

## 2 Konzepte und Modelle

In diesem Kapitel werden die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Konzepte und Modelle eingeführt. Für die Untersuchungen zur Reaktionsdynamik der Wasserstoffbildung auf Ru(001) erfolgt zunächst in Abschnitt 2.1 eine qualitative Diskussion der grundlegenden Energietransferprozesse an Oberflächen. Darauf aufbauend wird dann ein zweistufiges Modell zur vollständigen Beschreibung des fs-laserinduzierten Desorptionsprozesses eingeführt. Zunächst erfolgt die Modellierung der Wechselwirkung zwischen fs-Laserpuls und Metallsubstrat (Abschnitt 2.2), was die Grundlage zur Ankopplung der Adsorbatfreiheitsgrade an das Substrat bildet (Abschnitt 2.3). Der Vergleich derartiger Modellierungen mit experimentellen Daten erlaubt später die Ermittlung der wichtigen Parameter der reaktionsbestimmenden Energietransferprozesse.

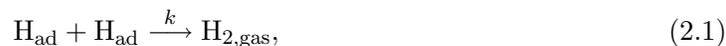
Für die Untersuchungen der Grenzflächenstruktur von D<sub>2</sub>O auf Ru(001) werden in Abschnitt 2.4 die notwendigen Hintergründe zur eingesetzten Methode der Schwingungsspektroskopie durch Summenfrequenzerzeugung erarbeitet, wobei insbesondere auch Interferenzeffekte zwischen resonanten Beiträgen der Adsorbatschicht und nichtresonanten Beiträgen des Metallsubstrats berücksichtigt werden.

### 2.1 Oberflächenreaktionen und deren Energietransfermechanismen

Dieser Abschnitt gibt eine qualitative Übersicht der Energietransferprozesse bei Adsorption- und Desorption an Oberflächen, insbesondere im Hinblick auf Energietransferprozesse, die nicht in das Bild der Theorie des Übergangszustands für die thermisch aktivierte Chemie nahe am Gleichgewicht passen. Dazu werden zunächst die Grundlagen der chemischen Kinetik und Übergangszustandstheorie erläutert (Abschnitt 2.1.1), auf deren Basis dann Adsorptions- und Desorptionsreaktionen (Abschnitt 2.1.2 bzw. 2.1.3) diskutiert werden können. Schließlich wird ein einfaches Modell für die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf Metalloberflächen vorgestellt (Abschnitt 2.1.4).

#### 2.1.1 Chemische Kinetik und Theorie des Übergangszustands

Abb. 2.1 zeigt qualitativ die beiden grundlegenden Reaktionstypen in der heterogenen Katalyse am Beispiel einer bimolekularen Reaktion — die dissoziative Adsorption und die assoziative Desorption auf bzw. von einer Oberfläche<sup>1</sup>. Wird der Einfachheit halber die assoziative Wasserstoffdesorptionsreaktion



---

<sup>1</sup>In der vorliegenden Arbeit wird als Beispielreaktion immer die Wasserstoffbildung oder -Dissoziation behandelt, die Beziehungen gelten jedoch in der Regel für eine allgemeine bimolekulare Reaktion.

betrachtet, so beträgt die Reaktionsrate  $R$  der Desorption zweiter Ordnung

$$R_{\text{des}} = -\frac{d[\text{H}]}{dt} = k \cdot [\text{H}]^2, \quad (2.2)$$

wobei empirisch die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  von der Temperatur nach der Arrhenius-Beziehung

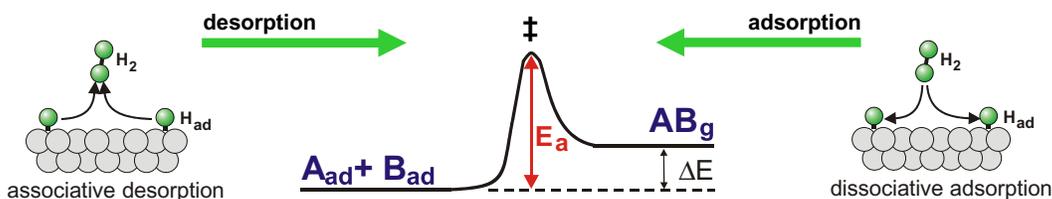
$$k = k_0 \cdot e^{-E_a/(k_B T)} \quad (2.3)$$

gegeben ist<sup>2</sup>; dabei bezeichnet  $[\text{H}]$  die Wasserstoffkonzentration, die Konstante  $k_0$  den so genannten präexponentiellen Faktor (auch Frequenzfaktor genannt) bzw.  $E_a$  die Aktivierungsenergie der Reaktion [Chr91, Atk01].

**Theorie des Übergangszustands — adiabatische Näherung** Die empirischen Parameter in Gl. (2.3) können im Rahmen der chemischen Kinetik durch die so genannte Übergangszustandstheorie (TST — "transition state theory"; auch "Theorie des aktivierten Komplexes" genannt) über die mikroskopisch-statistischen Eigenschaften der Reaktanden ausgedrückt werden. Dazu wird der Übergangszustand  $\ddagger$  als ein vorgelagertes Gleichgewicht nach



eingeführt ([Lai87, Atk01]; s. Abb. 2.1). Die fundamentale Annahme der TST ist, dass formal ein Gleichgewicht zwischen den Konzentrationen der Reaktanden und dem aktivierten Komplex  $\{\text{H}_2\}_{\text{ad}}^{\ddagger}$  sowie den inneren Freiheitsgraden des aktivierten Komplexes angenommen wird. Somit sind alle Energieniveaus der beteiligten Reaktanden und des Übergangszustandes entsprechend ihrer energetischen Abfolge zu besetzen, wodurch sich eine mikroskopisch-statistische Formulierung des präexponentiellen Faktors  $k_0$  in Gl. (2.3) angeben lässt [Lai87, Chr91, Atk01]. Bis zum Übergangszustand wird also entlang der Reaktionskoordinate ein Gleichgewicht in der thermischen Besetzung der verschiedenen Freiheitsgrade vorausgesetzt, womit die makroskopische Temperatur  $T$  der einzig wesentliche die Reaktion bestimmende Parameter ist [Ert00]. Damit wird jedoch ein quasi-instanter Energieaustausch zwischen den Freiheitskoordinaten



**Abbildung 2.1:** Illustration der beiden fundamentalen Reaktionstypen in der heterogenen Katalyse: Dissoziative Adsorption und assoziative Desorption anhand des einfachen Wasserstoffmoleküls. Das Potentialenergie-diagramm ist stark vereinfachend dargestellt. Insbesondere ist nicht notwendigerweise eine Barriere vorhanden, es kann also  $E_a = \Delta E$  sein (wie im Fall von Wasserstoff und der Ru(001)-Oberfläche; s. Abb. 3.1).

<sup>2</sup>Die dieser Betrachtung zugrunde liegende, eindimensionale Reaktionskoordinate in Abb. 2.1 ist i.Allg. keine Realraumkoordinate, sondern muss als abstrakte Beschreibung der während der Reaktion zum Produkt auftretenden "Verzerrungen" der Reaktanden angesehen werden.

der Reaktanden und dem Wärmebad der Oberfläche impliziert, d.h. die einzelnen Energieaustauschprozesse laufen wesentlich schneller als die Elementarschritte der Kernbewegung ab, sodass immer ein lokales thermisches Gleichgewicht herrscht.

Diese so genannte *adiabatische* Näherung setzt also die Gültigkeit der Born–Oppenheimer–Näherung voraus: Die Kernkoordinaten sind auf der Zeitskala der elektronischen Bewegung statisch, bzw. umgekehrt wird die Kernbewegung durch ein von den Elektronen erzeugtes Potential vorgegeben, welches nur von den Atompositionen abhängt. Es liegt also eine Entkopplung zwischen Elektronen und Kernen vor: Kernbewegungen führen *nicht* zu Anregungen des elektronischen System und umgekehrt elektronische Anregung *nicht* zu Kernbewegungen [Nie02a]. Nur auf Grundlage dieser Näherung ist die Beschreibung einer chemischen Reaktion mit einem adiabatischen, nur von den Kernkoordinaten abhängigen Potentialenergiendiagramm wie z.B. in Abb. 2.1 möglich. Folgt man dem eben gezeichneten Bild, bedeutet dies insbesondere auch, dass die chemische Kinetik alleine von der Kopplung zwischen den Kernkoordinaten bestimmt wird. Die Reaktion läuft dann auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes des Systems ab, dominiert alleine durch phononischen Energietransfer.

Trotz vieler Erfolge der Übergangszustandstheorie zeigt eine genauere Betrachtung, dass eine Vielzahl an Hinweisen vorliegt, wonach dieses "Quasi-Gleichgewichtsbild" häufig keine gute Beschreibung der einer Reaktion wirklich zugrunde liegenden Prozesse ist. Vielmehr besteht häufig eine direkte Kopplung zwischen elektronischen Freiheitsgraden und Kernbewegungen, die *nicht* im Rahmen der adiabatischen Näherung beschrieben werden kann — womit dann auch die Beschreibung der chemischen Kinetik im Rahmen der TST zusammenbricht.

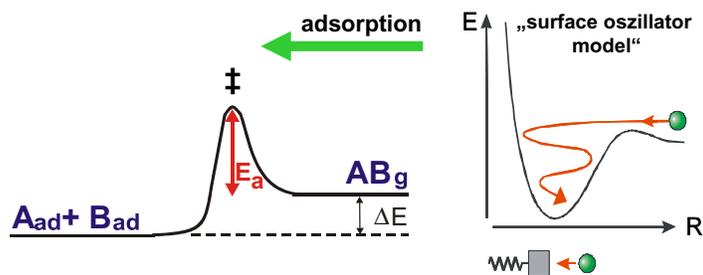
Im Folgenden werden kurz die nach heutigem Forschungsstand vorliegenden Hinweise auf derartige nichtadiabatische Prozesse in Oberflächenreaktionen von "beiden Seiten der Barriere" (also in der Adsorption bzw. Desorption; s. Abb. 2.1) vorgestellt. Hierbei gilt das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität [Tul81, Ert00], d.h. in der Adsorption relevante, mikroskopische Prozesse treten auch im Desorptionsprozess auf (und umgekehrt).

### 2.1.2 Nichtadiabatische Prozesse in der Adsorption

Beim Adsorptionsprozess verliert ein auf eine Oberfläche treffendes Atom oder Molekül seine (kinetische) Energie und kann so in einem Adsorbat–Substrat–Potential gebunden werden. Das durchaus plausible, einfachst mögliche Modell für diesen Energieübertrag ist in Abb. 2.2 dargestellt und beschreibt den Adsorptionsprozess — entsprechend der TST — adiabatisch auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustandes [Tul80, Dar95].

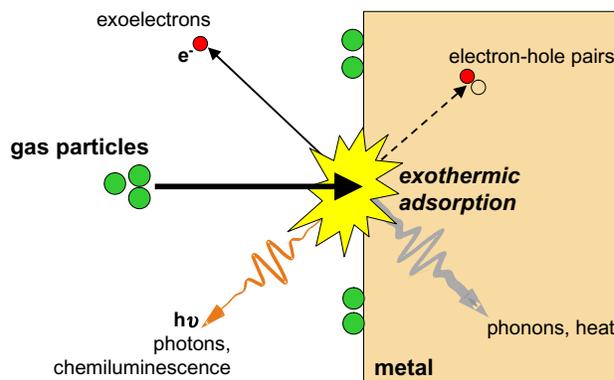
Über diese Beschreibung des klassischen, phononischen Energieübertrags hinausgehend spielen aber in den meisten genauer untersuchten Adsorptionssystemen andere nichtadiabatische

**Abbildung 2.2:** Qualitative Illustration eines adiabatischen Adsorptionsprozesses. Eine auf die Oberfläche treffende Spezies besitzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit, durch Energieübertrag an die Phononen des Substrats so viel Energie abzugeben, um auf der Oberfläche zu adsorbieren. Im einfachsten Fall entspricht dies einem mechanischem Modell aus "Kugel" und "absorbierender Wand".



