

7 Zusammenfassung und Ausblick

Um ein fundamentales Verständnis der in Oberflächenreaktionen relevanten Mechanismen zu erreichen, ist ein mikroskopischer Einblick in die ultraschnelle Reaktionsdynamik an Oberflächen unerlässlich. Während in den letzten Jahrzehnten ein gewisses Verständnis vieler *statischer* Oberflächeneigenschaften im thermodynamischen Gleichgewicht erreicht wurde, sind die komplexen *dynamischen* Prozesse der eigentlichen Reaktionen deutlich weniger gut verstanden. Die vorliegende Arbeit soll einen Beitrag zur Aufklärung der grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen in der Oberflächenphysik und -chemie leisten: Dazu wurden die *dynamischen* bzw. *statisch-strukturellen* Eigenschaften jeweils eines prototypischen Adsorbatsystems untersucht: Die ultraschnelle Reaktionsdynamik von Wasserstoff sowie die Grenzflächenstruktur von Wasser auf Ru(001). In beiden Fällen konnten dabei zunächst unerwartete Phänomene charakterisiert und damit neue Einblicke in die Adsorbat–Oberflächen–Wechselwirkungsmechanismen sowohl aus dynamischer als auch statisch-struktureller Perspektive gewonnen werden.

Ultraschnelle Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf Ru(001)

Im traditionellen Bild einer thermisch aktivierten Oberflächenreaktion treiben alleine phononische Anregungen ("Stöße") das System über die Reaktionsbarriere im elektronischen Grundzustand. Im Kontrast dazu zeigen Untersuchungen der Adsorption [Aue01, Ger01, Nie02a], dass die Anregung von Substratelektronen scheinbar eine wichtige Rolle für die Energiedissipation im Adsorbat–Oberflächen–System spielt. Um Einblick in die Bedeutung derartiger Prozesse von der "anderen Seite der Reaktionsbarriere" zu erlangen, wurden in der vorliegenden Arbeit die relevanten Energietransfermechanismen für einen Umkehrprozess der Adsorption, die rekombinative Wasserstoffdesorption, untersucht.

Zur experimentellen Charakterisierung der Reaktionsdynamik der Wasserstoffbildung nach $H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_{2,gas}$ wurde das Wasserstoff/Ru(001)–Adsorbatsystem mit intensiven, ultrakurzen Laserpulsen (130 fs, 800 nm) angeregt. Da die elementaren Energietransferprozesse zwischen den drei qualitativ verschiedenen Freiheitsgraden des Systems (Adsorbat–Kernbewegung, elektronische Anregungen und Gitterschwingungen der Oberfläche) auf einer fs- bis ps-Zeitskala ablaufen, ist ihre Diskriminierung nur über die *selektive* ultraschnelle Anregung des elektronischen Systems durch Absorption von fs-Laserpulsen möglich. In Abhängigkeit dieser Anregung wurde dann die Ausbeute an desorbiertem Wasserstoff gemessen.

Die rekombinative Wasserstoffdesorption von einer H(1x1)–Adsorbatschicht auf Ru(001) läuft thermisch ohne weiteres ab [Feu85], sodass es zunächst nicht überrascht, dass auch "ultraschnelles Heizen" der wasserstoffbedeckten Oberfläche durch den fs-Laserpuls zur Wasserstoffdesorption führt. Die genaue Analyse ergab aber eine Translationsenergie von ~ 2000 K für die mittels fs-Laserpuls desorbierten Wasserstoffmoleküle, während sich die thermische Desorption im Temperaturbereich von 200–550 K abspielt. Dies ist ein erster Hinweis auf qualitativ stark voneinander abweichende Reaktionsmechanismen.

Eine Identifikation des relevanten Anregungsmechanismus gelang durch Messung der Desorptionsausbeute in Abhängigkeit des zeitlichen Abstandes zweier fs-Laserpulse, der so genannten Zwei-Puls-Korrelation: Dabei fand sich eine Halbwertsbreite der Korrelationsfunktion von ~ 1 ps, welche klar auf der Zeitskala des Abkühlens der "heißen" Elektronen an die Phononen liegt. Somit konnte die rekombinative Wasserstoffdesorption nach fs-Laseranregung eindeutig einem elektronenvermittelten Anregungsmechanismus zugeordnet werden. Damit konsistent ist auch die ermittelte nichtlineare Fluenzabhängigkeit der Ausbeute Y mit $Y \propto \langle F \rangle^3$. Das Szenario eines direkten Energietransfers von den "heißen" Elektronen in die Adsorbat-Kernbewegung nach dem DIMET-Bild ("Desorption induced by multiple electronic transitions") wurde weiter durch den gemessenen Isotopeneffekt in den Ausbeuten bestätigt: Die fs-laserinduzierte Wasserstoffausbeute für H/Ru(001) beträgt bei einer absorbierten Fluenz von $\langle F \rangle = 60 \text{ J/m}^2$ ungefähr das *zehnfache* derjenigen für D/Ru(001). Dies lässt sich qualitativ anhand der Konkurrenz zwischen der elektronenvermittelten Schwingungsanregung des Adsorbates und deren -relaxation verstehen, da das schwerere Isotop pro Anregungszyklus weniger Translations- bzw. Schwingungsenergie aufnimmt.

