

# 1 Einleitung

In den besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften von metallischen Oberflächen und Grenzflächen begründet sich deren fundamentale Bedeutung für unzählige technologische Anwendungen — dabei sei nur auf die Halbleitertechnologie oder die heterogene Katalyse mit dem Alltagsbeispiel der Oxidation des toxischen CO zu CO<sub>2</sub>, wie sie in jedem Autokatalysator abläuft, verwiesen. Derartige reale Systeme sind jedoch bei weitem zu komplex, um ein fundamentales Verständnis der elementar ablaufenden Reaktionsprozesse erreichen zu können, weshalb z.B. die Entwicklung oder Optimierung von Katalysatoren zumeist auf Erfahrung, Intuition und sehr viel Empirie beruht (insbesondere sind dabei hochreaktive Oberflächen von Übergangsmetallen wie Platin, Palladium, Rhodium oder Ruthenium relevant [Ham95]).

Um ein detailliertes Verständnis der Oberflächenreaktionen zugrunde liegenden Elementarprozesse zu erlangen, sind atomar wohldefinierte (Einkristall-)Oberflächen als Modell-Systeme etabliert [Ert94, Ert00, Ham00]. Auf diese Weise hat die Oberflächenphysik und -chemie in den letzten Jahrzehnten große Fortschritte hin zu einem mikroskopischen Verständnis sowohl der chemischen als auch der elektronischen und geometrischen Strukturen an Oberflächen gemacht [Duk94, Duk02]. Dabei beziehen sich die meisten Untersuchungen auf die *statischen* Oberflächeneigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht, während die komplexen *dynamischen* Prozesse der eigentlichen Reaktionen deutlich weniger gut verstanden sind. Für ein fundamentales Verständnis der in Oberflächenreaktionen relevanten Mechanismen muss jedoch ein vollständiges mikroskopisches Verständnis der ultraschnellen Reaktionsdynamik an Oberflächen das Ziel sein — bildlich gesprochen eine "Filmsequenz" der reagierenden Spezies auf atomarer Längen- (Angström, 10<sup>-10</sup> m) und Zeit-Skala (Femtosekunde, 10<sup>-15</sup> s) [Bon02].

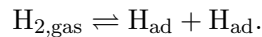
Vor diesem Hintergrund befasst sich die vorliegende Arbeit sowohl mit den dynamischen als auch mit den statisch-strukturellen Eigenschaften jeweils eines modellhaften Adsorbatsystems: Wasserstoff bzw. Wasser auf der (001)-Oberfläche von Ruthenium. Im Fall von Wasserstoff/Ru(001) steht dabei die ultraschnelle Reaktionsdynamik der rekombinativen Wasserstoffbildung im Vordergrund, während das System Wasser/Ru(001) die rein statisch-strukturelle Komplexität der Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung und die Grenzen ihres derzeitigen Verständnisses offenbart. Beide Systeme besitzen dabei prototypischen Charakter: Die rekombinative Wasserstoffbildung ist die wohl einfachste molekülbildende Oberflächenreaktion überhaupt, während die Ru(001)-Oberfläche aufgrund ihrer zu Eis sehr ähnlichen Gitterkonstanten eine zentrale Rolle für das Verständnis der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung spielt.

## Motivation der Untersuchungen zur ultraschnellen Reaktionsdynamik

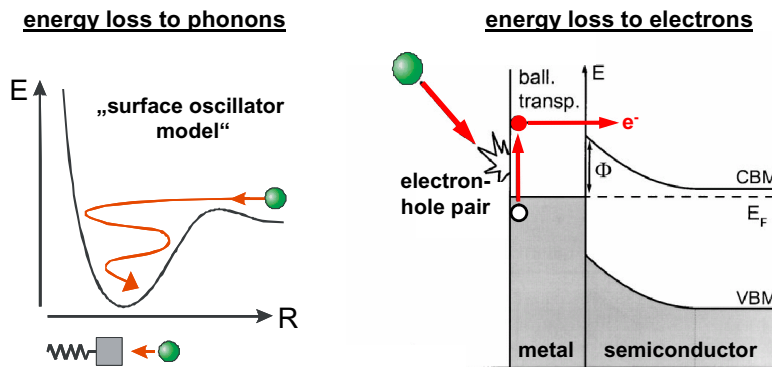
Im Gegensatz zur Gasphase, in der fs-Laserpulse mittlerweile seit zwei Dekaden eingesetzt werden, um das Entstehen oder Brechen einer chemischen Bindung zu beobachten [Zew00], ist unser Verständnis der Reaktionsdynamik an Oberflächen noch sehr rudimentär [Cav93, Dai95, Ert00]. Dies begründet sich sowohl in zusätzlichen experimentellen Heraus-

