

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird die Umsetzung des in Abbildung 1.2 schematisch dargestellten experimentellen Konzepts beschrieben. Dieses ermöglicht es erstmalig, Zwei-Photonen-Photoemission und den zustandsaufgelösten Nachweis photo-desorbierter Moleküle unter identischen Rahmenbedingungen durchzuführen, das heißt insbesondere, dass die Photoemission und -desorption an derselben Probe mit denselben Lichtpulsen untersucht werden kann. Durch die Verwendung ultrakurzer Laserpulse wird es zudem möglich sein, auf einer Femtosekunden-Zeitskala elektronisch angeregte Zustände an Oberflächen abzufragen oder zu manipulieren.

Die Planung und der Aufbau der Messapparatur stellt auf Grund der Vielzahl ihrer komplexen Komponenten eine experimentelle Herausforderung dar. So müssen die Untersuchungen an hochreinen Oberflächen im Ultra-Hoch-Vakuum durchgeführt werden. Zur Präparation und Charakterisierung solcher Oberflächen müssen die entsprechenden Geräte in die Apparatur integriert werden. Der Probenaufbau soll so beschaffen sein, dass Temperaturen zwischen 90 und 1200 K erreicht werden können. Für die Durchführung der Photoemissions- und Photodesorptions-Experimente werden zwei miteinander synchronisierte Lasersysteme benötigt. Ein Lasersystem erzeugt die ultrakurzen Laserpulse, welche die Photoemission und -desorption initiieren. Das zweite Lasersystem wird für den zustandsaufgelösten Nachweis der Moleküle benötigt, der auf dem Prozess der resonanten Mehrphotonenionisation beruht. Der Nachweis der zustandsselektiv erzeugten Ionen erfolgt mit einem speziell für diesen Zweck konstruierten Detektor. Die Photoelektronen werden mit einem Flugzeitspektrometer erfasst. Über eine Zeitmessung kann die kinetische Energie der Elektronen errechnet werden. Für die Steuerung und Synchronisation der verschiedenen experimentellen Komponenten und die Erfassung der anfallenden Messdaten bedarf es zudem eines erheblichen elektronischen Aufwands.

Die Planung und der Aufbau des Experiments stellen einen wesentlichen Teil dieser Arbeit dar. Im Folgenden wird daher detailliert auf die Konstruktion und die Arbeitsweise, sowie das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten eingegangen.

2.1 Vakuumsystem

Zur Verwirklichung des geplanten Experiments wurde eine neue Vakuumparatur aufgebaut. Sie besteht aus zwei Kammern, einer Präparationskammer und einer Messkammer, die nach eigenen Konstruktionsplänen von der Firma Vacuum-Generators angefertigt wurden. Die Abbildung 2.1 zeigt die Vakuumparatur sowohl als CAD-Entwurf, wie auch als Foto nach der Fertigstellung. Die beiden Vakuumkammern sind durch ein Schiebeventil (VAT, CF-100) miteinander verbunden. Es handelt sich dabei um unabhängige UHV-Systeme (Ultra-Hoch-Vakuum), in denen jeweils ein Basisdruck von $< 1 \cdot 10^{-10}$ mbar realisierbar ist. Die Präparationskammer dient zur Herstellung und Vorbereitung der Probenoberfläche. In der Messkammer werden die Photodesorptions- und Photoemissions-Experimente durchgeführt. Die Probe lässt sich mittels eines Manipulators von der einen in die andere Kammer transferieren.

2.1.1 Präparationskammer

Die Präparationskammer dient zur Vorbereitung der Probe vor den eigentlichen Messungen. Sie besteht aus Edelstahl und wird von einer Turbomolekularpumpe (Varian Turbo-V 550) gepumpt. Den Vordruck von 10^{-3} mbar, den diese Pumpe benötigt, liefert eine Drehschieberpumpe (Pfeiffer-Vakuum). Der Druck in der Kammer wird mit einem Ionisationsmanometer (AML PGC2) gemessen.

Zur Präparation von Oberflächen unter UHV-Bedingungen sind diverse Geräte in der Kammer installiert. Eine Ionenkanone mit differentiellm Gasinlass (Dentech) dient zur Reinigung der Einkristalloberflächen. Mit einer Auger/LEED-Einheit (Specs ErLEED Digital, LEED: Low-energy-electron-diffraction) kann danach die Reinheit und der Ordnungsgrad der Oberfläche kontrolliert werden. Ein Dosierventil (Varian) ermöglicht das Einlassen von Gasen wie zum Beispiel O_2 , das für die Oxidation der Oberfläche benötigt wird. Zum Aufdampfen von Metallen auf die Probe wird ein Elektronenstrahl-Verdampferofen (Omicron EFM3) verwendet. Eine Quarz-Mikrowaage (Caburn MDC) ermöglicht die Kalibrierung des Verdampferofens, so dass Metalle in gewünschter Menge und Aufdampftrate auf der Probe deponiert werden können.

Zur Restgasanalyse ist ein Quadrupol-Massenspektrometer (Pfeiffer Prisma QMS 200 M2) installiert. Eine mögliche Verwendung dieses Spektrometers für TDS-Messungen (Thermische Desorptionsspektroskopie) ist vorbereitet. Bei TDS-Messungen wird die Probe linear in der Zeit aufgeheizt, und die dabei thermisch desorbierenden Moleküle werden massenselektiv nachgewiesen. So können Aussagen über Bindungsenergien adsorbierter Teilchen getroffen werden. Das Massenspektrometer ist an einer Linearverschiebung montiert, um es bei Bedarf dicht an die Probe heranzufahren zu können. Damit nur Teilchen von der zu untersuchenden Oberfläche und nicht etwa von der Rückseite des Kristalls oder vom Heizdraht detektiert werden, ist der Quadrupol mit einer Abdeckung versehen, dessen einzige Öffnung direkt vor die Probenoberfläche gefahren werden kann. Über einen Wellschlauch, der zur Getterpumpe der Messkammer führt, kann das Spektrometer differentiell gepumpt werden. Dies verhindert, dass der beim Erhitzen des Kristalls ansteigende Hintergrunddruck das eigentliche Desorpti-

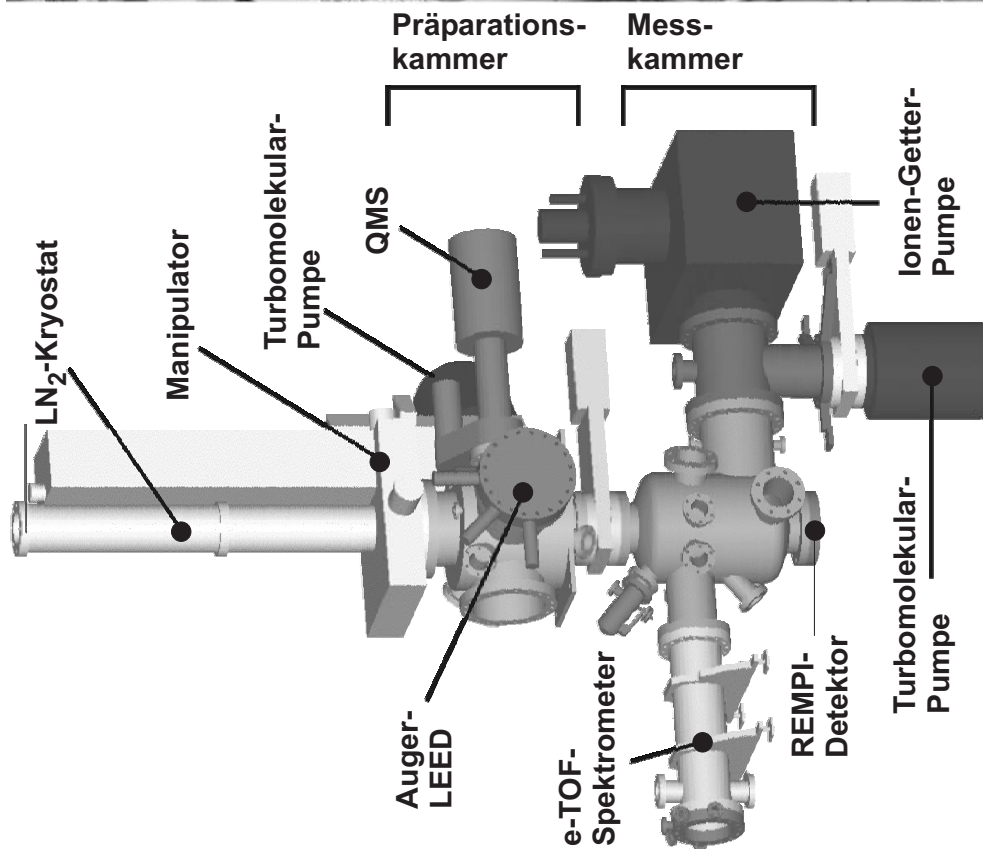
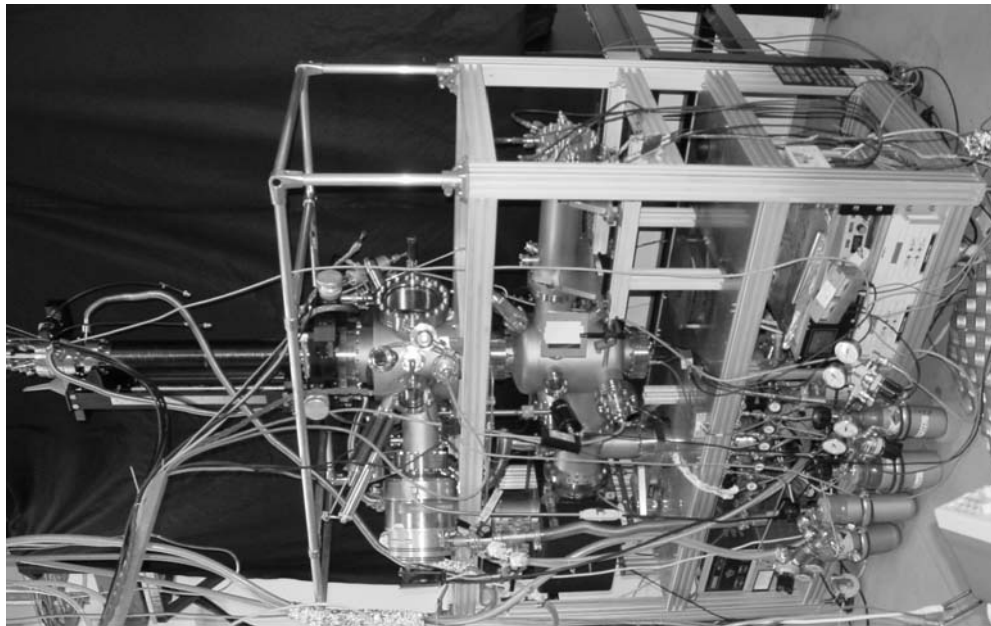


Abbildung 2.1: UHV-Apparatur mit Präparationskammer und Messkammer als CAD-Entwurf und Foto.

onssignal beeinflusst.

