

# 5 Ultraschnelle Reaktionsdynamik der Wasserstoffdesorption von Ru(001)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption von Ru(001) dargestellt und diskutiert. Wie in Abschnitt 2.1.4 erläutert erlaubt nur die Anregung des Wasserstoff/Ru(001)-Adsorbatsystems mit intensiven, ultrakurzen Laserpulsen die Untersuchung der elementaren Energietransferprozesse zwischen den drei qualitativ verschiedenen Freiheitsgraden des Systems (Adsorbat-Kernbewegung, elektronische Anregungen und Gitterschwingungen der Oberfläche). In Abhängigkeit dieser Anregung wird dann mit einem Massenspektrometer die Ausbeute desorbierten Wasserstoffs gemessen (s. Abb. 5.1).

In Abschnitt 5.1 werden zunächst die Ergebnisse für isoto-penreinen Adsorbatschichten vorgestellt, bevor dann Abschnitt 5.2 auf die für Isotopenmischungen beobachteten kollektiven Effekte in der rekombinativen Wasserstoffdesorption eingeht. Abschnitt 5.3 ordnet schließlich die erhaltenen Daten im Kontext anderer Messungen zur Femtochemie auf Ru(001) ein und diskutiert deren generellere Implikationen.

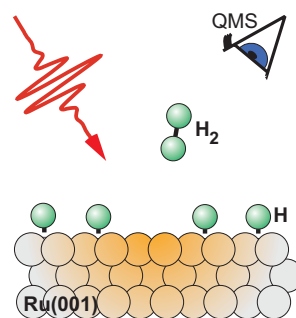
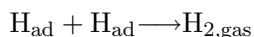


Abbildung 5.1: Illustration der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption.

## 5.1 Rekombinative H<sub>2</sub>-Desorption induziert durch fs-Laserpulse

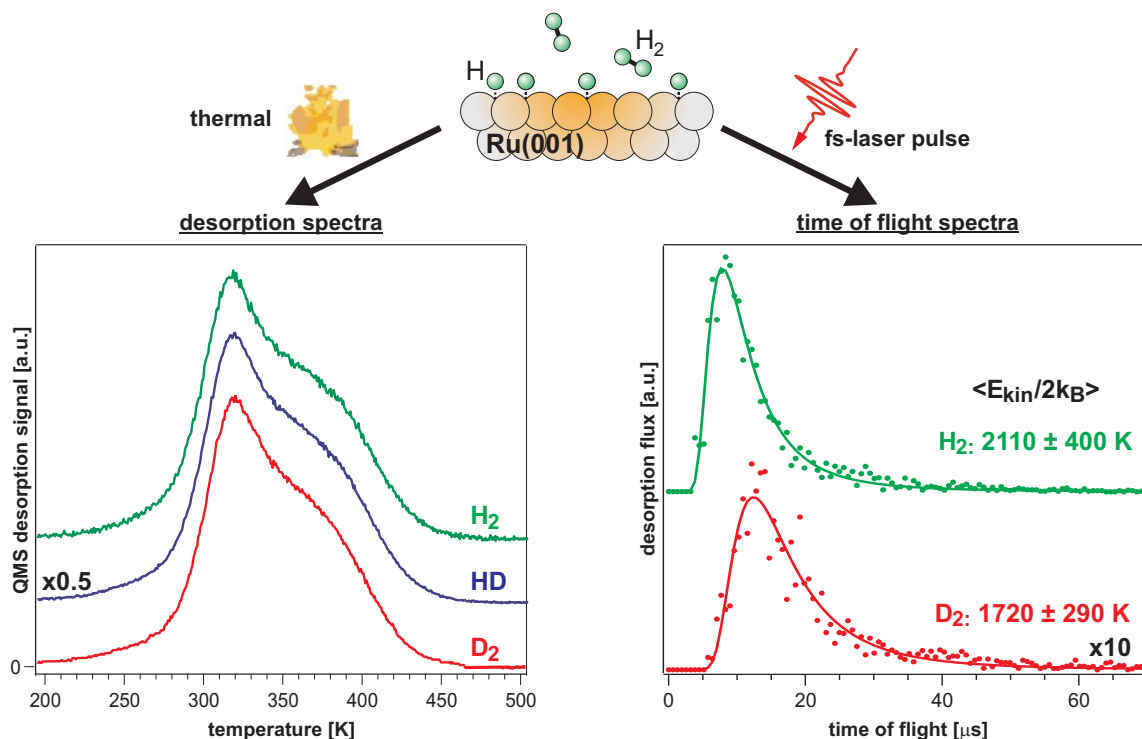
Im Folgenden wird die durch den 800 nm-fs-Laserpuls auf Ru(001) induzierte Reaktion



im Einzelnen hinsichtlich der Produkt-Translationsenergie (Flugzeitverteilung; Abschnitt 5.1.1), Bedeckungsabhängigkeit (Abschnitt 5.1.2), Fluenzabhängigkeit/Wirkungsquerschnitt (Abschnitt 5.1.3), Zwei-Puls-Korrelation (Abschnitt 5.1.4) und dem Isotopeneffekt in den H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Ausbeuten (Abschnitt 5.1.6) charakterisiert. Zusammen mit den Messdaten ist jeweils ihre Modellierung im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells, wie es in Kapitel 2.3.2 vorgestellt wurde, gegeben. Dessen sehr gute Beschreibung aller experimentellen Daten ermöglicht die Extraktion der Energietransferparameter des Systems (Abschnitt 5.1.5).

### 5.1.1 Flugzeitverteilung

Abb. 5.2 zeigt die Gegenüberstellung typischer Datensätze für die rekombinative Desorption von der sättigungsbedeckten Ru(001)-Oberfläche: Zum einen die durch langsame thermische Anregung erhaltenen TPD-Spektren und zum anderen Flugzeitspektren, aufgenommen nach Absorption des 800 nm-fs-Laserpulses. Auf den ersten Blick wird deutlich, dass beide Prozesse,



**Abbildung 5.2:** Links: TPD-Spektren für H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub>, erhalten von der mit HD gesättigten Oberfläche (Heizrata 1.5 K/s; TPD-Spektren von der Sättigungsbedeckung H/Ru(001) oder D/Ru(001) sind für das jeweilige Isotop identisch zu den dargestellten). Die Spektren sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt. Rechts: Flugzeitspektren, erhalten durch fs-Laseranregung der gesättigten H/Ru(001)- bzw. D/Ru(001)-Oberfläche mit der Fluenz  $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$  (s. auch Abschnitt 5.1.3); man beachte den Skalierungsfaktor  $\times 10$  für das D<sub>2</sub>-Flugzeitspektrum. Die Kurven sind Maxwell-Boltzmann-Verteilungen der angegebenen Temperaturen.

thermisches Heizen und fs-Laseranregung des Substrates, die rekombinative Wasserstoffdesorption auslösen können.

Betrachtet man zunächst die von einer mit HD gesättigten Oberfläche erhaltenen TPD-Daten<sup>1</sup>, wird klar, dass es (wie bereits in der Literatur nach heftiger Kontroverse festgestellt, s. Abschnitt 3.1) in der thermischen Desorptionskinetik keinerlei Isotopen-Selektivität gibt. Die Sättigung mit HD ergibt eine statistisch vollkommen durchmischte Bedeckung der Oberfläche mit 50% H und 50% D. Wäre nun der Desorptionsprozess eines der Isotope bevorzugt, müsste sich dies in einer Verschiebung der Ausbeuten zwischen den einzelnen Produkten niederschlagen, da ja die H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Ausbeuten über die HD-Ausbeute gekoppelt sind. Dagegen zeigt Abb. 5.2 links eine rein statistische Produktverteilung, es desorbiert doppelt so viel HD wie H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> (Skalierungsfaktor  $\times 0.5$  in Abb. 5.2, da doppelt so viele Möglichkeiten zur HD-Bildung bestehen wie zur H<sub>2</sub>- oder D<sub>2</sub>-Bildung: HD entsteht sowohl aus "H+D" als auch aus "D+H"). Dies bedeutet, dass kein Einfluss der unterschiedlichen Nullpunktsenergien von H und D auf die thermische Desorption besteht, höchstwahrscheinlich, weil die Unterschiede im Anfangs- und Übergangszustand sehr ähnlich sind (vgl. [Chr88]).

<sup>1</sup>Die gezeigten TPD sind bis auf die Skalierung identisch zu denen der jeweils reinen H- bzw. D-Sättigungsbedeckungen. Die Sättigung mit HD erlaubt jedoch einen eindeutigeren Ausschluss jeglicher Isotopieffekte.

Die in Abb. 5.2 rechts dargestellten Flugzeitspektren der durch fs-Laseranregung der Sättigungsbedeckung H/Ru(001) bzw. D/Ru(001) initiierten, rekombinativen Desorption stellen eine relativ leicht zu implementierende Messung der Energieverteilung des Endzustandes der fs-laserinduzierten Reaktion dar. Zur Analyse der gemessenen Daten ist jedoch zunächst ein genaues Verständnis der Auswertung von Flugzeitmessungen nötig.

**Analyse der Flugzeitmessungen** Eine wichtige Größe, um Einblick in die physikalische Natur einer Oberflächen-Desorptionsreaktion zu bekommen, ist die Anzahl Teilchen der Produktspezies, welche die Oberfläche mit einer bestimmten Geschwindigkeit verlassen, also die Geschwindigkeitsverteilung des von der Oberfläche in Richtung der Normalen desorbierenden Molekülflusses  $P_v(v)$ . Dies entspricht einem Teilchenfluss durch eine Einheitsfläche pro Zeiteinheit. Der Produktnachweis einer Flugzeitmessung geschieht im QMS-Ionisationsator jedoch in der Dichtedomäne, welche *nicht* die Flußverteilung repräsentiert, da schnellere Spezies weniger Zeit im Nachweisvolumen verbringen und deshalb eine geringere Detektionswahrscheinlichkeit besitzen ([Com85, Zim95, Has95]; dies ist beim Lasernachweis<sup>2</sup> genauso der Fall).

In der vorliegenden Arbeit wird die Dichte der Moleküle im Ionisationsvolumen des QMS  $\rho(t)$  als Funktion der Flugzeit  $t$  für die Flugstrecke  $r$  detektiert, woraus sich dann die Flugzeitverteilung  $I(t)$  durch Wichtung mit der Geschwindigkeit  $v$  ergibt:  $I(t)=v\cdot\rho(t)$ . Dies lässt sich über  $I(t)dt = P_v(v)dv$  in die gesuchte Geschwindigkeitsverteilung  $P_v(v)$  transformieren, wobei die Jacobi-Determinante  $|dv/dt|=r/t^2$  verwendet wird [Zim95]:

$$P_v(v) = \frac{t^2}{r} I(t) \propto \frac{1}{v} \rho(t). \quad (5.1)$$

Eine direkte Charakterisierung der Geschwindigkeitsverteilung durch Größen wie die mittlere Translationsenergie  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  kann am einfachsten durch Einführung der Momente  $M_n$  der Geschwindigkeitsverteilung  $P_v(v)$

$$M_n = \int v^n P_v(v) dv = \frac{r^n \int t^{-(n+1)} \rho(t) dt}{\int t^{-1} \rho(t) dt} \quad (5.2)$$

gegeben werden [Zim95, Has95], womit sich z.B. die mittlere Translationsenergie der Spezies der Masse  $m$  direkt nach

$$\langle E_{\text{kin}} \rangle = \int_0^\infty E_{\text{kin}} P_v(v) dv = \frac{1}{2} m M_2 \quad (5.3)$$

ergibt [Zim95]. Durch Verwendung von Gl. (5.2) lässt sich also mit Gl. (5.3) *direkt* aus den gemessenen QMS-Daten  $\rho(t)$  die für den Desorptionsprozess charakteristische mittlere kinetische Energie der Reaktionsprodukte errechnen, wobei nicht zwingend impliziert ist, dass es sich bei dem Flugzeitspektrum um eine thermische Geschwindigkeitsverteilung handelt.

Im Unterschied dazu setzt die häufig vorgenommene Analyse der Geschwindigkeitsverteilung  $P_v(v)dv$  durch die Anpassung einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung eine thermische Geschwindigkeitsverteilung für die von der Oberfläche desorbierenden Moleküle voraus. Diese ist durch eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit der Temperatur  $T$  gegeben [Zim95, Has95]:

$$P_v(v) dv \propto v^2 e^{-mv^2/(2k_B T)} dv. \quad (5.4)$$

<sup>2</sup>Dabei erfolgt der Nachweis i.Allg. mit der REMPI-Methode ("Resonantly enhanced multi-photon ionization"), welche gleichzeitig eine Zustandsauflösung der internen Freiheitsgrade der desorbierten Moleküle erlaubt.

Für eine thermische Verteilung der Temperatur  $T$  ergibt Gl. (5.3)  $\langle E_{\text{kin}} \rangle = 2k_{\text{B}}T$ , weshalb die mittlere kinetische Energie eine Flugzeitverteilung oftmals auch über die aus dieser Beziehung erhaltene "Translationstemperatur" charakterisiert wird:

$$T = \frac{\langle E_{\text{kin}} \rangle}{2k_{\text{B}}} \quad (5.5)$$

Bei der Analyse von TOF-Daten sollte nicht aus den Augen gelassen werden, dass eine zu hohe zeitliche und räumliche Dichte an Reaktionsprodukten zu Stoßprozessen direkt vor der Oberfläche führen kann. Dies kann eine Erhöhung der gemessenen Translationsenergie entlang der Oberflächennormalen mit sich bringen, das gemessene  $\langle E_{\text{kin}} \rangle$  stellt dann nur eine obere Schranke der wirklichen kinetischen Energie dar [Cow78] und hängt, einhergehend mit einer Änderung der Winkelverteilung der Desorption [Com85], stark vom Anregungsgrad bzw. der Desorptionsausbeute ab (detaillierte Abschätzungen hierzu finden sich in [Fun99]). In der vorliegenden Arbeit konnte keine signifikante Abhängigkeit der Flugzeitspektren von der absorbierten Laserfluenz festgestellt werden, weshalb — da mit der Fluenz die Desorptionsausbeute und damit auch die zeitliche und räumliche Produkt-Dichte vor der Oberfläche stark variiert (s. Abschnitt 5.1.3) — auch die o.g. möglichen Verfälschungen durch Stoßprozesse im Rahmen der typischen Streuung der Messdaten liegen und somit nicht näher betrachtet werden müssen.

Für die in der vorliegenden Arbeit gezeigten Flugzeitspektren geschieht die Auswertung mittels Gl. (5.3) direkt aus den experimentellen Daten, zur Visualisierung erfolgt jedoch zusätzlich noch eine Anpassung einer modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilung [Zim95, Fun99]. Als charakteristische Größe wird die mittlere Translationstemperatur nach Gl. (5.5) angegeben.

**Diskussion der Flugzeitspektren** Die genaue Auswertung der Geschwindigkeitsverteilungen ergibt für die Wasserstoffdesorption, nach Anregung der sättigungsbedeckten H/Ru(001)- bzw. D/Ru(001)-Oberfläche mit einem fs-Laserpuls, die in Abb. 5.2 rechts gezeigten Daten mit mittleren kinetischen Energien von

$E_{\text{kin}}/(2k_{\text{B}}) = 2110 \pm 400 \text{ K}$ für $\text{H}_2$
bzw. $E_{\text{kin}}/(2k_{\text{B}}) = 1720 \pm 290 \text{ K}$ für $\text{D}_2$ .

(5.6)

Im Rahmen der Fehlerbalken sind die beiden Werte also nicht zwingend verschieden. Die verhältnismäßig großen Fehlerbalken rühren von den experimentellen Schwierigkeiten beim QMS-Nachweis von sehr leichten, schnellen Desorptionsmassen her<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Zum genaueren Verständnis der Flugzeitdaten ist eine Vergegenwärtigung der experimentellen Schwierigkeiten bei den Flugzeitmessungen, insbesondere von leichten (und daher sehr schnellen) Spezies wie Wasserstoff nötig: Da der eingesetzte experimentelle Aufbau nicht explizit für Flugzeitmessungen geplant wurde, steht zwischen Oberfläche und Nachweisvolumen (Ionisator des QMS) nur eine Flugstrecke von 5–6 cm zur Verfügung. Für leichte von der Oberfläche desorbierende Spezies bedeutet dies, dass Ihre Flugzeit bis zur Ionisation in derselben Größenordnung wie die der Driftzeit zwischen Ionisation und elektronischem Nachweis im Stabsystem des QMS liegt. Zu deren Abzug ist also eine möglichst genaue Bestimmung der nicht mehr in die eigentliche Flugzeitmessung gehörenden Driftzeit im QMS nötig. Dies geschieht, indem das entsprechende Gas in die Kammer eingelassen und bei ausgeschaltetem QMS-Filament der 800 nm-fs-Laserpuls mit einer  $f=200 \text{ mm}$ -Linse von außerhalb der UHV-Kammer in das Ionisationsvolumen fokussiert wird, wobei die Gasmoleküle im Nachweisvolumen ionisiert werden und sich die Driftzeit als Zeitversatz zwischen ionisierendem Laserpuls und Einzelionen-Signal des QMS ergibt.

Diese Translationstemperaturen liegen mit  $\sim 2000$  K energetisch deutlich über den in Abb. 5.2 gezeigten Desorptionsdaten bei thermischer Aktivierung der Oberfläche, welche die rekombinative Desorption von (mit der Oberflächentemperatur akkomodierten) H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Molekülen im Temperaturbereich 200–500 K zeigen. Derartig hohe kinetische Energien der Produkte erwartet man allgemein für Reaktionspfade, auf denen ein ausgeprägter Sattelpunkt auf dem Weg zum stabilen Produkt liegt.