forderungen wie z.B. der geringen Dichte der Reaktanden von typischerweise einer Monolage, als auch in der vollkommen anderen Natur der Oberflächenreaktionen zugrunde liegenden physikalisch-chemischen Mechanismen: Die Anwesenheit der Festkörperoberfläche öffnet eine Vielzahl möglicher Energie- und Ladungstransferkanäle für adsorbierte Spezies, weshalb ein Reaktionsmechanismus im Adsorbat-Substrat-System i.Allg. eine wesentlich höhere Komplexität als in der Gasphasenchemie oder der Chemie in flüssiger Lösung aufweist.

Der Schlüssel zu einem mikroskopischen Verständnis einer Oberflächenreaktion liegt in der Dynamik des Energietransfers zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden: Zum einen sind dies die Kernfreiheitsgrade der reagierenden Spezies (Rotation, Vibration und Translation), zum anderen die Kern- (Gitterschwingungen/Phononen) und elektronischen Freiheitsgrade der Oberfläche. Insbesondere die dissoziative Adsorption (bzw. in der Umkehr die rekombinative Desorption) von Wasserstoff auf Metalloberflächen nach



diente bisher als Prototyp-Reaktion zum experimentellen und theoretischen Studium einfacher Molekül-Oberflächen-Reaktionen (s. [Dar95, Bon02] und Ref. darin). Nach traditioneller Vorstellung erfolgt in Adsorptionsprozessen die dabei nötige Energiedissipation im Wesentlichen adiabatisch in Gitterschwingungen der Oberfläche. Im Widerspruch dazu konnte jedoch jüngst direkt eine nennenswerte, nichtadiabatische Energiedissipation aus den Kernkoordinaten der Reaktanden in die elektronischen Freiheitsgrade der Oberfläche nachgewiesen werden: Bei Adsorption von z.B. H, CO oder H<sub>2</sub>O auf dünnen Silberfilmen entstehen angeregte Elektronen, welche in einem dahinter liegenden n-dotierten Halbleiter als Strom nachgewiesen werden können ([Aue01, Ger01, Nie02a]; s. Abb. 1.1).



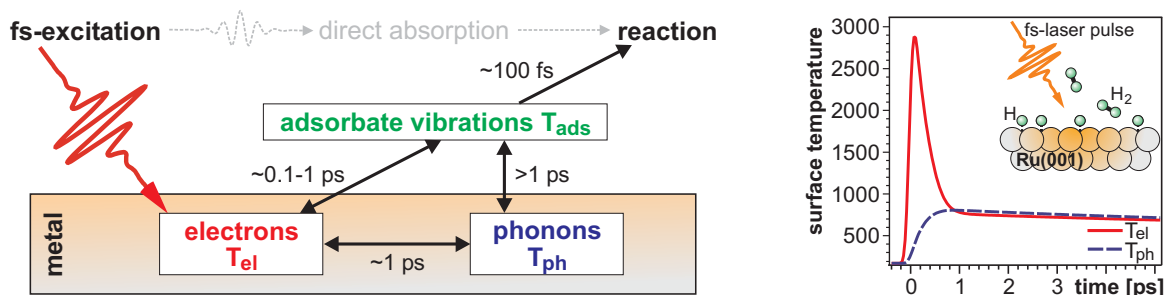
**Abbildung 1.1:** Energiedissipation in der Adsorption auf Metalloberflächen. Links: Schematische Darstellung der konventionellen Vorstellung der Energiedissipation an Substratphononen (vgl. [Dar95]). Rechts: Schema des Experiments zum direkten Nachweis elektronischer Anregungen im Adsorptionsprozess (die Abbildung wurde [Nie02a] entnommen und modifiziert).