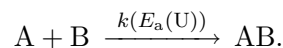
Im Rahmen des theoretischen Modells der elektronischen Reibung [Bra95] wird der Anregungsgrad der verschiedenen Freiheitsgrade des Adsorbat-Oberflächen-Systems durch thermische Besetzungsverteilungen charakterisiert ("Wärmebäder"): T_{el} für die Substratelektronen, T_{ph} für die Substratphononen und T_{ads} für die Kernbewegung des Adsorbats. Anhand der im elektronischen Reibungsmodell abgeleiteten Ausdrücke für die Reaktionsausbeute [Bra95] gelang eine Modellierung der o.g. experimentellen Daten. Trotz der vielen in das Modell eingehenden Näherungen konnten *alle* gemessenen Datensätze *simultan* sehr gut mit den Parametern

$$E_a = 1.35 \text{ eV},$$

$$\tau_{\text{el}}^{\text{H}} = 180 \text{ fs} \quad \text{und} \quad \tau_{\text{el}}^{\text{D}} = 360 \text{ fs}$$

beschrieben werden, wobei die beiden Kopplungszeiten $\tau_{\text{el}}^{\text{H}}$ und $\tau_{\text{el}}^{\text{D}}$ die charakteristischen Zeitskalen für den Energietransfer zwischen Substratelektronen und dem H- bzw. D-Adsorbat widerspiegeln sowie E_a die Aktivierungsenergie im Rahmen des elektronenvermittelten Anregungsprozesses darstellt. Wie man anhand der Kopplungszeiten erkennt, geschieht der fs-laserinduzierte Energietransfer in die H-Atome aufgrund ihrer halb so großen Masse doppelt so schnell wie in die D-Atome ($\tau_{\text{el}}^{\text{H}} : \tau_{\text{el}}^{\text{D}} = 1 : 2$).

Die fs-Laseranregung ist somit *isotopenselektiv*, d.h. in einer gemischten Schicht aus H- und D-Atomen erfolgt die Schwingungsanregung der H-Atome vor derjenigen der D-Atome (vgl. Abb. 7.1). Dies erlaubt Experimente an gemischten Schichten aus H- und D-Atomen, wodurch die Untersuchung des lokalen Charakters der Wasserstoffbildung erstmals möglich wurde: Für eine alleine auf der Rekombination zweier Atome nach $A+B \rightarrow AB$ beruhende Reaktion würde man Ausbeutenverhältnisse zwischen H_2 , HD und D_2 entsprechend der statistischen Isotopenverteilung der jeweiligen Adsorbatschicht erwarten; spielt jedoch der Anregungsgrad der lokalen chemischen Umgebung eine Rolle, sind die Zusammenhänge deutlich komplexer. In der Tat konnte nachgewiesen werden, dass die Wasserstoffbildung mit einer Geschwindigkeitskonstanten k abläuft, welche von der lokalen chemischen Umgebung U abhängt (die nach fs-Laseranregung zeitabhängig ist):



Qualitativ wird dies durch Abb. 7.1 verdeutlicht: Betrachtet man die D_2 -Bildung in einer angeregten chemischen Umgebung ("heiße Adsorbatschicht", hier realisiert durch die schneller angeregte H-Umgebung), so ist die Reaktionsbarriere aufgrund von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungseffekten abgesenkt und damit die D_2 -Bildung aus den beiden D-Atomen wahrscheinlicher als in einer reinen, "kälteren" D-Umgebung¹. Dies ist also eine Art *dynamischer Promotionseffekt*, dem (analog den aus der heterogenen Katalyse bekannten statischen Promotionseffekten) die indirekte, substratvermittelte Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung zugrunde liegt — es tritt somit ein kollektiver Reaktionsmechanismus für die Wasserstoffbildung unter Einbeziehung von über die beiden Reaktanden hinausgehenden Adsorbatspezies auf. Die gemessenen Daten konnten mit einem empirischen Modell, in welchem die Aktivierungsenergie der Wasserstoffbildung mit der thermischen Anregung der Umgebung modifiziert wird, gut beschrieben werden.