2.1.2 Messkammer

In der Messkammer werden die photoinduzierten Prozesse untersucht. Sie ist speziell auf das Experiment zugeschnitten und wurde wie die Präparationskammer von der Firma Vacuum-Generators gefertigt. Sie wird von einer Turbomolekularpumpe (Varian Turbo-V 550) evakuiert. Zusätzlich gibt es eine Ionen-Getterpumpe mit integrierter Titan-Sublimationspumpe (Varian Vacion Plus 300), die bei Bedarf mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden kann. Dies ermöglicht ein schnelles Abpumpen der Kammer gerade auch nach der Verwendung von leichten Gasen, die von den Turbomolekularpumpen weniger gut entfernt werden können. Der Druck wird auch hier mit einem Ionisationsmanometer (AML PGC2) gemessen

Die Messkammer beinhaltet den REMPI-Detektor, mit dem die photodesorbierten Moleküle zustandsaufgelöst nachgewiesen werden können, sowie das Elektronen-Flugzeitspektrometer, zur energie- und winkelaufgelösten Erfassung der Photoelektronen. Für die langsamen Photoelektronen, die eine kinetische Energie von nur einigen Elektronenvolt besitzen, ist es wichtig, dass sich keine Magnetfelder, welche die Elektronen auf Grund der Lorentz-Kraft auf Kreisbahnen zwingen würden, in der Kammer befinden. Aus diesem Grund besteht die Kammer aus μ -Metall, einer speziellen Legierung mit sehr hoher Permeabilität, das dafür sorgt, dass magnetische Felder wie zum Beispiel das Erdmagnetfeld abgeschirmt werden¹. Für eine optimale Abschirmung wurde die Kammer so konzipiert, dass sich keine Öffnungen (Fenster, Flansche) in der Nähe der Flugbahnen der Elektronen befinden. In die größte Öffnung, dem Verbindungsrohr zu den Pumpen (CF160), wurde zusätzlich ein Gitter aus μ -Metall eingebracht, auch weil die Getterpumpe mit ihren Permanentmagneten ein besonders großes Magnetfeld erzeugt. Bei sämtlichen in dieser Kammer verwendeten Bauteilen wurde darauf geachtet, dass sie aus nichtmagnetischen Materialien bestehen. Auch Edelstahl wurde vermieden, da auch dieser Werkstoff teilweise geringe magnetische Eigenschaften besitzt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass keine Magnetfelder innerhalb der Kammer produziert werden. Die Abschirmung elektrischer Felder bereitet keine Probleme, da die metallische Kammer als Faradayscher Käfig fungiert. Auf nichtleitende Materialien wie zum Beispiel Keramiken zur Isolierung wurde weitestgehend verzichtet, oder sie wurden speziell abgeschirmt, um keine elektrischen Felder durch Aufladungseffekte innerhalb der Kammer zu erzeugen.

Die für das Experiment benötigten Laserstrahlen werden durch Fenster aus Quarzglas (Caburn MDC) in die Kammer herein- und auch wieder herausgeführt, um so Streulicht innerhalb der Kammer zu minimieren. Da der Nachweislaser parallel vor der Oberfläche des Kristalls verläuft, weisen die zugehörigen Fenster nicht in das Zentrum der Kammer, wo sich die Probe befindet, sondern sind um 2 cm versetzt, so dass der Nachweislaser mittig durch den REMPI-Detektor geführt werden kann (Abb. 2.2).

¹Elektronen mit einer Energie von 5 eV werden durch das Erdmagnetfeld auf Kreisbahnen mit einem Radius von 15 cm gelenkt.

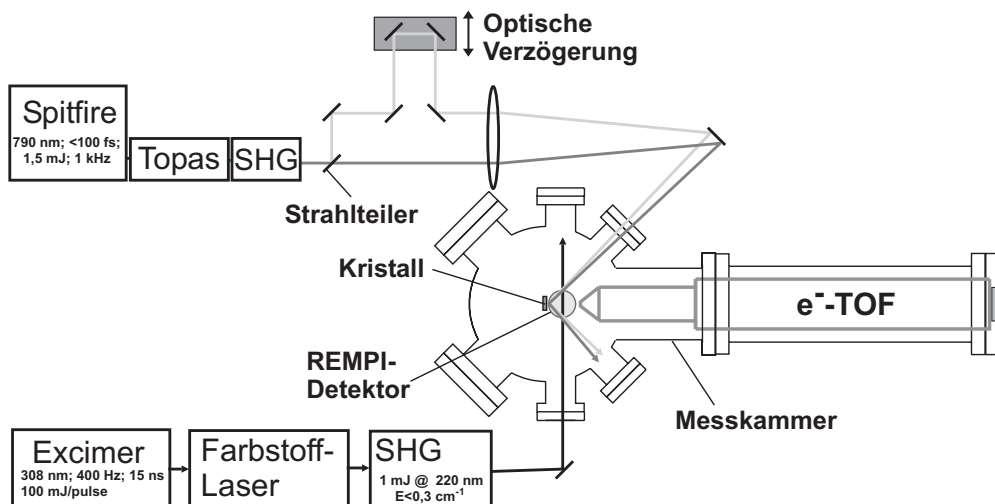


Abbildung 2.2: Aufbau der Messkammer und der Strahlverlauf des Nachweislasers (Excimer-Farbstofflaser) und des Desorptionslasers (Spitfire-TOPAS). Frequenzverdoppler sind mit SHG (Second Harmonic Generation) bezeichnet. Rechts ist das Flugrohr des Elektronen-Flugzeitspektrometers zu sehen (e^- -TOF). Die Aufsicht auf den REMPI-Detektor ist durch eine Kreisscheibe angedeutet.

2.1.3 Probenaufbau

Die Probe wird mit Hilfe eines Manipulators (PINK) an die verschiedenen Präparations- und Analysegeräte herangeführt (Abb. 2.1). Der Manipulator besitzt vier Freiheitsgrade, die Translation in x, y, z und die Drehung um φ . Ein langer z -Hub von 420 mm wird benötigt, um die Probe von der Präparationskammer in die Messkammer zu transportieren. Desweiteren lässt sich die Probe um ± 25 mm in x - und y -Richtung und um 360° um die z -Achse bewegen.

Um die Probe auf Temperaturen unter 85 K kühlen zu können, befindet sie sich im thermischen Kontakt mit einem Stickstoff-Kryostaten. Dieser ist im Wesentlichen ein Rohr, das mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann. Der obere Teil des Kryostaten besteht aus Edelstahl wegen seiner mechanischen Stabilität und niedrigen Wärmeleitfähigkeit. Der untere Teil, welcher in die μ -Metall-Kammer ragt besteht hingegen aus Kupfer, so dass keine magnetischen Materialien in diese Kammer eindringen. Kupfer wurde auch wegen seiner hohen Wärmeleitfähigkeit gewählt, um so einen guten thermischen Kontakt zur Probe zu gewährleisten. Zum Schutz vor Wärmestrahlung aus der Umgebung ist der Kupferteil des Kryostaten vergoldet.

Über eine Klemmvorrichtung wird am Ende des Kryostaten eine dicke Saphirscheibe verschraubt, auf der sich der eigentliche Probenaufbau befindet. Das Material Saphir wurde gewählt, da es einerseits elektrisch nicht leitend ist, aber andererseits auch bei tiefen Temperaturen eine gute Wärmeleitfähigkeit besitzt. Der Saphir besitzt 12 Bohrungen, die einen sehr variablen Probenaufbau zulassen. So ist zum Beispiel ein gleichzeitiger Aufbau von zwei Kristallen möglich. Abbildung 2.3 zeigt die Montage eines Cu(111)- und eines Ni(100)-Kristalls.

