

Kurzfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung der grundlegenden Wechselwirkungsmechanismen in der Oberflächenphysik und -chemie zu leisten. Dazu wurden die *dynamischen* bzw. *statisch-strukturellen* Eigenschaften jeweils eines prototypischen Adsorbatsystems untersucht: Zum einen die ultraschnelle Reaktionsdynamik von Wasserstoff auf der Ru(001)-Oberfläche und zum anderen die Grenzflächenstruktur von Wasser auf Ru(001).

Die Untersuchung der Reaktionsdynamik der rekombinativen Wasserstoffbildung nach $H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_{2, gas}$ erfolgte dabei durch Anregung des Wasserstoff/Ru(001)-Adsorbatsystems mit intensiven, ultrakurzen Laserpulsen (130 fs, 800 nm), wodurch die Analyse der elementaren Energietransferprozesse zwischen den drei qualitativ verschiedenen Freiheitsgraden des Systems (Adsorbat-Kernbewegung, elektronische Anregungen und Gitterschwingungen der Oberfläche) ermöglicht wird. Im Vergleich zur thermisch ablaufenden rekombinativen Wasserstoffdesorption [Feu85], liegt dem fs-laserinduzierten Reaktionsprozess eindeutig ein elektronenvermittelter Energietransfermechanismus zugrunde — die Wasserstoffdesorption verläuft also *nicht* nach der konventionellen Vorstellung auf der Grundzustandspotentialfläche getrieben durch "Stöße" der Oberflächenatome. Die experimentell ermittelten Daten lassen sich sehr gut durch das elektronische Reibungsmodell [Bra95] beschreiben, wobei sich die charakteristischen Kopplungszeiten für den Energietransfer zwischen Substratelektronen und dem H- bzw. D-Adsorbat zu $\tau_{el}^H = 180$ fs und $\tau_{el}^D = 360$ fs ergeben (bei einer Aktivierungsenergie von $E_a = 1.35$ eV).

Desweiteren wurde (charakteristisch für einen elektronenvermittelten Energietransfermechanismus) ein großer Isotopeneffekt in der Ausbeute zwischen der H₂- und D₂-Bildung von $\sim 10:1$ gefunden. Somit besitzt die fs-Laseranregung eine Isotopenselektivität, durch die in Experimenten an gemischten Adsorbatschichten aus H- und D-Atomen ein lokaler Einblick in den Reaktionsmechanismus gelang. Danach besitzt die Wasserstoffbildung eine von der transienten lokalen Umgebung $U(t)$ abhängende Reaktionsbarriere E_a und läuft genau genommen mit einer Geschwindigkeitskonstanten $k(E_a(U))$ ab. Mikroskopisch ist der Reaktionsmechanismus also kollektiv: Nicht direkt an der Reaktion beteiligte Atome beeinflussen die Höhe der Reaktionsbarriere.

Zur Aufklärung der Grenzflächenstruktur von Wasser (D₂O) auf Ru(001) wurden Eisfilme einiger Wasserlagen schwingungsspektroskopisch mittels Summenfrequenzerzeugung untersucht. Die Analyse der bedeckungsabhängigen SFG-Messungen an D₂O im Schwingungsbereich der Wasserstoff-Brückenbindungen (~ 2000 - 2800 cm⁻¹) ergab für die erste Wasserlage auf der Oberfläche eine Struktur, die im Widerspruch sowohl zur ursprünglich akzeptierten, aus Eis im Volumen abgeleiteten Struktur [Thi87], als auch der theoretisch vorgeschlagenen teildissoziierten Struktur [Fei02] steht: Unter Berücksichtigung aller für das System verfügbaren experimentellen Daten ist eine "H-down"-Struktur, bei der die Wassermoleküle (zusätzlich zu den Wasserstoff-Brücken in der Bilage) DOD $\cdot\cdot$ Ru-Bindungen zur Oberfläche hin ausbilden, am plausibelsten. Darüber hinaus erlaubten Experimente an etwas dickeren Filmen Einblick in weitere Eigenschaften der Wassermoleküle in der Nähe der Grenzflächen.