Mechanismen eine zum Teil gewichtige Rolle. Zusätzlich zur adiabatischen Dissipation an Phononen finden sich prinzipiell drei im Adsorptionsprozess mögliche, nichtadiabatische Energietransfermechanismen (s. Abb. 2.3), wobei die jeweilige Bedeutung der einzelnen Energiedissipationskanäle stark von der Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbat und Substrat abhängt:

- (i) **Exoemission von Elektronen** Der direktest mögliche Beweis für eine nichtadiabatische Energiedissipation in elektronische Freiheitsgrade ist die Aussendung hochenergetischer Elektronen einhergehend mit einer Adsorptionsreaktion auf einer Metalloberfläche. Diese Emission so genannter "Exo-Elektronen" wird vor allem bei stark exothermen Reaktionen wie der Chemisorption von Halogen- oder Sauerstoff-Molekülen auf Alkali-Metallen beobachtet (z.B.  $O_{2,gas} \rightarrow 2 O_{ad}$  auf Cs; s. [Gre97, Nie02a] u. Ref. darin).
- (ii) **Elektromagnetische Energieabstrahlung** Einhergehend mit der Exo-Emission (oder alternativ zu dieser) wird während eines Adsorptionsprozesses gelegentlich eine Oberflächen-Chemilumineszenz beobachtet, also die Aussendung von Photonen aus dem Substrat. Dies ist ein weiterer, etwas indirekter Beweis der Energiedissipation über das elektronische Subsystem der Oberfläche (s. [Nie02a] u. Ref. darin).
- (iii) **Elektron-Loch-Paar-Erzeugung** Lange Zeit blieb unklar, ob weniger exotherme Adsorptionsprozesse (das Gros aller Adsorbatsysteme ruft keine Exo-Emission oder Chemilumineszenz hervor) auch zu nichtadiabatischer Energiedissipation in Form der Anregung von niederenergetischeren Elektron-Loch-Paaren führt. Dies konnte jedoch vor kurzem eindrucksvoll durch direkte Messung der durch die Elektron-Loch-Paar-Anregungen induzierten Ströme ("chemicurrents") bei der Adsorption von Gasen auf dünnen Metallfilmen demonstriert werden; z.B. für die Chemisorption von H, O,  $NO_2$  und NO oder die Physisorption von  $CO_2$ ,  $C_2H_4$  und Xe auf Ag-, Au-, Cu-, Pt-, Ni- oder Fe-Filmen ([Nie99b, Nie99a, Nie00, Aue01, Ger01, Nie02b]; vgl. auch Abb. 1.1). Dabei wurde eine deutliche Korrelation zwischen der Anzahl der erzeugten Elektron-Loch-Paare und der Adsorptionsenergie gefunden, wobei die Anregungswahrscheinlichkeit eines Elektron-Loch-Paares während eines Adsorptionsereignisses je nach System mit 6–100% angegeben wird [Ger01, Nie02a], womit dies ein wichtiger Energiedissipationskanal ist. Diese experimentellen Ergebnisse werden auch durch theoretische Studien der Adsorption auf Metalloberflächen unterstützt [Tul00, Bri01], u.a. auch für die  $H_2$ -Dissoziation [Bri02].



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der vier potentiell möglichen, grundlegend verschiedenen Elementarprozesse zur Energiedissipation in der Adsorption auf (Metall-)Oberflächen; nach [Nie02a].

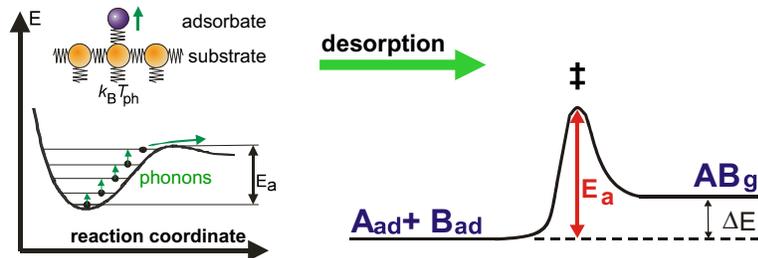
Dies sind im Einzelnen (i) die Emission von Exo-Elektronen (auch "Exoemission" genannt), (ii) die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Substrat, (iii) die Energieabstrahlung in elektromagnetischen Wellen und (iv) die adiabatische Erzeugung von Substratphononen (bzw. einfacher: Der direkte Energieübertrag durch mechanischen Stoß zwischen den Atomen).

Zusammenfassend ist die Beschreibung des Adsorptionsprozess durch nur adiabatischen Energietransfer (über eine Grundzustands-Potentialenergiefläche, wie sie Abb. 2.2 zeigt) also unvollständig. Nach aktuellem Forschungsstand legen eine Vielzahl von Indizien alleine schon aus reinen Adsorptionsuntersuchungen (s.o.) nahe, dass für Reaktionen auf Metalloberflächen häufig eine starke nichtadiabatische Kopplung zwischen elektronischem Subsystem des Metalls und den Kernkoordinaten des Adsorbates vorliegt, also der Energietransfer zwischen Kernbewegung des Adsorbates und elektronischem System des Metallsubstrats routinemäßig eine wichtige Rolle spielt. Diese Kopplung von Adsorbat-Kernbewegung und Substratelektronen wird auch als *„elektronische Reibung“* bezeichnet, was in Abschnitt 2.3.2 für die Schwingungsrelaxation eines Adsorbates — die als Dissipation von Energie aus der Kernbewegung in elektronische Anregung ja Teil des Adsorptionsprozesses ist — näher diskutiert sowie auch theoretisch beschrieben wird.

### 2.1.3 Nichtadiabatische Prozesse in der Desorption

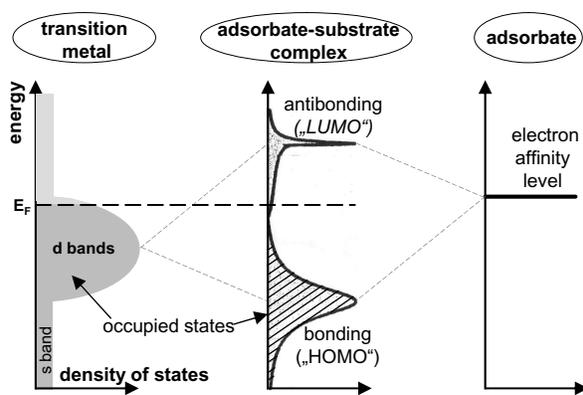
Betrachtet man nun mit der Desorption von einer Oberfläche den Umkehrprozess zur Adsorption, so ist die *„konventionelle“* Vorstellung des Desorptionsprozesses in Analogie zum Adsorptionsprozess wiederum durch einen adiabatischen Energietransfer im elektronischen Grundzustand des Systems gegeben: *„Stöße“* der Substratome treiben das System über die Barriere. Die Beschreibung der Desorption erfolgt also auf der in Abb. 2.4 dargestellten Potentialenergiefläche über rein phononischen Energietransfer und wird im Rahmen der TST beschrieben.

**Abbildung 2.4:** Qualitative Illustration des adiabatischen Desorptionsprozesses. Die auf der Oberfläche adsorbierte Spezies *„erklimmt“* durch Stöße der Substratome schrittweise die Schwingungsleiter und gelangt so aus dem Adsorptionspotential (desorbiert).



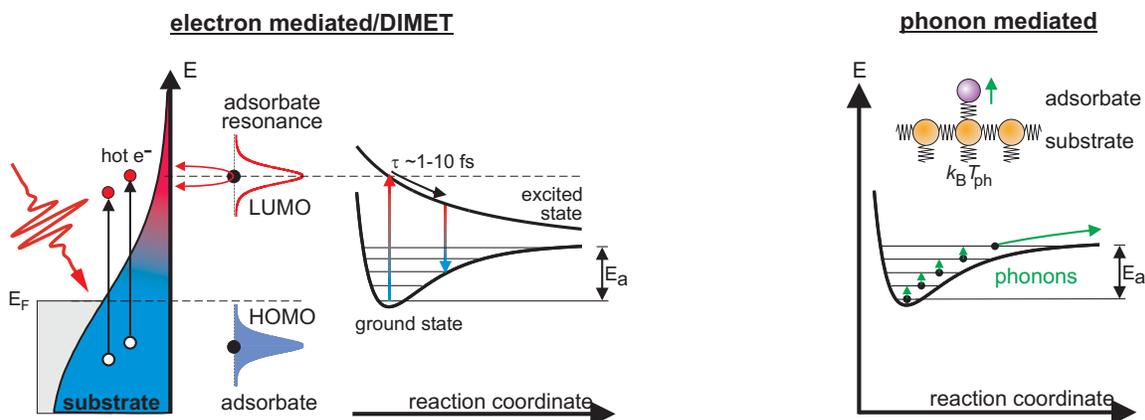
Verlässt man die rein adiabatische Näherung und geht auch von einer möglichen Kopplung direkt zwischen elektronischen Freiheitsgraden des Substrates und der Kernbewegung des Adsorbates aus, ist zunächst ein qualitatives Verständnis der Adsorbat-Substrat-Bindung nötig. In der einfachsten Beschreibung ähnelt die Bindung eines Atoms auf einem Übergangsmetall stark der chemischen Bindung in einem zweiatomigen Molekül (s. Abb. 2.5). Die Bindung beruht auf der Ausbildung eines bindenden und eines antibindenden Zustandes zwischen den energetisch relativ schmalen d-Bändern des Übergangsmetalls einerseits und einem elektronischen Zustandes des Atoms andererseits [Ham00]. Analog zur einfachen Molekülbindung wird dann die Bindung durch einen bindenden Zustand (*„highest occupied molecular orbital“* — HOMO) und einen antibindenden Zustand (*„lowest unoccupied molecular orbital“* — LUMO) charakterisiert<sup>3</sup>. Ob und wie stark das Atom an die Oberfläche bindet, hängt nun von der energetischen Lage des Fermi-Niveaus und der damit einhergehenden jeweiligen Besetzung von bindendem und antibindendem Zustand ab<sup>4</sup>.

<sup>3</sup>Wobei die Bezeichnung *„Molekül“* im Falle der Adsorption eines Atoms auf einer Metalloberfläche natürlich unzutreffend, sondern vielmehr *„Adsorbat-Substrat-Komplex“* eine korrektere Bezeichnung ist.



**Abbildung 2.5:** Schematische Illustration der Atom-Oberflächen-Bindung auf Übergangsmetallen (nach [Ham00]). Im dargestellten, einfachsten Fall wechselwirken die (energetisch schmalen) d-Bänder des Metalls mit einem unbesetzten Einelektronen-Zustand des Adsorbats, was ähnlich zur Molekülbindung zur Ausbildung eines bindenden und eines antibindenden Zustands führt. Aus der Lage der d-Bänder bzgl. des Fermi-Niveaus ergibt sich die Bindungsstärke eines Atoms auf den Übergangsmetallen: Je weiter die d-Bänder unter  $E_F$  liegen, desto größer wird die Besetzung des antibindenden Zustandes und damit schwächer die Bindung [Ham95, Ham00].

Der mögliche, nichtadiabatische Energietransfermechanismus zwischen elektronischen Anregungen des Metallsubstrats und den für den Desorptionsprozess relevanten Adsorbat-Kernkoordinaten stellt sich nun qualitativ wie in Abb. 2.6 links gezeigt dar. In diesem Modell besetzen optisch angeregte, "heiße" Substratelektronen kurzzeitig einen unbesetzten Zustand der Adsorbat-Substrat-Bindung ("LUMO") und überführen dadurch das Gesamtsystem transient auf eine andere (hier antibindende<sup>5</sup>) Potentialenergiefläche, auf welcher es sich dann zeitlich entwickelt. Im einfachsten Fall reicht die dabei gewonnene kinetische Ener-



**Abbildung 2.6:** Qualitative Betrachtung der beiden möglichen Energietransferprozesse zwischen einer Metalloberfläche und einem Adsorbat, illustriert für ein simples Desorptions-Muldenpotential. Links: Elektronenvermittelter Energietransfer in eine Schwingungsordinate des Adsorbates über (mehrfachen) Transfer von Elektronen aus dem hochenergetischen "Schwanz" der Fermi-Dirac-Verteilung in ein unbesetztes Orbital des Adsorbat-Substrat-Komplexes (HOMO/LUMO — "Highest occupied/lowest unoccupied molecular orbital"). Dies ist ein nichtadiabatischer Prozess über eine Potentialenergiefläche eines elektronisch angeregten Zustandes (da in diesem Fall zwei Potentialenergieflächen zur Beschreibung herangezogen werden, spricht man auch von einem diabatischen Bild). Rechts: Demgegenüber findet der phononenvermittelte Energietransfer adiabatisch, d.h. auf der Potentialenergiefläche des elektronischen Grundzustandes des Systems statt.

<sup>4</sup>Durch Betrachtungen der Lage der d-Bänder bezüglich des jeweiligen Fermi-Niveaus lassen sich auch die unterschiedlichen Reaktivitäten der verschiedenen Übergangsmetalle qualitativ verstehen [Ham95, Ham00].

<sup>5</sup>Im MGR-Modell ist die Potentialfläche des elektronisch angeregten Zustandes antibindend (s. auch Abb. 2.6), sie kann prinzipiell aber auch bindend sein (Antoniewicz-Modell, [Ant80]).

gie nach dem Rückübergang in den Grundzustand zur Desorption aus (DIET — "Desorption induced by electronic excitation"; s. z.B. [Mad86, Mis92, Bur93]). Diese Umsetzung elektronischer Anregung in Kernbewegung ist als MGR-Modell bekannt (nach Menzel-Gomer-Redhead [Men64, Red64]). Erfolgt dabei der Rückübergang in den elektronischen Grundzustand aber bereits nach sehr kurzer Propagation im angeregten Zustand<sup>6</sup>, liegt nach dem senkrechten Franck-Condon-Übergang zunächst lediglich eine Schwingungsanregung im elektronischen Grundzustand vor, sodass erst durch multiples Durchlaufen dieses Zyklus eine zur Desorption ausreichende Adsorbat-Schwingungsanregung erfolgen kann. Dies entspricht dann dem so genannten DIMET-Bild ("desorption induced by multiple electronic excitation") für die elektronisch stimulierte Desorption [Mis92]. Abb. 2.6 illustriert die nichtadiabatische Anregung von Kernbewegungen anhand des DIMET-Prozesses im Vergleich zur adiabatischen, rein phononenvermittelt induzierten Desorption.