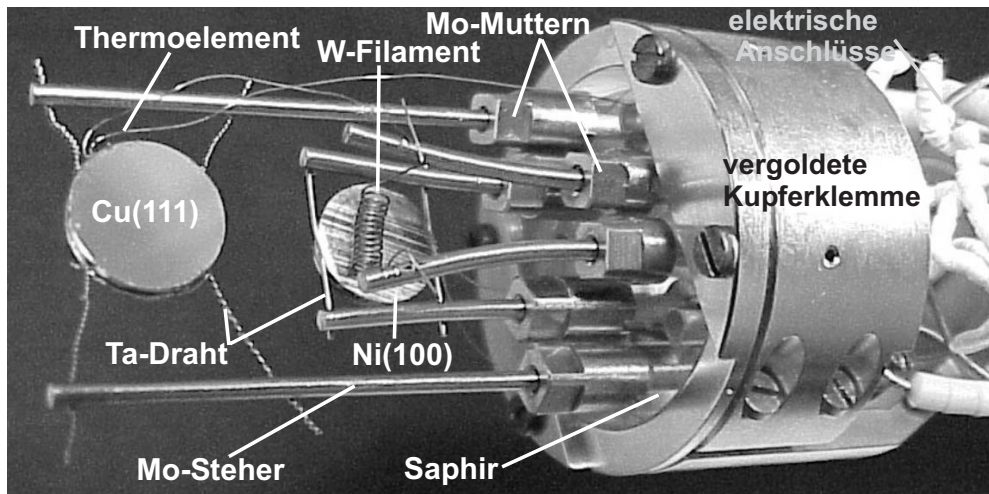


Abbildung 2.3: Probenaufbau mit zwei Kristallen. Der Cu(111)-Kristall kann über Direktstromheizung auf Temperaturen bis von zu 800 K geheizt werden, der Ni(100)-Kristall per Elektronenstoßheizung auf 1250 K. Die beiden Kristalle sind über Molybdän-Steher mit einem Saphir verschraubt der sich am Ende des Stickstoff-Kryostaten befindet. Die Proben können so bis auf 85 K gekühlt werden.

Auf der Rückseite des Ni-Kristalls befindet sich ein Wolfram-Filament, das es ermöglicht, mittels Elektronenstoß die Probe auf über 1250 K zu heizen. Dazu wird eine Spannung von einigen 100 V zwischen Filament und Probe gelegt, so dass die aus dem Filament thermisch emittierenden Elektronen auf den Kristall beschleunigt werden. Zur Präparation einer Kupfer-Oberfläche reichen hingegen Temperaturen bis maximal 800 K. Diese Temperaturen können auch ohne Elektronenstoßheizung, nämlich mit direktem Widerstandsheizen, realisiert werden. Dabei wird ein hoher Strom von einigen Ampere durch den Probenaufbau geleitet. Die angelegte Spannung fällt hauptsächlich an den Tantaldrähten ab, die sich erwärmen und über den thermischen Kontakt den Kristall aufheizen.

Sowohl die Kristalle als auch das Filament werden von jeweils zwei Molybdän Stehern getragen, welche mittels zweier Spezialmuttern auf Vor- und Rückseite des Saphirs fest mit diesem verschraubt sind. An der Mutter auf der Rückseite (im Bild nicht zu sehen) können die elektrischen Zuleitungen befestigt werden. Der Nickel-Kristall ist über Tantaldrähte mit den Stehern verbunden. Die Verbindungsstellen sind punktgeschweißt. Da sich Kupfer nicht punktschweißen lässt, wurde hier der Tantaldraht als Schlaufe um den Kristall gelegt und fest mit diesem verzurrt. Die Temperatur der beiden Proben kann über ein Thermoelement kontrolliert werden. Hier wurden Thermoelemente des Typs E (NiCr-CuNi) gewählt, da diese aus nicht magnetischen Materialien bestehen.

2.2 Photodesorptions(emissions)laser

Für die zeitaufgelöste Spektroskopie elektronisch angeregter Zustände an Oberflächen werden Lichtpulse benötigt, deren zeitliche Länge in der Größenordnung der Lebensdauer solcher Zustände liegt. Daher wird ein Lasersystem verwendet, welches Laserpulse im Femtosekundenbereich erzeugt. Zusätzlich werden hohe Pulsenergien benötigt, um durch hohe Desorptionsraten ausreichend Signal für den zustandsaufgelösten Nachweis der Desorbate zu erhalten.

2.2.1 Erzeugung und Verstärkung von fs-Pulsen

Für die Experimente zur photoinduzierten Desorption und Emission wurde ein kommerzielles Lasersystem der Firma Spectra-Physics verwendet, das schematisch in Abbildung 2.4 im linken Kasten dargestellt ist.

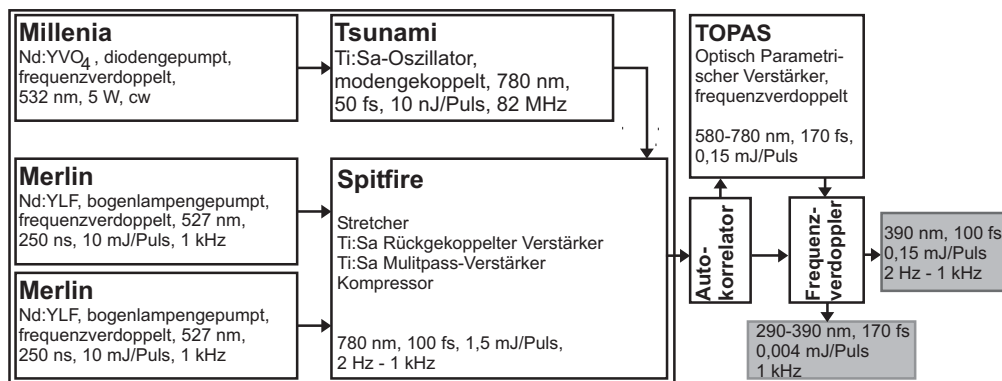


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau des fs-Lasersystems. Ein modengekoppelter Titan-Saphir-Laser wird über zwei Verstärkerstufen nachverstärkt. Die so erhaltenen Pulse können auf 390 nm frequenzverdoppelt und direkt für die Experimente genutzt werden. Das optionale Einfügen eines Optisch-Parametrischen Verstärkers ermöglicht den Einsatz durchstimmbaren Lichts bei jedoch niedrigerer Pulsenergie.

Die beiden zentralen Bestandteile des Systems sind ein modengekoppelter Titan-Saphir-Oszillator (Tsunami), der zur Erzeugung der kurzen Pulse dient, sowie ein Verstärkersystem (Spitfire), mit dem diese Pulse nachträglich verstärkt werden. Das System kann Pulse mit einer Energie von bis zu 1,5 mJ in einem Wellenlängenbereich von 750-840 nm erzeugen. In der Regel wurde bei einer Wellenlänge von 780 nm gearbeitet, da hier bei relativ kleiner Wellenlänge eine relativ hohe Stabilität des Systems erreicht werden konnte. Die Pulslänge liegt bei 100 fs, die Repetitionsrate kann zwischen 2 Hz und 1 kHz variiert werden.

Die kurzen Pulse werden in einem Oszillator (Tsunami) erzeugt, als dessen aktives Medium ein Titan-Saphir-Kristall fungiert. Dieser wird von einem diodengepumpten und frequenzverdoppelten Nd:YVO₄-Festkörperlaser gepumpt. Auf diese Weise entsteht die Besetzungsinversion in dem Titan-Saphir-Kristall. Zur Erzeugung kurzer Lichtpulse müssen die einzelnen Moden des Resonators

mit konstanter Phase zueinander schwingen (Modenkopplung). Dann interferieren die einzelnen Moden in einem kleinen Bereich im Oszillator konstruktiv, während sie sich im Rest des Oszillators auslöschen. Das Ergebnis ist ein einzelner, im Resonator umlaufender Puls. Je mehr Moden aneinander gekoppelt sind, desto breiter wird das Spektrum des Pulses und desto kürzer wird der Puls. Daher wird zur Erzeugung von fs-Pulsen meist ein Ti:Sa-Laser verwendet, da dieser ein besonders breites Emissionsspektrum besitzt. Beim Tsunami geschieht die Modenkopplung zum einen aktiv durch einen akusto-optischen Modulator (AOM), welcher einen periodischen Verlustmechanismus in den Resonator einführt. Die so entstehende Amplitudenmodulation erzeugt bei jeder Mode Seitenbänder im Frequenzraum. Die Frequenz des AOM ist so abgestimmt, dass die entstehenden Seitenbänder genau die benachbarte Mode treffen. Zum anderen gibt es eine passive Modenkopplung, die auf dem optischen Kerr-Effekt beruht. Dieser bewirkt, dass der Brechungsindex im Ti:Sa-Kristall bei sehr großen Lichtintensitäten intensitätsabhängig wird und zwar in einer Weise, dass bei hohen Lichtintensitäten der Brechungsindex größer ist als bei niedrigen. So entsteht durch das räumliche Gaußprofil der Laserstrahlung ein Linseneffekt, der für kurze und intensive Pulse besonders ausgeprägt ist und diese bevorzugt im Resonator hält [15, 16]. Die aktive Modenkopplung wird in der Regel nur für den Start genutzt. Sind die Pulse einmal kurz, so kann der AOM abgeschaltet werden und der Laser läuft durch die passive Modenkopplung stabil weiter. Eine Anordnung von vier Prismen im Resonator dient zur Dispersionskompensation. Sie verhindert, dass die verschiedenen Frequenzanteile im Puls auf Grund des wellenlängenabhängigen Brechungsindex zum Beispiel im Ti:Sa-Kristall auseinander laufen. Der Tsunami liefert Pulse mit einer Repetitionsrate von 82 MHz bei einer mittleren Leistung von etwa 0,7 W. Die Halbwertsbreite der Pulse liegt bei 60 fs.