Publikationen

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit:

Ch. Hess, S. Funk, M. Bonn, D.N. Denzler, M. Wolf und G. Ertl. Femtosecond dynamics of chemical reactions at surfaces. *Applied Physics A* 71, (2000) 477.

D.N. Denzler, Ch. Hess, S. Funk, G. Ertl, M. Bonn, C. Frischkorn und M. Wolf. Surface femtochemistry: Ultrafast reaction dynamics driven by hot electron mediated reaction pathways. *Femtochemistry and femtobiology — Ultrafast dynamics in molecular science*, Editoren: A. Douhal und J. Santamaria (World Scientific, Singapore, 2002) 652.

C. Frischkorn, M. Wolf, D.N. Denzler, Ch. Hess und G. Ertl. Ultrafast dynamics of recombinative desorption of hydrogen from a Ru(001) surface. *Ultrafast Phenomena XIII*, Editoren: R.J.D. Miller, M.M. Murnane, N.F. Scherer, and A. Weiner (Springer, Berlin, 2002) 337.

D.N. Denzler, S. Wagner, M. Wolf und G. Ertl. Isotope effects in the thermal desorption of water from Ru(001). *Surface Science* 532, (2003) 113.

D.N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf und G. Ertl. Electronic excitation and dynamic promotion of a surface reaction. Eingereicht 04/03 bei *Physical Review Letters*.

D.N. Denzler, Ch. Hess, R. Dudek, S. Wagner, Ch. Frischkorn, M. Wolf und G. Ertl. The interfacial structure of water on Ru(001) investigated by vibrational spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, in Druck (07/2003).

D.N. Denzler, C. Frischkorn, M. Wolf und G. Ertl. Recombinative desorption of hydrogen from a Ru(001) surface induced by near-infrared femtosecond laser pulses. In Vorbereitung für *Journal of Physical Chemistry B*.

D.N. Denzler, C. Gahl, S. Wagner, R. Dudek, J. Stähler, C. Frischkorn, U. Bovensiepen, M. Wolf und G. Ertl. Structural implications from the vibrational and electronic properties of the first layers of D₂O on Ru. In Vorbereitung für *Journal of Physical Chemistry B*.

Frühere Publikationen zum selben Themenkomplex:

M. Bonn, D.N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S.-S. Wellershoff und J. Hohlfeld. Ultrafast Electron Dynamics at Metal Surfaces: Competition between Electron-Phonon Coupling and hot Electron Transport. *Physical Review B* 61, (2000) 1101.

S. Funk, M. Bonn, D.N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf und G. Ertl. Desorption of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond Laser Pulses. *Journal of Chemical Physics* 112, (2000) 9888.

M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D.N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl. Phonon- versus electron-mediated Desorption and Oxidation of CO on Ru(0001). *Science* 285, (1999) 1042.

Abstracts und Preprints sind verfügbar unter <http://www.fhi-berlin.mpg.de/femtos>.

Danksagung

Für die Möglichkeit der Durchführung dieser Arbeit in der Abteilung Physikalische Chemie am Fritz–Haber–Institut möchte ich zunächst ganz herzlich Herrn Ertl danken. Seine äußerst wohlwollende Unterstützung hat sehr zum Gelingen der vorliegenden Arbeit beigetragen.

Martin Wolf sei für seine gute Betreuung meiner Arbeit und stete Diskussionsbereitschaft gedankt, was maßgeblichen Anteil daran hatte, dass sich meist doch noch ein Lösungsweg aufzeigte wenn die physikalischen Schwierigkeiten wiedereinmal zu gewaltig erschienen. Herrn Schwentner danke ich für sein Interesse als Zweitgutachter an dieser Arbeit, sowie die Diskussionsbereitschaft und stets freundliche Aufnahme in seinem Gruppenseminar.