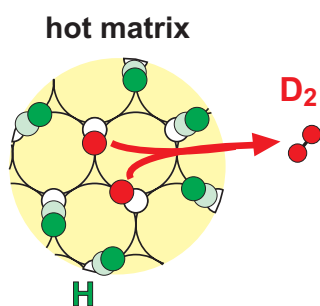


Abbildung 7.1: Kollektiver Mechanismus der D_2 -Bildung

Betrachtet man die thermische Desorption von Wasserstoff, so ist die Struktur des thermischen Desorptionsspektrums auf eine Schwächung der Wasserstoff-Oberflächenbindung mit zunehmender Bedeckung zurückzuführen [Feu85], was ebenfalls eine Konsequenz der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ist. Da dies auch der Wechselwirkungsmechanismus ist, auf dem der oben diskutierte Einfluss der lokalen chemischen Umgebung beruht, ist anzunehmen, dass auch die thermischen Desorptionseignisse "kollektiv" verlaufen: Die Einzelereignisse der thermischen Desorption laufen höchstwahrscheinlich bevorzugt 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). Da nahe am thermischen Gleichgewicht der Anregungsgrad für beide Isotope gleich ist, kann dies in der thermischen Desorption jedoch nicht aufgelöst werden. Der Einfluss derart feiner, dynamischer Fluktuationen der lokalen atomaren Struktur auf die Reaktionsbarriere in einer Adsorbatschicht konnte erstmals in dieser Arbeit unter Ausnutzung der Isotopenselektivität der fs-Laseranregung nachgewiesen und analysiert werden.

Grenzflächenstruktur von Wasser auf Ru(001)

Zur Aufklärung der Grenzflächenstruktur von Wasser auf Ru(001) wurden dünne Eisfilme durch Schwingungsspektroskopie untersucht. Dabei war insbesondere durch die theoretische Vorhersage einer Teildissoziation [Fei02] die Struktur der ersten Wasserlage auf der Oberfläche von zentralem Interesse. Der Einsatz der Methode der breitbandigen IR-VIS-Summenfrequenzerzeugung (IR-VIS-SFG) ermöglichte dabei die Charakterisierung der Wasserstoff-Brückenschwingungen in nur wenigen Lagen dicken Wasserfilmen. Die Sensitivität dieser Methode für derart dünne Schichten ergibt sich aus der Tatsache, dass der SFG-Prozess ein nichtlinearer optischer Prozess zweiter Ordnung ist und damit für inversionssymmetrische Medien (was sowohl Eis im Volumen als auch der Ruthenium-Einkristall sind) nur auf deren Grenzflächen sensitiv ist (hier die Wasser/Ru- und die UHV/Wasser-Grenzfläche).

Die Analyse der bedeckungsabhängigen SFG-Messungen an D_2O im Schwingungsbereich der Wasserstoff-Brückenbindungen (~ 2000 - 2800 cm^{-1}) ergab, dass D_2O auf Ru(001) bei allen Schichtdicken sehr ähnliche, für intakte Wassermoleküle charakteristische Wasserstoff-Brücken

¹Umgekehrt wird die H_2 -Bildung durch benachbarte D-Atome gegenüber der reinen H-Schicht unwahrscheinlicher (s. Abschnitt 5.2); der Einfachheit halber wird hier jedoch nur die D_2 -Bildung diskutiert.

ausbildet und dabei in der ersten Bilage keine freien, ins UHV ragenden OD-Spezies besitzt. Weiterhin konnte bestimmt werden, dass sich der von den Grenzflächen beeinflusste Bereich nur über eine Dicke von ~ 4 Bilagen erstreckt, in welchem sich ein gewisser Grad von Protonenordnung ausbildet — weitere Schichten haben bereits die Eis-Volumenstruktur und tragen nicht mehr zum SFG-Signal bei.

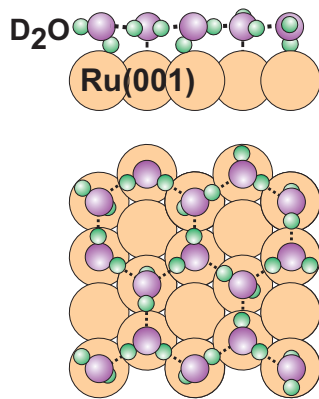


Abbildung 7.2: "H-down"-Struktur für Wasser/Ru(001).