Zur Erhöhung der Pulsenergie wird das Verstärkersystem Spitfire verwendet. Es besteht aus einem *Stretcher*, einem *rückgekoppelten Verstärker*, einem *Multi-Pass-Verstärker* und einem *Kompressor*. Das aktive Medium in den beiden Verstärkerstufen ist jeweils ein Titan-Saphir-Kristall, der von einem Nd:YLF-Laser (Merlin) gepumpt wird. Der Merlin selbst wird von einer Bogenlampe gepumpt und innerhalb seines Resonators auf 527 nm frequenzverdoppelt. Durch eine Güteschaltung des Resonators werden 10 mJ Pulse bei einer Pulslänge von 250 ns erzeugt. Bei einer direkten Verstärkung der kurzen Pulse aus dem Tsunami würden in den Ti:Sa-Kristallen sehr hohe Spitzenintensitäten entstehen, welche die Zerstörschwelle der Kristalle überschreiten. Um dieses zu verhindern, wird im so genannten Stretcher die Pulsdauer durch eine Gitteranordnung mit positiver Dispersion der Gruppengeschwindigkeit (langwelliges Licht durchläuft die Anordnung schneller als kurzwelliges) um einen Faktor von 10^4 gedehnt und so die Spitzenintensität entsprechend herabgesetzt. Nach der Verstärkung sorgt der Kompressor dafür, dass die Pulsdauer von <100 fs wieder hergestellt wird. Realisiert wird dies durch eine zweite Gitteranordnung mit negativer Dispersion, die für die Umkehrung des im Stretcher stattgefundenen Prozesses sorgt.

Die erste Stufe ist ein rückgekoppelter Verstärker. Dies ist ein Resonator, in dem sich ein von einem Merlin gepumpter Titan-Saphir-Kristall befindet. Mit

Hilfe einer Pockelszelle ist es möglich, genau einen Puls aus dem Tsunami in dem Resonator einzufangen. Dieser Puls läuft dann mehrfach in dem Resonator hin und her und wird bei jedem Durchlauf durch den Ti:Sa-Kristall verstärkt. Wenn die maximale Amplitude erreicht ist, wird der Puls durch eine zweite Pockelszelle wieder aus dem Resonator ausgekoppelt. Die Pockelszellen sind mit dem Güteschalter des Pumpasers Merlin synchronisiert, so dass die Pulse aus dem Tsunami genau dann in den Verstärker eingekoppelt werden, wenn der Pumpuls gerade seine maximale Leistung hat. Mit Hilfe der Pockelszellen werden also einzelne Pulse des Tsunamis, der eine Pulsfrequenz von 82 Mhz erzeugt, verstärkt. Die Pulse, die den rückgekoppelten Verstärker verlassen, besitzen wahlweise eine Repetitionsrate zwischen 2 Hz und 1 kHz.

Der zweite Verstärker ist der so genannte Multipass. Hier wird der Titan-Saphir Kristall von den zu verstärkenden Pulsen in einem flachen Winkel zum Pumpstrahl drei mal durchlaufen. Der Pumpstrahl ist wieder mit der Ankunft der Pulse synchronisiert. Die Pulse werden hier nochmal um den Faktor drei verstärkt. Nachdem sie den Kompressor durchlaufen haben, in dem sie weitestgehend wieder auf ihre ursprüngliche Länge komprimiert wurden, kann mit einem Autokorrelator ihre Pulslänge gemessen werden. Die Pulse haben hier eine Länge von <100 fs und einer Pulsenergie von 1,5 mJ bei $\lambda = 780$ nm.

Zur Durchführung der Experimente wird das Licht noch in einem BBO-Kristall (β -Bariumborat) auf eine Wellenlänge von 390 nm frequenzverdoppelt. Man erhält Pulsenergien von 0,15 mJ bei Repetitionsraten zwischen 2 Hz und 1 kHz. Eine Statistik über die Energie der Pulse zeigt eine Halbwertsbreite von 2,5%.

2.2.2 Optisch-Parametrischer Verstärker

Alternativ zur einfachen Frequenzverdopplung des Spitfires kann auch der Optisch-Parametrische Verstärker (OPA) der Firma Light-Conversion (TOPAS) eingesetzt werden (Abb. 2.4). Dieser ermöglicht die Erzeugung von Laserpulsen mit kontinuierlich durchstimmbaren Frequenzen mittels passiver frequenzkonvertierender Techniken. Die Pulse aus dem Spitfire werden dafür mit Strahlteilern in drei Teile aufgesplittet. Der kleinste Anteil dient zur Weißlicht-Erzeugung. Dazu wird das Licht in einen LBO-Kristall (Lithiumtriborat) fokussiert. Bei der hohen Intensität im Fokus kommt es wegen des intensitätsabhängigen Brechungsindex zur Selbstphasenmodulation [15, 16] durch die der Puls kontinuierliche spektrale Anteile erhält. Zur Optimierung der Weißlichterzeugung wird der Puls noch zweimal durch den Kristall geführt. In weiteren zwei Durchläufen wird das Weißlicht mit den anderen beiden Teilen des anfangs geteilten Lichts aus dem Spitfire überlagert und so verstärkt. Je nach Anstellwinkel des LBO-Kristalls können verschiedene Frequenzanteile des kontinuierlichen Weißlichts verstärkt werden.

Der zu Grunde liegende Prozess ist die iterative Differenzfrequenz-Erzeugung. Abhängig vom Anstellwinkel des LBO-Kristalls wird ein bestimmter Teil des Weißlicht-Spektrums verstärkt. Der spektrale Anteil der Frequenz ω_{sig} erzeugt zunächst mit dem Licht aus dem Spitfire (ω_0) die Differenzfrequenz $\omega_{idl} = \omega_0 - \omega_{sig}$, die wiederum die Frequenz $\omega_{sig} = \omega_0 - \omega_{idl}$ erzeugt. Der An-

stellwinkel legt die Frequenzen ω_{sig} und ω_{idl} fest, da bei jedem Winkel nur für ein Frequenzpaar die Phasenanpassung erfüllt ist ($\vec{k}_{sig} + \vec{k}_{idl} = \vec{k}_0$).

Nach zweimaliger Frequenzverdopplung liefert der TOPAS so Pulse mit einer Dauer von 170 fs und einer Energie von 4 μ J pro Puls bei einer Repetitionsrate von 1 kHz in einem Wellenlängenbereich von 290-390 nm. Das Emissionsspektrum kann mit dem Spektrographen WaveStar der Firma Ophir-Optronics ermittelt werden.

Der Vorteil des durchstimmbaren Lichts wird bei dem vorhandenen System durch einige Nachteile erkauft. So ist zum einen die Pulsdauer unbefriedigend lang (> 150 fs). Dies konnte auch durch einen nachgeschalteten Kompressor aus zwei Prismen nicht ausgeglichen werden. Nach den Spezifikationen sollten die Pulse aus dem TOPAS auf Grund der größeren spektralen Breite eher kürzer sein als die seiner Pumpe (Spitfire). Auch die Puls zu Puls Schwankungen bewegten sich in einem inakzeptablen Bereich. So sind zeitaufgelöste Messungen, also Messungen bei denen das Signal bei verschiedenen Pulsverzögerungen miteinander verglichen wird, auf Grund der zeitlichen Schwankungen äußerst schwierig. Einfache 2PPE-Spektren sind dagegen eher unproblematisch, da hier das Signal einfach aufsummiert wird und die absolute Intensität des gesamten Spektrums nicht diese Relevanz hat wie bei den zeitaufgelösten Messungen. Auch konnte nicht erreicht werden, das der TOPAS bei niedrigeren Repetitionsraten Lichtpulse liefert. Dies lag vor allem an dem stark von der Repetitionrate abhängenden Strahlprofil des Spitfires. Daher konnten keine REMPI-Messungen mit dem TOPAS durchgeführt werden, da hier der Femtosekundenlaser mit dem Farbstofflaser synchronisiert werden muss, welcher nicht bei 1 kHz arbeiten kann. Auf Grund der niedrigen Pulsenergien und den daraus folgenden niedrigen Desorptionsraten wären REMPI-Messungen mit dem TOPAS ohnehin schwierig.

Die Photodesorptionsmessungen wurden daher ausschließlich mit dem frequenzverdoppelten Spitfire, also bei einer Wellenlänge von 390 nm, durchgeführt. In den 2PPE-Messungen wurde der TOPAS eingesetzt, um die Abhängigkeit der Spektren von der Photonenenergie zu untersuchen. Auch zeitaufgelöste Messungen konnten erfolgreich durchgeführt werden, wenn auch mit einer relativ schlechte Auflösung.

2.2.3 Zeitaufgelöste Messungen

Für nicht zeitaufgelöste Photodesorptions- und Photoemissionsmessungen wird nur ein Puls des „Desorptionslasers“ benötigt (Abb. 1.2). Der Laserpuls löst die photoinduzierten Prozesse aus und die Moleküle und Elektronen werden nachgewiesen.

Für zeitaufgelöste Messungen werden zwei Laserpulse mit einer variablen Zeitverzögerung benötigt. In Abbildung 2.2 ist gezeigt, wie ein Strahlteiler jeden Puls in zwei Pulse aufspaltet. Über verschiedene Wegstrecken werden die Pulse dann auf die Probe geleitet und treffen die Oberfläche in einem Winkel von 45° zur Oberflächennormalen und einem Winkel von $\approx 0,7^\circ$ zueinander. Der Winkel der beiden Strahlen zueinander dient zur Vermeidung von Interferenzen [17]. Bei kollinear geführten Strahlen mit gleicher Polarisation käme es abwechselnd

zur Auslöschung und Überhöhung der Lichtfelder. Da die Längen-Stabilität der gesamten Wegstrecken der beiden Strahlen nicht klein ist gegen die Wellenlänge des Lichts, käme es so zu einem unkontrollierten „Flackern“ auf der Probe und damit auch in den Signalen. Mit Hilfe des Winkels zwischen den Strahlen wird erreicht, dass über ein gewisses Zeitintervall in der Zeitverzögerung integriert wird (vgl. Abschnitt 3.2.3) und sich so die Interferenzeffekte herausmitteln.