**Charakteristika des DIMET-Mechanismus** Die Adsorbat-Schwingungsanregung durch den DIMET-Prozess steht in direkter Konkurrenz zum Prozess der Schwingungsrelaxation im elektronischen Grundzustand (s. Abb. 2.6 links). Da die vollständige Schwingungsrelaxation i.Allg. auf der ps-Zeitskala abläuft [Tom95] abläuft, sind hohe elektronische Anregungsdichten erforderlich, damit zumindest ein Teil der Adsorbatmoleküle multiple elektronische Anregungsprozesse durchläuft in denen es zu einer zunehmenden Akkumulation der Adsorbat-Schwingungsanregung bis hin zur Reaktion kommt. Genügend hohe Anregungsdichten — bzw. entsprechend extrem "heiße", thermalisierte Fermi-Dirac-Verteilungen der Elektronen wie in Abb. 2.6 dargestellt (Details in Abschnitt 2.2.1) — lassen sich in Metallen für einige ps durch die Absorption intensiver ultrakurzer Laserpulse erreichen<sup>7</sup>.

Beispiele für Oberflächenreaktionen auf Metallsubstraten nach dem DIMET-Mechanismus sind die Desorption zweiatomiger Moleküle (CO, NO, O<sub>2</sub>) [Pry90, Bud91a, Mis92, Pry92, Kao93b, Mis94, Str96, Bus96] sowie die Oxidation von CO-Molekülen mit koadsorbiertem Sauerstoff [Kao93a, Del95, Bus96, Her98, Bon99] mit folgenden gemeinsamen Charakteristika:

- (i) eine stark nichtlineare Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  von der adsorbierten Fluenz  $F$  ( $P_{\text{des}} \propto F^n$ , wobei  $3 \leq n \leq 8$  in den o.g. Untersuchungen),
- (ii) ein ultraschneller Abfall der Desorptionswahrscheinlichkeit in Zwei-Puls-Korrelationsexperimenten (s. auch Abb. 2.10) mit einer typischen Halbwertsbreite (FWHM — "full width at half maximum") im Bereich  $\sim 0.3$  bis 2 ps [Bud91a, Del95, Str96, Bon99]),
- (iii) starke interne Vibrationsanregung der desorbierten Moleküle [Pry90, Str96, Eic98] und
- (iv) Verzweungsverhältnisse zwischen verschiedenen Reaktionspfaden, stark abweichend von denen "langsamer" optischer Anregung (ns-Pulse, Dauerstrich) [Kao93a, Bon99, Mis96].

Da im substratvermittelten DIMET-Prozess jegliche Kohärenz der Elektronen verloren geht und die multiplen Anregungen auf meist unbekanntem Potentialflächen elektronisch angeregter Zustände ohnehin für genaue Modellierungen mittels Trajektorienrechnungen zu komplex sind,

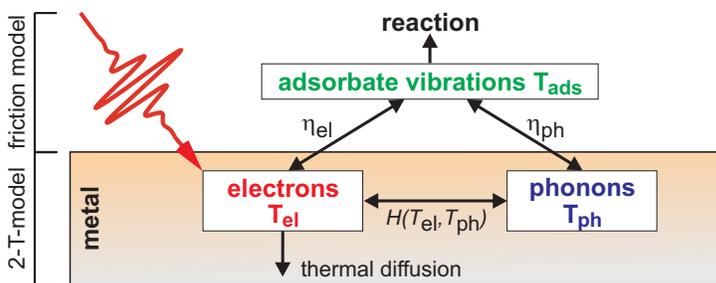
<sup>6</sup>Was auf Metalloberflächen häufig der Fall ist, da die Lebensdauern von elektronischen Zuständen im Bereich einiger eV über der Fermienergie oft nur in der Größenordnung um  $\sim 10$  fs liegen [Cav93, Zim95, Wol98].

<sup>7</sup>Die Laserfluenzen liegen typischerweise um  $100 \text{ J/m}^2$ , was bei 1.55 eV Photonenenergie (800 nm) einer auf die Oberfläche treffenden Anzahl von  $\sim 4$  Photonen pro  $\text{\AA}^2$  während der Dauer eines Laserpulses ( $\sim 100$  fs) entspricht.

kann eine Beschreibung des DIMET-Prozesses nur durch einen makroskopischen Energiefluss zwischen Substrat und Adsorbat erfolgen.

### 2.1.4 Beschreibung des Energietransfers zwischen Adsorbat und Substrat

Ein einfaches, phänomenologisches Modell, welches sowohl die adiabatischen als auch nichtadiabatischen Energietransferprozesse im Adsorbat-Oberflächen-System beschreibt, ist in Abb. 2.7 dargestellt. Es beruht im Wesentlichen auf der Behandlung des Metallsubstrates durch ein elektronisches und phononisches Subsystem, gekoppelt durch die Elektron-Phonon-Kopplung. Das Modell entspricht drei gekoppelten Wärmebädern, wobei die Temperatur des jeweiligen "Bades" ( $T_{el}$  für die Substratelektronen,  $T_{ph}$  für die Substratphononen und  $T_{ads}$  für das Adsorbat) dessen Energieinhalt nach der jeweiligen Besetzungsverteilung wiedergibt. Die beiden grundverschiedenen Energietransfermechanismen (nichtadiabatisch bzw. adiabatisch) — werden dabei durch die Kopplungskonstanten  $\eta_{el}$  und  $\eta_{ph}$  zwischen dem Adsorbat-Wärmebad und dem elektronischen bzw. phononischen Wärmebad des Metallsubstrates beschrieben.



**Abbildung 2.7:** Schematische Darstellung der zur Reaktion führenden Energieflüsse zwischen den Wärmebädern des Adsorbat-Substrat-Systems. Die theoretische Beschreibung der Reaktionsausbeute erfolgt zweistufig über das Zwei-Temperatur-Modell für die Substratenergetik, woran ein Reibungsmodell für den Energietransfer in das Adsorbat angekoppelt wird.

In der Praxis ist die Charakterisierung der beiden Prozesse bzw. die Bestimmung des Energieflussweges in Abb. 2.7 der zur beobachteten Reaktion führt, äußerst schwierig, da in Metallen eine starke Kopplung zwischen elektronischem und phononischem System existiert. Diese Elektron-Phonon-Kopplung führt typischerweise zu einer Equilibrierung des Anregungsgrades der beiden Systeme innerhalb  $\sim 1$  ps (s. Abb. 2.8). Somit ist bei der Aktivierung im thermischen Gleichgewicht (die durch Heizen typischerweise auf der Sekunden-Zeitskala erfolgt) niemals eine Unterscheidung der beiden Energietransferprozesse möglich, da Elektronen und Phononen immer equilibriert sind.

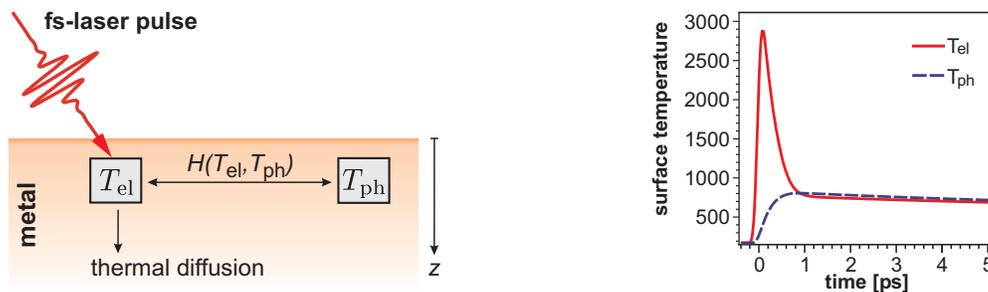
Eine direkte Aussage über die jeweilige Bedeutung der beiden Energietransfermechanismen in einer (Desorptions-)Reaktion wird erst durch die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte, *selektive* Anregung des elektronischen Subsystems mittels eines fs-Laserpulses (deutlich kürzer als die  $\sim 1$  ps für die Equilibrierung zwischen Elektronen und Phononen) möglich. Zur Analyse der Messergebnisse ist dabei ein Vergleich mit einer zweistufigen Modellierung der Reaktionsausbeute nötig (s. Abb. 2.7): Die energetischen Verhältnisse im Metallsubstrat nach fs-Laseranregung werden zunächst durch das Zwei-Temperatur-Modell beschrieben (Abschnitt 2.2), und daran dann die Beschreibung der zur Reaktion führenden Energieflüsse in das Adsorbat "angekoppelt" ("Reibungsmodell"; Abschnitt 2.3).

## 2.2 fs-Laserpulsanregung von Metalloberflächen: Das Zwei-Temperatur-Modell

Die makroskopischen optischen Eigenschaften (wie Reflexion oder Absorption) einer Metalloberfläche bei Einfall von Licht werden durch die mikroskopischen Prozesse der Wechselwirkung zwischen dem Lichtfeld (bzw. den Photonen) und den Elektronen des Metalls hervorgerufen. Die Absorption beruht dabei auf der inelastischen Streuung von Photonen an den Metallelektronen und kann sowohl zu einer kollektiven Anregung der Elektronen (Plasmonen) als auch zu Einteilchen-Anregungen (Elektron-Loch-Paar-Bildung) führen. Nach der Anregung durch Lichtabsorption kehrt das Metall dann durch verschiedene Relaxationsprozesse (Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung, ballistische und thermische Diffusion) in den thermischen Gleichgewichtszustand zurück.

Unter der Annahme dass nach der Absorption von Licht instantan eine thermalisierte, durch eine Fermi-Dirac-Verteilung beschreibbare "heiße" Elektronenverteilung vorliegt (s. Abschnitt 2.2.1), lassen sich die o.g. Prozesse für Metalle in ein relativ einfaches Modell zweier gekoppelter Subsysteme fassen, bestehend aus einem elektronischen und einem phononischen Wärmereservoir. Der lokalen Energieverteilung innerhalb eines Wärmebades wird dabei durch die zugehörige statistische Besetzungsfunktion eine Temperatur  $T_{\text{el}}(z, t)$  bzw.  $T_{\text{ph}}(z, t)$  zugeordnet<sup>8</sup>, woraus sich das in Abb. 2.8 illustrierte Zwei-Temperatur-Modell (2TM) ergibt. Die explizite Formulierung ist ein gekoppeltes Differentialgleichungssystem in den Energiedichten der elektronischen und phononischen Subsysteme [Kag57, Ani74, Ani97]:

$$\begin{array}{c}
 \text{thermische} \quad \quad \quad \text{e}^- \text{-ph} \quad \quad \quad \text{optische} \\
 \text{Diffusion} \quad \quad \quad \text{Kopplung} \quad \quad \quad \text{Anregung} \\
 \\
 C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) - H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) + S(z, t) \\
 C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{ph}} = \quad \quad \quad H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})
 \end{array} \quad (2.5)$$



**Abbildung 2.8:** Energiedissipation im Metall nach optischer Anregung, beschrieben durch das 2TM. Links: Die durch Elektron-Loch-Paar-Erzeugung mittels des Laserpulses angeregten Elektronen bilden zunächst eine lokale elektronische Temperatur  $T_{\text{el}}$  aus. Durch Elektron-Phonon-Streuung regen diese heißen Elektronen Gitterschwingungen an, charakterisiert durch eine lokale Phonontemperatur  $T_{\text{ph}}$ ; gleichzeitig findet über die Elektronen Wärmediffusion ins Volumen statt. Rechts: Modellierung für die transienten Energieverhältnisse im Metall nach fs-Laseranregung (130 fs–800nm–Laserpuls, absorbierte Fluenz  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$  bei  $t=0$  ps).

<sup>8</sup>Die Energieverteilung des elektronischen bzw. phononischen Subsystems wird dabei durch die Fermi-Dirac-Statistik  $f_{\mathbf{k}} = (\exp(\frac{E_{\mathbf{k}} - E_{\text{F}}}{k_{\text{B}} T_{\text{el}}}) + 1)^{-1}$  bzw. Bose-Einstein-Statistik  $N_{\mathbf{q}} = (\exp(\frac{\hbar \omega_{\mathbf{q}}}{k_{\text{B}} T_{\text{ph}}} ) - 1)^{-1}$  beschrieben.