In der thermischen Wasserstoffdesorption von Ruthenium existiert hingegen neben der Tiefe des Ru–H-Wechselwirkungspotentials keine ausgeprägte Barriere (der Umkehrprozess der dissoziativen Adsorption ist auf Ru(001) ebenfalls barriereelos [Feu85]; s. Abb. 3.1), entsprechend gilt für die durch die Substratphononen getriebene, thermisch aktivierte H<sub>2</sub>-Bildung folgendes Bild: Mit zunehmender Temperatur erfolgt der schrittweise Übergang in den nächsten Schwingungszustand im elektronischen Grundzustand ("vibrational ladder climbing", s. Abb. 2.6), bis genügend Energie für das Verlassen der Oberfläche übertragen wurde. Somit ist in diesem Szenario keine Überschussenergie in den Reaktionsprodukten zu erwarten.

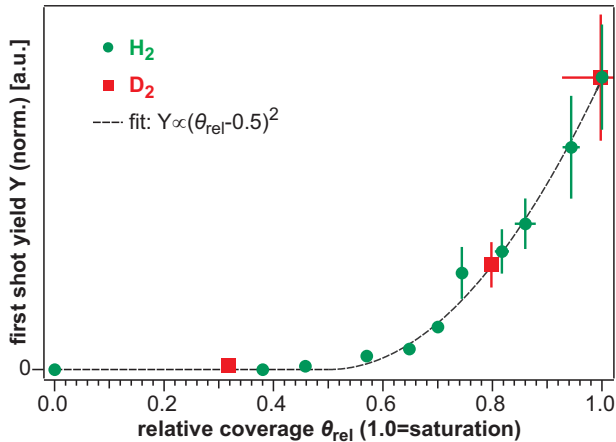
Nimmt man einmal an die fs-laserinduzierte Desorption wäre phononenvermittelt, so ist aufgrund des schnellen Heizens durch die fs-Pulse damit zu rechnen, dass die hohe Reaktionsgeschwindigkeit keine vollständige Equilibrierung zwischen Adsorbat und Oberfläche zulässt, weshalb die Produkte die Oberfläche (anders als bei der langsamen thermischen Desorption) mit Translationstemperaturen verlassen sollten, welche kühler als die Oberflächentemperatur sind ("dynamical cooling"; dies wurde sehr detailliert für die phononenvermittelte CO-Desorption von Ru(001) beobachtet und analysiert [Fun00, Ert00]). Selbst wenn man diesen Effekt vernachlässigt und darüber hinaus annimmt, dass die Desorption nur im Maximum der nach fs-Laseranregung erreichten Gittertemperatur erfolgen würde, so ist die für die vorliegende Fluenz von  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$  maximal erreichte Phononentemperatur mit deutlich unter 1000 K (s. Abb. 2.8) dennoch um mindestens Faktor zwei geringer als die gemessenen kinetischen Energien der desorbierenden Wasserstoffmoleküle.

Die hohen Translationstemperaturen in der Größenordnung von  $\sim 2000$  K der nach fs-Laseranregung des Substrats desorbierenden Wasserstoffmoleküle deuten daher stark auf einen Anregungsmechanismus hin, der nicht ausschließlich phononenvermittelt ist bzw. nicht barrierefrei im elektronischen Grundzustand verläuft. Ein weiteres Indiz für einen anderen Mechanismus liefert der ebenfalls in Abb. 5.2 erkennbare Sachverhalt, dass nach fs-Laseranregung die Ausbeute für H<sub>2</sub> ungefähr eine Größenordnung über derjenigen für D<sub>2</sub> liegt, während im Fall der thermischen Desorption keinerlei Isotopie-Effekte feststellbar sind.

### 5.1.2 Bedeckungsabhängigkeit

Um einen ersten Einblick in den mikroskopischen Charakter der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption zu bekommen, zeigt Abb. 5.3 die desorbierte H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Ausbeute als Funktion der ursprünglichen Wasserstoffbedeckung. Deutlich erkennbar ist die Tatsache, dass, unabhängig vom Wasserstoff-Isotop, scheinbar nur Bedeckungen  $\gtrsim 0.5$  ML für die fs-laserinduzierten Desorption "aktiv" sind, also zu nennenswerten Ausbeuten führen.

Eine mögliche mikroskopische Erklärung einer derartigen Bedeckungsabhängigkeit könnte sich alleine in der absoluten Anzahl der Nachbarn eines einzelnen Atomes verbergen. Dies ist jedoch unplausibel, da bei der Bedeckung  $\theta_{\text{rel}} = 0.5$  im Vergleich zur vollen Bedeckung immer noch mindestens die Hälfte aller nächsten Nachbarplätze eines einzelnen Atoms besetzt sind,



**Abbildung 5.3:** fs-laserinduzierte Desorptionsausbeute als Funktion der Wasserstoffbedeckung für die Fluenz  $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$ .

Dargestellt sind zumeist für das H-Isotop ermittelte Daten. Die wenigen Datenpunkte für das D-Isotop (normiert auf den Wert für H bei  $\theta_{\text{rel}}=1$ ) zeigen jedoch klar, dass die relative Bedeckungsabhängigkeit der Ausbeute isotopenunabhängig ist. Die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung bei mehrfacher Messung eines Datenpunktes. Die durchgezogene Linie ist eine rein empirische Anpassung, welche für den Bereich  $\theta_{\text{rel}}=0-0.5$  gleich Null, im Bereich  $\theta_{\text{rel}}=0.5-1$  dagegen einer Ausbeute proportional zu  $(\theta_{\text{rel}} - 0.5)^2$  gesetzt wurde.

die Ausbeute nach fs-Laseranregung aber unter die Nachweisgrenze abfällt.

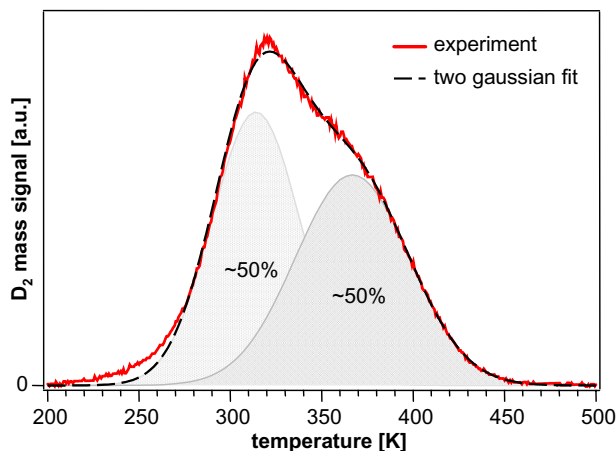
Plausibel ist dagegen eine Interpretation, die sich auf eine bedeckungsabhängige Änderung der elektronischen Struktur des Adsorbat-Substrat-Systems stützt. Folgt man den in Abschnitt 5.1.1 angestellten Schlussfolgerungen und geht von einer Beteiligung angeregter elektronischer Zustände des Adsorbat-Substrat-Systems am reaktionsrelevanten Energietransfermechanismus aus, so ist zu erwarten, dass die beteiligten elektronischen Zustände bedeckungsabhängig sind — anders formuliert: Die elektronische Struktur des Systems H/Ru(001) hängt sicherlich von der H-Bedeckung ab (vgl. Abschnitt 3.1.1). Im qualitativen Bild des nichtadiabatischen Anregungsmechanismus in Abb. 2.6 entspricht dies einer bedeckungsabhängigen Verschiebung der energetischen Lage des "LUMO" bzw. des H-Affinitätsniveaus.

Diese Argumentation wird unterstützt von der Analyse der TPD-Daten in Abb. 5.4: Das thermische Desorptionsspektrum lässt sich qualitativ 50%:50% in zwei Maxima aufteilen, welche unterschiedliche Desorptionstemperaturen aufgrund unterschiedlicher Bindungsverhältnisse im jeweiligen Bedeckungsbereich über oder unter einer Bedeckung von  $\sim 0.5 \text{ ML}$  besitzen. Die Änderung der Parameter der thermischen Desorption als Funktion der Bedeckung wurde anhand der Literatur in Abschnitt 3.1 ausführlich diskutiert (dort findet sich in Abb. 3.3 auch eine Bedeckungsserie von TPD-Daten), und, wie erwähnt, ergibt sich aus LEED-Studien, dass H auf Ru(001) bedeckungsunabhängig im fcc-Lochplatz der Oberfläche bindet, somit die Bedeckungsabhängigkeit der Desorptionsparameter (bzw. die in Abb. 3.3 gezeigten Form des TPD) alleine einer bedeckungsabhängigen, substratvermittelten Adsorbatwechselwirkung zuzuschreiben ist [Lin87b] (s. auch Abschnitt 3.1.1). Die Bindungsverhältnisse der H-Ru-Bindung bzw. die elektronische Struktur des H-Ru-Adsorbatkomplexes sind also für  $\theta \gtrsim 0.5 \text{ ML}$  signifikant verschieden zu denen für kleinere Bedeckungen.

Die vorangegangene Diskussion zeigt für dieses Adsorbatsystem also eine Gemeinsamkeit in der thermischen und fs-laserinduzierter Desorption bzw. allgemeiner formuliert, zwischen thermisch aktivierter Chemie und Femtochemie: Die Änderung der elektronischen Struktur im Adsorbat-Substrat-System für  $\theta \gtrsim 0.5 \text{ ML}$  hat bei thermischer Anregung eine andere Desorptionskinetik zur Folge und erlaubt für die Femtochemie erst den nach fs-Laseranregung relevanten Reaktionspfad. Die Ursache ist in beiden Fällen die Änderung der elektronischen Struktur der H-Ru-Bindung für  $\theta \gtrsim 0.5 \text{ ML}$ .

**Abbildung 5.4:** Qualitative Analyse eines TPD-Spektrums der wasserstoffgesättigten Ru(001)-Oberfläche (die experimentellen Daten sind diejenigen aus Abb. 3.3 rechts). Man erkennt klar, dass sich das gemessene TPD in erster Näherung durch zwei gleich stark vertretene, als gaußförmig angenommene, desorbierende Maxima beschreiben lässt (die gestrichelte Kurve entspricht gerade der Summe der beiden schraffiert dargestellten Gaußkurven).

Dies ist ein direkter Hinweis auf sich ändernde Bindungsverhältnisse in der Wasserstoff-Adsorbatschicht für Bedeckungen  $\geq 0.5$  ML (eine genauere Diskussion findet sich in Abschnitt 3.1).



Außer den eben vorgestellten Daten zur Bedeckungsabhängigkeit werden alle weiteren Untersuchungen ausschließlich an der Wasserstoff-gesättigten H(1x1)-Ru(001)-Oberfläche, also bei  $\theta=1$  ML durchgeführt. Diese Bedeckung stellt zum einen, wie man in Abb. 5.3 sieht, die höchsten Ausbeuten sicher und ist vor allem auch am einfachsten und reproduzierbarsten zu präparieren, zum anderen besitzt die H(1x1)-Struktur für etwaige theoretische Betrachtungen den Vorteil der höchstmöglichen Symmetrie, sodass DFT-Rechnungen mit sehr kleinen Einheitszellen ausreichend sind.

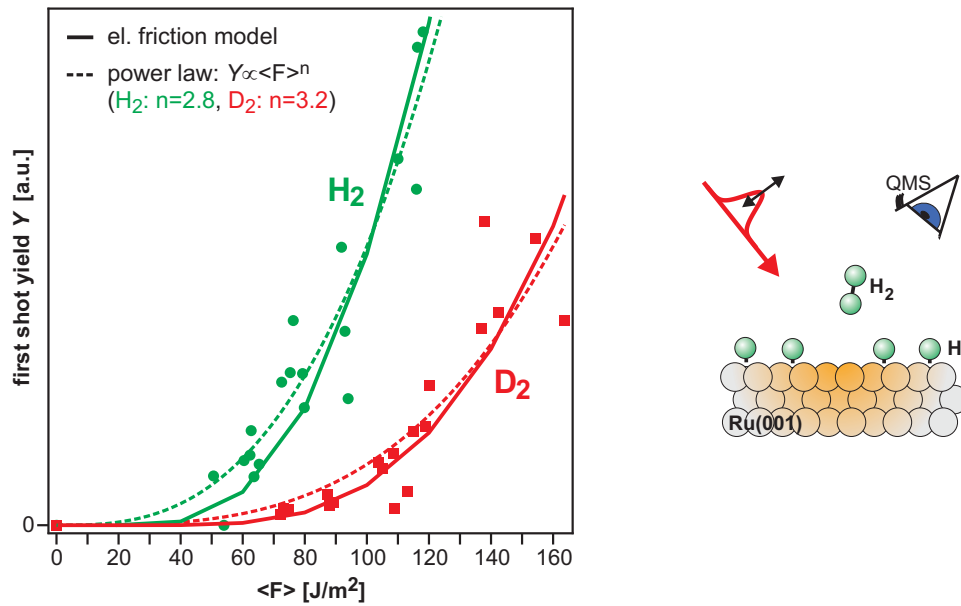
### 5.1.3 Fluenz-Abhängigkeit und Wirkungsquerschnitt

Wie in Abschnitt 2.1.3 diskutiert, besitzen auf DIMET-Prozessen basierende Oberflächenreaktionen besondere Charakteristika. Dazu gehört insbesondere auch eine stark nichtlineare Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der absorbierten Photonendichte oder Fluenz, da höhere elektronische Anregungsdichten den auf multiplen elektronischen Anregungen beruhenden Energietransfer zwischen Substrat und Adsorbat wesentlich effizienter ausfallen lassen. Um weiteren Einblick in den Reaktionsmechanismus der fs-laserinduzierten Wasserstoffbildung auf Ru(001) zu gewinnen, wird im Folgenden deshalb die Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der absorbierten Laserfluenz (Fluenzabhängigkeit) sowie der damit verbundene Wirkungsquerschnitt der Reaktion untersucht.

Die Abhängigkeit der H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Ausbeute für den ersten Laserschuss von der absorbierten, über die Ausbeute gewichteten Laserfluenz<sup>4</sup>  $\langle F \rangle$  ist in Abb. 5.5 gezeigt. Die Fluenz-Eichung für sämtliche Daten der vorliegenden Arbeit ergibt sich dabei erst über diese Messung. Dazu wird, wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, die sich aus Abb. 5.5 ergebende Parametrisierung der Fluenzabhängigkeit der Ausbeute  $Y \propto \langle F \rangle^n$  für alle Bereiche des räumlichen Strahlprofils berücksichtigt. Wie man sieht, kann die Fluenzabhängigkeit für beide Isotope ungefähr durch ein Potenzgesetz

$$Y \propto \langle F \rangle^n \quad \text{mit} \quad n \sim 3 \quad (5.7)$$

<sup>4</sup>In der vorliegenden Arbeit wird als "Fluenz" immer diese mit der Ausbeute gewichtete Fluenz  $\langle F \rangle$  bezeichnet oder angegeben, da nur sie zwischen den einzelnen Datensätzen, aufgenommen mit teilweise unterschiedlichen räumlichen Strahlprofilen des fs-Laserpulses, vergleichbar ist (diese wird für jede Messung aus der Puls-Energie und einem aufgenommenen Strahlprofil bestimmt, was im Detail in Abschnitt 4.2.1 diskutiert wurde).



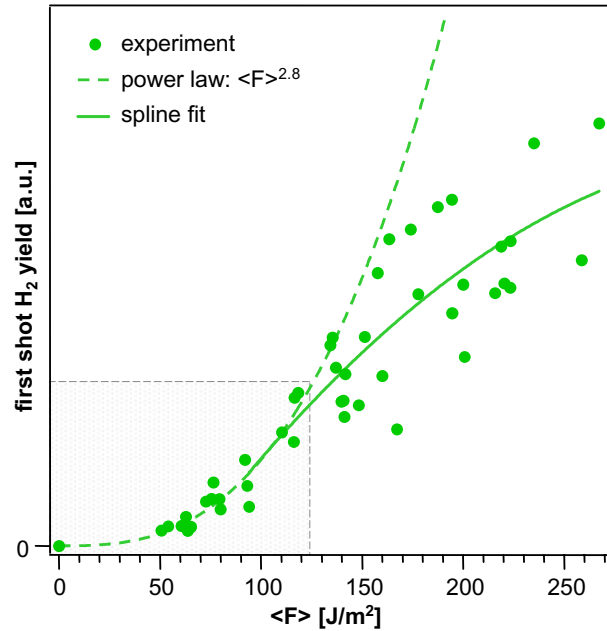
**Abbildung 5.5:** Fluenzabhängigkeit der H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Ausbeute  $Y$ , erhalten von der H- bzw. D/Ru(001)-Sättigungsbedeckung und schematische Darstellung der Messung. Für H<sub>2</sub> ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit einer Parametrisierung durch ein Potenzgesetz  $Y \propto \langle F \rangle^n$  mit  $n=2.8$  bzw.  $n=3.2$  für D<sub>2</sub> (gestrichelte Kurven). Die Modellierung durch das elektronische Reibungsmodell wird in Abschnitt 5.1.5 erläutert.

parametrisiert werden (die Abweichungen der ermittelten  $n=2.8$  für H<sub>2</sub> bzw.  $n=3.2$  für D<sub>2</sub> von  $n=3$  liegen noch innerhalb der Messfehler), was konsistent mit der für ein DIMET-Szenario erwarteten nichtlinearen Fluenzabhängigkeit ist (s. Abschnitt 2.1.3).