Für die Struktur der ersten Bilage Wasser auf Ru(001) ergibt sich somit, dass weder die ursprünglich akzeptierte, aus Eis im Volumen abgeleitete Bilagen-Struktur [Thi87] noch die theoretisch vorgeschlagene halb-dissoziierte Struktur [Fei02] im realen System vorliegen. Unter den Randbedingungen aller zur Verfügung stehenden experimentellen Daten (insbesondere der LEED-Strukturdaten [Hel95b]) ist die in Abb. 7.2 dargestellte "H-down"-Struktur in einer relativ großen, lateral nicht protonengeordneten, Einheitszelle am plausibelsten: Hierbei bilden sich, zusätzlich zu den Wasserstoff-Brücken zwischen intakten Wassermolekülen in der Bilage, DOD \cdots Ru-Bindungen zur Oberfläche hin aus. Dies wurde weiter durch Versuche zur Isotopenmischung (welche für D₂O-Inseln und koadsorbiertes H in Form von HOD nachweisbar sein müsste, wenn eine Teildissoziation des Wassers in OD+D vorliegen würde) und Messungen der Bedeckungsabhängigkeit der Austrittsarbeit bestätigt [Gah03b]. Eine ähnliche "H-down"-Struktur wurde jüngst auch für H₂O/Pt(111) vorgeschlagen [Oga02, Men02a].

Darüber hinaus zeigen die an dünnen Eisfilmen durchgeführten Messungen, dass sich Eisschichten einiger Bilagen zumindest in zweierlei Hinsicht von Eis im Volumen unterscheiden: Zum einen geschieht der Übergang von der gestörten Grenzflächenstruktur zur Volumenstruktur in $\lesssim 4$ BL, was bei Gültigkeit der Eisregeln *nicht* zulässig wäre [Pet99], zum anderen unterscheidet sich die molekulare Diffusivität in der amorphen Phase deutlich von der dickeren Eisschichten [Smi00].

Ausblick

Der Nachweis und die genaue Charakterisierung eines relativ effizienten, elektronenvermittelten Anregungskanal für die Wasserstoffbildung auf Ru(001) sollte eine geeignete Basis vor allem für weitergehende theoretische Studien sein, um genauere Einblicke in den Ablauf und die Relevanz der elektronenvermittelten Energietransferprozesse in Oberflächenreaktionen zu bekommen. Weitere hierfür hilfreiche Datensätze werden auch aus der derzeit noch laufenden zustandsaufgelösten Charakterisierung der internen Freiheitsgrade der desorbierenden Wasserstoffmoleküle resultieren. Die erstmalige Beobachtung des dynamischen Einflusses von Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen auf die lokale Reaktionsbarriere zeigt, dass auch ein experimenteller Zugang zur relativ komplexen, mikroskopischen Dynamik von Oberflächenreaktionen möglich ist.

Hinsichtlich der Wasseradsorption stellt die vorliegende Arbeit mit der Aufklärung einer "H-down"-artigen Bilagenstruktur zusammen mit den Daten zur Reichweite der Protonenordnung einen wichtigen experimentellen Beitrag zum Verständnis der Wasser-Oberflächen-Wechselwirkung dar. Die Diskrepanz der dichtefunktionaltheoretischen Ergebnisse zur experimentell gefundenen Wasser-Adsorptionsstruktur zeigt, dass offenbar Probleme in der theoretischen

schen Behandlung von schwach gebundenen, komplexeren Adsorbatsystemen auf Oberflächen bestehen. Ein umfassenderes Verständnis der Wasser-Adsorptionsstruktur sollte aber sowohl von theoretischer als auch experimenteller Seite möglich sein, und eine Konvergenz der experimentellen und theoretischen Modellvorstellungen sollte wichtige weitere Erkenntnisse für die vielfach relevanten Wassergrenzflächen mit sich bringen.

Beide Untersuchungen zeigen, dass das in der Einleitung angesprochene "ultimative Ziel" eines mikroskopischen, "Filmsequenz-artigen" Verständnisses der Prozesse einfacher Oberflächenreaktionen auf atomarer Längen- *und* Zeitskala sehr ehrgeizig gesteckt ist. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch, dass sowohl zur Untersuchung komplexer dynamischer als auch struktureller Phänomene geeignete experimentelle Methoden vorliegen. Die Kombination der beiden, in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Methoden zur zeitaufgelösten Schwingungsspektroskopie mittels Summenfrequenzerzeugung nach fs-Laseranregung einer Reaktion, besitzt das Potential, in nicht allzu ferner Zukunft dem o.g. Ziel (zumindest an einem geeigneten Adsorbatsystem) relativ nahe zu kommen.