Ausgangspunkt des 2TM sind im Wesentlichen Wärmeleitungsgleichungen für das jeweilige System<sup>9</sup>, gekoppelt durch die Elektron–Phonon–Kopplung  $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$ . Eine detaillierte Diskussion des 2TM und dessen konkrete numerische Implementierung finden sich in meiner Diplomarbeit [Den99]. Im Folgenden werden lediglich die für die einzelnen Ausdrücke verwendeten Beziehungen kurz vorgestellt:

$$C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \gamma T_{\text{el}} \quad (2.6)$$

ist die spezifische Wärmekapazität der Elektronen ([Hoo96]; mit der elektronischen Wärmekapazität  $\gamma$ , s. Tab. 2.1) und

$$\kappa_{\text{el}} = \kappa_0 \cdot T_{\text{el}}/T_{\text{ph}} \quad (2.7)$$

die elektronische Wärmeleitfähigkeit<sup>10</sup> mit der empirischen Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_0$  (s. auch Tab. 2.1). Die Wärmeleitung durch Phononen ist in Metallen gegenüber derjenigen durch Elektronen vernachlässigbar<sup>11</sup>. Des Weiteren gilt für die phononische Wärmekapazität im Rahmen des Debye–Modells [Kit96]:

$$C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) = 9Nk_{\text{B}} \left( \frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^3 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T_{\text{ph}}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.8)$$

wobei  $n$  die Atomdichte und  $\theta_{\text{D}}$  die Debye–Temperatur ist (s. Tab. 2.1).

Somit bleiben im 2TM–Differentialgleichungssystem nach Gl. (2.5) noch der optische Anregungsterm  $S(z, t)$ , inklusive der impliziten Annahme instantaner Thermalisierung innerhalb des elektronischen Systems, und die Elektron–Phonon–Kopplung näher zu charakterisieren. Dies geschieht in den folgenden beiden Abschnitten.

### 2.2.1 Optische Anregung und Elektronen–Thermalisierung

Die Absorption beim Einfall eines Laserpulses auf eine Metalloberfläche kann vereinfachend durch Elektron–Loch–Paar–Bildung beschrieben werden (im in dieser Arbeit relevanten Energiebereich von 1.55 eV Photonenergie (800 nm) können Plasmon–Anregungen ausgeschlossen werden [Den99]). Die absorbierte Energie verteilt sich auf angeregte Elektronen im oberflächennahen Bereich des Metalls, wobei die räumliche Verteilungsfunktion, charakterisiert durch die optische Eindringtiefe  $\delta$ , im Rahmen der klassischen Elektrodynamik abgeleitet werden kann. Die Lösung der Wellengleichung für das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  in einem Metall hat die Form [Jac99]

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{x} - \omega t)} \quad \text{mit} \quad k = k_{\text{r}} + ik_{\text{i}}. \quad (2.9)$$

Die komplexe Wellenzahl  $k$  impliziert wegen  $k = 2\pi n/\lambda$  einen komplexen Brechungsindex

$$n = n_{\text{r}} + in_{\text{i}}$$

<sup>9</sup>Die Einschränkung in Gl. (2.5) auf eine eindimensionale Betrachtung entlang  $z$  (senkrecht zur Oberfläche) ist gerechtfertigt, wenn parallel zur Oberfläche auf den untersuchten Zeitskalen keine Diffusion stattfindet, was für die großen Strahldurchmesser der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Laserpulse der Fall ist [Den99].

<sup>10</sup>Dieser Ausdruck ist so nur unter bestimmten, nicht zu extremen Anregungsbedingungen richtig, s. [Den99].

<sup>11</sup>Im mikroskopischen Bild ist die Wärmeleitfähigkeit proportional zur mittleren quadratischen Teilchengeschwindigkeit, ( $\kappa \propto \langle v^2 \rangle$  [Iba95]), womit für Metalle (typische Schallgeschwindigkeit  $\sim 10^3$  m/s und Fermi–Geschwindigkeit  $\sim 10^6$  m/s [Kit96]) gilt:  $\kappa_{\text{ph}}/\kappa_{\text{el}} \propto \langle v_{\text{ph}} \rangle^2/v_{\text{F}}^2 \leq 1 \cdot 10^{-5}$ .

Materialkonstante	Symbol	Wert	[Einheit]
elektronische Wärmekapazität	$\gamma$	400	$\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-2}$
Wärmeleitfähigkeit (300 K)	$\kappa_0$	117	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Atomdichte	$n$	7.4	$10^{28} \text{ m}^{-3}$
Debye-Temperatur	$\theta_D$	600	K
Elektron-Phonon-Kopplungskonstante	$g_\infty$	185	$10^{16} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$
Brechungsindex (800 nm)	$n_r + in_i$	5.04+i	3.94
Eindringtiefe (800 nm)	$\delta$	16.2	nm
Reflektivität (800 nm)	$R$	61.3	%

**Tabelle 2.1:** Relevante Materialkonstanten [Kit96] und optische Eigenschaften von Ruthenium [Wea81].

und führt zu exponentieller Dämpfung der Intensität  $I$  des elektrischen Feldes entlang der Ausbreitungsrichtung  $z$ . Damit ergibt sich aus Gl. (2.9) das Lambert-Beer-Gesetz

$$I \propto |E|^2 \propto e^{-2z/k_i} = e^{-4\pi n_i z/\lambda} = e^{-z/\delta}$$

mit der optischen Eindringtiefe

$$\delta = \frac{\lambda}{4\pi n_i} = \frac{1}{2k_i}, \quad (2.10)$$

nach der die Intensität der elektromagnetischen Welle auf den Bruchteil  $1/e$  abgefallen ist<sup>12</sup>.

Ebenfalls mithilfe des komplexen Brechungsindex lassen sich für die elektrischen Felder an der Grenzfläche zwischen zwei Medien die "Fresnel'schen Formeln" ableiten, welche die transmittierten und reflektierten Bruchteile der Amplituden des elektrischen Feldes für s- und p-polarisiertes Licht (senkrecht und parallel zur Einfallsebene) beschreiben [Jac99]. Für den Spezialfall des Einfalls senkrecht zur Grenzfläche beim Übergang von Medium 1 (Brechungsindex  $n_1$ ) nach Medium 2 ( $n_2$ ) ergibt sich die Reflektivität zu

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 = \frac{(n_{1r} - n_{2r})^2 + (n_{1i} - n_{2i})^2}{(n_{1r} + n_{2r})^2 + (n_{1i} + n_{2i})^2}. \quad (2.11)$$

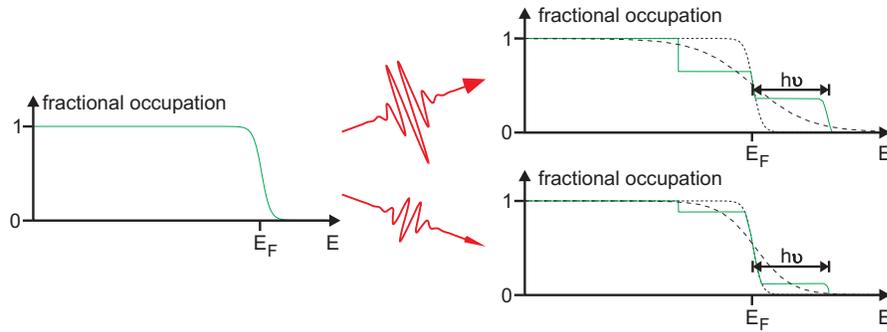
Für Ruthenium bei 800 nm ergeben sich aus den Gl. (2.10) und (2.11) somit die in Tab. 2.1 angegebenen Werte. Zusammenfassend ergibt sich der Anregungsterm im 2TM nach Normierung des exponentiellen Abfalls zu [Den99]

$$S(z, t) = \frac{(1 - R) \cdot I(t)}{\delta} \cdot e^{-z/\delta}. \quad (2.12)$$

Dieser Ausdruck impliziert in der Formulierung des 2TM nach Gl. (2.5) aber die dem Modell zugrunde liegende Annahme, dass die Elektronen instantan nach optischer Anregung thermalisieren, d.h. ihre Besetzungsverteilung immer durch die Fermi-Dirac-Statistik und damit eine Temperatur  $T_{el}(z, t)$  beschrieben werden kann.

**Thermalisierung der heißen Elektronen-Verteilung** Direkt nach der optischen Anregung durch einen Laserpuls mit Photonen-Energie  $h\nu$  liegt unter der Annahme einer konstanten

<sup>12</sup>Im Gegensatz dazu bezeichnet die "Skindepth"  $\delta_s$  die Tiefe, bei der das elektrische Feld auf  $1/e$  abgefallen ist.

**Abbildung 2.9:**

Abnahme der Thermalisierungszeit mit steigender Fluenz.

Bei größerer Fluenz (oben) stellt sich nach der schnelleren Thermalisierung eine höhere Temperatur ein (gestrichelte Verteilung).

Übergangswahrscheinlichkeit eine lokale Besetzungsverteilung der Elektronen je nach absorbiertem Fluenz vor, entsprechend den durchgezogenen Kurven in Abb. 2.9 rechts. Diese Verteilungen sind nicht thermalisiert<sup>13</sup>, d.h. sie können zunächst nicht durch eine Fermi-Funktion einer Temperatur  $T_{el}$  beschrieben werden. Sie thermalisieren zu der in Abb. 2.9 rechts gestrichelt eingezeichneten Fermi-Dirac-Verteilung durch Elektron-Elektron-Streuprozesse je nach Metall und Anregungsbedingungen auf einer Zeitskala von einigen 10 fs bis wenigen ps [Wol98]. Die der Thermalisierungsdauer zugrunde liegende Streurrate ist abhängig vom verfügbaren Phasenraum der Streuprozesse, also der Anzahl der Streupartner und der möglichen Endzustände.

Nach der intensiven fs-Laseranregung von Ru(001) wird aufgrund der folgenden Punkte eine sehr kurze Elektronen-Thermalisierungsdauer erwartet:

- Die eingesetzten, hohen Laserfluenzen im Bereich von (absorbiert) einigen  $10\text{--}100\text{ J/m}^2$  führen im Vergleich zu kleineren Fluenzen zu einem stark vergrößerten Phasenraum der Zustände, in welche die Elektron-Elektron-Streuung erfolgen kann (s. Abb. 2.9), womit sich die Thermalisierungszeit verringert. Weiterhin überlappt der schnell ansteigende, bereits thermalisierte Teil der Verteilung zunehmend mit den nichtthermalisierten Elektronen, sodass lediglich die Elektronen mit der höchsten Energie, welche gleichzeitig auch die kürzeste Relaxationszeit nach der Theorie der Fermiflüssigkeiten haben [Wol98, Pin66], im noch nicht thermalisierten Teil verbleiben [Fan92b].
- Übergangsmetalle wie Ruthenium besitzen relativ hohe Zustandsdichten im Bereich um das Fermi-Niveau ( $\sim 0.9$  Zustände pro eV und Atom, d-Bänder [Pap86]), welcher mit der Photonenenergie zugänglich ist, im Vergleich zu der geringen Zustandsdichte von anderen Metallen wie z.B. Gold ( $\sim 0.25$  Zustände pro eV und Atom, s/p-Bänder [Pap86]). Somit ist der zugängliche Phasenraum für Streuprozesse in Ruthenium wesentlich größer als in z.B. Gold, was zu einer wesentlich schnelleren Thermalisierung führt.

Dies wird durch neueste zeitaufgelöste Photoemissionsexperimente an Ru(001) bestätigt, welche eine Thermalisierungszeit von  $\sim 200\text{--}300$  fs bei einer absorbierten Laserfluenz von  $0.058\text{ J/m}^2$  ergeben, wobei eine geringere absorbierte Fluenz von  $0.01\text{ J/m}^2$  (wie aufgrund des o.g. Phasenraum-Argumentes erwartet) zu einer deutlich langsameren Thermalisierung in  $\sim 500$  fs führt [Lis03] (desweiteren zeigen entsprechende Experimente an Gold mit einer Thermo-

<sup>13</sup>Hier wird "thermalisiert" im Sinne von "kann durch eine Verteilungsfunktion einer bestimmten Temperatur beschrieben werden" verwendet. Damit ist nicht das "thermische Gleichgewicht" gemeint.

lisierungszeit von ca. 1300 fs bei einer absorbierten Laser-Fluenz von  $0.012 \text{ J/m}^2$  die aufgrund der geringeren Zustandsdichte erwartete, langsamere Thermalisierung [Fan92a, Fan92b]).

Extrapoliert man diese Ergebnisse auf die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten, sehr hohen absorbierten Fluenzen im Bereich von  $\gtrsim 50 \text{ J/m}^2$ , so lässt sich eine maximale Obergrenze für die Elektron-Elektron Thermalisierungszeit der Größenordnung einiger 10 fs abschätzen. Somit scheint die implizite Annahme "instantaner Thermalisierung" im Rahmen des 2TM nach Gl. (2.5) für die in dieser Arbeit vorliegenden Anregungsbedingungen von Ru(001) näherungsweise gerechtfertigt zu sein.