Betrachtet man nun aber die Fluenzabhängigkeit der Ausbeute über einen größeren Bereich hin zu Fluenzen, welche nahe an die Zerstörschwelle der Ru(001)-Einkristalloberfläche kommen (je nach genauer Pulsdauer bzw. genauem Strahlprofil werden Fluenzen ab  $\sim 250$ – $300 \text{ J/m}^2$  kritisch), ergibt sich ein anderes Bild (s. Abb. 5.6): Die Nichtlinearität zwischen Ausbeute und Fluenz nimmt bei zunehmender Fluenz immer mehr ab und wird dann nicht mehr durch das Potenzgesetz aus Abb. 5.5 beschrieben. Dieses "Sättigungsverhalten" ist, wie im Weiteren Verlauf dieses Abschnitts erarbeitet wird, auf den relativ großen Wirkungsquerschnitt der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption zurückzuführen, weshalb bei hohen Fluenzen die Wasserstoffbedeckung bereits durch einen Laserpuls signifikant vermindert wird (s. Abb. 5.7). Dadurch nimmt innerhalb der durch den Laserpuls induzierten Desorption die absolute Wasserstoffbedeckung ab, was nach der Bedeckungsabhängigkeit (s. Abschnitt 5.1.2) zu einer (relativen) Reduktion der Ausbeute führt.

Das Sättigungsverhalten der Desorptionsausbeute für hohe Fluenzen zeigt sich sehr schön an der Entwicklung der Desorptionsausbeute bei wiederholter Absorption von fs-Laserpulsen für verschiedene Fluenzen, den Abklingkurven in Abb. 5.7. Bei einer relativ niedrigen Fluenz ( $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$ ) lässt sich die Abnahme der Ausbeute mit jedem weiteren Laserpuls noch relativ gut durch einen (doppelt-)exponentiellen Zerfall beschreiben, während für die hohen Fluenzen zunehmend fast die gesamte, für den fs-laserinduzierten Prozess aktive H-Bedeckung mit den ersten eingestrahlenen Laserpulsen "abgeräumt" wird. Insbesondere ist dann auch davon auszu-





**Abbildung 5.6:** Fluenzabhängigkeit der H<sub>2</sub>-Ausbeute, erhalten von der H-Sättigungsbedeckung im Bereich hoher Fluenzen (der schraffierte Bereich entspricht den in Abb. 5.5 dargestellten Datenpunkten, welche relativ gut durch ein Potenzgesetz parametrisiert werden können). Für Fluenzen  $\langle F \rangle \gtrsim 125 \text{ J/m}^2$  wurde rein empirisch eine "Spline"-Funktion zur Führung des Auges angepasst; die Abweichung von der Extrapolation des Potenzgesetzes tritt deutlich hervor.

gehen, dass es schon innerhalb der durch den ersten Laserschuss ausgelösten Desorptionsprozesse zu Sättigungseffekten kommt. So desorbiert nach Abb. 5.7 bei  $\langle F \rangle \sim 270 \text{ J/m}^2$  ein Großteil der durch den fs-Laser aktivierbare H-Bedeckung innerhalb des ersten Laserschusses<sup>5</sup> — nach den Betrachtungen zur Bedeckungsabhängigkeit in Abschnitt 5.1.2 sind dies also  $\sim 50\%$  der H-Sättigungsbedeckung.

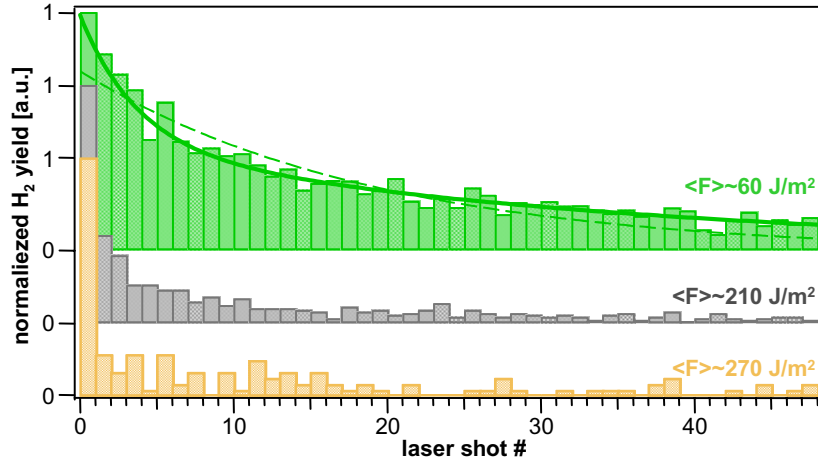
**Wirkungsquerschnitt der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption** Aus solchen Abklingkurven kann eine quantitative Aussage über die Desorptionswahrscheinlichkeit getroffen werden (s. auch [Fun99] für eine ähnliche Auswertung für die CO-Desorption von Ru(001)). Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass es nach Einstrahlung eines Photonenstroms der eingestrahnten (zeitintegrierten) Flächendichte  $dF$  zur Desorption kommt, ist allgemein durch den Wirkungsquerschnitt  $\sigma$  bestimmt (und letzterer hierüber definiert):

$$dP_{\text{des}} = \sigma dF. \quad (5.8)$$

Die eingestrahlte Photonendichte ist proportional der absorbierten Fluenz (im Folgenden werden Fluenz bzw. Photonendichte häufig synonym gebraucht). Aus der Gesamtenergie des eingestrahnten Laserpulses lässt sich mit der Photonenergie von 1.55 eV für die in der vorliegenden Arbeit eingesetzte Wellenlänge von 800 nm die Anzahl der Photonen bestimmen. Die Desorptionsausbeute  $N_i$  des  $i$ -ten Laserpulses ist proportional zur Bedeckungsänderung  $\Delta\theta_i$  und diese wiederum proportional zur Bedeckung  $\theta_i$ . Damit ergibt sich [Kao93c]

$$N_i \propto \Delta\theta_i = \theta_i f(F_i), \quad (5.9)$$

<sup>5</sup>Aufgrund des räumlich gaußförmigen Strahlprofils gilt dies nur für die zentralen Bereiche des Pulses, was auch erklärt, warum in Abb. 5.6 auch bei zunehmend höheren Fluenzen die Ausbeute zwar nur noch leicht, aber doch immer weiter ansteigt.



**Abbildung 5.7:** Abnahme der H<sub>2</sub>-Ausbeute als Funktion der Laserschussnummer für drei verschiedene Fluenzen ( $F$ ). Die Abklingkurven sind auf die Ausbeute des ersten Laserpulses normalisiert. Die gesamte Desorptionausbeute wird sich mit steigender Fluenz zunehmend von den ersten Laserpulses verursacht (Daten sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt). Die durchgezogene Kurve ist die zur Bestimmung des Wirkungsquerschnitts herangezogene Anpassungen einer doppelt-exponentieller Funktionen (zum Vergleich ist gestrichelt auch noch Anpassungen einfach-exponentieller Funktionen eingezeichnet).

wobei  $f(F_i)$  die allgemeine funktionale Abhängigkeit der Ausbeute von der Fluenz ist. Im Falle einer linearen Funktion  $f(F_i)$  ergibt die Integration von Gl. (5.9) die Bedeckung der Oberfläche nach dem  $j$ -ten Puls zu

$$\theta_j = \theta_0 e^{-\sigma F(j)}, \quad \text{mit} \quad F(j) = \sum_{i=1}^j F_i \quad (5.10)$$

als akkumulierter Fluenz, summiert über die absorbierten Laserpulse (äquivalent zur Summe der absorbierten Photonen), wobei  $\theta_0$  die Ausgangsbedeckung ist.

Ist der Zusammenhang zwischen Ausbeute und Fluenz wie für die hier untersuchte Wasserstoffdesorption nichtlinear der Form  $f(F_i) = \beta F_i^n$  (mit Skalierungsfaktor  $\beta$ ), ergibt sich die Integration von (5.9) zu

$$\theta_j = \theta_0 e^{-\beta F_{\text{eff}}(j)}, \quad \text{mit} \quad F_{\text{eff}}(j) = \sum_{i=1}^j F_i^n \quad (5.11)$$

als effektive akkumulierte Fluenz. Vergleicht man dies mit Ausdruck (5.10), lässt sich ein effektiver Wirkungsquerschnitt  $\sigma_{\text{eff}}$  für den nichtlinearen Prozess definieren:

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\beta F_{\text{eff}}(j)}{F(j)} = \frac{\beta \sum_{i=1}^j F_i^n}{\sum_{i=1}^j F_i} \quad F_i \stackrel{\forall i}{\iff} F \quad \sigma_{\text{eff}} = \beta F^{n-1}. \quad (5.12)$$

Zur Bestimmung des Wirkungsquerschnitts  $\sigma$  trägt man also nach Gl. (5.11) die Abklingkurve der Ausbeute über  $F_{\text{eff}}$  auf und passt daran eine Exponentialfunktion an, woraus sich der Skalierungsfaktor  $\beta$  ergibt. Dieser lässt sich dann nach Gl. (5.12) in den gesuchten Wirkungsquerschnitt umrechnen. Da die Fluenz in den vorliegenden Untersuchungen für jeden Laserpuls

innerhalb einer Abklingkurve konstant ist, besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Anzahl eingestrahelter Laserpulse und effektiver akkumulierter Fluenz  $F_{\text{eff}}(j)$ , sodass zum einfacheren Verständnis in Abb. 5.7 die Anzahl eingestrahelter Laserpulse als Abszisse aufgetragen ist.

Eine Komplikation ergibt sich dabei aus der Tatsache, dass zwischen den Laserschüssen (deren Einstrahlung in den hier diskutierten Experimenten nur mit einer Repetitionsrate von  $\sim 1$  Hz erfolgt) ein durchaus nennenswertes Maß an Oberflächendiffusion stattfindet, wodurch ein gewisser Konzentrationsausgleich erfolgt zwischen Bereichen, welche bereits durch einen früheren Laserpuls stärker "abgeräumt", sowie Bereichen, welche durch den Laserpuls nicht beleuchtet bzw. weniger stark "abgeräumt" wurden. Die Tatsache des räumlich gaußförmigen Fluenzprofils des Laserpulses macht den Sachverhalt zusätzlich komplexer. Dies ist wahrscheinlich der Grund dafür, dass nur ein doppelt-exponentieller Abfall die in Abb. 5.7 dargestellte Abklingkurve beschreibt<sup>6</sup>: Die schnelle Komponente des Abfalls beinhaltet den reinen Wirkungsquerschnitteffekt, während die langsame Komponente durch den diffusiven Antransport von H-Atomen verursacht wird. Dies wurde analog für die fs-laserinduzierte CO-Desorption von Ru(001) beobachtet [Fun99].

Konkret ergibt sich aus der in Abb. 5.7 für  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$  dargestellten Abklingkurve ein Wirkungsquerschnitt von

$$\sigma_{\text{eff}} \sim (6 \pm 4) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \quad \text{für die } H_2\text{-Bildung} \quad (5.13)$$

wobei entsprechend der o.g. Diskussion nur die schnelle Komponente des angepassten, doppelt-exponentiellen Abfalls zur Bestimmung von  $\sigma_{\text{eff}}$  herangezogen wurde. Aufgrund der mit den o.g. Argumenten einhergehenden Unsicherheiten muss allerdings von einem relativ großen Fehler bei der Bestimmung des Wirkungsquerschnitts ausgegangen werden — der angegebene Fehlerwert wurde konservativ aus der Streuung verschiedener Messungen und dem Vergleich mit einem einfach-exponentiellen Abfall abgeschätzt.

Vergleicht man den ermittelten Wert für den Wirkungsquerschnitt mit Daten aus der Literatur, so stellt man fest dass es sich bei der fs-laserinduzierten Desorption um einen vergleichsweise effizienten Prozess handelt: Typische Wirkungsquerschnitte für die Desorption neutraler Spezies durch Photonen liegen i.Allg. im Bereich von  $10^{-18}$ – $10^{-20} \text{ cm}^2$  [Mad86].

Aus dem Wirkungsquerschnitt lässt sich nach Gl. (5.8) bei nicht zu grober Diskretisierung der Abklingkurve auch eine Desorptionswahrscheinlichkeit für den  $j$ -ten eingestrahlenen Laserpuls mit

$$P_{\text{des}}(j) \approx \sigma F(j) \quad (5.14)$$

angeben. Damit ergibt sich aus dem Wirkungsquerschnitt für die  $H_2$ -Bildung eine Desorptionswahrscheinlichkeit bei einer absorbierten Fluenz  $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$  von  $\sim 20\%$  für den ersten Laserschuss. Allerdings ist dieser Wert auf die für die fs-Laseranregung aktive Bedeckung bezogen, also nach der Bedeckungsabhängigkeit aus Abschnitt 5.1.2 nur auf die halbe Bedeckung. Auf die absolute Wasserstoffbedeckung bezogen beträgt die Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  bei einer absorbierten Fluenz  $\langle F \rangle \sim 60 \text{ J/m}^2$  somit

$$P_{\text{des}} \sim (10 \pm 5) \% \quad \text{für eine H - Sättigungsbedeckung.} \quad (5.15)$$

<sup>6</sup>Darüber hinaus spielt höchstwahrscheinlich auch die in Abb. 5.3 beobachtete Bedeckungsabhängigkeit der Ausbeute eine Rolle und verkompliziert die vorherrschenden Bedingungen noch weiter.

Für die Desorptionswahrscheinlichkeit pflanzen sich die oben diskutierten Fehlerbalken des Wirkungsquerschnitts nach Gl. (5.14) direkt fort, d.h. auch die hier angegebenen Fehlerwerte entspringen der dortigen konservativen Abschätzung.

Betrachtet man die Fluenzabhängigkeit in Abb. 5.5 im Kontext der Bedeckungsabhängigkeit in Abb. 5.3 und der Desorptionswahrscheinlichkeit durch einen  $60\text{ J/m}^2$ -Laserpuls von  $\sim 10\%$ , so wird klar, dass das Sättigungsverhalten in einem Fluenzregime einsetzt, in dem bereits deutlich über  $\sim 20\%$  der Wasserstoffbedeckung innerhalb eines Laserpulses desorbieren (für  $\langle F \rangle = 120\text{ J/m}^2$  ergibt sich gerade  $P_{\text{des}} \sim 20\%$ ). Die Ursache des Sättigungsverhaltens der Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute kann also auch quantitativ einer signifikanten Bedeckungsänderung innerhalb des Desorptionsprozesses durch den ersten Laserpuls bei hohen Fluenzen zugeordnet werden.

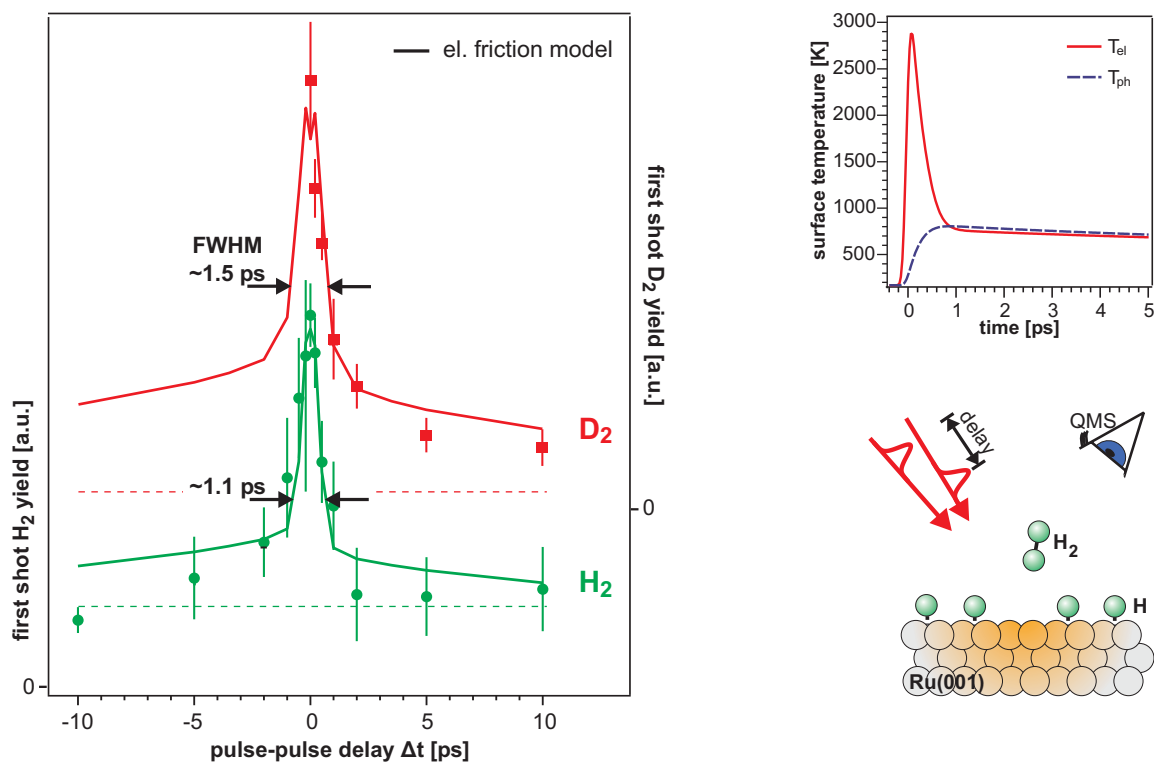
### 5.1.4 Zwei-Puls-Korrelation

Nachdem in den vorangegangenen Abschnitten mehrere, z.T. starke Indizien für eine Beteiligung nichtadiabatischer Prozesse an der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption von Ru(001) gefunden wurden, wird im Folgenden zur zweifelsfreien Klärung der relevanten Energietransfermechanismen eine so genannte Zwei-Puls-Korrelationsmessung (2PK) vorgestellt. Diese ist eine eindeutige Methode zur Identifizierung des eine Reaktion treibenden Substrat-Adsorbat-Energietransfermechanismus [Bud91a] (vgl. insbesondere auch Abb. 2.10). In einer solchen Messung werden zwei gleich starke fs-Laserpulse mit einer Zeitverzögerung  $\Delta t$  auf die Oberfläche eingestrahlt und die Wasserstoffdesorptionsausbeute als Funktion der Puls-Puls-Verzögerung  $\Delta t$  gemessen. Abb. 5.8 zeigt derartige Messungen für  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  von der jeweils gesättigten H/Ru(001) bzw. D/Ru(001)-Oberfläche für zwei Laserpulse mit einer absorbierten Fluenz von jeweils  $\langle F \rangle = 60\text{ J/m}^2$ .