Derartige elektronenvermittelte Reaktionsmechanismen scheinen also im Adsorbat-Oberflächen-System eine wichtige Rolle zu spielen — im Kontrast zum traditionellen Bild einer thermisch aktivierten Oberflächenreaktion, in dem alleine phononische Anregungen (”Stöße”) das System über die Reaktionsbarriere im elektronischen Grundzustand treiben. In der vorliegenden Arbeit wird die Bedeutung der verschiedenen Mechanismen des Energietransfers in der rekombinativen Desorption untersucht — im Vergleich zur oben diskutierten Adsorption, also ”von der anderen Seite der Reaktionsbarriere”.

In Desorptionsreaktionen ist über die elementaren Energietransferprozesse und ihre jeweilige Relevanz nur wenig bekannt, da alleine schon die Trennung zwischen elektronenvermittelten

und phononenvermittelten Mechanismen schwierig ist. Charakterisiert man die Anregung der drei qualitativ verschiedenen Freiheitsgrade des Systems (Adsorbat–Kernbewegung, elektronische Anregungen und Gitterschwingungen der Oberfläche) jeweils durch eine in sich thermalisierte Besetzungsverteilung (repräsentiert durch eine Temperatur), so ergibt sich für die möglichen Energietransfermechanismen das in Abb. 1.2 dargestellte Modell "gekoppelter Wärmebäder". Aufgrund der schnellen Equilibrierung zwischen Substratelektronen und -phononen ermöglicht lediglich eine *ultraschnelle, selektive* Anregung der Metallelektronen oder -phononen eine Analyse des Energietransfers zwischen Oberfläche und Adsorbat. Diese lässt sich durch einen intensiven fs–Laserpuls erreichen, dessen Absorption zunächst ausschließlich<sup>1</sup> in einer Anregung der Substratelektronen resultiert<sup>2</sup> (s. Abb. 1.2).

Entsprechende frühere Untersuchungen am Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001) zeigen, dass der elektronenvermittelte Energietransfer einen "femtochemischen" Reaktionskanal öffnen kann, der bei thermischer Anregung nicht möglich ist, denn die CO<sub>2</sub>–Bildung wird *nur* nach intensiver fs–Laseranregung beobachtet [Bon99, Fun99]. Im Unterschied dazu ist die rekombinative Wasserstoffdesorption von Ru(001) thermisch sehr wohl möglich und gut charakterisiert [Feu85]. Die Untersuchung der fs–laserinduzierten Reaktionsdynamik im H/Ru(001)–System soll mögliche Reaktionsmechanismen für die Wasserstoffdesorption aufklären und die zugrunde liegenden fundamentalen Energietransferprozesse zwischen Oberfläche und Adsorbat charakterisieren. Da die rekombinative Wasserstoffbildung zum einen die einfachste molekülbildende Oberflächenreaktion, und Wasserstoff zum anderen das am besten verstandene Atom bzw. Molekül überhaupt ist<sup>3</sup>, sollten die Ergebnisse für dieses Modell–System eine Basis für ein genaueres Verständnis der elementaren Energietransferprozesse in Oberflächenreaktionen bilden.



**Abbildung 1.2:** Links: Schema der fundamentalen Energietransferprozesse und typischen Zeitskalen für Adsorbate auf Metalloberflächen. Da die Equilibrierungszeit zwischen Substratelektronen und -phononen auf der Pikosekunden–Zeitskala ( $1\text{ ps}=10^{-12}\text{ s}$ ) liegt, befinden sich die beiden Subsysteme bei konventioneller thermischer (also langsamer) Anregung immer im Gleichgewicht, womit elektronische und phononische Energietransfermechanismen zwischen Oberfläche und Adsorbat prinzipiell *nicht* unterschieden werden können. Rechts: Eine Unterscheidungsmöglichkeit ergibt sich nur durch das ausgeprägte, transiente Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen nach Anregung der Oberfläche mit einem intensiven fs–Laserpuls (s. auch Abb. 2.8).