Die Zeitdifferenz zwischen den Laserpulsen wird über eine optische Verzögerungsstrecke, die in dem Weg eines Pulses eingebaut ist, geregelt. Mit einer Linearverschiebung (PI M-515.22) kann gezielt eine gewünschte Zeitdifferenz zwischen den zwei Pulsen über den Wegunterschied eingestellt werden. Dies geschieht mit einer Genauigkeit von $\Delta s = 0,1 \mu\text{m}$ was einer Zeitdifferenz von $\Delta t = 2 \cdot \Delta s / c = 0,67 \text{ fs}$ entspricht.

2.3 Nachweis der NO-Moleküle

Die desorbierten neutralen NO-Moleküle werden nachgewiesen, indem sie zuerst mit Hilfe eines Farbstofflasers (Nachweislasers) ionisiert werden. Die so erzeugten Ionen werden mittels elektrischer Felder auf einen Ionendetektor geleitet, wo sie einen zur Anzahl der Moleküle proportionalen negativen Strompuls erzeugen.

Die Ionisation erfolgt durch resonant verstärkte Mehrphotonenionisation (REMPI = Resonant Enhanced Multiphoton Ionization). Im allgemeinen Fall werden bei einem solchen Prozess Moleküle durch mehrfache Anregungen mit mehreren Photonen ionisiert, wobei eine Anregung resonant erfolgt. Im Falle von NO werden die Moleküle mit Hilfe von zwei Photonen derselben Wellenlänge ionisiert. Der erste Anregungsschritt ist dabei resonant (REMPI(1+1)-Prozess). Diese Art der Ionisation ermöglicht es, zustandsaufgelöste Messungen durchzuführen. Über die Wahl der Wellenlänge werden selektiv nur NO-Moleküle ionisiert, die sich in einem bestimmten Rotations-, Vibrations- und Spin-Zustand befinden (Abb. 2.5).

Die Strahlung des Nachweislasers verläuft in einem Abstand von 29 mm parallel zu Probenoberfläche. Da der Laser gepulst ist, ist es zusätzlich möglich, aus der Flugzeit, die die Moleküle für die Strecke von 29 mm benötigen, deren Geschwindigkeit zu berechnen. Die Flugzeit ist die Zeit zwischen dem Auftreffen der Desorptionslaserpulses auf die Probenoberfläche und dem Eintreffen der Nachweislaserpulses im REMPI-Detektor. Über die Polarisation des Nachweislasers lässt sich zusätzlich das Alignment der Moleküle ermitteln.

2.3.1 Nachweislasers

Als Nachweislasers dient ein frequenzverdoppelter Farbstofflasers, welcher von einem Excimerlasers gepumpt wird (Abb. 2.2). Der Excimerlasers (Lambda Physik LPX 140) arbeitet mit einer XeCl-Füllung und erzeugt Lichtpulse mit einer Energie von 140 mJ bei einer Wellenlänge von 308 nm und einer Pulslänge von 15 ns. Der Farbstofflasers (Sirah Cobra-Stretch) besteht aus einem Oszillator in der „Grazing-Incidence“-Bauart und zwei Nachverstärkern. Mit dem in Methanol gelösten Farbstoff Cumarin 2 entsteht nach der Frequenzverdopplung

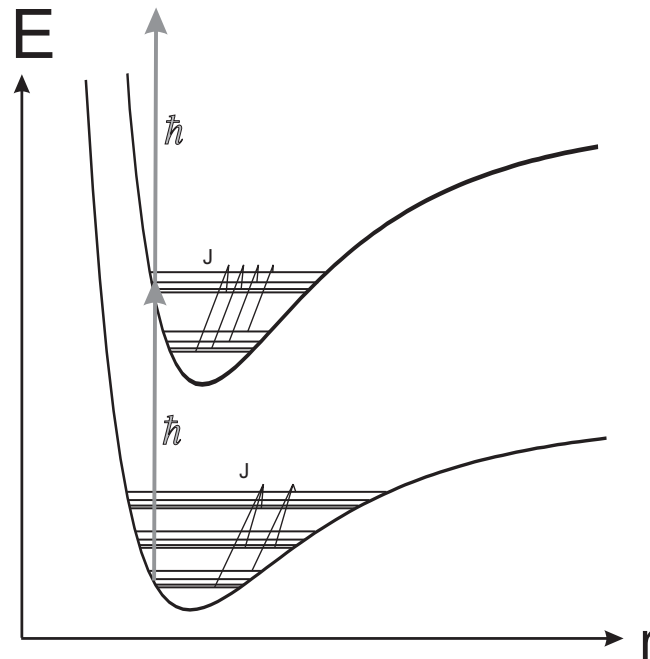


Abbildung 2.5: Veranschaulichung eines REMPI(1+1)-Prozesses. Eingezeichnet sind die Potentiallinien des elektronischen Grundzustands und des ersten angeregten elektronischen Zustands eines zweiatomigen Moleküls. Die parallelen Linien zeigen die Vibrations- und Rotationszustände (ν und J). Die Ionisation ist nur dann effektiv, wenn die Energie des ersten Photons (unterer senkrechter Pfeil) genau der Energiedifferenz zweier Zustände entspricht, es also einen resonanten Übergang gibt.

p-polarisiertes Licht bei Wellenlängen zwischen 216 und 237 nm. Die Linienbreite ist kleiner als $0,3 \text{ cm}^{-1}$ bei einer Pulsenergie von typischerweise 1,5 mJ.

Der Excimerlaser wird von einem elektronischen Puls/Delay-Generator (SRS DG535) getriggert, welcher wiederum von dem Desorptionslaser angestoßen wird. Auf diese Weise kann die Zeitdifferenz zwischen Desorptions- und Nachweislaser über den Messrechner kontrolliert werden (vergleiche auch Abschnitt 2.5). Die Repetitionsrate liegt in der Regel zwischen 5 und 20 Hz.

Zur Messung der Pulsenergie während des Experiments wird ein Teil der Strahlung über eine Quarzscheibe auf eine Photodiode (Lambda Physik) geleitet. Die Photodiode erzeugt einen elektrischen Strompuls, dessen Integral proportional zur Lichtintensität ist. Ein „Gated-Integrator“ (SRS SR250) gibt eine Spannung, die proportional zum Integral des Strompulses ist, an den Messrechner weiter. Die Energie der einzelnen Laserpulse wird so während des laufenden Experiments aufgezeichnet.

2.3.2 Ionennachweis

Um die mit dem Farbstofflaser erzeugten Ionen nachweisen zu können, wurde ein spezieller, auf die Geometrie des Experiments maßgeschneiderter Detektor

konstruiert. In Anlehnung an einen Entwurf von Mull [3] besteht der Detektor im Wesentlichen aus einer Repellerelektrode, einem Flugrohr und einem Paar in Chevron-Anordnung montierten Mikrokanal-Platten (MCP). Ein Foto der Konstruktion ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Um sicher zu stellen, dass die Flugbahnen der Photoelektronen in den 2PPE-Messungen nicht beeinflusst werden, wurde auch bei dieser Konstruktion darauf geachtet, dass alle verwendeten Materialien keine magnetischen Eigenschaften aufweisen. So sind alle tragenden Teile aus Bronze gefertigt. Die verwendeten Netze bestehen aus Wolfram und die Schrauben aus einer Kupfer-Nickel-Legierung. Der Repeller und der obere Teil des Flugrohres sind graphitisiert, damit die Photoelektronen keine Felder auf Grund von Austrittsarbeitsdifferenzen erfahren. Diese Maßnahmen sind jedoch für den Ionennachweis nicht wichtig und werden in Abschnitt 2.4, in dem es um den Nachweis der Photoelektronen geht, näher besprochen.

Während der Detektor in Betrieb ist, wird der Repeller auf eine Spannung von +1 kV gelegt, während das Flugrohr auf Erdpotential liegt. Auf diese Weise werden die von dem Nachweislaser im Raum zwischen Repeller und Flugrohr

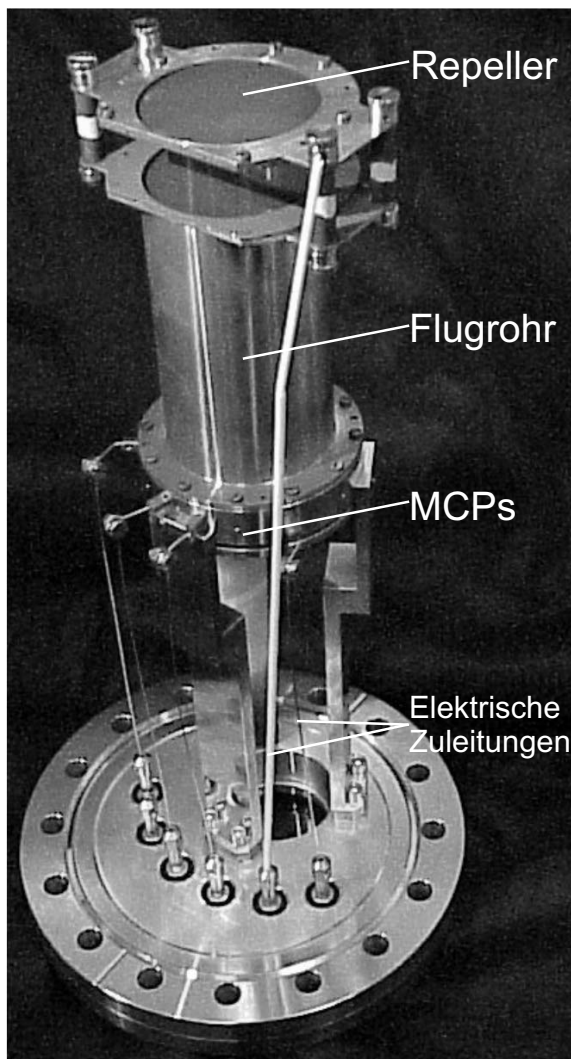


Abbildung 2.6: Der auf einen CF-100 Flansch montierte Ionendetektor. Der Nachweislaser ionisiert die Moleküle in dem Raum zwischen Repeller und Flugrohr. Durch die positive Spannung am Repeller werden die Ionen in Richtung der Mikrokanal-Platten (MCP) beschleunigt.