### 2.2.2 Elektron-Phonon-Koppelung

Jede Deformation des Kristallgitters modifiziert auch die elektronische Struktur eines Metalles, z.B. führt im Modell des freien Elektronengases eine longitudinale Gitterschwingung zu periodischen Ladungsanhäufungen durch die Ionenrümpfe, welche von Elektronen in einer räumlichen Verteilung derselben Form abgeschirmt werden. Die Berücksichtigung solcher zeitabhängiger Potentialänderungen im Hamilton-Operator des Gesamtsystems führt zu einer inelastischen Kopplung zwischen den Elektronen und Gitterschwingungen, der so genannten Elektron-Phonon-Kopplung. Die explizite theoretische Beschreibung des Elektron-Phonon-Kopplungsterms  $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$  in Gl. (2.5) ist relativ aufwändig [Zim60, Gri81, Mad96] und die Ergebnisse verschiedener Näherungen werden in [Den99] diskutiert. Im Folgenden wird die Ableitung des im 2TM verwendeten Ausdrucks für  $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}})$  lediglich qualitativ vorgestellt.

In der Born-Oppenheimer-Näherung ergibt sich für den Hamiltonoperator [Gri81, Gro92a]

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\mathbf{p}}{2m} + \sum_{i,\alpha} V(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha) + \hat{H}_{\text{ee}} + \hat{H}_{\text{ion-ion}}, \quad (2.13)$$

wobei der erste Term die Summe über die kinetischen Energien der Elektronen, der zweite die potentielle Energie zwischen Elektronen am Ort  $\mathbf{r}_i$  und Ionen am Ort  $\mathbf{R}_\alpha$  sowie die letzten beiden die Elektron-Elektron- bzw. Ion-Ion-Wechselwirkung beschreiben.

Die Gitterschwingungen können nun als kleine Auslenkungen  $d\mathbf{R}_\alpha$  der Positionen der Kerne aus der Ruhelage (Deformationspotentiale) im zweiten Term des Hamilton-Operators einbezogen werden [Gro92a, Zim60]. Durch Störungsrechnung (Fermi's goldene Regel) kann mit

$$P_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle 2 | \hat{H} | 1 \rangle|^2 \delta(E_2 - E_1) \quad (2.14)$$

die Übergangsrate zwischen den Vielteilchen-Zuständen<sup>14</sup>  $|1\rangle$  und  $|2\rangle$  berechnet werden. Dabei kann der Übergang von  $|1\rangle$  nach  $|2\rangle$  z.B. die Emission eines Phonons durch Streuung eines Elektrons sein. Mit Gleichung (2.14) lässt sich ein Ausdruck für die Zunahme der Besetzungszahl eines Phononen-Zustandes  $dN_{\mathbf{q}}/dt$  gewinnen, woraus sich nach

$$H = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dN_{\mathbf{q}}}{dt} \hbar\omega_{\mathbf{q}} d^3q \quad (2.15)$$

<sup>14</sup>Beide Wellenfunktionen sind Funktionen sowohl der Elektronen- als auch der Kernkoordinaten, d.h. auch die Gitterdynamik wird quantenmechanisch behandelt (so genannte zweite Quantisierung). Auch der Hamilton-Operator (2.13) muss dann in zweiter Quantisierung formuliert werden [Gro92a, Mad96].

der Gesamtenergieübertrag zwischen elektronischem und phononischem System (pro Volumen und Zeit) ergibt [Gro92b, Hoh98]. Explizit ausgerechnet ergibt sich Gl. (2.15) nach [Kag57, Gro95] zu:

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

$$\text{wobei } f(T) = 4g_{\infty} \theta_{\text{D}} \left( \frac{T}{\theta_{\text{D}}} \right)^5 \int_0^{\theta_{\text{D}}/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx \quad (2.16)$$

mit der Elektron–Phonon–Kopplungskonstante  $g_{\infty}$  (s. Tab. 2.1). Im Gegensatz zur vorliegenden Arbeit wird in der Literatur für die Elektron–Phonon–Kopplung häufig der einfachere Ausdruck  $H(T_{\text{el}}, T_{\text{ph}}) = g_{\infty}(T_{\text{el}} - T_{\text{ph}})$  benutzt, welcher jedoch nur in bestimmten Näherungen mit der allgemeineren Formulierung nach Gl. (2.16) identisch ist [Den99].

Zusammenfassend scheint also eine Beschreibung der Anregungsbedingungen im Metallsubstrat nach fs–Laseranregung durch das 2TM nach Gl. (2.5) möglich. Dass die Ergebnisse des 2TM trotz der vielen in die verschiedenen Terme eingehenden Vereinfachungen bzw. Näherungen eine sehr gute Beschreibung der wirklichen energetischen Verhältnisse im Metallsubstrat liefern, zeigt die sehr gute Übereinstimmung der Ergebnisse der numerischen Implementierung [Den99] des 2TM nach Gl. (2.5) mit experimentellen Daten der transienten Reflektivität verschiedener Metalle (u.a. auch für Ruthenium) über hunderte von Pikosekunden nach fs–Laseranregung [Den99, Bon00]. Nach dieser experimentellen Bestätigung kann mit einiger Sicherheit davon ausgegangen werden, dass die in diesem Abschnitt gegebene Modellierung der transienten Energieverhältnisse in einem Metall nach intensiver fs–Laseranregung (s. z.B. Abb. 2.8 rechts) die in der Realität im Metall vorliegenden energetischen Verhältnisse bzw. ablaufenden Prozesse sehr gut charakterisiert.

## 2.3 Adsorbatankopplung an das Metallsubstrat

Zur Modellierung der Reaktionsausbeute wird nun an die 2TM-Beschreibung des Metalls nach fs-Laseranregung ein "Adsorbat-Wärmebad" der Temperatur  $T_{\text{ads}}$  angekoppelt (s. Abb. 2.7), woraus sich dann über Arrhenius-artige Ausdrücke eine Reaktionsrate und damit -ausbeute ableiten lässt.

### 2.3.1 Empirisches Modell

In einer qualitativen Beschreibung charakterisiert die Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  die Besetzungsverteilung der Schwingungsanregung des Adsorbates in der für die Reaktion relevanten Mode der Frequenz  $\nu_{\text{ads}}$  entlang der Reaktionskoordinate, wobei allgemein die mittlere Schwingungsenergie  $U_x$  eines Oszillators in einem Wärmebad der Temperatur  $T_x$  über eine Bose-Verteilung durch [Bud93, Fun99]

$$U_x = \frac{h\nu_{\text{ads}}}{e^{h\nu_{\text{ads}}/(k_{\text{B}}T_x)} - 1} \quad (2.17)$$

gegeben ist. Mit diesem Ausdruck lässt sich über die den Energiefluss charakterisierenden Kopplungsgrößen ( $\eta_{\text{el}}$  zwischen Substratelektronen und Adsorbat bzw.  $\eta_{\text{ph}}$  zwischen Substratphononen und Adsorbat) eine Beziehung für die Energie im Adsorbat-Wärmebad  $U_{\text{ads}}$  angeben [Bud93, Ger94, Fun99]:

$$\frac{d}{dt}U_{\text{ads}} = \eta_{\text{el}}(U_{\text{el}} - U_{\text{ads}}) + \eta_{\text{ph}}(U_{\text{ph}} - U_{\text{ads}}). \quad (2.18)$$

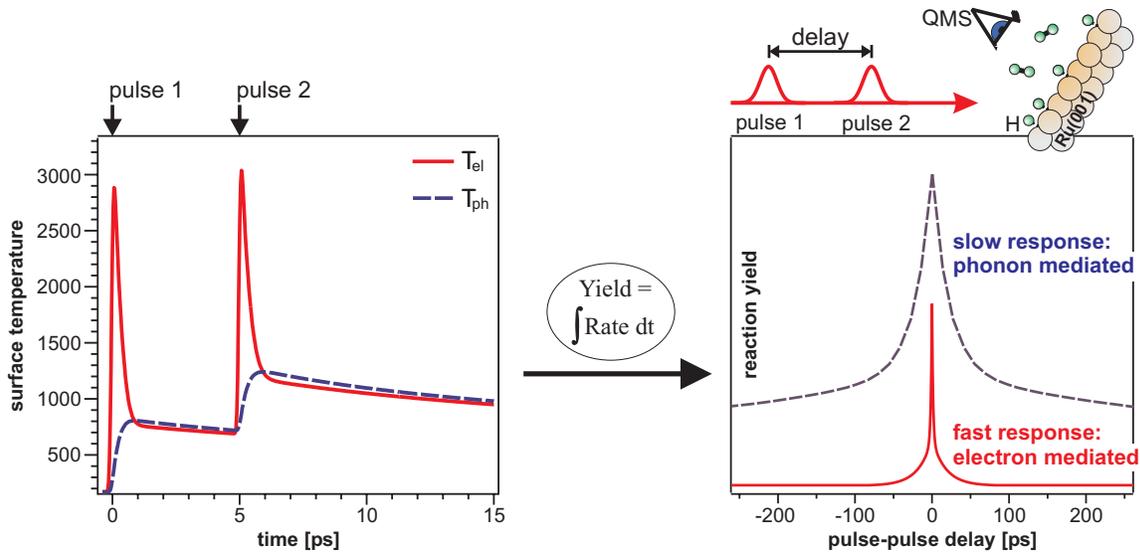
Somit kann aus den Oberflächentemperaturen der 2TM-Modellierung  $T_{\text{el}}(z=0, t)$  und  $T_{\text{el}}(z=0, t)$  über Gl. (2.18) die Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}(t)$  ermittelt werden, aus der sich dann die Desorptionsrate  $R(t)$  (hier bei Annahme einer Kinetik zweiter Ordnung) als Abnahme der Bedeckung  $\theta$  zu

$$R(t) = -\frac{d}{dt}\theta = \theta^2 k_0 e^{-E_{\text{a}}/(k_{\text{B}}T_{\text{ads}}(t))} \quad (2.19)$$

ergibt (vgl. Gln. (2.2) und (2.3); [Chr91]). Das Zeitintegral dieser Rate ist dann (unter Berücksichtigung der Ausgangsbedeckung als Anfangsbedingung) die Desorptionsausbeute  $Y$  ("yield")

$$Y = \int R(t) dt. \quad (2.20)$$

**Prinzip der Zwei-Puls-Korrelationsmessung** Ausgehend von den o.g. Beziehungen lässt sich durch Messung einer so genannten Zwei-Puls-Korrelation (2PK) eine direkte Möglichkeit zur experimentellen Identifikation des einer Oberflächenreaktion zugrunde liegenden Energietransfermechanismus aufzeigen [Bud91b, Mis92]. Hierfür wird die zeitintegrierte Ausbeute einer Oberflächenreaktion mit einem Massenspektrometer als Funktion der Verzögerung zwischen zwei identischen fs-Laserpulsen gemessen. Wegen der nichtlinearen Abhängigkeit der Reaktionsrate von der absorbierten Laserfluenz (im Wesentlichen verursacht durch die exponentielle Abhängigkeit der Reaktionsrate von der Adsorbattemperatur in Gl. (2.19)), ergibt sich eine Korrelationsfunktion, deren Breite kritisch vom Anregungspfad des Adsorbats abhängt. Wie



**Abbildung 2.10:** Prinzip einer Zwei-Puls-Korrelationsmessung (2PK). Links: Transiente Oberflächentemperaturen von Elektronen  $T_{el}(z=0, t)$  und Phononen  $T_{ph}(z=0, t)$ , berechnet mit dem 2TM für zwei um 5 ps separierte fs-Laserpulse (beide Pulse sind dabei jeweils identisch zu dem in Abb. 2.8). Klar erkennbar sind die Zeitskalen der Elektron-Phonon-Equilibrierung ( $\sim 1$  ps) und der Wärmediffusion ins Volumen (einige 10 ps). Rechts: Schematische Darstellung der erwarteten 2PK, welche eine Unterscheidung der beiden unterschiedlichen Energietransfermechanismen zwischen Substrat und Adsorbat ermöglichen — die "schnelle Antwort" ergibt sich für die elektronenvermittelte, die "langsame Antwort" für die phononenvermittelte Reaktion.

in Abb. 2.10 beispielhaft illustriert, wird für einen elektronenvermittelten Reaktionsmechanismus eine Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion auf der Zeitskala der Elektron-Phonon-Equilibrierungszeit ( $\sim 1$  ps für Ruthenium) erwartet, während für einen phononenvermittelten Reaktionsmechanismus eine wesentlich breitere Korrelationsfunktion auf der Zeitskala des langsamen Abkühlens der Phononen durch thermische Diffusion ins Volumen von einigen 10 bis 100 ps vorliegen sollte.

Eine besonders illustrative Bestätigung hierfür ergibt sich anhand der beiden im Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001) nach fs-Laseranregung simultan ablaufenden Reaktionen: Während der CO-Oxidation  $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$  ein elektronenvermittelter Energietransfermechanismus zugrunde liegt (2PK-FWHM  $\sim 3$  ps), ist der Konkurrenzprozess der CO-Desorption eindeutig phononenvermittelt (2PK-FWHM  $\sim 20$  ps) [Bon99, Fun00, Fun99]. Eine gleichzeitige Beteiligung beider Mechanismen an einer Reaktion ist natürlich auch möglich, wie z.B. in der CO-Desorption von Cu(001) [Str96, Den99].

