $<1 \text{ mJ/cm}^2$ bis in den Bereich von ps zu. Eine Adsorbatanregung über diese Elektronen wird damit relevant. Abbildung 2.11 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die durch die Laseranregung erzeugte nicht-thermische Elektronenverteilung (a) führt zu deutlich höheren Elektronendichten im Bereich der Adsorbatresonanz, als nach der Thermalisierung (b). Eine Oberflächenreaktion, die darüber vermittelt wird, kann deshalb effizienter getrieben werden, als durch die Verteilung nach der Thermalisierung. Ein Beispiel dafür ist die O_2 - und CO_2 -Desorption bei der Koadsorption von O und CO auf Pt(111) in einem DIET-Prozess [73, 74]. In [73] wird bei höheren Fluenzen ein Übergang zu DIMET und damit zur Anregung über thermalisierte Elektronen beobachtet. Für den DIET-Prozess außerdem charakteristisch sind Schwellenergien der anregenden Photonen.

Bei dem untersuchten System CO/Cu(111) mit Photonen der Energie 3.1 eV eröffnet deshalb die direkte Population des antibindenden $2\pi^*$ -Orbital des CO einen möglichen Anregungspfad [75–77]. Ein möglicher DIET-Prozess wird dann über einen durch die Bildkraft näher am Substrat gebundenes elektronisch angeregtes CO-Molekül nach dem Antoniewicz-Modell [29] getrieben (Abb. 2.5 b, S. 9).

2.3 Elektroneninduzierte Prozesse mit Ortsauflösung

In den Abschnitten 2.1 und 2.2 wurden Möglichkeiten aufgezeigt, wie man einerseits mit Tunnelelektronen aus der Spitze eines RTMs Oberflächenreaktionen an einzelnen Adsorbaten auslösen und abbilden kann. Andererseits wurden Mechanismen erläutert, die durch

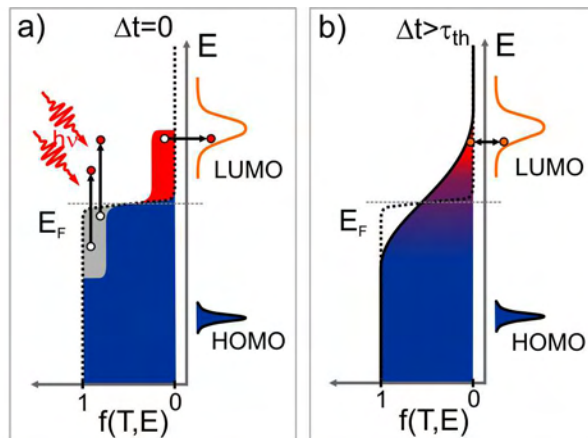


Abbildung 2.11: Einfluß von nicht-thermalisierten Elektronen auf Oberflächenreaktionen. a) Elektronenverteilung $f(T, E)$ direkt nach der Laseranregung mit erhöhter Elektronendichte im Bereich der Adsorbat resonanz; b) $f(T, E)$ nach der Thermalisierungszeit τ_{th} . Die Elektronendichte reicht nicht aus, um effektiv an die Resonanz zu koppeln. Die gepunktete Kurve zeigt die Elektronenverteilung im thermischen Gleichgewicht vor der Anregung.