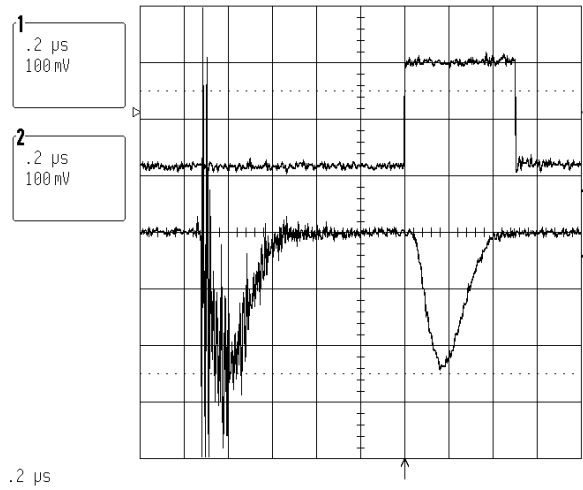


Abbildung 2.7: Signalabfolge im REMPI-Detektor. Untere Kurve links: Signal vom Streulicht des Nachweislasers. Untere Kurve rechts: Ionensignal (REMPI-Signal). Obere Kurve: Zeitfenster des „Gated-Integrator“.

erzeugten Ionen in das Flugrohr hinein beschleunigt. Um ein möglichst homogenes Beschleunigungsfeld zu erhalten, ist der Eingang der Rohres mit einem elektrisch leitenden Gitter überspannt. Die so beschleunigten Ionen haben in dem feldfreien Flugrohr eine mittlere kinetische Energie von etwa 500 eV und brauchen so eine Flugzeit von 1-2 μs , um die MCPs zu erreichen und dort ein Signal auszulösen. Diese Zeitverzögerung ist äußerst wichtig, da auch das ultraviolette Streulicht des Nachweislasers ein Signal im Detektor auslöst und so eine zeitliche Überlagerung dieser beiden Signale vermieden wird.

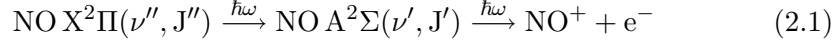
Die untere Kurve in Abbildung 2.7 zeigt den Verlauf des Signals, wie es auf einem Oszilloskop beobachtet wird. Sowohl die Ionen als auch die Photonen lösen in den MCPs eine Elektronenlawine aus, welche von einem Anodenschirm aufgenommen und über einen Kondensator ausgekoppelt wird. So entstehen zwei negative Strompulse. Der linke Puls in der Abbildung stammt von dem Streulicht, der rechte entspricht dem Ionensignal. Ein „Gated-Integrator“ (SRS SR250) verarbeitet das Signal zu einer Gleichspannung, die proportional zu dem Integral über das Ionensignal ist und gibt diese an den Messrechner weiter. Das Zeitfenster, über das integriert wird, ist in der oberen Kurve in Abbildung 2.7 zu sehen.

2.3.3 REMPI-Prozess

Die NO-Moleküle werden in einem Einfarben-REMPI(1+1)-Prozess ionisiert. Dies ist eine Zweiphotonenionisation, bei der beide Photonen dieselbe Wellenlänge besitzen. Die Absorption des ersten Photons erfolgt durch resonante Anregung aus dem elektronischen Grundzustand $X^2\Pi$ in den ersten angeregten Zustand $A^2\Sigma$. Die zweite Anregung führt zur Ionisation des Moleküls.

Die Gesamtenergie eines Moleküls wird sowohl durch seine Elektronen- als auch durch seine Vibrations- und Rotationsanregung bestimmt. Die Quanten-

zahlen für die Vibration und Rotation werden mit ν bzw. J bezeichnet². Der REMPI-Prozess lässt sich folgendermaßen schreiben:



Laut Konvention werden die Quantenzahlen des angeregten Zustands mit einem einfachen Strich und die des Grundzustands mit einem doppelten Strich versehen.

Die Abbildung 2.8 zeigt Grund- und angeregten Zustand mit einigen Rotationsniveaus. Der Grundzustand spaltet wegen der starken Spin-Bahn-Kopplung in die beiden Zustände $^2\Pi_{1/2}$ und $^2\Pi_{3/2}$ auf. Zusätzlich wurde in der Abbildung auch die Aufspaltung auf Grund der Kopplung des elektronischen Drehimpulses an die Kernrotation berücksichtigt. Dies wird als Λ -Dublett-Aufspaltung bezeichnet. Die Bezeichnung + und - steht für die Parität des Zustands, der sich entweder symmetrisch oder antisymmetrisch bezüglich der Inversion aller Koordinaten verhält. Die Aufspaltung ist jedoch sehr klein und wird von dem verwendeten Nachweislaser nicht aufgelöst. Für kleines J lässt sich die Kopplung gut durch den Hund'schen Fall a beschreiben. Bei größerem J geht das Verhalten jedoch in den Fall b über (Abb. 2.9).

Im angeregten Zustand ist dagegen die Spinaufspaltung so klein, dass sie im Experiment nicht aufgelöst wird. Die Kopplung entspricht dem Hund'schen Fall b. Damit ist K eine gute Quantenzahl. K ist der Gesamtdrehimpuls ohne Spin, also der Kerndrehimpuls N plus dem auf die Kernverbindungsachse projizierten Bahndrehimpuls der Elektronen Λ (Im angeregten Zustand ist $\Lambda = 0$). Jedem K sind daher zwei Zustände zugeordnet, $J = K + 1/2$ und $J = K - 1/2$. Die Parität ist gegeben durch $(-1)^K$ [20].

Mit den Auswahlregeln für Dipolübergänge $\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ und dem Verbot von Übergängen zwischen Zuständen gleicher Parität ergeben sich für jede Drehimpulsquantenzahl im Grundzustand J'' zwölf erlaubte Übergänge. Diese Übergänge sind in Abbildung 2.8 für den Zustand $J'' = 2, 5$ eingetragen. Die Bezeichnung P, Q und R stehen für $\Delta J = -1, 0, 1$.

In Abbildung 2.10 sind die Positionen der Linien in einem so genannten Fortrat-Diagramm für den Übergang $\nu'' = 0 \rightarrow \nu' = 0$ aufgetragen. Jeder Punkt repräsentiert einen möglichen Übergang. Die y-Koordinate entspricht der Rotationsquantenzahl J'' , die x-Koordinate der Wellenlänge des Lichts, die sich aus der Energiedifferenz zwischen den Termen ergibt. Da im angeregten Zustand die Spinaufspaltung nicht aufgelöst wird, überlagern sich einige Linien. Auf diese Weise sind nur acht Banden vorhanden, jeweils vier für die Anregung aus dem $^2\Pi_{1/2}$ - bzw. dem $^2\Pi_{3/2}$ -Zustand. Will man nun zum Beispiel NO-Moleküle im Zustand $^2\Pi_{1/2}$ mit $\nu'' = 0$ und $J'' = 11, 5$ detektieren, so kann man beispielsweise den R_{21} -Zweig auswählen und den Nachweislaser auf die Wellenlänge $\lambda = 225, 617$ nm einstellen.

²Um Verwechslungen mit der Geschwindigkeit zu vermeiden, die später mit v bezeichnet wird (Abschnitt 2.3.4), wird in dieser Arbeit die Vibrationsquantenzahl mit ν bezeichnet, anstatt des sonst üblichen ν .