Zwei-Puls-Korrelationsmessungen können, wie in Abschnitt 2.3.1 diskutiert, durch ihre Halbwertsbreite charakterisiert werden: Liegt die Halbwertsbreite der 2PK auf der Zeitskala der Elektron-Phonon-Equilibrierung von  $\sim 1\text{ ps}$  für Ru(001), ist dies ein Nachweis eines nichtadiabatischen, elektronenvermittelten Energietransfers, während für den adiabatischen, phononischen Energietransfer zwischen Substrat und Adsorbat eine Halbwertsbreite auf der Zeitskala der Abkühlung der Oberfläche im Bereich von  $10\text{--}100\text{ ps}$  erwartet wird (vgl. Abb. 5.8 oben rechts). Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen für das System Wasserstoff auf Ru(001) zeigen für beide Wasserstoffisotope einen ultraschnellen Verlauf, charakterisiert durch eine Halbwertsbreite der Größenordnung

$$\boxed{\text{FWHM}_{2\text{PK}} \sim 1\text{ ps.}} \quad (5.16)$$

Diese sehr schmale Halbwertsbreite liegt klar auf der Zeitskala der Elektron-Phonon-Equilibrierung und ist somit ein *eindeutiges* Indiz dafür, dass der fs-laserinduzierten, rekombinativen Wasserstoffdesorption von Ru(001) ein nichtadiabatischer, rein über die heißen Substratelektronen vermittelter Energietransfermechanismus zugrunde liegt. Die aus den experimentellen Daten ermittelten, leicht unterschiedlichen Halbwertsbreiten von  $1.1\text{ ps}$  für das H- bzw.  $1.5\text{ ps}$  für das D-Isotop liegen dabei innerhalb der Messfehler.

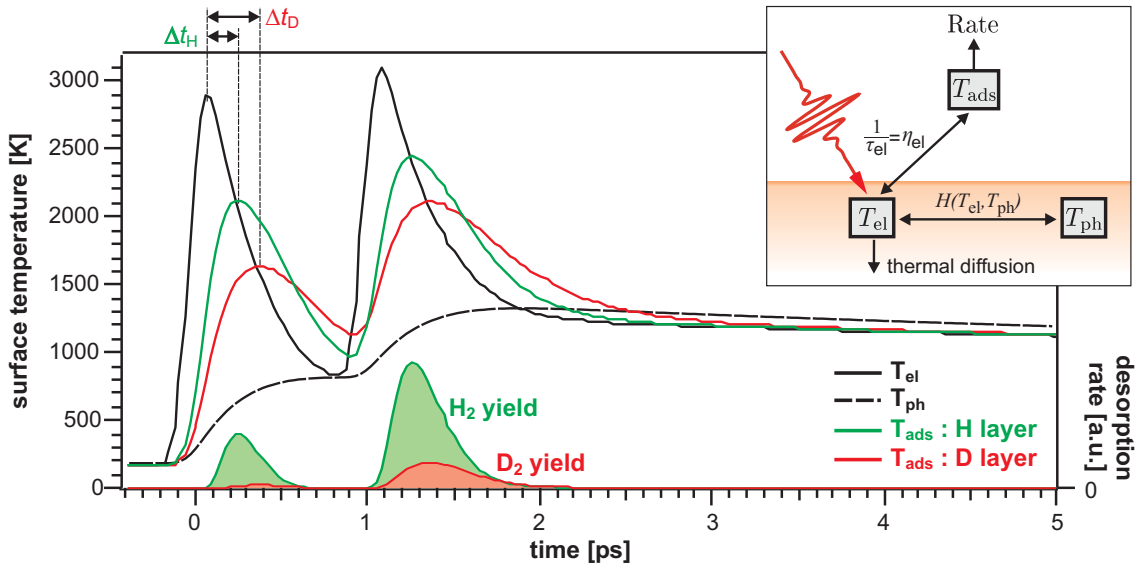


**Abbildung 5.8:** Zwei-Puls-Korrelationsmessung der fs-laserinduzierten Desorptionsausbeute von der wasserstoffgesättigten Ru(001)-Oberfläche für das H- bzw. D-Isotop. Dargestellt ist die Ausbeute des ersten, auf eine frisch präparierte Oberfläche eingestrahlichten Laserpuls-paares (Fluenzverhältnis 52:48 bei einer addierten Fluenz  $\langle F \rangle = 120 \text{ J/m}^2$  des Laserpuls-paares) als Funktion der Puls-Puls-Verzögerung. Die  $D_2$ -Daten sind zur besseren Übersicht vertikal versetzt; die gestrichelten Linien repräsentieren die Gesamtausbeute beider Laserpulse im Limit großer zeitlicher Separation; die Modellierung durch das elektronische Reibungsmodell (durchgezogene Linien) wird in Abschnitt 5.1.5 erläutert; die leichte Asymmetrie bzgl.  $\Delta t = 0$  rührt vom 52:48 Fluenzverhältnis der beiden Pulse her. Die kleine Abbildung oben rechts verdeutlicht nochmals zum Vergleich das zeitliche Verhalten der Temperaturen der elektronischen bzw. phononischen Substrat-Subsysteme für Anregung mit einem Laserpuls der Fluenz  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$  (entnommen aus Abb. 2.8).

### 5.1.5 Modellierung mittels des elektronischen Reibungsmodells

Nachdem durch die Zwei-Puls-Korrelationsdaten ein rein elektronenvermittelter Energietransfermechanismus identifiziert wurde, sollte sich das in Abschnitt 2.3.2 vorgestellte Modell der elektronischen Reibung prinzipiell zur quantitativen, makroskopisch-theoretischen Beschreibung der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption eignen.

Hierzu werden Gln. (2.20–2.22) an die mit Oberflächentemperaturen der Substratelektronen und -phononen (berechnet mit dem in Abschnitt 2.2 ausführlich diskutierten Zwei-Temperatur-Modell) "angekoppelt" und so die transienten Reaktionsraten bzw. die entsprechenden Ausbeuten als deren Zeitintegral berechnet (vgl. Abb. 2.12). Eine derartige Modellierung kann sowohl für die Fluenzabhängigkeit der Reaktionsausbeute in Abb. 5.5 als auch für die Zwei-Puls-Korrelationsdaten in Abb. 5.8 erfolgen. Dabei sind lediglich zwei Parameter frei und werden durch Anpassung der Modellierung an die experimentellen Daten gewonnen: Der



**Abbildung 5.9:** Exemplarische Modellierung des elektronenvermittelten Energietransfers zwischen Substrat und Adsorbat durch das elektronische Reibungsmodell (Schema oben rechts; s. auch Abb. 2.12) für zwei um 1 ps zeitversetzte Laserpulse der absorbierten Fluenz  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$ . Zunächst wird die Energetik nach fs-Laserpuls-Absorption im Metallsubstrat durch das Zwei-Temperatur-Modell beschrieben (s. Abschnitt 2.2), woraus sich die Oberflächentemperaturen des elektronischen und phononischen Subsystems ( $T_{\text{el}}$  bzw.  $T_{\text{ph}}$ ) ergeben. Daran wird dann über den massenabhängigen Parameter  $\eta_{\text{el}}$  die Energie in der reaktionsrelevanten Adsorbatkoordinate, charakterisiert durch  $T_{\text{ads}}$  angekoppelt, welche über den Ausdruck von Gl. (2.23) die transiente Reaktionsrate ergibt. Die Fläche unter der jeweiligen Rate (Zeitintegration) ist dabei direkt proportional zur gemessenen Reaktionsausbeute. Die Zeiten  $\Delta t_{\text{H}}$  und  $\Delta t_{\text{D}}$  kennzeichnen die Verzögerung der maximalen Adsorbattemperaturen (und Reaktionsraten) für das H- bzw. D-Isotop gegenüber der maximalen Elektronentemperatur.

”Reibungskoeffizient” (oder die inverse Energielaxationszeit)  $\eta_{\text{el}} = 1/\tau_{\text{el}}$ , welcher den elektronenvermittelten Energiefluss zwischen Substrat und Adsorbat charakterisiert und der nach Gl. (2.25) massenabhängig ist, sowie der Parameter  $E_a$  in Gl. (2.23), die Aktivierungsenergie im Rahmen des elektronenvermittelten Anregungsprozesses.

Die bereits in den Abb. 5.5 und 5.8 gezeigten Modellierungen durch das elektronische Reibungsmodell ergeben sich für alle vier Datensätze (jeweils Fluenzabhängigkeit und 2PK für beide Isotope) *simultan* (d.h. ohne weitere Modifikationen in der Modellierung der einzelnen Datensätze) mit dem Parametersatz<sup>7</sup>

$$\begin{aligned} E_a &= 1.35 \text{ eV}, \\ \tau_{\text{el}}^{\text{H}} &= 180 \text{ fs} \quad \text{und} \quad \tau_{\text{el}}^{\text{D}} = 360 \text{ fs}. \end{aligned} \quad (5.17)$$

Abb. 5.9 zeigt als Beispiel die entsprechende Modellierung für den Datenpunkt mit 1 ps Puls-Puls-Verzögerung der Zwei-Puls-Korrelation (Abb. 5.8).

<sup>7</sup>Wobei das Verhältnis für  $\tau_{\text{el}}^{\text{H}} : \tau_{\text{el}}^{\text{D}}$  von vornherein wegen Gl. (2.25) auf 1:2 festgesetzt wurde, sodass im Endeffekt nur zwei der drei Parameter in (5.17) frei anpassbar sind. Hingegen gilt für beide Isotope dasselbe  $E_a$ , was sich aus der Tatsache ergibt, dass chemisch äquivalente Spezies, definiert über eine äquivalente Elektronenkonfiguration, mittels derselben Potentialflächen beschrieben werden können (dies wird z.B. auch für die Potentialenergieflächen beim direkten Vergleich von  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  gut erfüllt [Ber80]).

Das elektronische Reibungsmodell mit den in Gl. (5.17) gegebenen Parametern liefert also eine durchweg konsistente, makroskopisch-quantitative Beschreibung aller bisher vorgestellten experimentellen Ergebnisse. Die erreichte Genauigkeit der Beschreibung ist dabei eigentlich erstaunlich, da in die Modellierung eine Vielzahl von stark vereinfachenden Annahmen (Beschreibbarkeit der Energetik der einzelnen Subsysteme durch Temperaturen entsprechenden Besetzungsverteilungen, "Eindimensionalität" der Reaktionskoordinate, u.v.m.) eingehen, welche nicht notwendigerweise erfüllt sein müssen und deshalb zu falschen Modellvorhersagen führen können. Hierauf wird, insbesondere im Vergleich zu anderen untersuchten Systemen, in Abschnitt 5.3.2 noch näher eingegangen.

**Interpretation der ermittelten Kopplungszeit** Im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells wird die Reaktion lediglich durch die Besetzungsverteilung (charakterisiert durch  $T_{\text{ads}}$ ) der für die Reaktion relevanten Schwingung entlang einer abstrakten eindimensionalen Reaktionskoordinate und die Reaktionsbarriere für den elektronenvermittelten Desorptionsprozess der Höhe  $E_a$  auf dem Weg zum Produkt beschrieben (s. Abschnitt 2.3.2). Wie in Abschnitt 3.1 diskutiert, müssen sich die beiden H-Reaktanden zur  $H_2$ -Bildung zunächst auf der Oberfläche annähern, wobei dies höchstwahrscheinlich entlang der Brückenplätze ("Gräben") zwischen den Ru-Substratatomern erfolgt [Sei03]. Trifft ein derart aktiviertes H-Atom auf ein zweites (möglicherweise ebenfalls aktiviertes) H-Atom, sollte dies zur Bildung von  $H_2$  führen. Es ist anzunehmen, dass sich diese Bewegung bzw. Aktivierung aus einer starken Anregung der frustrierten Translation des H-Atoms entwickelt, für welche mittels EELS zwei Moden mit Periodendauern von  $\sim 40$ –50 fs gefunden wurden ([Shi94]; s. Abschnitt 3.1). Vergleicht man diese Schwingungsfrequenz der frustrierten Translation mit der durch das Reibungsmodell ermittelten Kopplungszeit von 180 fs, so entspricht dies  $\sim 1/4$  bis  $1/5$  der Kopplungszeit. In anderen Worten erfolgt der zur  $H_2$ -Bildung erforderliche Energietransfer durch den DIMET-Prozess also in grober Näherung in 4 bis 5 H-Schwingungsperioden, was für einen multiplen elektronischen Anregungsprozess durchaus plausibel erscheint. Wird weiterhin noch die ermittelte Kopplungszeit von 180 fs im Vergleich zur typischen Lebensdauer von elektronisch angeregten Spezies auf Metalloberflächen von 1–10 fs betrachtet, deutet dies darauf hin, dass sich die H-Atome während der  $H_2$ -Bildung überwiegend im elektronischen Grundzustand befinden.

Um neben der Zeitskala genauere Aussagen über den Ablauf der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption zu gewinnen sind detaillierte theoretische Untersuchungen an diesem System nötig, wobei z.B. Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen die Identifikation der für den nichtadiabatischen Energietransfer ins Adsorbat relevanten elektronischen Zustände (ähnlich wie im Falle der O-Aktivierung [Bon99]) erlauben könnten. Einen direkten, genaueren Einblick in den mikroskopischen Reaktionsmechanismus alleine von experimenteller Seite erlauben jedoch die in Abschnitt 5.2 vorgestellten Experimente an Isotopenmischungen.

### 5.1.6 Isotopeneffekte

Vergleicht man die fs-laserinduzierte Wasserstoffdesorption zwischen den Isotopen, also die  $H_2$ -Ausbeute von der H-gesättigten Oberfläche mit der  $D_2$ -Ausbeute von der D-gesättigten Ru(001)-Oberfläche unter sonst identischen Bedingungen, so zeigen sämtliche Daten deutlich höhere Ausbeuten für das H-Isotop im Vergleich zum D-Isotop (s. z.B. den Skalierungsfaktor in den Flugzeitspektren von Abb. 5.2, die zunehmende Spreizung zwischen H- und D-Datensatz

in den Fluenzabhängigkeiten in Abb. 5.5 oder die deutlich verschiedenen Flächen unter den modellierten H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Reaktionsraten in Abb. 5.9).

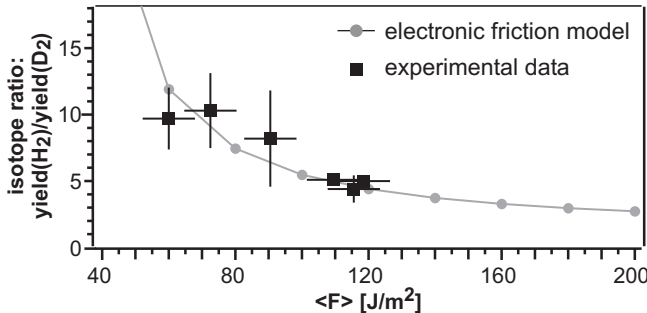
Das Auftreten eines solchen Isotopeneffektes in der Ausbeute ist, unabhängig von der Zwei-Puls-Korrelationsmessung, ein zweiter Nachweis für einen nichtadiabatischen Energietransfermechanismus in der fs-laserinduzierten Desorptionsreaktion. Während sie für phononenvermittelte Prozesse nicht erwartet werden<sup>8</sup> [Yat95], sind signifikante Isotopeneffekte in den Reaktionsausbeuten ein klares Charakteristikum für Prozesse unter Beteiligung elektronischer Anregungen, so z.B. in der Elektronen-stimulierten Desorption [Men75]. Wie in Abschnitt 2.3.2 diskutiert, können Isotopeneffekte im Rahmen des DIMET-Bildes über die massenabhängige Entfernung, die das System auf der elektronisch angeregten Potentialfläche zurücklegt, verstanden werden [Mis92] (s. Abb. 2.13). Dazu äquivalent ist im Modell der elektronischen Reibung die Massenabhängigkeit von  $\eta_{el}=1/\tau_{el}$  nach Gl. (2.25) (s. Abschnitt 2.3.2).

Untersucht man den Isotopeneffekt zunächst bei einer fixen, absorbierten Fluenz, so erhält man als Mittelwert aus einer Vielzahl von Messungen ein Verhältnis der Ausbeuten  $Y$  (jeweils von der Sättigungsbedeckung) von

$$Y(H_2) : Y(D_2) = 10(\pm 2) : 1 \quad \text{bei } \langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2. \quad (5.18)$$

Dieser extrem hohe Isotopeneffekt ist letztlich auf das mit 1:2 für H:D größtmögliche Masseverhältnis zwischen zwei stabilen Isotopen überhaupt zurückzuführen.

Betrachtet man die Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute in Abb. 5.5 nochmals vor dem Hintergrund des Isotopeneffekts, wird direkt klar, dass der Isotopeneffekt als Funktion der Fluenz variiert. Diese Abhängigkeit ist in Abb. 5.10 dargestellt, wobei sich abermals eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Modellierung im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells zeigt. Qualitativ verstehen lässt sich die Abnahme des Isotopeneffektes mit steigender Fluenz anhand folgender Betrachtung: Mit steigender elektronischer Anregungsdichte (bzw. Fluenz) muss der Isotopeneffekt kleiner werden, da im Limit unendlicher großer elektronischer Anregungsdichten die Desorptionswahrscheinlichkeit für beide Isotope  $\equiv 1$  wird, und damit auch der Isotopeneffekt verschwindet.