fs-Laseranregung des Metallsubstrates ebenfalls zu elektronisch induzierten Oberflächenreaktionen führen. Zusammen mit der atomar bzw. molekular aufgelösten Abbildung der Adsorbate durch Rastertunnelmikroskopie eröffnet die Kombination beider Methoden Wege zum Verständnis der an einer Reaktion beteiligten Einzelprozesse. Das Prinzip dieser sogenannten Vorher-Nachher-Experimente wird in Abbildung 2.12 gezeigt. Eine mit Molekülen präparierte Metalloberfläche wird vor der Laseranregung mit RTM auf atomarer Längenskala charakterisiert (a). Im nächsten Schritt erfolgt die Anregung mit einer festgelegten Anzahl von fs-Laserpulsen einer festen Fluenz (b). Um den Einfluß der Tunnelspitze auf die Laseranregung zu verhindern und somit eine quantitative Auswertung der erzielten Reaktionsraten zu ermöglichen, wird die Tunnelspitze während der Laseranregung von der Metalloberfläche wegbewegt. Durch die Annäherung der Tunnelspitze an die selbe Stelle wie vor der Anregung wird das Ergebnis dieser Anregung für jedes einzelne Molekül mit dem RTM charakterisiert (c). Diese ortsaufgelöste Untersuchung ermöglicht die direkte Detektion von Oberflächenreaktionen, die mit der Detektion der desorbierenden

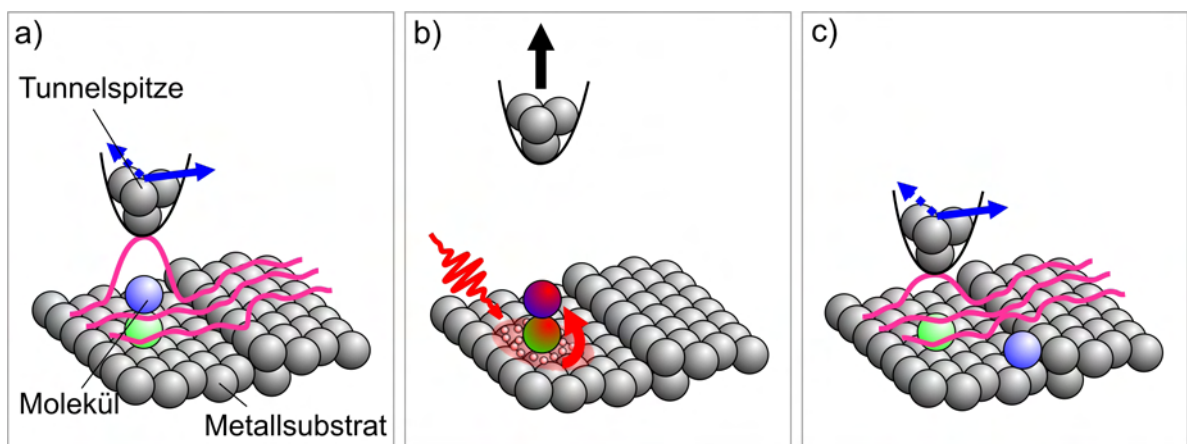


Abbildung 2.12: Prinzip der Kombination aus RTM und fs-Laser. a) Charakterisierung des Molekül-Metall-Systems mit RTM; b) Zurückziehen der Tunnelspitze und fs-Laseranregung; c) Charakterisierung des durch fs-Laseranregung veränderten Molekül-Metall-Systems.

Spezies in herkömmlicher fs-Photochemie nur indirekt oder gar nicht beobachtet werden können [36, 73, 78–87]. Erwähnt sei hier allerdings, daß in jüngster Zeit ein Weg aufgezeigt wurde, wie durch die Kombination von fs-Laseranregung und SHG (engl.: Second Harmonic Generation) die fs-Dynamik der Diffusion von O/Pt(111) untersucht werden kann [6, 7]. Allerdings wird auch hier wieder über eine Vielzahl von Einzelereignissen gemittelt. So kann beispielsweise der Einfluß direkt benachbarter Adsorbate auf die Diffusion nicht untersucht werden.

Die orts aufgelöste Untersuchung fs-laserinduzierter Oberflächenprozesse eröffnet ebenfalls einen Weg zum Verständnis von Katalysereaktionen, bei denen der Adsorptionsplatz und die Umgebung (Defekte) die entscheidende Rolle spielt. Eine solche Reaktion kann dann Schritt für Schritt verfolgt werden. Aber auch Aussagen über Anregungspfade der einzelnen Reaktionsschritte sind zugänglich. So kann für jeden Einzelprozess einer Oberflächenreaktion eine Reaktionsrate bestimmt werden. Durch Variation der Laserfluenz können dann Anregungspfade modelliert und verstanden werden.