### 2.3.2 Modell der elektronischen Reibung

Für einen rein elektronenvermittelten Energietransfermechanismus lässt sich eine quantitative Beschreibung der Reaktionsausbeute formulieren, welche deutlich über den empirischen Ausdruck von Gl. (2.20) hinausgeht. Dies geschieht im Rahmen der Theorie der "elektronischen Reibung", welche zunächst qualitativ erläutert werden soll.

Der in Abb. 2.7 eingeführte Kopplungsparameter  $\eta_{el}$  (s. auch Gl. (2.18)) für den Energie-

transfer zwischen Substratelektronen und reaktionsrelevanter Adsorbatschwingung kann auch als elektronischer Reibungskoeffizienten aufgefasst werden. Betrachtet man den Umkehrprozess zur bisher diskutierten Adsorbatanregung durch heiße Elektronen, die Schwingungsrelaxation eines vor der Oberfläche schwingenden Adsorbates (s. Abb. 2.11), kann  $\eta_{el}$  auch als inverse Energierelaxationszeit<sup>15</sup>  $\tau_{el}$  dieser Schwingung aufgefasst werden [Bud93]:

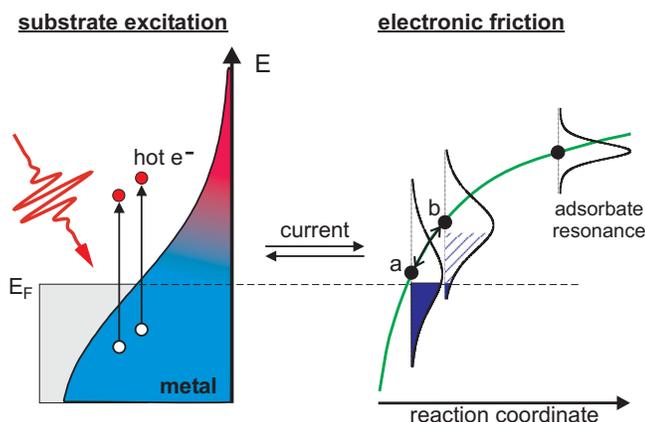
$$\eta_{el} = \frac{1}{\tau_{el}},$$

was mit der IR-Linienbreite  $\Gamma$  der zugehörigen Schwingung über

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{el}} \quad (2.21)$$

in Verbindung steht [Lou83], sofern die homogene Verbreiterung alleine durch die endliche Lebensdauer verursacht wird (die Energierelaxationszeit  $T_1$  ist dann gerade identisch zu  $\tau_{el}$ ). Liegt darüber hinaus auch ein Beitrag der reinen Dephasierung zur Linienbreite vor, gibt Gl. (2.21) lediglich ein unteres Limit für  $\tau_{el}$ .

**Abbildung 2.11:** Erklärung des Energietransfers durch elektronische Reibung anhand der Schwingungsrelaxation: Schwingt das Adsorbat auf der Oberfläche z.B. zwischen **a** und **b**, so fließt Ladung zwischen Adsorbat und Substrat (schraffierter Bereich). Diesem Strom wirkt ein Widerstand entgegen, welcher die Schwingung dämpft (die abgeführte Energie führt zu Elektron-Loch-Paar-Erzeugung im Substrat). Die Linienbreite des Adsorbatzustandes wird im Wesentlichen durch seine Lebensdauer bestimmt, welche mit zunehmender Entfernung vom Metall ansteigt, da die zu durchtunnelnde Barriere größer wird.



Eine vollständige theoretische Beschreibung dieses Prozesses ergibt eine sehr gute Übereinstimmung mit experimentellen Beobachtungen der Linienbreiten von CO-, H- oder organischen Adsorbaten [Per91, Per99]. Darüber hinaus gibt es eine Vielzahl von Experimenten, welche direkte Hinweise auf eine Schwingungsrelaxation durch den in Abb. 2.11 beschriebenen elektronischen Reibungsprozess liefern [Per98] und die nichtadiabatische Kopplung zwischen elektronischen Freiheitsgraden und Kernbewegungen auf der Oberfläche adsorbierter Spezies weiter bestätigen. Besonders illustrative Beispiele hierfür sind

- die Widerstandsänderung dünner Silberfilme mit der Bedeckung durch ein physisorbiertes Xe-Adsorbat [Hol90] oder
- die Beobachtung scharfer Resonanzen ("Anti-Dips") in der IR-Absorption von Metallen bei Frequenzen der frustrierten Translationsschwingung eines Adsorbates (Kap. 8.2 in [Per98] und Ref. darin).

<sup>15</sup>Nicht zu verwechseln mit der elektronischen Lebensdauer  $\tau$ .

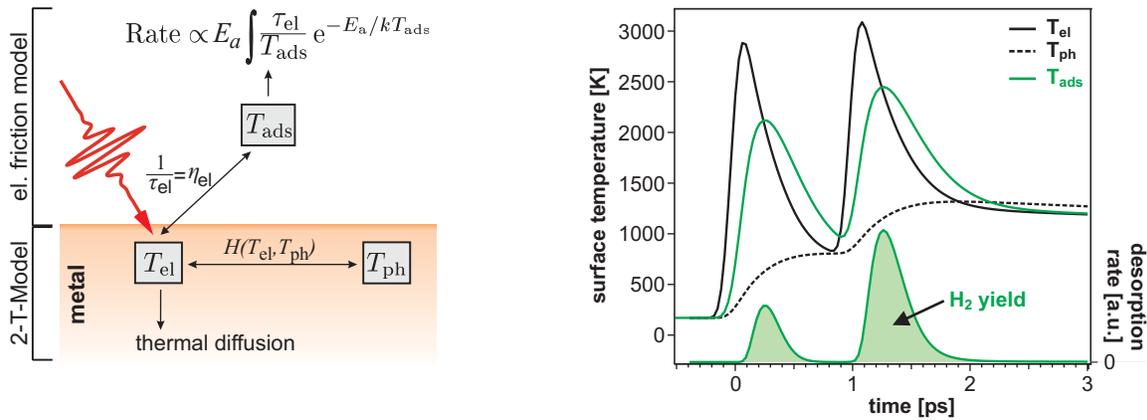
Diese Betrachtung der elektronischen Reibung ist ein Spezialfall bzw. Unterteil der bereits in Abschnitt 2.1.2 angesprochenen Elektron–Loch–Paar–Anregung im Adsorptionsprozess. Der mikroskopische Umkehrprozess zu diesen Relaxationsvorgängen ist dann die ebenfalls in Abb. 2.11 angedeutete Schwingungsanregung des Adsorbates durch heiße Elektronen nach fs-Laseranregung des Metallsubstrates.

**Theoretische Zusammenführung DIMET/elektronische Reibung** Das in Abb. 2.6 eingeführte DIMET–Bild und das Modell der elektronischen Reibung beschreiben zwei Grenzfälle der elektronenvermittelten Adsorbatanregung: Während das DIMET–Bild hochangeregte Zustände umfasst (z.B. könnte die antibindende Potentialfläche durch das ionisierte Adsorbat gegeben sein), beschreibt das Modell der elektronischen Reibung niederenergetische Anregungsprozesse. Es kann jedoch ein theoretischer Formalismus aufgestellt werden, welcher beide Modelle in einer Beschreibung des Substratelektronen–vermittelten Energietransfers ins Adsorbat vereint [Bra95] und dabei zu deutlich vom empirischen Modell nach Gl. (2.18) und (2.19) abweichenden Resultaten kommt. Dies ist jedoch theoretisch aufwändig und wird detailliert in [Bra95, Fun99] beschrieben. Im Folgenden werden deshalb nur die für die vorliegende Arbeit wichtigen Ergebnisse vorgestellt und motiviert.

Ausgehend von der formal auch Gleichung (2.18) zugrunde liegenden Mastergleichung [Fun99] lässt sich im Grenzfall sehr hoher Temperaturen ( $\hbar\omega/(k_B T_{el}) \gg 1$ ; klassischer Grenzfall für die Elektronen mit  $U_x = k_B T_x$  in Gl. (2.17)) die Beziehung [Bra95, Fun99]

$$\frac{d}{dt}T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}) \quad (2.22)$$

für das Verhalten der Adsorbattemperatur ableiten, aus welcher über die wiederum Arrhenius–



**Abbildung 2.12:** Links: Schema der Modellierung der Reaktionsrate nach dem elektronischen Reibungsmodell, angekoppelt an das 2TM für das Substrat. Rechts: Beispiel-Modellierung für H/Ru(001) bei Anregung durch zwei um eine ps zeitlich versetzte Laserpulse (die Parameter jedes Pulses entsprechend denjenigen in Abb. 2.8). Die Reaktionsausbeute entspricht der farbigen Fläche unter der H<sub>2</sub>–Reaktionsrate.

artige Beziehung [Bra95]

$$R(t) \propto P_{\text{des}}(t) = E_a \int_0^\infty dt \frac{\eta_{\text{el}}}{T_{\text{ads}}(t)} e^{-E_a/(k_B T_{\text{ads}}(t))} \quad (2.23)$$

die Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}(t)$  erhalten werden kann (s. Beispiel-Modellierung in Abb. 2.12). Dabei ist  $E_a$  die Aktivierungsenergie im Rahmen des elektronenvermittelten Anregungsprozesses. Die Reaktionsrate  $R(t)$  ist proportional zur Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}(t)$ . Die experimentell gemessene Reaktionsausbeute  $Y$  ist dann wiederum das Zeitintegral der Rate

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

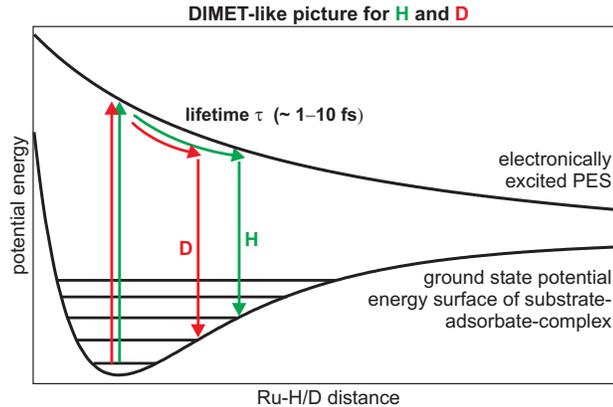
Als Konsequenz der verschiedenen Beschleunigungen, die elektronisch äquivalente Adsorbate verschiedener Masse erfahren, wenn sie den durch das angeregte Elektronenbad verursachten fluktuierenden Kräften ausgesetzt sind, ergibt sich für den Reibungskoeffizienten  $\eta_{\text{el}}$  in Gl. (2.22) und (2.23) nach komplexer Ableitung die Proportionalität<sup>16</sup> [Bra95, Fun99]

$$\eta_{\text{el}} = \frac{1}{\tau_{\text{el}}} \propto \frac{1}{m}, \quad (2.25)$$

mit der Adsorbatmasse  $m$ . Gl. (2.23) sagt damit eine direkte Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Adsorbatmasse, also einen Isotopeneffekt in der Reaktionsausbeute, voraus.

Dieser Isotopeneffekt lässt sich qualitativ sehr schön im DIMET-Bild verstehen, wenn man ihn am Beispiel der Schwingungsanregung von Wasserstoff, einmal für das H- und einmal für

**Abbildung 2.13:** Qualitative Erklärung des Isotopeneffekts im DIMET-Bild (s. auch Abb. 2.6). Die beiden auf der Oberfläche adsorbierten Isotope (in diesem Beispiel H und D) sind elektronisch äquivalent, somit besitzt das Gesamtsystem jeweils eine identische elektronische Struktur ( $\hat{=}$ Potentialflächen und Lebensdauern angeregter Zustände). Das leichtere Isotop erfährt auf der angeregten Potentialfläche aber eine stärkere Beschleunigung und bewegt sich deshalb auf dieser weiter hinaus, was sich nach dem Rückübergang in den elektronischen Grundzustand entsprechend in einer stärkeren Schwingungsanregung niederschlägt.



<sup>16</sup>Bei exakterer Behandlung müssen für die Beschreibung von  $\eta_{\text{el}}$  zwei Grenzfälle unterschieden werden: (i) Liegt die Adsorbatresonanz weit über dem Fermi-Niveau (DIMET-Limit), ist der Reibungskoeffizient abhängig von der Adsorbattemperatur und insbesondere auch vom Abstand von der Oberfläche:  $\eta_{\text{el}}(t) = \eta_{\text{el}}(\mathbf{r}(t), T(t))$ , worin sich die Komplexität des DIMET-Prozesses offenbart. (ii) Hingegen kann bei einer Adsorbatresonanz nahe des Fermi-Niveaus von einem näherungsweise konstanten  $\eta_{\text{el}}$  nach Gl. (2.25) ausgegangen werden [Bra95].

das D-Isotop betrachtet (s. Abb. 2.13). Demnach erwartet man für das leichtere Isotop (H im Beispiel von Abb. 2.13) eine im Vergleich zu einem schwereren Isotop größere Reaktionsausbeute, da pro "DIMET-Zyklus" eine stärkere Schwingungsanregung des H-Adsorbates erfolgt.