<sup>1</sup>Die direkte Absorption in der Adsorbatschicht kann aufgrund der geringen optischen Dichte einer Monolage praktisch immer vernachlässigt werden [Has93].

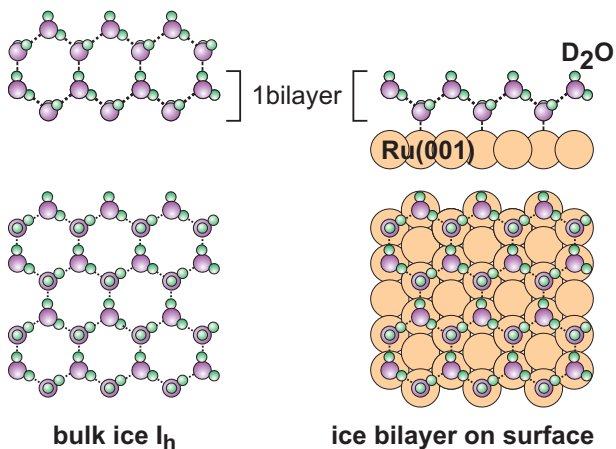
<sup>2</sup>Dabei geht durch die Elektron–Elektron–Streuung in einem Metall die Kohärenz der Anregung sehr schnell verloren (typische Lebensdauer angeregter Elektronen  $\sim 10\text{ fs}$ ) [Wol98], weshalb im Unterschied zur Gasphasen–Photochemie eine Untersuchung der "Wellenpaketdynamik" [Zew00] i.Allg. nicht möglich ist.

<sup>3</sup>In der Zeitschrift "Nature" fand sich jüngst amüsanterweise das Zitat: "To understand hydrogen is to understand all of nature." [Kle03].

## Motivation der Untersuchungen zur Wasser–Grenzflächenstruktur

Wasser ist ohne Zweifel die häufigste und wichtigste chemische Verbindung auf unserem Planeten, wobei für eine Vielzahl von Phänomenen vor allem die Grenzflächen des Wassers eine entscheidende Rolle spielen. Dies reicht in unterschiedlichste wissenschaftliche Disziplinen, stellvertretend sei nur die fundamentale Bedeutung der Wasser–Oberflächen–Wechselwirkung auf makroskopischer Skala für interstellares Eis und in der Atmosphärenchemie [Pru97] oder auf mikroskopischer Ebene für die elektrochemische Doppelschicht, Korrosion und auch heterogene Katalyse genannt [Thi87, Hen02]. Unser Verständnis der Wasser–Grenzflächen ist dabei erstaunlich gering, da die scheinbar so einfache Wasserstoff–Brückenbindung im Molekül–Ensemble eine faszinierende Komplexität offenbart.

Eis sollte aufgrund der Anordnung der Wassermoleküle auf einem Kristallgitter und der damit einhergehenden Periodizität der chemischen Umgebungen die am einfachsten zu verstehende Wasserphase sein, wobei unter Normalbedingungen praktisch ausschließlich die so genannte Eis  $I_h$ –Struktur auftritt [Pet99]. Um ein systematisches Verständnis der Wasser–Oberflächen–Wechselwirkung zu entwickeln, konzentrieren sich die Untersuchungen deshalb auf Eis auf den hexagonalen Übergangsmetalloberflächen, wo aufgrund der sehr ähnlichen Gitterkonstanten eine langreichweitig geordnete Grenzschicht erwartet wird [Thi87]. Dabei kommt insbesondere dem Wasseradsorptionssystem auf der Ru(001)–Oberfläche prototypische Bedeutung zu, da die Ru(001)- und Eis  $I_h$ –Gitterkonstanten kaum voneinander abweichen, weshalb dies das bisher zwar am meisten untersuchte, aber dennoch unzureichend verstandene Wasseradsorptionssystem ist [Hen02].