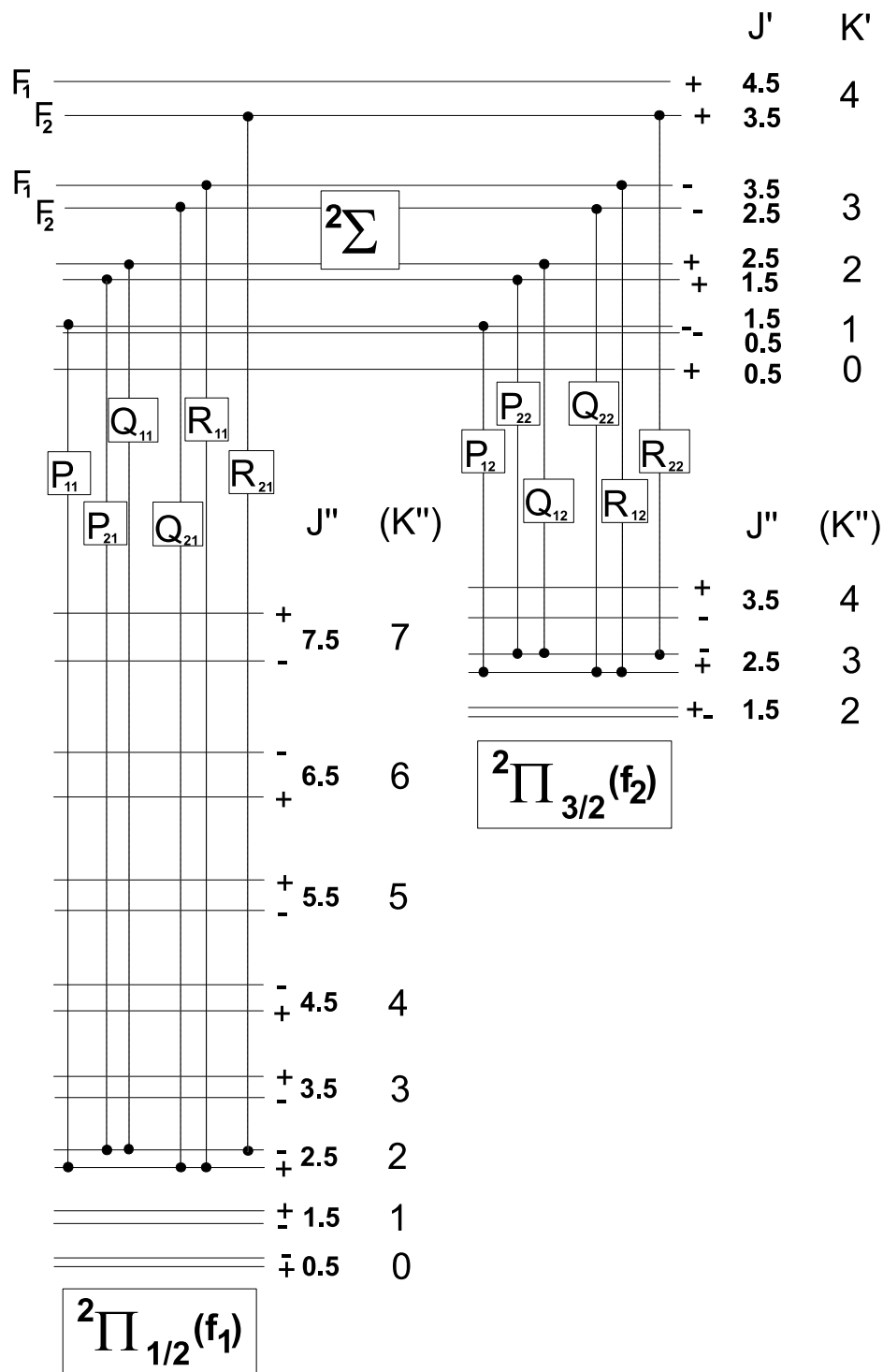


Abbildung 2.8: Energieschema der erlaubten elektrischen Dipolübergänge innerhalb einer Schwingungsbande des NO-Bandensystems am Beispiel des Startrotationsniveaus $J'' = 2, 5$. K wurde für den 2Π -Zustand in Klammern gesetzt, da K erst für hohe J physikalisch sinnvoll ist.

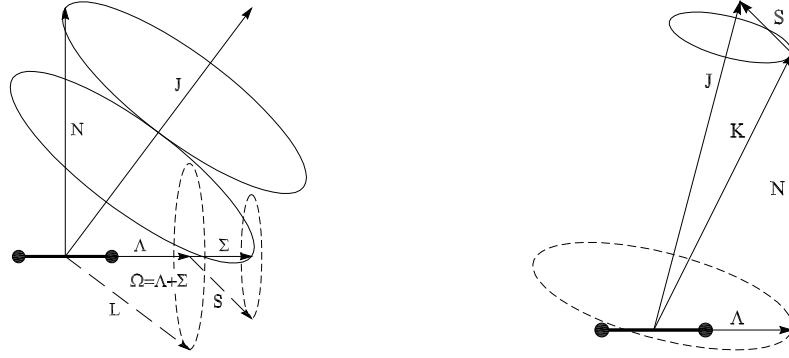


Abbildung 2.9: Hund'sche Kopplungsfälle a (links) und b (rechts) mit Gesamtdrehimpuls J , elektronischem Drehimpuls L , Spin S , Kerndrehimpuls N , Projektion von L (S) auf die Kernverbindungsachse Λ (Σ), $\Omega = \Lambda + \Sigma$ und $K = \Lambda + N$. Im Fall a ist der Spin stark an die Kernverbindungsachse gekoppelt, woraus sich eine starke Spinaufspaltung der Zustände ergibt. Im Fall b ist K eine gute Quantenzahl und die Spinaufspaltung ist klein.

Die Lage der Energieniveaus folgt einer Darstellung aus [21] mit den Konstanten aus [22]. Für die Termenergien T'' des elektronischen Grundzustands ${}^2\Pi$ werden folgende Ausdrücke angegeben:

$$\begin{aligned}
 T''(\nu'', J'') &= G(\nu'') + f_i(\nu'', J'') & (2.2) \\
 f_{1,2}(\nu'', J'') &= B(\nu'') \left[(J'' + 1/2)^2 - 1 \mp \frac{1}{2} \sqrt{\lambda^2(\nu'') - 4\lambda(\nu'') + 4(J'' + 1/2)^2} \right] \\
 \lambda(\nu'') &= \frac{A(\nu'')}{B(\nu'')} \\
 G(\nu'') &= 1904,405 (\nu'' + 1/2) - 14,187 (\nu'' + 1/2)^2 + 0,0240 (\nu'' + 1/2)^3 \\
 A(\nu'') &= 123,26 - 0,1906 (\nu'' + 1/2) - 0,0108 (\nu'' + 1/2)^2 \\
 B(\nu'') &= 1,70427 - 0,01728 (\nu'' + 1/2) - 0,000037 (\nu'' + 1/2)^2
 \end{aligned}$$

$f_{1,2}$ entspricht dem Doublet ${}^2\Pi_{1/2}$ und ${}^2\Pi_{3/2}$.

Die Termenergien T' des angeregten Zustands ${}^2\Sigma$ lauten in dieser Darstellung:

$$\begin{aligned}
 T'(\nu', J') &= T_e + G(\nu') + F_i(\nu', J') & (2.3) \\
 F_1(\nu', J') &= B(\nu')(J' - 1/2)(J' + 1/2) \\
 F_2(\nu', J') &= B(\nu')(J' + 1/2)(J' + 3/2) \\
 T_e &= 43906,37 \\
 G(\nu') &= 2374,307 (\nu' + 1/2) - 16,106 (\nu' + 1/2)^2 - 0,04645 (\nu' + 1/2)^3 \\
 B(\nu') &= 1,99478 - 0,018328 (\nu' + 1/2)
 \end{aligned}$$

Die Termenergien sind in der Einheit cm^{-1} angegeben.

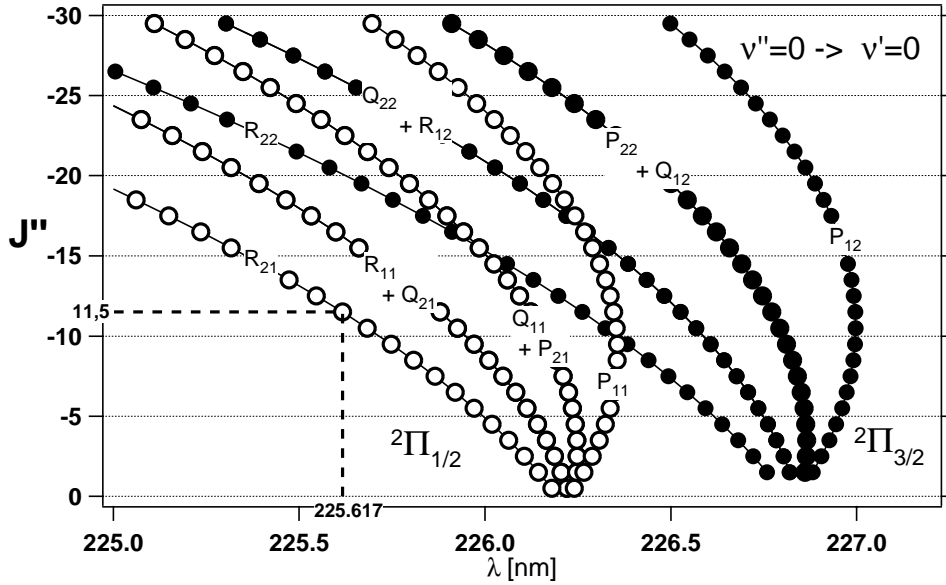


Abbildung 2.10: Fortrat-Diagramm für die (0-0)-Bande des Übergangs $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma$.

2.3.4 Geschwindigkeitsverteilungen

Zur Ermittlung einer Geschwindigkeitsverteilung wird zunächst die Wellenlänge des Nachweislasers auf einen gewünschten Rotations- und Vibrationsübergang fixiert. Das Ionensignal S wird dann in Abhängigkeit der variablen Verzögerungszeit zwischen Desorptionslaser- und Nachweislaserpuls aufgezeichnet. Die Messungen werden typischerweise bei einem NO-Druck von 1 bis $5 \cdot 10^{-7}$ mbar durchgeführt. Auf diese Weise wird dafür gesorgt, dass die Belegung der Probe nach jedem Desorptionspuls wieder neu aufgefüllt wird. Die Flugzeit t der Moleküle ist die Zeit zwischen dem Auftreffen des Desorptionspulses auf die Probenoberfläche und dem Wechselwirken des Nachweispulses mit den Molekülen. Abbildung 2.11 zeigt $S(t)$ für die Photodesorption von NO von NiO im Zustand $\nu = 0$ und $J = 21,5$.

Bei der Umrechnung von $S(t)$ in eine Geschwindigkeitsverteilung muss darauf geachtet werden, dass das angewandte Nachweisverfahren dichtesensitiv ist. $S(t)$ beschreibt daher nicht im eigentlichen Sinne eine Flugzeitverteilung, da der jeweils gemessene Zeitabschnitt Δt abhängig von der Flugzeit t ist.