**Abbildung 5.10:** Fluenzabhängigkeit des Isotopeneffekts in der Desorptionsausbeute zwischen H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>.

Die mit dem elektronischen Reibungsmodell modellierten Punkte ergeben sich direkt durch Division der in Abb. 5.10 gezeigten modellierten Fluenzabhängigkeiten von H- und D-Isotop; die experimentellen Daten sind aus der Mittelung einer Vielzahl von Experimenten bei der jeweiligen Fluenz erhalten.

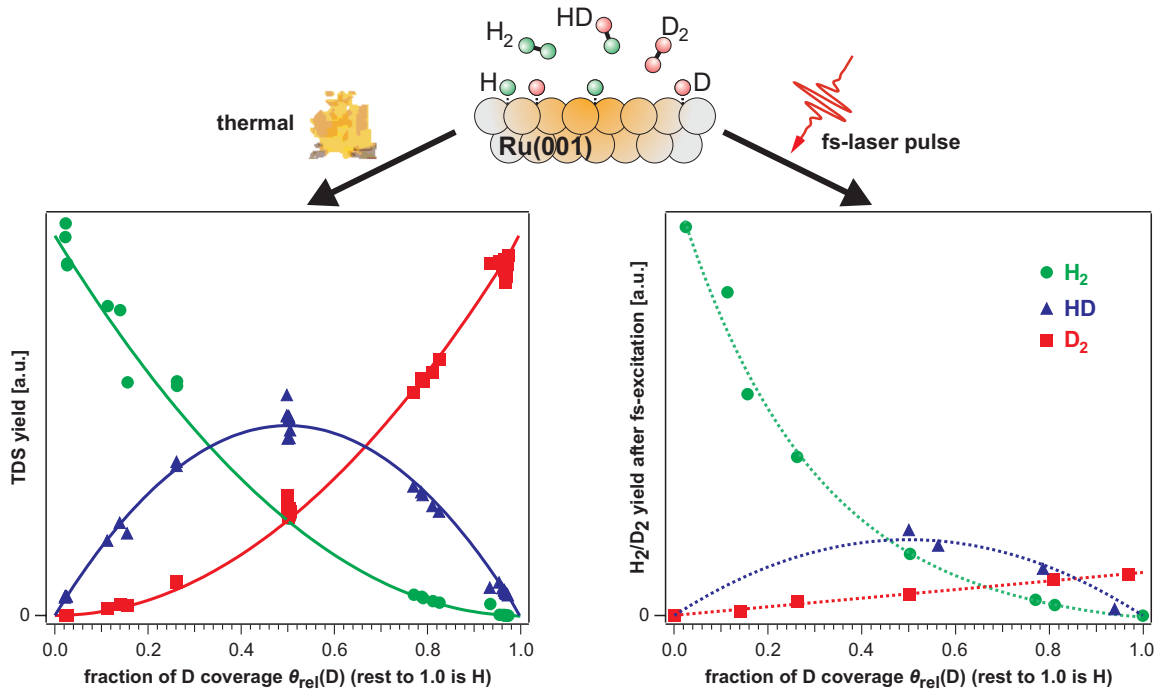
<sup>8</sup>Dies lässt sich einfach dadurch verstehen, dass z.B. ein phononvermittelter thermischer Desorptionsprozess auf einer Zeitskala abläuft, die im Vergleich zum einzelnen Energietransferprozess beinahe unendlich langsam ist, sodass die Dynamik des einzelnen Energieübertrags keine Rolle spielt.



## 5.2 Isotopenmischungen — kollektive Reaktionsmechanismen

Die bisher diskutierten Untersuchungen wurden immer nur mit einem reinen Isotop auf der Ru(001)-Oberfläche vorgenommen. Um nun Informationen darüber zu bekommen, ob die einfache chemische Reaktionsformel  $H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2$  die ablaufende rekombinative Wasserstoffdesorption vollständig beschreibt oder ob komplexere Effekte in der Wasserstoffadsorbatschicht eine Rolle spielen, werden im Weiteren statistische Mischungen von H und D bei Sättigungsbedeckung untersucht. Da die Isotope chemisch äquivalent sind, liegen dabei elektronisch immer identische Bedingungen vor. Durch die verschiedenen Isotopenzusammensetzungen gelingt aber ein Einblick, ob bei der Reaktion z.B. Tunneleffekte über mehrere Adsorptionsplätze eine Rolle spielen oder dritte, nicht in das Reaktionsprodukt eingehende Atome Einfluss auf die bimolekulare Rekombinationsreaktion haben.

Abb. 5.11 zeigt hierzu den bereits bekannten Vergleich zwischen thermisch aktivierter (TPD-)Chemie und fs-laserinduzierter Desorptionsausbeute des ersten Laserpulses für verschiedene H:D-Isotopenzusammensetzungen der Wasserstoffadsorbatschicht. Dabei wird für alle Messungen (1 Messung  $\hat{=}$  1 Datenpunkt in Abb. 5.11) *immer* eine Sättigungsbedeckung ( $\theta=1$  ML) einer rein statistisch durchmischten H:D-Isotopenmischung präpariert (s. Abschnitt



**Abbildung 5.11:** Vergleich zwischen thermische aktivierter Chemie und Femtochemie für verschiedene H:D Isotopenzusammensetzungen der Wasserstoff-Sättigungsbedeckung auf Ru(001). Aufgetragen sind die H<sub>2</sub>-, HD- und D<sub>2</sub>-Desorptionsergebnisse als Funktion der anteiligen D-Bedeckung  $\theta_{rel}^D$  in der präparierten Adsorbatschicht. Links: Gesamtausbeuten der thermischen Desorption; die durchgezogenen Kurven stammen aus der Modellierung nach Gln. (5.19) und (5.20); s. Text. Rechts: fs-laserinduzierte Desorption, wobei der Isotopeneffekt von 10:1 zwischen den Ausbeuten der reinen Adsorbatschichten  $Y(H_2):Y(D_2) = Y(\theta_{rel}^D=0):Y(\theta_{rel}^D=1)$  auftritt; die gepunkteten Kurven dienen lediglich der Führung des Auges.

4.3.2). Die Abszisse der Datenpunkte gibt dabei jeweils die Isotopenzusammensetzung der ursprünglich für die Messung präparierten Sättigungsbedeckung an und wird für die Laserpuls-Experimente nach der Laserpulseinstrahlung per TPD ermittelt.

Betrachtet man zunächst die Ausbeuten nach thermischer Aktivierung in Abb. 5.11 links, so zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen TPD-Gesamtausbeuten mit einer einfachen Modellierung durch Ratengleichungen zweiter Ordnung in den verschiedenen Konzentrationen des Koadsorbatsystems:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [\text{H}_2] &= k [\text{H}]^2 \\ \frac{d}{dt} [\text{HD}] &= 2 \cdot k [\text{H}][\text{D}] \\ \frac{d}{dt} [\text{D}_2] &= k [\text{D}]^2,\end{aligned}\tag{5.19}$$

wobei diese durch die Massenkontinuitätsgleichungen

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} [\text{H}] &= -2 \frac{d}{dt} [\text{H}_2] - \frac{d}{dt} [\text{HD}] \\ \frac{d}{dt} [\text{D}] &= -2 \frac{d}{dt} [\text{D}_2] - \frac{d}{dt} [\text{HD}]\end{aligned}\tag{5.20}$$

gekoppelt sind und der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  ein konstanter Wert zugewiesen wird, der für alle drei Reaktionen in Gl. (5.19), bis auf die Tatsache des Faktors  $\times 2$  für die HD-Bildung nach "H+D" und "D+H", identisch ist (da ja in den TPD-Messungen keine Isotopeneffekte vorhanden sind, s. Abb. 5.2). Unter den Konzentrations-Startbedingungen der auf der Abszisse aufgetragenen relativen Isotopenmischung ergibt dann die numerische Integration der gekoppelten Differentialgleichungssysteme (5.19) und (5.20) die in Abb. 5.11 links als durchgezogene Kurven aufgetragenen TPD-Gesamtausbeuten an H<sub>2</sub>-, HD- und D<sub>2</sub>-Molekülen. Die sehr gute Übereinstimmung zwischen einfachem Ratengleichungsmodell und Messpunkten bestätigt das gezeichnete Bild einer *nicht* isotopenselektiven Kinetik der thermischen Wasserstoffdesorption. Insbesondere gilt dies unabhängig von der Bedeckung, d.h. es würden sich dieselben Abhängigkeiten in Abb. 5.11 links ergeben, wenn man anstatt der Gesamtdesorptionsausbeute lediglich z.B. die Desorption der ersten 10% der Wasserstoff-Sättigungsbedeckung aufträgt.

Bei einem Vergleich mit der Ausbeute der fs-laserinduzierten Reaktion in Abb. 5.11 rechts erkennt man jedoch auf den ersten Blick das signifikant abweichende Verhalten, verursacht durch die deutlichen Unterschiede der fs-laserinduzierten gegenüber der thermisch aktivierten Chemie. Aufgetragen ist abermals die Ausbeute des ersten Laserschusses bei einer Fluenz  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$ , wobei nach den Ausführungen in Abschnitt 5.1.3 absolut  $\lesssim 10\%$  der Gesamtbedeckung desorbiert werden, sodass die dargestellten Daten in guter Näherung den reinen Einfluss der Adsorbatzusammensetzung auf die fs-laserinduzierte Desorption einer sättigungsbedeckten Oberfläche wiedergeben.

An den beiden Extrema der Abszisse in Abb. 5.11 ist der Unterschied zwischen der H<sub>2</sub>-Ausbeute bei  $\theta_{\text{rel}}^{\text{D}}=0$  und der D<sub>2</sub>-Ausbeute bei  $\theta_{\text{rel}}^{\text{D}}=1$  wiederum auf den bereits diskutierten und im Rahmen des Modells der elektronischen Reibung beschriebenen Isotopeneffekt von  $\sim 10:1$  zwischen den beiden isotonreinen Wasserstoff-Adsorbatschichten zurückzuführen. Für die Abhängigkeit der einzelnen Ausbeuten als Funktion der Adsorbattmischungen erwartet man

in erster Näherung zunächst ein (relatives) Verhalten identisch zur TPD-Modellierung mit einer (aufgrund des Isotopeneffektes) lediglich durch 10 dividierten D<sub>2</sub>-Ausbeute. Eine etwas genauere Modellierung der relativen Ausbeuten für die verschiedenen Isotope im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells berücksichtigt zusätzlich noch die Massenkontinuität während der Temperaturtransienten (vgl. Abb. 5.9), um so eventuellen Konkurrenzeffekten zwischen den drei Reaktionskanälen zu den Produkten H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub> Rechnung zu tragen. Dies lässt sich durch numerische Integration des Differentialgleichungssystems für die Ausbeuten  $Y$

$$\begin{aligned} Y(\text{H}_2) &= \int_0^\infty dt \quad k(T_{\text{ads}}^{\text{H}}) \cdot (1 - \theta_{\text{rel}}^{\text{D}})^2 \\ Y(\text{HD}) &= \int_0^\infty dt \quad k(T_{\text{ads}}^{\text{HD}}) \cdot (1 - \theta_{\text{rel}}^{\text{D}}) \cdot \theta_{\text{rel}}^{\text{D}} \\ Y(\text{D}_2) &= \int_0^\infty dt \quad k(T_{\text{ads}}^{\text{D}}) \cdot (\theta_{\text{rel}}^{\text{D}})^2 \end{aligned} \quad (5.21)$$

beschreiben, sofern dabei die bisher isotopen- und zeitunabhängige Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach Gl. (2.3) für das Isotop X (mit X=H,D,HD) durch

$$k(T_{\text{ads}}^{\text{X}}(t)) \quad \propto \quad E_{\text{a}} \int_0^\infty dt \frac{\eta_{\text{el}}}{T_{\text{ads}}^{\text{X}}(t)} e^{-E_{\text{a}}/(k_{\text{B}}T_{\text{ads}}^{\text{X}}(t))} \quad (5.22)$$

ausgedrückt wird<sup>9</sup> und die Gln. (5.21) wiederum über die Massenkontinuitätsgleichungen (5.20) gekoppelt werden. Gl. (5.22) eingesetzt in eine der Gln. (5.21) entspricht dabei genau dem elektronischen Reibungsmodell für ein Isotop nach Gl. (2.23).

Das Ergebnis der entsprechenden Modellierung für die H<sub>2</sub>- und D<sub>2</sub>-Datensätze ist als durchgezogene Kurven in Abb. 5.12 gezeigt und entspricht praktisch der in Abb. 5.11 links gezeigten Ratengleichungsmodellierung bei konstantem  $k$  (bei einer entsprechenden Skalierung für die D<sub>2</sub>-Ausbeute wegen des Isotopeneffekts). Die in den Gln. (5.21) zusätzlich berücksichtigten Konkurrenzeffekte zwischen den verschiedenen Reaktionskanälen in der fs-laserinduzierten Reaktion können also unter den vorliegenden Bedingungen vernachlässigt werden.

Jedoch wird in Abb. 5.12 deutlich, dass die experimentellen Daten durch diese Modellierungen *nicht* beschrieben werden. Die H<sub>2</sub>-Ausbeuten für Adsorbatmischbedeckungen liegen deutlich unter bzw. die D<sub>2</sub>-Ausbeuten deutlich über den erwarteten Werten.

### 5.2.1 Qualitative Erklärung: Dynamische Promotion

Was ist nun die Ursache dieser signifikanten Diskrepanz zwischen experimentellen und modellierten Daten für die Isotopenmischungen? Beide Modelle, sowohl die empirische Reaktionskinetik nach Gln. (5.19) als auch das in den Gln. (5.21) implementierte elektronische Reibungsmodell, beschreiben eine chemische Reaktion zweiter Ordnung der allgemeinen Form



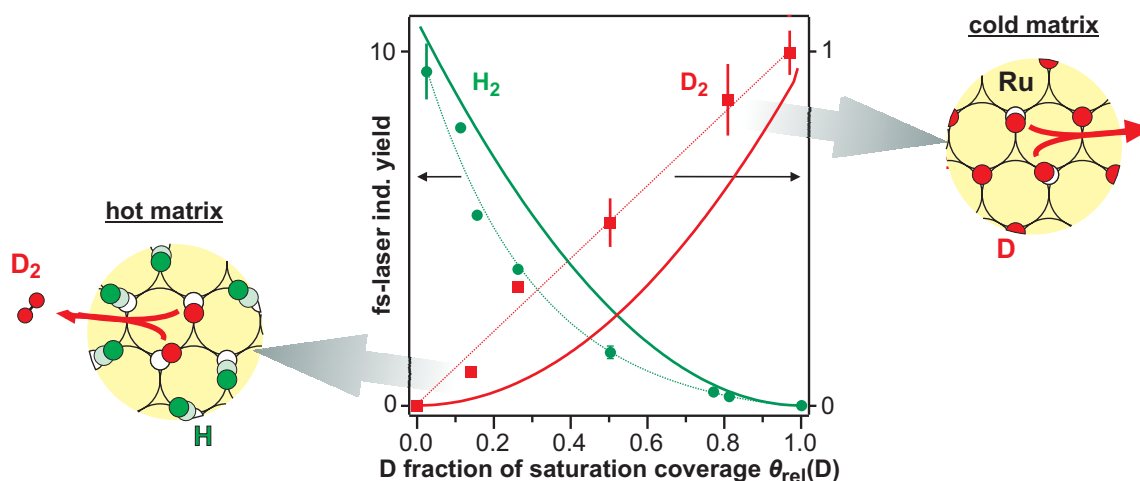
wobei die Geschwindigkeitskonstante  $k$  sowohl im thermischen Fall als auch im elektronischen Reibungsmodell außer von den beiden Reaktanden selbst nur von ihrer (statischen) chemischen

<sup>9</sup>Zur Errechnung von  $T_{\text{ads}}^{\text{HD}}(t)$  wird dabei für die Kopplungszeit  $\tau_{\text{el}}^{\text{HD}} = \sqrt{\tau_{\text{el}}^{\text{H}} \cdot \tau_{\text{el}}^{\text{D}}}$  eingesetzt.

Umgebung, wie sie sich in der Aktivierungsenergie  $E_a$  niederschlägt, abhängt. Die statische chemische Umgebung ist jedoch für alle Isotopenmischungen aufgrund der elektronischen Äquivalenz von H- und D-Isotop identisch, weshalb  $E_a$  prinzipiell ein isotopenunabhängiger, konstanter Wert ist und im elektronischen Reibungsmodell zu 1.35 eV bestimmt wurde, s. (5.17).

Allerdings folgt aus dem elektronenvermittelten Energietransfer nach fs-Laseranregung eine gewisse (zeitliche) Selektivität in der Adsorbatanregung: Aufgrund des doppelt so schnellen Energietransfers in die H- im Vergleich zu dem in die D-Atome ( $\tau_{el}^H=180$  fs gegenüber  $\tau_{el}^D=360$  fs, s. (5.17)) sind in einer gemischten Adsorbatschicht die H-Atome wesentlich früher angeregt und damit aus ihren Ruhepositionen ausgelenkt als die D-Atome. Dies erkennt man z.B. schön an den Maxima der Adsorbattemperatur  $T_{ads}$  für die beiden Isotope in Abb. 5.9, wo  $T_{ads}^H$  bereits  $\Delta t_H=180$  fs nach  $T_{el}$  den Maximalwert erreicht, während dies für  $T_{ads}^D$  erst nach  $\Delta t_D=330$  fs der Fall ist.