**Abbildung 1.3:** Seitenansicht und Aufsicht der Eis  $I_h$ –Struktur und der daraus abgeleiteten Bilagen–Adsorptionsstruktur auf hexagonalen Metalloberflächen.

Abb. 1.3 zeigt rechts das ursprünglich akzeptierte Bild der Wasser( $D_2O$ )/Ru(001)–Grenzschicht: Die ersten beiden Lagen bilden im Wesentlichen eine epitaktische Bilage aus intakten Molekülen, abgeleitet aus der kristallinen Eis  $I_h$ –Struktur [Thi87]. Im Widerspruch dazu zeigen Studien durch Beugung langsamer Elektronen aber praktisch eine Koplanarität aller O–Atome [Hel95b]. Eine derartige ”flache” Struktur intakter Moleküle kann jedoch im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie nicht bestätigt werden, was auf Lücken in unserem physikalischen Verständnis oder auf grundlegende Probleme von Experiment bzw. Theorie hindeutet [Men02b].

Vor kurzem wurde ein neuer theoretischer Strukturvorschlag publiziert, der die experimentellen Ergebnisse mit einer Teildissoziation der Wasserbilage nach  $(D_2O+OD+D)/Ru(001)$  erklärt [Fei02]. Da Streuexperimente auf die Wasserstoff–Atompositionen an Oberflächen kaum sensitiv sind, ist eine experimentelle Klärung der real vorliegenden Struktur schwierig [Men02b]. Anhand der Schwingungsspektren ist jedoch eine prinzipielle Unterscheidung zwischen OD und  $D_2O$  möglich, sodass die grenzflächen-sensitive Variante der Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenzerzeugung [She01]

---

einen Beitrag zur Strukturaufklärung zu leisten vermag.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zum Zeitpunkt der Publikation der teildissoziierten Struktur (Anfang 2002) erste schwingungsspektroskopische Experimente an  $D_2O/Ru(001)$  (mit der ursprünglichen Zielrichtung zeitaufgelöster Experimente) durchgeführt. Dem mit dem theoretischen Strukturvorschlag der Teildissoziation einhergehenden, großen wissenschaftlichen Interesse Rechnung tragend, konzentriert sich diese Arbeit nun in ihrem zweiten Teil weitgehend auf die experimentelle Aufklärung der Grenzflächenstruktur von Wasser auf  $Ru(001)$ . Das Aufeinandertreffen zweier aktueller Forschungsgebiete der Oberflächenphysik — generelle Aussagen über die nach aktuellem Forschungsstand erreichbare Übereinstimmung (bzw. deren Grenzen) zwischen Dichtefunktionaltheorie und realem Experiment gepaart mit einem sehr interessanten und relevanten System — macht dabei ein grundlegendes Verständnis der Wasser–Oberflächen–Wechselwirkung für Wasser auf  $Ru(001)$  so wesentlich [Men02b].

### **Gliederung der vorliegenden Arbeit**

In Kapitel 2 werden zunächst die den Untersuchungen zugrunde liegenden Konzepte und Modelle sowohl für die Wasserstoff–Reaktionsdynamik als auch die spektroskopischen Strukturuntersuchungen an Wasser eingeführt. Kapitel 3 gibt dann eine Übersicht über den aktuellen Forschungsstand für die beiden Adsorbatsysteme Wasserstoff und Wasser auf  $Ru(001)$ . Die experimentellen Details der durchgeführten Experimente werden anschließend in Kapitel 4 erläutert, wobei insbesondere auch auf die in dieser Arbeit sehr wichtige Methode der sehr sensitiven Massenspektrometrie mittels "Feulner–Cup" eingegangen wird.

Die eigentlichen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit finden sich dann für die ultraschnelle Reaktionsdynamik der Wasserstoffdesorption in Kapitel 5 und für die Grenzflächenstruktur von Wasser in Kapitel 6. Kapitel 7 ordnet abschließend die gefundenen Resultate im Rahmen der Zusammenfassung in einen größeren Kontext ein.