Eine zusätzliche Möglichkeit die beteiligten Elementarprozesse zu verstehen, ist ein Vergleich beider Anregungsarten, der mit Tunnelelektronen aus der Spitze und der mit Substratelektronen durch Laseranregung. Das Ziel ist dabei, durch Gemeinsamkeiten und Unterschiede die Elementarprozesse zu verstehen. So ist zum Beispiel bis heute nicht verstanden, wie RTM-induzierte Reaktionen, die über Schwingungen vermittelt werden, im Detail ablaufen. Für die Laseranregung existieren allerdings zahlreiche Modelle.

Spitzeneffekte

Für eine quantitative Analyse der Reaktionsraten, die die Basis des Verständnisses der Elementarprozesse bildet, muß ein Spitzeneinfluß während der Lasereinwirkung ausgeschlossen werden. Für die Vielzahl der zum Teil äußerst komplexen Abläufe, die sich durch den Einfluß der Spitze ergeben, sei an dieser Stelle auf Grafström [88] und Referenzen verwiesen.

In den hier vorgestellten Vorher-Nachher-Experimenten kommen im Wesentlichen die Feldverstärkung durch die Spitze und die thermische Ausdehnung der Spitze durch Laserbestrahlung in Betracht.

Eine Verstärkung des eingestrahnten Laserfeldes zwischen Tunnelspitze und Probe kann durch die Erhöhung des Abstandes Spitze-Metalloberfläche auf >200 nm ausgeschlossen werden. Die Feldverstärkung erreicht zwar mehrere Größenordnungen, ist aber auf maximal wenige 10 nm im Bereich der Spitze beschränkt [89, 90].

Thermischen Effekten muß ebenfalls Rechnung getragen werden, weil diese dazu führen können, daß sich der Abstand Probe-Spitze unter Laserbestrahlung soweit verkleinert, daß Feldverstärkung wieder eine Rolle spielt. Gerstner et al. [91] berechneten diese thermischen Effekte mittels finiter Elemente und kommen bei Raumtemperatur auf eine Spitzenausdehnung von wenigen Zehntel nm pro J/m^2 absorbiertes Fluenz pro Puls. Grafström et

al. [92] ermitteln, daß die Spitze bis zu einer Repititionsrate von 1 kHz dem eingestrahnten Laserlicht folgen kann, wobei die thermische Ausdehnung der Spitze stark von der Repititionsrate abhängt. Eine höhere Repititionsrate hat eine Aufsummierung eingebrachter Wärme und damit größere Ausdehnungen zur Folge. Wegen der tiefen Temperaturen ergibt sich allerdings aus beiden Artikeln für die in Kapitel 3 vorgestellte Anlage eine thermische Ausdehnung der Wolframspitze von maximal wenigen nm, was sich im Experiment auch zeigt (4 nm bei 5.1 J/m^2 , 400 nm). Durch Wegbewegen der Spitze um mindestens 200 nm hat die thermische Ausdehnung der Spitze somit ebenfalls keinen Einfluß auf die laserangeregte Oberflächenreaktion.

Ein weiteres Problem könnten Interferenzeffekte an der Probenoberfläche sein, die sich aus Mehrfachreflexionen zwischen Probe und Spitze ergeben. Die Quantität dieser Effekte ist allerdings schwierig zu erfassen, da diese empfindlich von der Einfallsgometrie und Beschaffenheit der Spitzenoberfläche abhängt. Um den Einfluß auf die untersuchte Stelle klein zu halten, wird die Spitze deshalb zusätzlich zur Bewegung vom Substrat weg um $>1 \mu\text{m}$ senkrecht zum Lasereinfall zur Seite gebogen.