Christian Hess, Steffen Wagner und Raymond Dudek haben Teile der Experimente mit mir durchgeführt und ich möchte ihnen für die angenehme und fröhliche Arbeitsatmosphäre herzlich danken. Insbesondere sind dabei die Mitarbeit von Christian Hess in den Anfängen des H₂- und SFG-Projektes, sowie der große Einsatz und die wesentliche Unterstützung durch Steffen Wagner bei den langwierigen Versuchsreihen zum Wasseradsorptionssystem zu erwähnen. Christian Frischkorn danke ich für einige Auswertungen der H₂-Daten. Für ihre Beiträge danke ich auch den Praktikanten Juliane Fry, Patrick Kirchmann und Julia Stähler.

Miguel Rodriguez danke ich für die Aufbereitung der Spektren aus der HITRAN-Datenbank, sowie Peter Feibelman und Georg Held für den kollegialen Umgang und die Denkanstöße bezüglich des Wasseradsorptionssystems in zahlreichen email-Diskussionen.

Die Mitglieder der Arbeitsgruppe Hertel haben sehr zum freundlichen Arbeitsklima "im F-Gebäude" beigetragen; Axel Hagen, Tobias Hertel, Gunnar Moos, Hendrik Ulbricht und Renju Zacharia, möchte ich für so manche Hilfestellung, unzählige Diskussionen und viele lustige Essenspausen danken. Mit Cornelius Gahl teilte ich mir zu Beginn der Arbeit das Labor und gegen Ende hatten wir dann beide eine gewisse Wasser-Passion, weshalb ich mich bei ihm für viele anregende Gespräche bedanke. Den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppe Wolf danke ich für die immer nette Atmosphäre in unseren gemeinsamen Gruppenseminaren.

Desweiteren danke ich allen Mitarbeitern des "Fritz" sehr für die überaus freundliche und effektive Arbeitsumgebung am Institut. Insbesondere sei dabei den mechanischen und elektronischen Werkstätten, stellvertretend Herrn Tesky und Herrn Heyne, gedankt. Dem Glasbläser, Herrn Müller, danke ich für die Hingabe bei der Konstruktion des Feulner-Cup. Darüberhinaus danke ich allen begeisterten Fussballern am Fritz für die vielen schönen Abende im Park neben dem Institut oder auch mal in Golm.

Meiner Familie danke ich für die wunderbare Unterstützung, insbesondere auch Werner für die erneute "Bekehrung" zu den manchmal immernoch neuen Rechtschreibregeln.

Akademischer Lebenslauf

Daniel N. Denzler

*01.12.1972 in Freudenstadt

Ausbildung

- | | |
|-------------|--|
| 07/92 | Abitur, Technisches Gymnasium Freudenstadt |
| 08/92–10/93 | Zivildienstleistender im Rettungsdienst, DRK Freudenstadt |
| 10/93–09/95 | Grundstudium der Physik, Universität Konstanz; Vordiplom |
| 10/95–09/96 | Physikstudium, University of Edinburgh, Schottland |
| 10/95–03/00 | Physikstudium, Freie Universität Berlin
Schwerpunkte: Laser- und Festkörperphysik, Physikalische Chemie |
| 01/98–08/99 | Diplomarbeit am Fritz-Haber-Institut der MPG |
| 03/00 | Diplom am Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin
"mit Auszeichnung" |
| 06/00–05/03 | Anfertigung der Doktorarbeit am Fritz-Haber-Institut,
Abteilung Physikalische Chemie von Prof. Dr. Gerhard Ertl |

Studien-Praktika

- | | |
|-------------|--|
| 02/97-03/97 | Deutsch-Polnische Industrie- und Handelskammer Warschau, Polen
Mitarbeit im Tätigkeitsfeld eines Umwelt-Area-Managers |
| 07/97-10/97 | Cluster Research Group, University of Hawaii, Honolulu, USA
Forschung zur Lumineszenz kolloidaler Nanostrukturen |