Vergleicht man vor diesem Hintergrund die  $D_2$ -Bildung in einer H-Matrix<sup>10</sup> umgekehrt mit der  $H_2$ -Bildung in einer D-Matrix, hat dies zur Folge, dass im ersten Fall  $D_2$  in einer bereits heißen chemischen Umgebung der benachbarten H-Atome gebildet wird, während die  $H_2$ -Bildung in einer D-Matrix in einer kalten Umgebung benachbarter D-Atome abläuft, wie in Abb. 5.12 illustriert. Dies entspricht unterschiedlichen mittleren Auslenkungen der Nachbaratome und damit aufgrund der ausgeprägten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (vgl. Abschnitt 3.1.1) unterschiedlichen chemischen Umgebungen, respektive elektronischen Struk-



**Abbildung 5.12:** Vergleich der fs-laserinduzierten  $H_2$ - und  $D_2$ -Ausbeuten aus Abb. 5.11 mit den nach den Ratengleichungsmodellen erwarteten Werten (durchgezogene Kurven; s. Text). Für die  $D_2$ -Bildung liegen die experimentell gemessenen Reaktionsausbeuten für die Isotopenmischungen deutlich über den nach den Ratengleichungen erwarteten Werten. Dies kann qualitativ durch die dynamische Promotion verstanden werden: Auf der linken Seite findet die  $D_2$ -Bildung in einer "kalten Matrix", bestehend aus einer Umgebung von D-Atomen, statt, während die H-Umgebung auf der rechten Seite aufgrund des doppelt so schnellen H-Anregungsmechanismus die  $D_2$ -Bildung in einer "heißen Matrix" ablaufen lässt. Die relative Ausbeute pro D-Atom liegt dann über der thermisch erwarteten, wenn in der heißen Matrix die Aktivierungsenergie für die  $D_2$ -Bildung abgesenkt ist.

<sup>10</sup>Im Folgenden wird für die lokale Umgebung der Reaktanden (vgl. Illustrationen in Abb. 5.12) der Begriff Matrix verwendet, in Anlehnung an die Vorstellung einer rein zweiatomigen Reaktion, in der nur die beiden Reaktanden rekombinativ desorbieren während alle übrigen Atome fest auf ihren Bindungsplätzen verharren.

turen für die jeweiligen Reaktanden — insbesondere ist damit auch von verschiedenen effektiven Aktivierungsenergien in den beiden Fällen auszugehen.

Diskutiert man die Abhängigkeit der  $D_2$ -Ausbeute von der Isotopenzusammensetzung in Abb. 5.12, ergibt sich folgendes Bild: Zunächst wird für alle Isotopenmischungen mehr  $D_2$  gebildet als man nach dem elektronischen Reibungsmodell für die isotopenreinen Adsorbatschichten mit konstanter Aktivierungsenergie  $E_a$  erwarten würde. Das relative Verhältnis von gemessenem zu erwartetem Wert wird dabei für steigende anteilige H-Bedeckungen ("nach links" in Abb. 5.12) immer größer, d.h. es wird zunehmend relativ mehr  $D_2$  gebildet als rein statistisch erwartet. Postuliert man eine Absenkung der Aktivierungsenergie  $E_a$  für die Wasserstoffbildung, wenn diese in einer "Matrix" aus angeregten ("heißen") im Vergleich zu "kalten" Nachbaratomen stattfindet, ergibt sich hierfür eine qualitative Erklärung (s. Abb. 5.12): Für die  $D_2$ -Bildung in einer H-dominierten Umgebung (entsprechend einer bzgl. der D-Atome "heißen Matrix", links) ist  $E_a$  dann kleiner als für die  $D_2$ -Bildung in einer D-dominierten Umgebung ("kalte Matrix", rechts;  $E_a=1.35$  eV im elektronischen Reibungsmodell), was entsprechend zu einer größeren relativen Ausbeute und damit einer relativen Diskrepanz gegenüber der rein statistischen Ausbeute der Isotopenmischschicht führt<sup>11</sup>.

Genau gegenteilig verhält es sich für die  $H_2$ -Bildung in Abb. 5.12: Während hier in der H-dominierten Umgebung (links) eine gleichmäßige Anregung in der Adsorbatschicht und damit im elektronischen Reibungsmodell die Aktivierungsenergie  $E_a=1.35$  eV vorliegt, führt die "nach rechts" zunehmende D-Bedeckung zu einer immer kälteren Umgebung für die  $H_2$ -Bildung. Somit steigt die Aktivierungsenergie im o.g. Bild immer weiter an und die relative  $H_2$ -Ausbeute sinkt unter die, wie sie rein statistisch für die durchmischte Schicht erwartet würde.

**Allgemeine Formulierung der (dynamischen) Promotion** Letztendlich hängt die Ausbeute der rekombinativen Wasserstoffdesorption also neben der Aktivierung der Reaktanden vom Anregungszustand der chemischen Umgebung (also dem Anregungszustand der Matrix der umgebenden Adsorbataatome bzw. den Auslenkungen der Nachbaratome) ab. Allgemeiner formuliert bedeutet die qualitative Erklärung der Messergebnisse, dass die Beschreibung der rekombinativen Wasserstoffdesorption durch Gl. (5.23) zumindest unvollständig ist und auf eine generelle Form einer kollektiven Reaktionsgleichung



hindeutet, wobei nun die Geschwindigkeitskonstante  $k$  über die Aktivierungsenergie  $E_a$  von der chemischen Umgebung  $U$  der Reaktanden abhängt. Im oben diskutierten Bild ist diese Abhängigkeit über die Adsorbattemperatur transient, d.h. hat die Form  $k(E_a(U(t)))$ .

Eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k(U)$  entsprechend Gl. (5.24) ist in der heterogenen Katalyse wohlbekannt: Dies ist die in Abschnitt 3.1.1 im Rahmen von Promotions- bzw. Vergiftungseffekten diskutierte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung, wobei nicht direkt an der Reaktion beteiligte, auf einer Metalloberfläche koadsorbierte Spezies die Reaktivität be-

<sup>11</sup>Die zu Beginn des Abschnitts 5.2 erwähnte Möglichkeit von Tunneleffekten (und der damit einhergehenden Möglichkeit von Rekombinationen über mehrere Adsorptionsplätze hinweg) kann dagegen aufgrund der experimentellen Daten ausgeschlossen werden, da dabei immer das leichtere H- bevorzugt gegenüber dem D-Isotop reagieren sollte, was aber die komplexen Zusammenhänge in Abb. 5.12 nicht erklären kann.

einflussen. Dass Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen gerade auch in der homogenen Wasserstoffsättigungsschicht auf Ru(001) eine Rolle spielen, zeigt alleine schon die Bedeckungsabhängigkeit der Bindungsenergie (s. Abb. 3.3). Allerdings sind dies *statische* Wechselwirkungen, während die hier experimentell erstmals beobachteten Promotioneffekte *dynamischer* Natur sind: Lediglich die Isotopenselektivität der fs–Laseranregung, welche in einer schnelleren Anregung von H–Atomen im Vergleich zu D–Atomen resultiert, erlaubt die Beobachtung dieses *dynamischen Promotioneffekts* und des somit kollektiven Reaktionsmechanismus.

## 5.2.2 Einfache quantitative Modellierung der dynamischen Promotion

Folgt man der obigen Argumentation und Beschreibung der dynamischen Promotion durch den Ausdruck (5.24), so könnte man versuchen, deren Effekt über eine Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie  $E_a(T)$  in einem Modell zur Berechnung der Reaktionsausbeuten zu berücksichtigen. Dabei stellt dann die Temperatur  $T$  den Anregungsgrad der die Reaktanden umgebenden Adsorbat–Matrix (wie sie in Abb. 5.12 dargestellt ist) dar.

Ein auf diesem Ansatz beruhendes, spekulatives Modell wird im Folgenden aufgestellt, um so zu überprüfen ob die bislang rein qualitative Argumentation für die dynamische Promotion die experimentellen Daten in einfachster Näherung auch quantitativ beschreiben kann. Zur Simulation der fs–laserinduzierten Ausbeuten  $Y$  der drei möglichen Produkte  $H_2$ , HD und  $D_2$  für eine Isotopenmischung (charakterisiert durch die anteilige D–Bedeckung  $\theta_{\text{rel}}^D$ ) werden im Rahmen des elektronischen Reibungsmodells nach Gl. (2.23) die drei Integrale

$$\begin{aligned} Y(H_2) &= \int_0^\infty dt \left[ (1 - \theta_{\text{rel}}^D) \cdot k \left( T_{\text{ads}}^H, E_a^{(H)} \right) + \theta_{\text{rel}}^D \cdot k \left( T_{\text{ads}}^H, E_a^{(D)} \right) \right] \cdot (1 - \theta_{\text{rel}}^D)^2 \\ Y(HD) &= \int_0^\infty dt \left[ (1 - \theta_{\text{rel}}^D) \cdot k \left( T_{\text{ads}}^{HD}, E_a^{(H)} \right) + \theta_{\text{rel}}^D \cdot k \left( T_{\text{ads}}^{HD}, E_a^{(D)} \right) \right] \cdot (1 - \theta_{\text{rel}}^D) \cdot \theta_{\text{rel}}^D \\ Y(D_2) &= \int_0^\infty dt \left[ (1 - \theta_{\text{rel}}^D) \cdot k \left( T_{\text{ads}}^D, E_a^{(H)} \right) + \theta_{\text{rel}}^D \cdot k \left( T_{\text{ads}}^D, E_a^{(D)} \right) \right] \cdot (\theta_{\text{rel}}^D)^2 \end{aligned} \quad (5.25)$$

angesetzt. Dabei ist die Zeitabhängigkeit implizit in der Geschwindigkeitskonstanten

$$k \left( T_{\text{ads}}^X, E_a^{(X)} \right) \propto E_a^{(X)}(t) \int_0^\infty dt \frac{\eta_{\text{el}}}{T_{\text{ads}}^X(t)} e^{E_a^{(X)}(t)/(k_B T_{\text{ads}}^X(t))} \quad (5.26)$$

über die transienten Adsorbattemperaturen  $T_{\text{ads}}^X(t)$  für Isotop X und den Aktivierungsenergien  $E_a^{(X)}(t)$  für die Wasserstoffdesorption in einer *aus Isotop X bestehenden* chemischen Umgebung enthalten ist. Der transiente Verlauf von  $E_a^{(X)}(t)$  wird dabei in einfachster Näherung als erstes Glied der Entwicklung nach der Adsorbattemperatur durch

$$E_a^{(X)}(t) = E_0 - A \cdot T_{\text{ads}}^X(t) \quad (5.27)$$

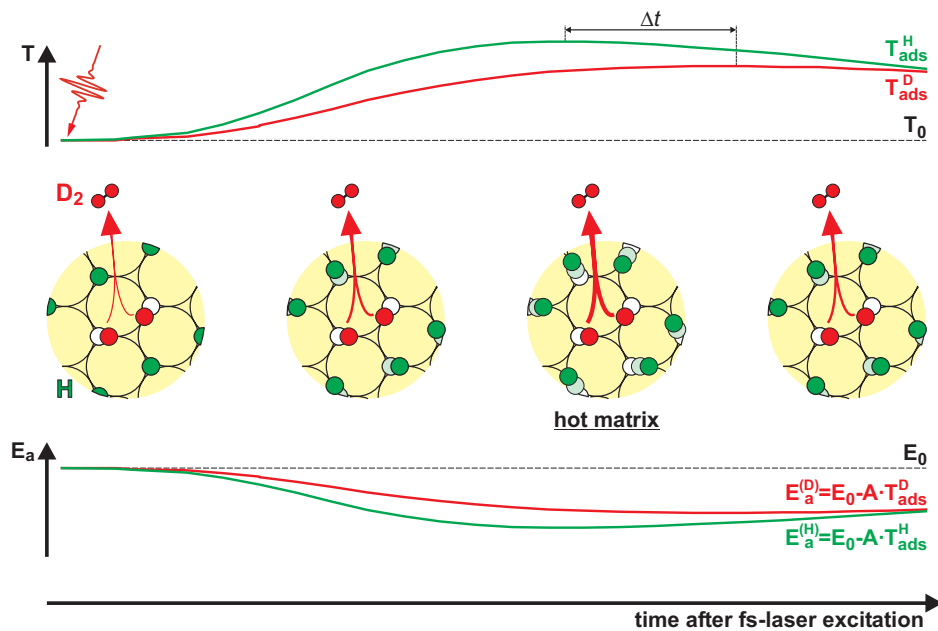
mit den empirischen Konstanten  $E_0$  und  $A$  angesetzt. Gl. (5.27) im Zusammenspiel mit Gl. (5.26) entspricht dann der umgebungsabhängigen, transienten Geschwindigkeitskonstante  $k(E_a(U(t)))$  in Gl. (5.24). Die eckigen Klammern in den Gln. (5.25) tragen der vorliegenden Isotopenzusammensetzung der Adsorbatschicht Rechnung und ergeben entsprechend dem prozentualen Anteil an H bzw. D in der chemischen Umgebung der Reaktanden eine Art "effektive"

transiente Geschwindigkeitskonstante. Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, kann auf die Berücksichtigung von Konkurrenzeffekten der drei Reaktionen verzichtet werden.

Diese Modellierung entspricht bis auf die transiente Aktivierungsenergie nach Gl. (5.27) voll dem elektronischen Reibungsmodell für eine Isotopenmischung: Durch Konstant-Setzen<sup>12</sup> von  $E_a^{(X)}(t) = E_a$  werden Gln. (5.25, 5.26) identisch zu Gln. (5.21, 5.22) und entsprechen somit ebenfalls dem elektronischen Reibungsmodell nach Gl. (2.23) für die einzelnen Isotope.

Abb. 5.13 illustriert die Modellierung der dynamischen Promotion schematisch: Die transienten Adsorbattemperaturen und die sich daraus nach Gl. (5.27) ergebenden transienten Aktivierungsenergien werden zusammen mit der zugrunde liegenden mikroskopischen Vorstellung am Beispiel der  $D_2$ -Bildung in einer H-Matrix illustriert. Die zeitliche Integration in den Gln. (5.25) erfolgt somit über die in Abb. 5.13 dargestellten Transienten.

Das Ergebnis einer solchen Modellierung ist in Abb. 5.14 gezeigt. Dabei wurden, ausgehend vom Richtwert  $E_a = 1.35$  eV (der Aktivierungsenergie für die isotopenreinen Adsorbatschichten



**Abbildung 5.13:** Schematische Illustration der Modellierung der dynamischen Promotion. Oben: Zunächst erhält man aus dem Modell der elektronischen Reibung die transienten Adsorbattemperaturen  $T_{\text{ads}}^{\text{H}}(t)$  und  $T_{\text{ads}}^{\text{D}}(t)$  (vgl. Abb. 5.9); die dargestellte Zeitskala beträgt  $\sim 1$  ps. Darunter ist als Beispiel schematisch für vier Zeitpunkte die mikroskopische Vorstellung der  $D_2$ -Bildung in einer gemäß  $T_{\text{ads}}^{\text{H}}(t)$  angeregten H-Adsorbatschicht illustriert; die unterschiedliche Dicke der Pfeile zur  $D_2$ -Bildung soll die jeweilige  $D_2$ -Bildungsrate aufgrund der variierenden Aktivierungsenergie  $E_a^{(\text{H})}(t)$  für die  $D_2$ -Bildung in der H-Adsorbatschicht verdeutlichen. Unten: Illustration von  $E_a^{(\text{H})}(t)$  und  $E_a^{(\text{D})}(t)$ , erhalten aus den Adsorbattemperaturen nach Gl. (5.27). Deutlich wird, wie in diesem Modell die zur  $D_2$ -Bildung in der H-Schicht nötige Aktivierungsenergie  $E_a^{(\text{H})}(t)$  zu  $T_{\text{ads}}^{\text{H}}(t)$  antikorreliert ist, also minimal ist zum Zeitpunkt maximaler Anregung der H-Atome.

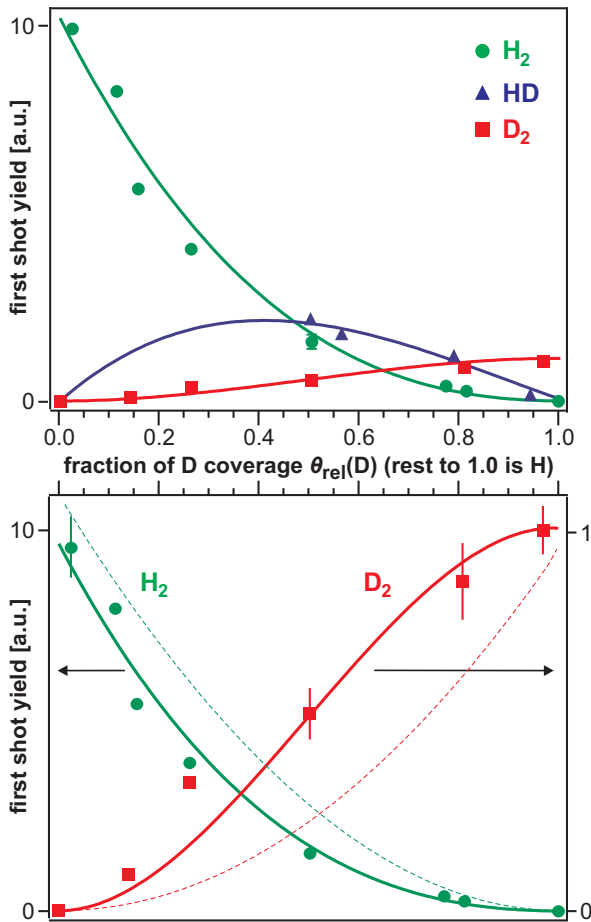
<sup>12</sup>Insbesondere erhält man für  $E_a = 1.35$  eV wieder die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Modellierung für isotopenreine Adsorbatschichten, was auch zur Überprüfung der numerischen Implementierung der Differentialgleichungen genutzt wurde.

nach Gl. (5.17)), die beiden einzigen freien Parameter der Modellierung in Gl. (5.27) zu

$$E_0 = 1.5 \text{ eV} \quad \text{und} \quad A = (1700 \text{ K})^{-1} \text{ eV} \quad (5.28)$$

durch Anpassung an die experimentellen Datenpunkte empirisch bestimmt. Offensichtlich ergibt diese sehr einfache Modellierung der dynamischen Promotionseffekte eine bemerkenswerte Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, sowohl bei Darstellung der absoluten Ausbeuten an  $\text{H}_2$ , HD und  $\text{D}_2$  als auch bei Darstellung des besonders kritischen, relativen Verhaltens der Ausbeuten als Funktion der Isotopenzusammensetzung der Adsorbatschicht.