Im weiteren Verlauf der vorliegenden Arbeit erfolgt die Analyse sämtlicher vorgestellter Daten zur ultraschnellen Reaktionsdynamik mittels der oben eingeführten Beschreibung im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells.

## 2.4 Schwingungsspektroskopie mittels IR–VIS–Summenfrequenzerzeugung

Schwingungsspektroskopie ist seit den Anfängen der Infrarot(IR)–Spektroskopie Ende des 19. Jahrhunderts ein äußerst wertvolles, zerstörungsfreies Werkzeug zur Charakterisierung chemischer Spezies. Insbesondere auch an Oberflächen erlauben Varianten der IR–Schwingungsspektroskopie sowohl statische als auch zeitaufgelöste Untersuchungen. Der entscheidende Zusammenhang dabei ist die Abhängigkeit der Energie einer Schwingung (Schwingungsfrequenz) vom interatomaren Potential der chemischen Spezies. Aus Messungen von Schwingungsfrequenzen können somit Informationen über die lokale Bindungsgeometrie sowie die Bindungsstärke extrahiert werden; eine aktuelle Übersicht gibt [Hir02].

Soll die Grenzfläche zwischen zwei Medien untersucht werden, ist insbesondere die Summenfrequenzerzeugung (SFG — ”Sum Frequency Generation” [She84, Boy92]) aufgrund ihrer oftmals reinen Grenzflächensensitivität (s.u.) eine dafür prädestinierte Spektroskopie–Methode. Beispielhaft für die mit SFG–Messungen zugänglichen Daten sei die untersuchte starke Abhängigkeit der Frequenz der CO–Streckschwingung von den Bindungsverhältnissen erwähnt: Diese schiebt von  $2143\text{ cm}^{-1}$  in der Gasphase [Sch89] zu  $2019\text{ cm}^{-1}$  auf der CO–gesättigten Ru(001) Oberfläche [Hes01], wobei eine starke Abhängigkeit der Streckfrequenz des adsorbierten Moleküls sowohl von der absoluten CO–Bedeckung und der Temperatur, als auch von transienten Anregungsverhältnissen zu beobachten ist [Hes01].

### 2.4.1 Theoretische Beschreibung des SFG–Prozesses

In der herkömmlichen (d.h. linearen) Optik induziert das Lichtfeld im Medium eine Polarisation  $\mathbf{P}$ , die linear von der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  abhängt:  $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi \cdot \mathbf{E}$ , wobei  $\chi$  die lineare optische Suszeptibilität des Mediums bezeichnet. Starke optische Felder führen bei der Wechselwirkung mit Materie jedoch zu einer Vielzahl von nichtlinearen optischen Effekten, welche vor allem seit der Entwicklung intensiver Laserstrahlung zugänglich und nutzbar wurden [Boy92]. Zur Beschreibung der nichtlinearen Effekte dient i.Allg. die Taylor–Entwicklung der Polarisation:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} + \dots = \epsilon_0\chi^{(1)} \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E} + \epsilon_0\chi^{(3)} : \mathbf{E}\mathbf{E}\mathbf{E} + \dots$$

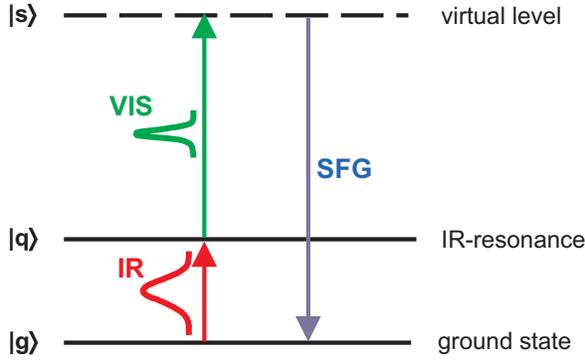
Dabei sind die  $\chi^{(i)}$  die Suszeptibilitäten  $i$ -ter Ordnung und besitzen generell Tensorform, wobei der Skalar  $\chi^{(1)}$  die bereits angesprochene lineare Suszeptibilität ist.

SFG ist nun ein nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung. Wie alle  $\chi^{(2)}$ –Prozesse, ist SFG in elektrischer Dipolnäherung<sup>17</sup> in Medien mit Inversionssymmetrie verboten<sup>18</sup> [She84]. Diese Tatsache prädestiniert die nichtlinearen Prozesse zweiter Ordnung<sup>19</sup> für Grenzflächen/Oberflächen–Untersuchungen, da dann bei zentrosymmetrischen Medien kein Volumenbeitrag zum Signal erwartet wird und somit eine reine Grenzflächen–Sensitivität besteht. Abb. 2.14 zeigt die Beschreibung des SFG–Prozesses anhand eines Energieniveauschemas.

<sup>17</sup>Somit unberücksichtigt bleiben nichtlokale Wechselwirkungen, also Terme höherer Ordnung der Art  $\mathbf{E} \times \mathbf{B}$  für den magnetischen Dipol- bzw.  $\mathbf{E}(\nabla\mathbf{E})$  für den elektrischen Quadrupolbeitrag [She84].

<sup>18</sup>Für ein inversionssymmetrisches Medium ist auch  $\chi^{(2)}$  inversionssymmetrisch:  $\hat{I}\chi^{(2)} = \chi^{(2)}$ , wobei  $\hat{I}$  den Inversionsoperator bezeichnet. Somit muss seine Suszeptibilität zweiter Ordnung verschwinden, denn  $\hat{I}\mathbf{P}^{(2)} = -\mathbf{P} = \hat{I}(\chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}) = \chi^{(2)} : \hat{I}\mathbf{E}\mathbf{E} = \chi^{(2)} : \mathbf{E}\mathbf{E}$  ist nur für  $\chi^{(2)} = 0$  zu erfüllen.

<sup>19</sup>Neben SFG wird in DFG (difference frequency generation) und SHG (second harmonic generation) unterteilt.



**Abbildung 2.14:** Drei-Niveau-System zur quantenmechanischen Beschreibung des SFG-Prozesses mit Grundzustand  $|g\rangle$ , IR-Resonanz  $|q\rangle$  und virtuellem Zustand  $|s\rangle$ .

In der IR-VIS-SFG-Spektroskopie wird die Resonanz des IR-Photons mit dem Zwischenzustand  $|q\rangle$  ausgenutzt, um schwingungsspektroskopische Informationen zu erhalten. Dabei ist der Zustand  $|s\rangle$  i.Allg. "virtuell", d.h. nicht in Resonanz mit einem elektronischen Niveau.

Explizit induzieren bei einem SFG-Prozess an einer Grenzfläche zentrosymmetrischer Medien zwei elektrische Felder der Frequenzen  $\omega_{\text{IR}}$  und  $\omega_{\text{VIS}}$  (Infrarot und "Visible") die Polarisation<sup>20</sup>

$$\mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{IR}} + \omega_{\text{VIS}}) = \epsilon_0 \chi_{\text{S}}^{(2)}(\theta) : \mathbf{E}(\omega_{\text{IR}}) \mathbf{E}(\omega_{\text{VIS}}), \quad (2.26)$$

wobei  $\chi_{\text{S}}^{(2)}(\theta)$  die von der Bedeckung  $\theta$  abhängige Oberflächen-Suszeptibilität bezeichnet. Diese Polarisation strahlt ihrerseits unter Erhaltung des Wellenvektors  $\mathbf{k}_{\text{SFG}} = \mathbf{k}_{\text{IR}} + \mathbf{k}_{\text{VIS}}$  das elektrische Feld  $\mathbf{E}(\omega_{\text{SFG}})$  ab, dessen Intensität durch [She94, She01]

$$I_{\text{SFG}} \propto \left| \mathbf{P}^{(2)}(\omega_{\text{SFG}}) \right|^2 \propto \left| \chi_{\text{S}}^{(2)}(\theta) \right|^2 I_{\text{IR}} I_{\text{VIS}} \quad (2.27)$$

beschrieben werden kann<sup>21</sup>, wobei sich die nichtlineare Oberflächen-Suszeptibilität in einen resonanten und nichtresonanten Beitrag aufspalten lässt [Hun87, She94]:

$$\chi_{\text{S}}^{(2)}(\theta) = \chi_{\text{NR}}^{(2)}(\theta) + \chi_{\text{R}}^{(2)}(\theta). \quad (2.28)$$

**Mikroskopische Darstellung:** Im mikroskopischen Bild ergibt sich die resonante Oberflächen-Suszeptibilität  $\chi_{\text{R}}^{(2)}(\omega_{\text{IR}})$  durch die Summation der mittleren molekularen Polarisierbarkeiten  $\beta_q$  über alle Resonanzen  $q$  zu

$$\chi_{\text{R}}^{(2)}(\theta) = \sum_q N(\theta) \langle \beta_q \rangle, \quad (2.29)$$

mit der Molekülanzahl  $N$  [Buc01, Ric02], wobei die einzelnen molekularen Polarisierbarkeiten  $\beta_q$  im Molekülkoordinatensystem  $lmn$  wiederum durch [Hun87, She94]

$$\beta_{q,lmn}^{(2)} \propto \frac{\langle g | e r_n | q \rangle}{\hbar(\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q)} R_{lm}$$

mit  $R_{lm} = \sum_s \left( \frac{\langle q | e r_m | s \rangle \langle s | e r_l | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{SFG}} - \omega_{|s\rangle-|g\rangle})} - \frac{\langle q | e r_l | s \rangle \langle s | e r_m | g \rangle}{\hbar(\omega_{\text{VIS}} + \omega_{|s\rangle-|g\rangle})} \right)$  (2.30)

<sup>20</sup>Alternativ in Komponentenschreibweise mit Summenkonvention:  $P_i^{(2)}(\omega_{\text{SFG}}) = \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_{\text{IR}}) E_k(\omega_{\text{VIS}})$ .

<sup>21</sup>Auf die explizite Ableitung wird hier verzichtet, dafür sei auf die verschiedenen Ansätzen folgenden Originalarbeiten [Blo62, Hei82, Sip87] sowie zwei Dissertationen mit Übersichten [Ham98, Unt02] verwiesen.

beschrieben werden. Nach Abb. 2.14 steht dabei  $|g\rangle$  für den Grundzustand,  $|q\rangle$  die Schwingungsresonanz und  $|s\rangle$  für das virtuelle Niveau,  $e$  ist die Elementarladung.

Gl. (2.30) wird vom Nenner dominiert, der die Resonanz zwischen der IR-Frequenz  $\omega_q$  und dem mit  $\Gamma_q$  gedämpften Schwingungsübergang  $\omega_q$  beschreibt. Man erkennt direkt, dass die untersuchte Schwingungsmode IR-aktiv ( $\langle g|er_n|q\rangle \neq 0$ , entsprechend einem sich mit der Schwingung ändernden Dipolmoment) sein muss. Weiterhin muss die untersuchte Schwingung zugleich auch Raman-aktiv sein (entsprechend einer sich mit der Schwingung ändernden Polarisierbarkeit), um zu einem SFG-Prozess beitragen zu können [Rei95].

**Makroskopische Beschreibung:** Zur Analyse eines SFG-Spektrums wird meist folgende makroskopische Beschreibung des resonanten Suszeptibilität-Anteils benutzt [Hun87]:

$$\chi_{\mathbf{R}}^{(2)}(\theta) = \sum_q \frac{|A_q(\theta)| e^{i\phi_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q}, \quad (2.31)$$

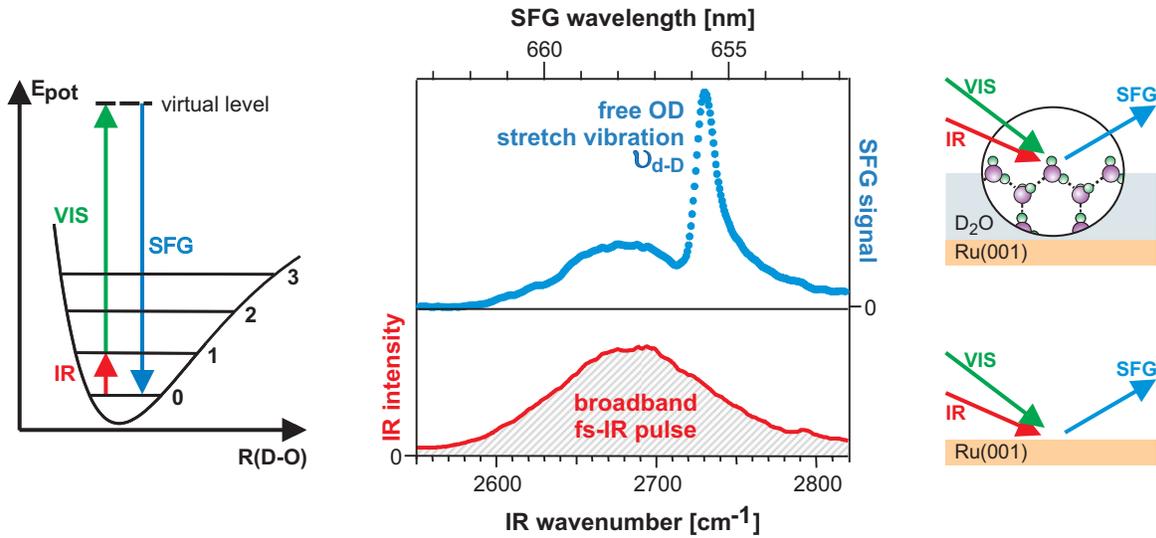
wobei  $A_q$ ,  $\phi_q$ ,  $\omega_q$  und  $\Gamma_q$  die Stärke, relative Phase, Resonanzfrequenz und Dämpfungskonstante der  $q$ -ten Schwingungsmode sind. Dies ist letztlich ein Lorentz-artiger Ausdruck für die Schwingungsresonanzen<sup>22</sup>. Dabei sind in der Amplitude  $A_q$  alle Einflüsse durch Messgeometrie, Material-Konstanten (Fresnel-Koeffizienten) sowie Oszillatordichte (Bedeckung der Oberfläche  $\theta$ ) zusammengefasst. Durch Vergleich von Gl. (2.31) mit Gl. (2.29) zeigt sich, dass die Amplituden  $A_q$  der zu der jeweiligen Resonanz beitragenden Molekülanzahl proportional sind.