Ein Vergleich der Modellierung der dynamischen Promotion mit derjenigen für isotopenreine Adsorbatschichten führt auf eine Betrachtung der Extrema der Abszisse in Abb. 5.14 zurück. Auch im Modell für die dynamische Promotion wird der Isotopeneffekt von  $\sim 10:1$  im Verhältnis der Ausbeuten der isotopenreinen H- zur D-Adsorbatschicht sehr gut wiedergegeben. Zusätzlich zur isotopenabhängigen Kopplungszeit  $\tau_{\text{el}}$  zwischen Substrat und Adsorbat ist jedoch in der Modellierung der dynamischen Promotion die Aktivierungsenergie  $E_a$  für die reine H- bzw. D-Bedeckung nach Gl. (5.27) in den Absolutwerten unterschiedlich, weil die Temperaturtransienten  $T_{\text{ads}}^{\text{H}}$  bzw.  $T_{\text{ads}}^{\text{D}}$  unterschiedliche Maximalwerte erreichen (s. Abb. 5.12); als Konsequenz



**Abbildung 5.14:** Modellierung der dynamischen Promotionseffekte in der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption von Isotopenmischungen der Wasserstoffsättigungsbedeckung. Die experimentellen Daten sind identisch zu Abb. 5.11 (oben) bzw. Abb. 5.12 (unten) aufgetragen.

Die durchgezogenen Kurven stellen die Modellierungen für die dynamische Promotion dar, denen im Wesentlichen eine umgebungsabhängige, transiente Geschwindigkeitskonstante  $k(E_a(U(t)))$  zugrunde liegt (s. Text). Aus der simultanen Anpassung der drei Kurven an alle experimentellen Datenpunkte bestimmen sich die beiden freien Parameter in Gl. (5.27) für die transienten Aktivierungsenergien zu  $E_0=1.5 \text{ eV}$  und  $A=(1700 \text{ K})^{-1} \text{ eV}$ , wobei die Beschreibung der Daten mit diesem sehr einfachen Modell erster Näherung erstaunlich gut gelingt. Die gestrichelten Kurven geben zum Vergleich die aus dem elektronischen Reibungsmodell mit festem  $E_a=1.35 \text{ eV}$  erhaltenen Modellierungen aus Abb. 5.12 wieder.



liegt z.B. der Minimalwert von  $E_a^{(H)}$  unter demjenigen von  $E_a^{(D)}$ . Dies bedeutet einen zusätzlichen Beitrag zum Isotopeneffekt durch die transienten Aktivierungsenergien, welcher in der Modellierung der dynamischen Promotion nur deshalb wieder das  $\sim 10:1$ -Verhältnis erreicht, weil der höhere Ausgangswert für die Aktivierungsenergie von  $E_0=1.5$  eV diesen Effekt kompensiert. Somit ist der durch die Anpassung ermittelte, leicht über dem konstanten  $E_a=1.35$  eV aus Gl. (5.17) liegende Ausgangswert der Aktivierungsenergie von  $E_0=1.5$  eV sehr plausibel.

Die Betrachtungen im letzten Abschnitt zeigen darüber hinaus auch, dass die Effekte der dynamischen Promotion in derselben Größenordnung wie der Einfluss der isotopenabhängigen Substrat-Adsorbat-Kopplungszeiten liegen und nicht nur ein "höherer Ordnungseffekt" sind. Dies hat zur Konsequenz, dass — sofern das hier gezeichnete Bild von der dynamischen Promotion in dieser Form richtig ist — eine exaktere Modellierung der Daten für die isotopenreinen Adsorbatschichten auch die dynamischen Promotionseffekte mit einschließen müsste.

Es muss natürlich noch angemerkt werden, dass die hier vorgestellte Modellierung der dynamischen Promotionseffekte nur ein äußerst simpler, allererster Ansatz zur Beschreibung derartiger experimenteller Daten ist. Vor weiteren Untersuchungen sind zunächst Ergebnisse aus theoretischen (Dichtefunktionaltheorie-)Studien nötig, welche den hier zur Erklärung der experimentellen Daten postulierten Effekt der dynamischen Promotion bestätigen. Der theoretische Nachweis sollte prinzipiell durch Analyse der Energetik der in DFT-Studien ermittelten Reaktionspfade für zwei Wasserstoffmoleküle in Abhängigkeit von aufgezwungen Verschiebungen benachbarter, an der Reaktion unbeteiligter H-Atome möglich sein.

**Bedeutung der dynamischen Promotion für die thermisch aktivierte Chemie** Wie in diesem Kapitel wiederholt diskutiert, ist der Nachweis der  $H_2$ -Bildung über den nichtadiabatischen, elektronenvermittelten Energietransfermechanismus nur unter fs-Laser-Anregungsbedingungen möglich, welche für  $\sim 1$  ps sehr heiße Elektronen-Besetzungsverteilungen von mehreren tausend Kelvin erzeugen. Somit werden auch die dynamischen Promotionseffekte nur unter diesen Anregungsbedingungen beobachtet bzw. sind aufgrund der zeitlichen Selektivität der fs-laserinduzierten Anregung zwischen (schneller) H-Anregung und (langsamer) D-Anregung ohnehin nur genau dann beobachtbar. Die Frage, welche Relevanz die unter derart speziellen Bedingungen untersuchten bzw. ermittelten Phänomene dabei für die thermischen aktivierten Reaktionen der "konventionellen" Chemie haben, ist also mehr als berechtigt.

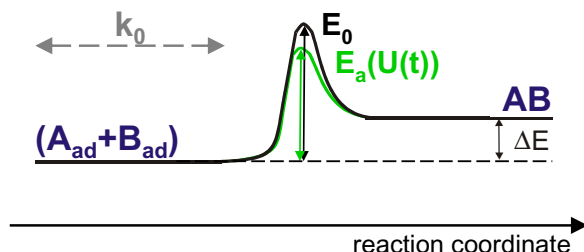
Geht man zurück zur Betrachtung des Beispiels einer einfachen bimolekularen Reaktion auf einer Oberfläche nach Abschnitt 2.1.1, so ist die Reaktionsrate proportional zur Geschwindigkeitskonstanten  $k$  nach der Arrhenius-Beziehung Gl. (2.3):

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

Dabei ist  $k_0$  der so genannte Frequenzfaktor, der für Reaktionen erster Ordnung<sup>13</sup> typischerweise in der Größenordnung  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  liegt und als eine Versuchsfrequenz interpretiert werden kann: Mit der Versuchsfrequenz  $k_0$  "schwingen" die Reaktanden in einem qualitativen Bild gegen die Barriere (energetische Höhe des Übergangszustandes) an, wobei immer nur wenige, ausgezeichnete Moleküle diese überwinden können (i.Allg. jene, die den hochenergetischen

<sup>13</sup>Da die formale Ordnung der  $H_2$ -Desorption bei Sättigungsbedeckung nach den experimentellen Daten nicht konstant ist (s. Abschnitt 3.1), wird für die Diskussion der Einfachheit halber von einem Prozess erster Ordnung ausgegangen, da dies die qualitative Diskussion vereinfacht. Es stellt dabei jedoch keine Annahme dar, die in irgendeiner Form in die Interpretation mit eingeht.

”Schwanz” der Anregungsverteilung der Reaktanden bevölkern). Dies ist in Abb. 5.15 für die Aktivierungsenergie  $E_0$  illustriert.



**Abbildung 5.15:** Schema des kollektiven Effekts der (dynamischen) Promotion auf die Energiebarriere in der Übergangszustandstheorie. Die transiente Auslenkung eines nicht direkt an der Reaktion beteiligten Nachbaratoms C ( $\hat{=}$  Umgebung  $U(t)$ ) senkt die Barriere von  $E_0$  auf  $E_a$ , die Reaktion läuft (leichter) ab; s. Text. Die Darstellung von  $k_0$  über dem Doppelpfeil soll die Interpretation als Versuchsfrequenz für Reaktionen erster Ordnung verdeutlichen.

Betrachtet man nun jedoch ein System, in dem kollektive Eigenschaften eine Rolle für die Potentialenergieflächen des Systems spielen, z.B. die von Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen beeinflusste elektronische Bandstruktur einer Adsorbatschicht auf einer Metalloberfläche (vgl. Abschnitt 3.1.1), ist durchaus vorstellbar, dass eine bestimmte Art der Anregung (Auslenkung) eines benachbarten, nicht an der Reaktion beteiligten Atomes C die Barriere für die AB–Bildung, wie in Abb. 5.15 illustriert, auf  $E_a$  senkt<sup>14</sup>. Bei der Vielzahl von Reaktionsversuchen sind dann genau diejenigen erfolgreich, welche zum richtigen Zeitpunkt einer transienten Fluktuation des Nachbaratoms C erfolgen und somit nur die Barriere  $E_a$  überwinden müssen, die meisten anderen Versuche scheitern an der höheren Barriere  $E_0$ .

In makroskopischen Experimenten wird für ein solches Szenario immer ein mittleres  $E_a$  gemessen. Dabei bleibt jedoch verborgen, dass  $E_a$  in diesem Fall *nicht* die Barriere der durch Gl. (5.29) repräsentierten Reaktion ist, sondern vielmehr ein kollektiver Reaktionsmechanismus



mit der allgemeineren transienten Umgebung  $U(t)$ , welche z.B. die Auslenkung von C mit einschließt, zugrunde liegt. Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente erlauben erstmalig Einblick in derartige, kollektive Reaktionsmechanismen, wie sie prinzipiell in allen chemischen Reaktionen vorstellbar sind, in denen die potentiellen Reaktanden durch einen Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungsmechanismus nach Abschnitt 3.1.1 gekoppelt sind.

Obwohl die dynamischen Promotionseffekte erst durch die Isotopenselektivität der fs–Laseranregung beobachtbar werden, könnten sie also ein in der Oberflächenchemie omnipräsentes Phänomen sein, welches in der konventionellen thermischen Reaktion nie aufzulösen ist. Die Einzelereignisse der thermischen Desorption laufen dann wahrscheinlich bevorzugt genau in dem Moment ab, in dem die lokalen atomaren Auslenkungen in der Umgebung die Reaktionsbarriere erniedrigen (dies kann letztlich auch als lokale Fluktuation in der Temperatur betrachtet werden). Allerdings muss es an diesem Punkt weiteren experimentellen und theoretischen Untersuchungen überlassen bleiben, die wirkliche Relevanz derartiger kollektiver Effekte in den verschiedenen Klassen chemischer Reaktionen zu klären.

<sup>14</sup>Im Prinzip hat dies dieselben Adsorbat–Adsorbat–Wechselwirkungen zum Ursprung, welche die Bedeckungsabhängigkeit der Aktivierungsenergie der  $H_2$ –Bildung ergeben, wie sie in den TPD–Spektren in Abb. 3.3 erkennbar ist (s. Abschnitt 3.1). Bei der fs–Laseranregung der Isotopenmischschicht liegt aber immer eine konstante Sättigungsbedeckung vor und die Modifikation der Aktivierungsenergie erfolgt transient durch die isotopenselektive Adsorbatauslenkung.

## 5.3 Wasserbildung und Übersicht der Femtochemie auf Ru(001)

In diesem Kapitel werden neben der in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption erste Ergebnisse zur Femtochemie der Wasserbildung vorgestellt (Abschnitt 5.3.1), darüber hinaus aber insbesondere alle bisher "femtochemisch" auf der Ru(001)-Oberfläche untersuchten Reaktionen in einen gemeinsamen Kontext gebracht (Abschnitt 5.3.2).

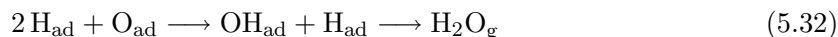
### 5.3.1 Wasserbildung

Präpariert man unter UHV-Bedingungen ein O+H-Koadsorbatsystem auf Ru(001), so läuft die thermische Desorption dieses Systems nach



sequentiell ab, d.h. man beobachtet zunächst die vollständige Wasserstoffdesorption im Temperaturbereich von 300–500 K, deutlich separiert von der Sauerstoff-Desorption, welche erst bei 1200–1500 K abläuft. Bei thermischem Heizen ist also keine Wasserbildung aus atomarem H und O auf der Oberfläche möglich. Dieses Ergebnis ist qualitativ unabhängig von der genauen anteiligen Zusammensetzung des Koadsorbats [Hrb86, Wei96].

Regt man hingegen das O+H-Koadsorbatsystem auf Ru(001) mit dem intensiven 800 nm–130 fs-Laserpuls an, so wird auch, wie Abb. 5.16 zeigt, die Wasserbildung

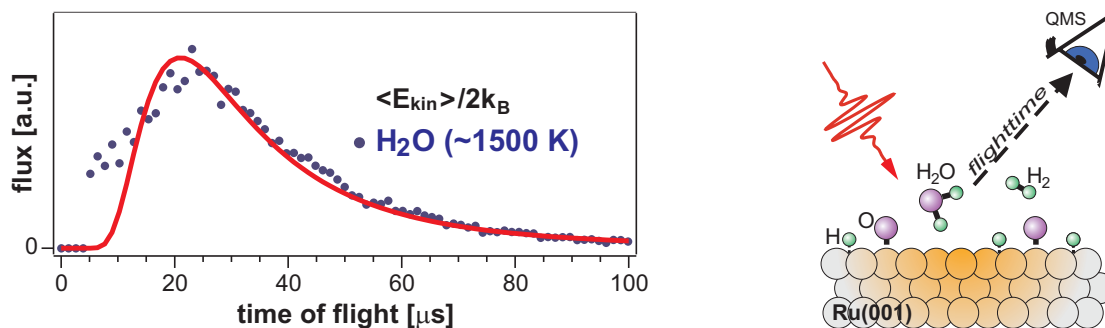


möglich, wobei allerdings die Wasserstoffbildung nach Gl. (5.30) ein starker Konkurrenzkanal ist: Es wird wesentlich mehr  $\text{H}_2$  gebildet als  $\text{H}_2\text{O}$  (die Sauerstoff-Bildung nach Gl. (5.31) wird hingegen bei der fs-Laseranregung nicht beobachtet).

Im Detail wird zur Durchführung der in Abb. 5.16 dargestellten Flugzeitmessungen zunächst eine Teilbedeckung Sauerstoff bei 600 K dosiert, womit andere Restgas-Verunreinigungen wie CO und Wasserstoff zunächst nicht auf dem Ruthenium adsorbieren können. Dazu wird der Ru(001)-Oberfläche  $^{18}\text{O}_2$  Sauerstoff über den Hintergrund angeboten (die Untersuchungen zur Wasserbildung werden mit dem  $^{18}\text{O}$ -Isotop durchgeführt, um so gegen das auf dem Kristall in geringen Mengen adsorbierende  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ -Wasser aus dem Restgas der UHV-Kammer zu diskriminieren). Die so dosierte O-Bedeckung kann durch Vergleich von CO-TPD mit Literaturdaten kalibriert werden [Fun99]. Im vorliegenden Fall wird die Sauerstoffdosierung entsprechend so angepasst, dass von einer O-Bedeckung von  $\theta_{\text{O}} \sim 0.6 \text{ ML}$  ausgegangen werden kann<sup>15</sup>. Zu dieser O-Vorbedeckung wird dann durch Sättigen mit  $\text{H}_2$  bei 95 K atomarer Wasserstoff koadsorbiert.

Die von diesem O/H/Ru(001)-Koadsorptionssystem in Abb. 5.16 beobachtete fs-laserinduzierte Wasserbildung ist nach der CO-Oxidation von CO/O/Ru(001) [Bon99, Fun99] ein zweites Beispiel eines Reaktionskanals, der bei thermischer Anregung nicht möglich ist,

<sup>15</sup>Frühere Untersuchungen zeigen, dass im Bereich von  $\theta_{\text{O}} \sim 0.4 - 0.54 \text{ ML}$  praktisch keine nachträgliche Koadsorption von H durch  $\text{H}_2$ -Dissoziation möglich ist, weshalb die O-Bedeckung leicht darüber gewählt wurde.



**Abbildung 5.16:** Flugzeitverteilung des bei fs-Laseranregung (absorbierte Fluenz  $F \sim 110 \text{ J/m}^2$ ) aus  $^{18}\text{O}_{\text{ad}} + 2\text{H}$  entstehenden  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , ausgehend von einem  $^{18}\text{O}/\text{H}/\text{Ru}(001)$ -Koadsorbatsystem bei 95 K (dabei ist  $\theta_{\text{O}} \sim 0.6 \text{ ML}$ , kalibriert über ein CO-TDS; s. [Fun99]), und Illustration der Messung.

sondern nur durch fs-Laseranregung initiiert werden kann. Die in Abb. 5.16 gemessene hohe Translationsenergie von  $\sim 1600 \text{ K}$  der desorbierenden Wassermoleküle deutet wie schon in der  $\text{H}_2$ -Bildung (Abschnitt 5.1.1) darauf hin, dass auch in diesem Fall eine nennenswerte Reaktionsbarriere überwunden werden muss und bei der Produktbildung Energie frei wird, die zumindest teilweise als Translationsenergie an das gebildete Wasser abgegeben wird (zum Vergleich beträgt die maximale phononische Oberflächentemperatur  $\sim 1200 \text{ K}$  unter den vorliegenden Anregungsbedingungen mit 130 fs–800 nm-Pulsen bei einer Fluenz  $F \sim 110 \text{ J/m}^2$ ). Zusammen mit ersten Ergebnissen aus Zwei-Puls-Korrelationsmessungen die (zumindest für eine schnelle Komponente) eine FWHM von  $\sim 2 \text{ ps}$  zeigen, ist dies wiederum eine klare Bestätigung für das Vorliegen eines nichtadiabatischen, elektronenvermittelten Energietransfermechanismus.