### 2.4.2 Methode der Breitband-IR–VIS–SFG

Die in dieser Arbeit verwendete SFG-Variante ist die so genannte Breitband-IR–VIS–SFG. Dabei ist der IR-Laserpuls zeitlich sehr kurz und damit spektral breitbandig, während der VIS-Aufkonversions-Puls schmalbandig und somit zeitlich lang ist. Durch den ultrakurzen Puls stehen zum einen hohe Intensitäten für den nichtlinearen Prozess zur Verfügung, zum anderen kann aufgrund der spektralen Breite ein IR-Frequenzbereich der Größenordnung hundert Wellenzahlen prinzipiell mit einem einzigen Laserschuss abgedeckt und über die spektrale Aufweitung des SFG-Signals auf eine CCD-Kamera auch entsprechend detektiert werden.

In Abb. 2.15 ist eine beispielhafte Breitband-IR–VIS–SFG-Messung der OD-Streckschwingung der ungestörten, an der UHV/Eis Grenzfläche ins Vakuum ragenden, D-Atomen ("dangling-D", Frequenz  $\nu_{\text{d-D}} \sim 2729 \text{ cm}^{-1}$ ; auch als freie OD-Schwingungen bezeichnet) von Eis auf Ru(001) illustriert. Läuft der SFG-Prozess über ein virtuelles Niveau  $|s\rangle$ , wird das SFG-Spektrum nur durch die Eigenschaften der IR-Resonanz  $|q\rangle$  bestimmt. Anders ausgedrückt erfolgt letztlich eine Transformation des Adsorbat-Schwingungsspektrums aus dem Infraroten durch Addition des VIS-Aufkonversionspulses ( $\sim 800 \text{ nm}$ ) in den sichtbaren Spektralbereich, in Abb. 2.15 also:  $2729 \text{ cm}^{-1} + \sim 800 \text{ nm} \rightarrow \sim 655 \text{ nm}$ . Weitere Details zu den eingesetzten IR- und VIS-Laserpulsen sowie der genaue experimentelle Aufbau für eine derartige Messung finden sich in Kapitel 4, darüber hinaus viele weitere SFG-Messungen an Wasser auf Ru(001) in Kapitel 6.

<sup>22</sup>Zum Vergleich: Ein mit  $\int_0^\infty I(\nu) d\nu = 1$  normiertes Lorentz-Profil ist durch  $I(\nu) = \Gamma/\pi \cdot 1/(\nu - \nu_0)^2 + \Gamma^2$  gegeben, wobei  $\Gamma$  dabei gerade die halbe Halbwertsbreite (HWHM — "half-width at half maximum") ist.



**Abbildung 2.15:** Prinzip der Breitband-IR-VIS-SFG. Mitte unten: Spektrales Intensitätsprofil des IR-Pulses, gemessen als SFG-Signal der reinen Ru(001)-Oberfläche, da dies nach Gl. (2.33) für die reine Oberfläche ( $\theta=0 \rightarrow$  keine Resonanzen:  $A_q = 0 \forall q$ ) direkt proportional zu  $I_{\text{IR}}(\omega_{\text{SFG}})$  ist. Mitte oben: Zuvor bei identischen Laserpuls- und Geometrie-Parametern aufgenommenes SFG-Signal von  $\sim 3$  BL  $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(001)$ , dominiert von der freien OD-Streckschwingung bei  $\nu_{\text{d-D}} \sim 2729 \text{ cm}^{-1}$ . Links: Das Energie-Niveauschema der Vibrationszustände der OD-Bindung verdeutlicht das Zustandekommen des SFG-Signals: Der SFG-Prozess wird nur für die IR-Frequenzen innerhalb der Linienbreite des 0 $\rightarrow$ 1-Übergangs resonant verstärkt, womit das SFG-Signal ein "Abbild" der 0 $\rightarrow$ 1-Linie im Sichtbaren ist.

### 2.4.3 SFG an Adsorbaten auf Metalloberflächen

Metalloberflächen führen aufgrund der freien Elektronen mit ihrer an der Oberfläche gebrochenen Symmetrie generell zu einer nichtlinearen optischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung. Eine detaillierte theoretische Beschreibung im Hinblick auf SFG an Metalloberflächen im Rahmen des Jellium-Modells zeigt, dass, wenn sowohl IR- als auch VIS-Frequenz wesentlich kleiner der Plasmafrequenz von typischerweise mehreren eV in Metallen<sup>23</sup> sind,  $\chi_{\text{NR}}^{(2)}(\theta)$  nicht wesentlich von  $\omega_{\text{IR}}$  abhängt [Pet95]. Insbesondere bedeutet dies, dass innerhalb der üblichen spektralen Breite eines SFG-Schwingungsspektrum von wenigen hundert Wellenzahlen ein in Amplitude  $A_{\text{NR}}$  und Phase  $\phi_{\text{NR}}$  konstanter Untergrund auftritt<sup>24</sup>, der so genannte nichtresonante Hintergrund [Zhu87]. Darüber hinaus hängt die elektronische Struktur einer Metalloberfläche (und damit auch deren nichtlineare Polarisierbarkeit) natürlich stark von der Bedeckung  $\theta$  mit einem Adsorbat ab (s. [Pet95] und die darin angegebenen Beispiele). Da in den im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Experimenten bei konstanter VIS-Photonenenergie lediglich die einge-

<sup>23</sup> $\omega_{\text{p}} = \sqrt{ne^2/(\epsilon_0 m_e)}$  mit Elektronendichte  $n$ , Elementarladung  $e$  und Elektronenmasse  $m_e$ , wonach typische Energien der Plasma-Schwingung in der Größenordnung um  $\sim 10 \text{ eV}$  für z.B. Cu [Kit96] bzw. experimentell bestimmten  $\sim 9 \text{ eV}$  für die näherungsweise freien Elektronen in Ru (Nulldurchgang von  $\epsilon_1$  [Wea81]) liegen.

<sup>24</sup>Die in Abb. 2.15 unten dargestellte Messung des nichtresonanten Hintergrunds ist lediglich mit der Wellenlängenabhängigkeit der IR-Intensität moduliert. Vor allem aber bei Verwendung stark unterschiedlicher Wellenlängen für den VIS-Laserstrahl kann der nichtresonante Hintergrund sowohl in der Amplitude als auch in der Phase aufgrund der verschiedenen energetischen Lagen relativ zu Interbandübergängen im Metall stark variieren. Dies wurde in [Unt02] beobachtet.

strahlte IR–Frequenz im Bereich einiger hundert Wellenzahlen variiert wurde, wird nach den eben genannten Ausführung im Weiteren

$$\chi_{\text{NR}}^{(2)} = |A_{\text{NR}}(\theta)| \cdot e^{i\phi_{\text{NR}}} \quad \text{mit} \quad \phi_{\text{NR}} = \text{const.} \quad (2.32)$$

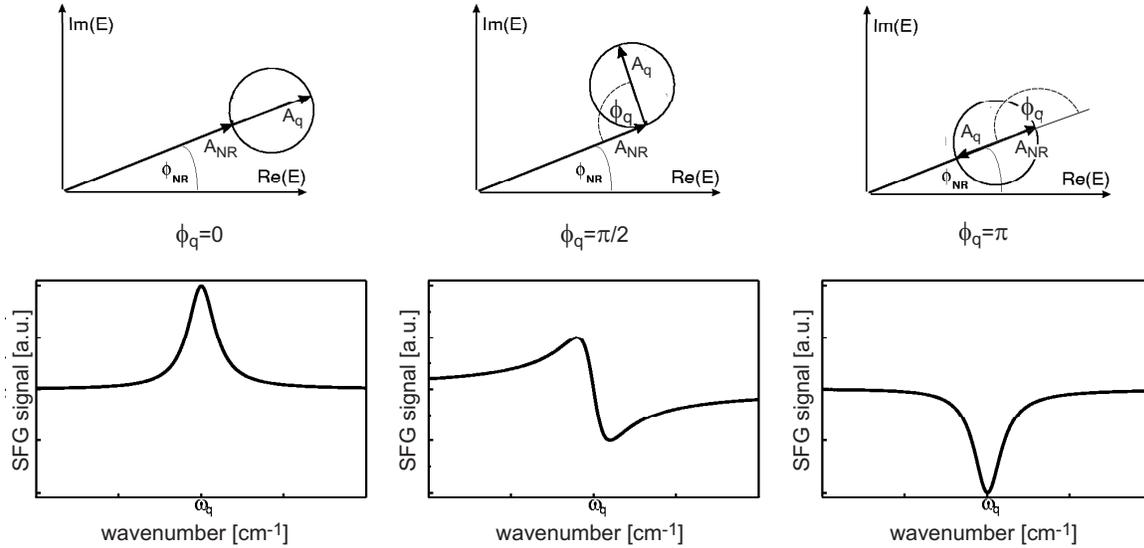
in guter Näherung angenommen. Somit ergibt sich durch Einsetzen der Gleichungen (2.32), (2.31) in (2.28) und dessen Ergebnisses wiederum in (2.27) unter Wahl der absoluten Phase durch<sup>25</sup>  $\phi_{\text{NR}} \equiv 0$  und bei konstant gehaltener  $I_{\text{VIS}}$  die Beziehung

$$I_{\text{SFG}} \propto \left| |A_{\text{NR}}(\theta)| + \sum_q \frac{|A_q(\theta)| e^{i\phi_q}}{\omega_{\text{IR}} - \omega_q + i\Gamma_q} \right|^2 I_{\text{IR}} \quad (2.33)$$

als makroskopische Beschreibung des SFG–Signals einer Adsorbat–bedeckten Metalloberfläche unter den oben genannten Bedingungen. Diese Beziehung wird im gesamten weiteren Verlauf der Arbeit angewandt, um die gemessenen SFG–Spektren zu analysieren.

Wie man in Gl. (2.33) sieht, können einzelne Schwingungsmoden verschiedene Phasen  $\phi_q$  bezüglich des nichtresonanten Hintergrundes besitzen, was zu vollkommen unterschiedlichen Linienformen führen kann (s. Abb. 2.16). Dies erschwert unter Umständen die direkte Interpretation von SFG–Rohdaten beträchtlich, weshalb sich eine konkrete Aussage über ein SFG–Spektrum oft erst nach genauer Analyse mittels Gl. (2.33) treffen lässt.

Weiterhin unterliegt natürlich auch die SFG der so genannten ”Oberflächen–Auswahlregel“ auf Metallen: In erster Näherung ist die elektrische Feldstärke parallel zur Metalloberfläche



**Abbildung 2.16:** Illustration der verschiedenen, in SFG möglichen Linienformen und ihres Zustandekommens aufgrund der Phasenlage von  $\phi_q$  relativ zu  $\phi_{\text{NR}}$  (nach [Ham98, Unt02]).

<sup>25</sup>Diese Wahl ist möglich, da keine absolute Phasenlage vorgegeben ist. Damit sind alle Phasen der Resonanzen  $\phi_q$  relativ zum nichtresonanten Anteil ausgedrückt.

direkt an der Oberfläche immer null [Gre66] — oder über die Polarisationen bezüglich der Strahlebene ausgedrückt: Die  $s$ -Komponente jedes elektrischen Feldes hat einen Knoten. Dies hat zur Folge, dass bei der SFG-Spektroskopie auf Metalloberflächen nur Schwingungskomponenten senkrecht zur Oberfläche einen Beitrag zum SFG-Signal liefern. Gleichzeitig gibt dies bereits auch eine optimale Experimentgeometrie vor:  $\mathbf{E}_{\text{VIS}}$  und  $\mathbf{E}_{\text{IR}}$  sollten  $p$ -polarisiert unter möglichst flachem Winkel auf die Probenoberfläche treffen.