In Analogie zur elektronenvermittelten  $\text{CO}_2$ -Bildung [Bon99, Fun99] ist also davon auszugehen, dass der beobachteten fs-laserinduzierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildung ein ähnlicher Mechanismus zugrunde liegt: Zunächst ist das O-Atom so stark an das Ru-Substrat gebunden, dass die Ru-O-Bindung durch thermisches Heizen nicht genügend aktiviert werden kann, um eine Reaktion mit einem Koadsorbat zu erlauben. Bevor die thermische O-Aktivierung hierfür ausreicht, ist das Koadsorbat (H bzw. CO) längst von der Oberfläche desorbiert. Nur durch intensive fs-Laserpulse gelingt eine genügende Aktivierung der Ru-O-Bindung auf ultraschneller Zeitskala, sodass die Reaktion ( $\text{H}_2\text{O}$ - bzw.  $\text{CO}_2$ -Bildung) stattfinden kann. Dabei ist die O-Aktivierung also schnell genug, um mit der Konkurrenzreaktion der Desorption des Koadsorbats mitzuhalten, wobei jeweils die Desorptionsreaktion von  $\text{H}_2$  bzw. CO ein wichtiger paralleler Reaktionskanal ist, der eine deutlich höhere Ausbeute besitzt als die Wasserbildung bzw. CO-Oxidation. Der entsprechende elektronenvermittelte Energietransfermechanismus basiert nach DFT-Rechnungen am O/Ru(001)-Adsorbatsystems auf der transienten Besetzung eines 1.7 eV über dem Fermi-Niveau liegenden, antibindenden Zustands der Ru-O-Bindung, welcher nur für die extrem heißen Elektronen nach fs-Laseranregung nennenswert populiert werden kann ([Bon99]; s. auch Abb. 5.17).

### 5.3.2 Übersicht der Femtochemie-Untersuchungen auf Ru(001)

Wie sich alleine schon durch die beiden bisher vorgestellten  $\text{H}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Bildungsreaktionen nach fs-Laseranregung der Ru(001) andeutet, scheinen elektronenvermittelte Oberflächenre-

aktionen durchaus von allgemeinerer Bedeutung zu sein und sind nicht nur auf einige wenige Sonderfälle beschränkt. Dies zeigt die Übersicht der wichtigsten Ergebnisse aller bisher nach fs-Laseranregung untersuchten elementaren Reaktionen auf der Oberfläche von Ru(001) in Tab. 5.1 umso klarer: Für die Bildung von H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> ist nach intensiver fs-Laseranregung jeweils ein elektronenvermittelter Reaktionskanal verantwortlich, lediglich für die CO-Desorption ist der Substrat-Adsorbat-Energietransfermechanismus rein phononischen Ursprungs. Dies zeigt deutlich, dass heiße Elektronen generell Adsorbatatome in nichtadiabatischen Prozessen chemisch aktivieren können — im Kontrast zum herkömmlichen Bild der Anregung von Adsorbat-Kernbewegungen alleine durch Phononen.

Sämtlichen, durch nichtadiabatische Energietransferprozesse getriebenen Reaktionen in Tab. 5.1 gemeinsam sind die typischen Charakteristika einer relativ hohen Translationsenergie des desorbierenden Produktes sowie insbesondere einer Halbwertsbreite der Zwei-Puls-Korrelation im Bereich weniger Pikosekunden. Weiterhin liefert das elektronische Reibungsmodell in allen Fällen eine sehr gute Beschreibung der kompletten experimentell ermittelten Datensätze, was aufgrund der makroskopisch-qualitativen Natur und der Vielzahl Näherungen dieses Modells (s. Abschnitt 2.3.2) eigentlich erstaunlich ist. Dies zeigt, dass die Beschreibung des Adsorbat-Metallsubstrat-Komplexes durch gekoppelte, in sich thermalisierte Subsysteme des Adsorbates und der Substratelektronen bzw. -phononen trotz aller Vereinfachungen und des empirischen Charakters ein durchaus sinnvolles physikalisches Modell für die Energietransfermechanismen an Metalloberflächen ist.

Ein Vergleich der durch Anpassung an die H<sub>2</sub>- bzw. CO<sub>2</sub>-Daten erhaltenen Kopplungszeiten von  $\tau_{\text{el}}^{\text{H}}=180$  fs bzw.  $\tau_{\text{el}}^{\text{O}}=500$  fs zeigt, dass die H-Aktivierung etwa dreimal so schnell erfolgt wie die Aktivierung des Sauerstoffs. Um die erhaltenen Kopplungszeiten einschätzen zu können, sollten diese einem Vergleich mit den typischen Periodendauern der Schwingungsmoden, welche die Reaktionskoordinate zumindest teilweise beschreiben, standhalten. Im Falle der CO<sub>2</sub>-Bildung wurde sowohl experimentell als auch theoretisch gezeigt, dass dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt die Aktivierung der starken Ru-O-Bindung zugrunde

**Tabelle 5.1:** Zusammenfassung aller vorliegenden experimentellen und modellierten Daten der "femtochemisch" charakterisierten Reaktionen von Ru(001).

Adsorbat	Produkt	TOF	2PK	Wirkungs-	Reibungsmodell			Referenz
		$\langle E \rangle / 2k_{\text{B}}$ [K]	FWHM [ps]	querschnitt $\sigma_{\text{eff}}$ [cm <sup>2</sup> ]	$\tau_{\text{el}}$ [fs]	$\tau_{\text{ph}}$ [fs]	$E_{\text{a}}$ [eV]	
O(2x1)+CO	CO <sub>2</sub>	~1590	3	- <sup>a</sup>	500	-	1.8	[Bon99]
	CO	~640	20	$\sim 1.5 \cdot 10^{-18}$	-	1000	0.85	[Fun00]
D(1x1)	D <sub>2</sub>	~2000	~1	- <sup>a</sup>	360	-	1.35	hier
H(1x1)	H <sub>2</sub>			$\sim 6 \cdot 10^{-18}$	180	-		hier
O+H <sup>b</sup>	H <sub>2</sub> O	~1600	~2 <sup>c</sup>	(bisher nicht bestimmt)				hier

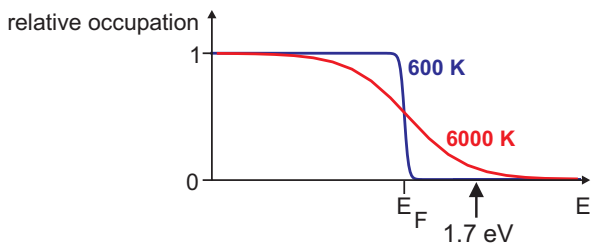
<sup>a</sup>nicht bestimmt.

<sup>b</sup>O-Bedeckung leicht über einer O-(2x2)-Schicht, gesättigt mit H (s. Text).

<sup>c</sup>vorläufiges Ergebnis für eine schnelle Komponente, (s. Text).

liegt. DFT-Rechnungen führen die Aktivierung auf die Bewegung des Sauerstoffs von dreifach koordinierten zu verbrückten Adsorptionsplätzen zurück ([Bon99, Hes02a]), welche im Wesentlichen durch eine frustrierte Translation von Sauerstoff parallel zur Oberfläche beschrieben werden. Für  $\theta_{\text{O}}=0.5$  ML wurde mittels EELS ("Electron Energy Loss Spectroscopy") eine entsprechende Translationsmode mit einer Periodendauer von 79 fs gefunden [Hes02a], was  $\sim 1/6$  der Kopplungszeit  $\tau_{\text{el}}$  entspricht. Dieses Ergebnis ist durchaus vergleichbar mit dem für die H-Aktivierung bei der  $\text{H}_2$ -Bildung nach den Betrachtungen in Abschnitt 5.1.5: Die Periodendauer der frustrierten Translationsmoden beträgt  $\sim 40\text{--}50$  fs [Shi94], was hier  $\sim 1/4$  bis  $\sim 1/5$  der Kopplungszeit  $\tau_{\text{el}}$  entspricht. In beiden Fällen erfolgt der Energietransfer vom Substrat ins Adsorbat durch den DIMET-Mechanismus also auf der Zeitskala von einigen ( $\sim 5$ ) Schwingungsperioden der für die Reaktion höchstwahrscheinlich zunächst relevanten Mode.

Man könnte nun den Standpunkt vertreten, dass die in Tab. 5.1 aufgeführten elektronenvermittelten Reaktionsmechanismen nur durch die extrem heißen Elektronenverteilungen nach fs-Laseranregung getrieben werden, unter den wesentlich kälteren thermischen Anregungsbedingungen aber irrelevant sind. Allerdings sind diese nur für eine Zeitskala  $\sim 1$  ps präsent, während die Wechselwirkungszeit für thermisch geheizte (sehr viel kühlere) Elektronen auf der Sekunden-Skala liegt. Wie Abb. 5.17 zeigt, ist beispielsweise die Elektronenpopulation 1.7 eV über dem Fermi-Niveau bei einer Elektronentemperatur von 6000 K um  $\sim 12$  Größenordnungen höher als die einer thermischen 600 K-Verteilung.



**Abbildung 5.17:** Vergleich zweier Fermi-Verteilungen von 6000 K und 600 K.

Bei den markierten 1.7 eV über dem Fermi-Niveau liegt z.B. nach DFT-Rechnungen gerade der für die  $\text{CO}_2$ -Bildung relevante, antibindende elektronische Zustand des O-(2x1)/Ru(001) Adsorbatsystems [Bon99] (s. Text).

Wenn man nun eine effektive Wechselwirkungsstärke (der angeregten Elektronen mit dem für die Reaktion relevanten elektronischen Zustand des Adsorbat-Substrat-Komplexes) als typische Zeitskala der Anregung (1 ps vs 1 s) mal der typisch verfügbaren Anzahl heißer Elektronen ( $10^{12}$  vs 1) definiert, ist das Ergebnis für beide Fälle vergleichbar. Dies impliziert, dass elektronenvermittelte Energietransferprozesse i.Allg. nicht nur nach fs-Laseranregung relevant sind, wobei aber deren genaue Bedeutung in einer chemischen Reaktion nahe am thermischen Gleichgewicht von den Eigenschaften des jeweiligen Systems abhängt.

## 5.4 Zusammenfassung

Die detaillierte Untersuchung der fs-laserinduzierten Wasserstoffdesorption von der mit einem Wasserstoff-Isotop (H oder D) gesättigten Ru(001)-Oberfläche zeigt, dass

- die rekombinative Wasserstoffdesorption von sowohl H<sub>2</sub> als auch D<sub>2</sub> vom Adsorbatsystem H/Ru(001) bzw. D/Ru(001) durch einen fs-Laserpuls initiiert werden kann;
- die desorbierenden Produkte H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub> Translationsenergien der Größenordnung  $E/(2k_{\text{B}}T) \sim 2000$  K besitzen;
- für den Desorptionsprozess eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit der Ausbeute  $Y(F)$  der Form  $Y \propto \langle F \rangle^3$  für beide Isotope vorliegt;
- der effektive Wirkungsquerschnitt für die H<sub>2</sub>-Desorption  $\sigma_{\text{eff}} \sim (6 \pm 4) \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2$  beträgt;
- Zwei-Puls-Korrelationsmessungen eine Halbwertsbreite in der Größenordnung von  $\sim 1$  ps für sowohl die H<sub>2</sub>- als auch D<sub>2</sub>-Desorption ergeben, was eindeutig auf der Skala der Equilibrierung zwischen Elektronen und Phonon im Substrat liegt;
- in den Desorptionsausbeuten zwischen H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> ein Verhältnis von  $\sim 10:1$  bei einer Fluenz von  $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$  aufgrund des Massenverhältnis der Isotope von 1:2 besteht.

Hieraus ergibt sich eindeutig, dass die fs-laserinduzierte Wasserstoffdesorption auf einem relativ effizienten, nichtadiabatischen Energietransfermechanismus aus den (durch den Laserpuls angeregten) Substratelektronen in die Adsorbat-Kernbewegungen beruht — was im Gegensatz zum traditionellen Bild einer thermisch aktivierten Oberflächenreaktion steht, in der alleine phononische Anregungen ("Stöße") das System über die Reaktionsbarriere im elektronischen Grundzustand treiben.

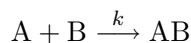
Sämtliche der o.g. experimentellen Daten lassen sich sehr gut durch das elektronische Reibungsmodell nach Abschnitt 2.3.2 unter Verwendung der Parameter

$$\begin{array}{c}
 E_{\text{a}} = 1.35 \text{ eV}, \\
 \tau_{\text{el}}^{\text{H}} = 180 \text{ fs} \quad \text{und} \quad \tau_{\text{el}}^{\text{D}} = 360 \text{ fs}
 \end{array}
 \tag{5.33}$$

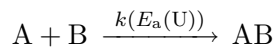
beschreiben. Dabei charakterisieren die Kopplungszeiten  $\tau_{\text{el}}$  die typischen Zeitskalen des Energietransfers zwischen den Substratelektronen und dem jeweiligen Adsorbat, sowie  $E_{\text{a}}$  die Aktivierungsenergie des elektronenvermittelten Anregungsprozesses.

Wie in den oben gefunden Kopplungszeiten erkennbar, ist die fs-Laseranregung *isotopenselektiv*, d.h. in einer gemischten Schicht aus H- und D-Atomen erfolgt die Schwingungsanregung der H-Atome deutlich vor derjenigen der D-Atome. Dies erlaubt erstmals Einblicke in den lokalen Charakter der Wasserstoffbildung durch Untersuchungen an Isotopen-gemischten Adsorbatschichten. Regt man eine solche Adsorbatschicht mit dem fs-Laserpuls an, werden zunächst nur die H-Atome stark (translations-)angeregt, während die D-Atome noch (relativ) "kalt" bleiben. Messungen der fs-laserinduzierten Ausbeuten für verschiedene Isotopenzusammensetzungen der Adsorbatschicht im Vergleich zu den jeweiligen statistischen, thermisch

aktivierten Wasserstoffausbeuten zeigen, dass die rekombinative Wasserstoff-Desorption *nicht* nach



abläuft, sondern ein kollektiver Reaktionsmechanismus vorhanden ist: Die in die Geschwindigkeitskonstante nach  $k=k_0 \cdot e^{-E_a/(k_B T)}$  eingehende Aktivierungsenergie  $E_a$  hängt dabei von der transienten, lokalen chemischen Umgebung  $U(t)$  der Reaktanden ab, sodass von einer Reaktion der Wasserstoffdesorption gemäß



auszugehen ist. Diesem kollektivem Mechanismus zugrunde liegt die dynamische Promotion der Reaktion der beiden Reaktanden über die indirekten Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen durch Anregung (Auslenkung) der benachbarten Wasserstoffatome. Eine erste einfache Modellierung zeigt, dass dieser Effekt durch eine lineare Abhängigkeit der Aktivierungsenergie für die Reaktion der beiden Reaktanden von der mittleren Anregung (bzw. Temperatur) des umgebenden Adsorbates beschrieben werden kann.

Diese Einblicke können nur durch die Isotopenselektivität der fs-Laseranregung erhalten werden, ihre Implikationen sollten aber genauso im Fall der thermisch aktivierten Chemie nahe am Gleichgewicht Geltung besitzen. Es ist also anzunehmen, dass auch die thermischen Desorptionseignisse "kollektiv" verlaufen: Die Einzelereignisse der thermischen Wasserstoff-Desorption laufen höchstwahrscheinlich bevorzugt dann ab, wenn die lokalen atomaren Auslenkungen in der Umgebung die Reaktionsbarriere erniedrigen (dies kann prinzipiell auch als lokale Fluktuation in der Temperatur betrachtet werden).

Darüber hinaus zeigt die Betrachtung der Wasserstoffdesorption im Kontext der weiteren bereits untersuchten, "femtochemischen" Reaktionen auf Ru(001), dass in den meisten Fällen ein nichtadiabatischer, elektronenvermittelter Energietransfermechanismus eine Rolle spielt — die direkte, nichtadiabatische Kopplung zwischen elektronischen Freiheitsgraden und der Adsorbat-Kernbewegung scheint also generelle Relevanz zu besitzen.

Die o.g. Daten stellen eine geeignete Basis für verschiedene weitergehende theoretische Modellierungen dar, durch die ein noch detaillierteres Verständnis der mikroskopisch in einfachen Oberflächenreaktionen ablaufenden Prozesse erreichbar sein sollte. Von experimenteller Seite wird zusätzlich eine zustandsaufgelöste Charakterisierung der internen Freiheitsgrade des desorbierten Wasserstoffmoleküls, welche derzeit in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wird, Einblicke in den Produktzustand der Reaktion liefern (wobei erste Auswertungen zeigen, dass sowohl die Molekülrotation als auch die -vibration ähnlich hoch angeregt sind wie die Translation, also jeweils Besetzungsverteilungen  $\gtrsim 1000$  K vorliegen, was auf eine weitgehende Thermalisierung der internen Molekülfreiheitsgrade hindeutet).