Wird im Abstand r von der Probe ein Volumen mit der Breite b erfasst, so werden Geschwindigkeiten im Intervall $[v_{min} = (r - b/2)/t, v_{max} = (r + b/2)/t]$ nachgewiesen. Es gilt also

$$\Delta v(t) = v_{min} - v_{max} = \frac{b}{t}. \quad (2.4)$$

Des weiteren gilt unter der Bedingung $b \ll r$ näherungsweise

$$\frac{\Delta v}{\Delta t} \approx \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{r}{t} \right) = \frac{-r}{t^2}. \quad (2.5)$$

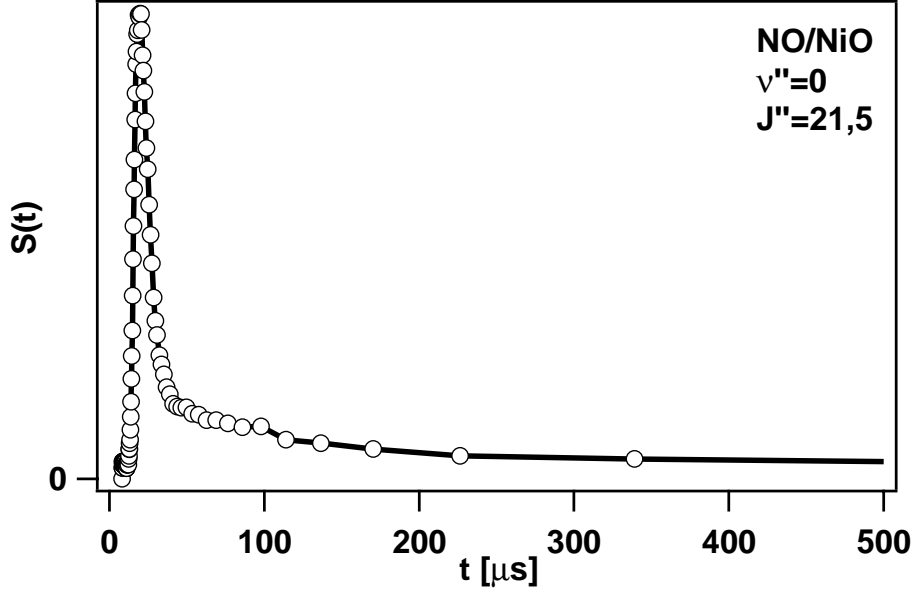


Abbildung 2.11: Ionensignal $S(t)$ in Abhängigkeit der Verzögerungszeit zwischen Desorptions- und Nachweislaser am Beispiel des Systems NO/NiO . Detektiert wurden die NO -Moleküle im Zustand $\nu=0$ und $J=21,5$

Für das erfasste Zeitintervall Δt gilt somit³:

$$\Delta t(t) = \frac{bt}{r}. \quad (2.6)$$

Das gemessene Signal kann nun auf das jeweils erfasste Zeitintervall normiert werden und so ergibt sich die Flugzeitverteilung $F(t)$ zu

$$F(t) = \frac{S(t)}{\Delta t(t)} = \frac{r S(t)}{bt} \propto \frac{S(t)}{t}. \quad (2.7)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung $G(v)$ lässt sich nun aus der Teilchenzahlerhaltung $G(v) dv = F(t) dt$ und Gleichung 2.5 errechnen. Für die Transformation der gemessenen Werte $S(t)$ in eine Geschwindigkeitsverteilung gilt somit:

$$G(v) = F(t) \frac{1}{dv/dt} \propto t \cdot S(t) \quad (2.8)$$

$$\text{mit } v = \frac{r}{t} \quad (2.9)$$

Abbildung 2.12 zeigt die aus dem Messsignal in Abbildung 2.11 berechnete Geschwindigkeitsverteilung. Zusätzlich sind die Fehlerbalken eingezeichnet. Aus der Art der Transformation ergibt sich ein größer werdender Fehler in $G(v)$ zu kleineren Geschwindigkeiten. Da die Pulslängen der Laser kurz gegen die Flugzeit der Ionen von $>10 \mu\text{s}$ sind, ist der Fehler in der Geschwindigkeit hauptsächlich durch die Unsicherheit in der Flugstrecke von etwa 1 mm

³Das Minuszeichen aus Gl. 2.5 wurde weggelassen, da uns hier nur die Beträge interessieren.

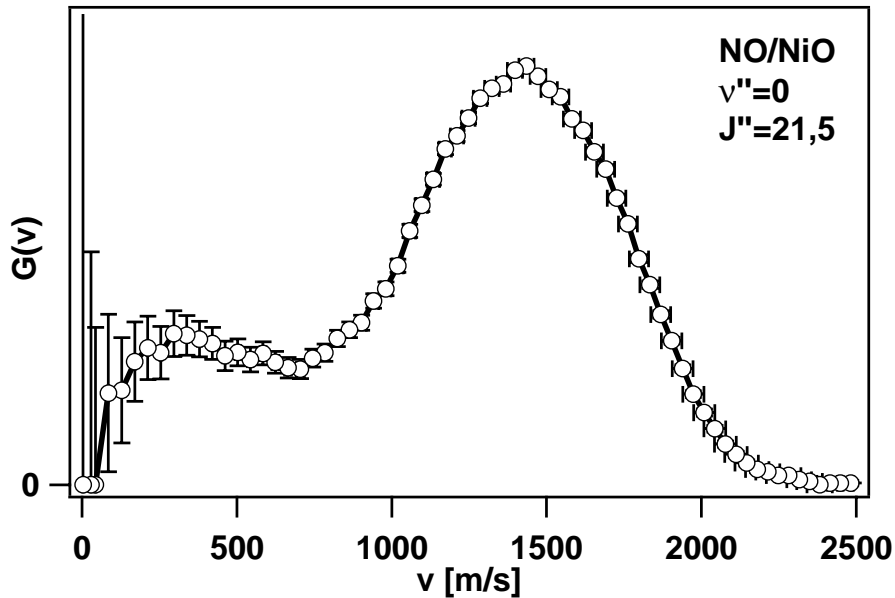


Abbildung 2.12: Aus dem Signal in Abb. 2.11 berechnete Geschwindigkeitsverteilung mit Fehlerbalken. Durch die Art der Transformation werden die Fehler in $G(v)$ für kleine Geschwindigkeiten groß. Die Fehler in der Geschwindigkeit verhalten sich genau umgekehrt.

gegeben. Für größer werdende Geschwindigkeiten steigt der Fehler Δv gemäß Gleichung 2.4.

2.3.5 Rotations- und Vibrationsverteilungen

Um die Besetzung der Zustände der desorbierten Moleküle zu ermitteln, wird ein Spektrum wie in Abbildung 2.13 (obere Kurve) gemessen. Die Abbildung zeigt das REMPI-Signal in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Nachweislasers. Ein solches Spektrum wird bei konstanter Verzögerungszeit zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser aufgenommen, also bei konstanter Geschwindigkeit der desorbierten Moleküle. Die Wellenlänge wird dabei schrittweise variiert. Die Breite der Linien ist vor allem durch die Linienbreite des Farbstofflasers gegeben, die bei $0,3 \text{ cm}^{-1}$ liegt. Die Dopplerverbreiterung der Linien, die auf Grund des erfassten Winkels von $\approx 65^\circ$ entsteht, lässt sich bei mittleren Geschwindigkeiten auf maximal $0,15 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen. Jede Linie steht für die Ionisation aus einem oder mehreren Rotations- und Vibrationszuständen. Oftmals überlappen zwei oder mehr Übergänge und ergeben nur eine Linie. Diese werden dann nicht für die Auswertung der Besetzungszahlen benutzt. Zusätzlich ist in Abbildung 2.13 noch ein simuliertes Spektrum zu sehen, welches zusammen mit dem ebenfalls eingetragenen Fortrat-Diagramm der Zuordnung der Linien zu ihren jeweiligen Quantenzuständen dient.

Die Ermittlung der Besetzungszahlen aus den Intensitäten der Linien erweist sich jedoch als nicht trivial. Mit Hilfe von Ratengleichungen in einem

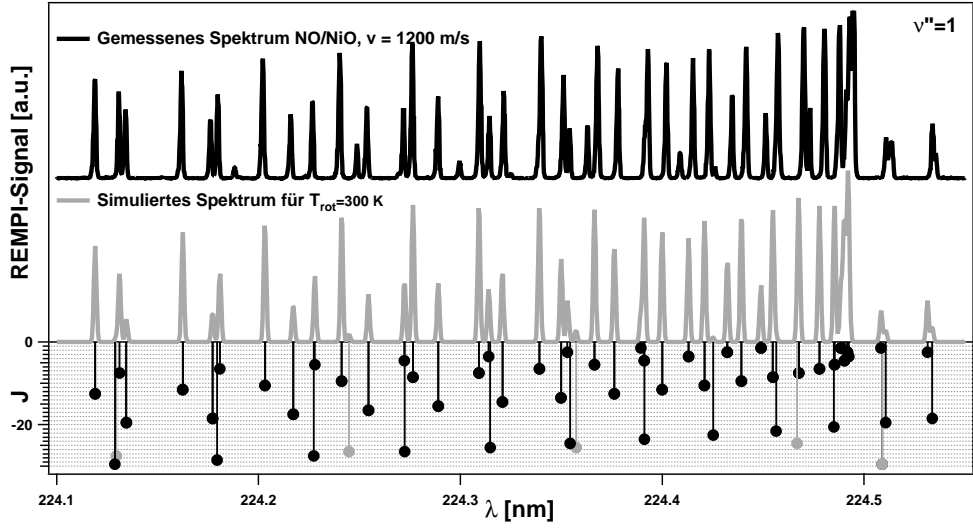


Abbildung 2.13: *Spektrum zur Bestimmung der Rotationspopulation. Die obere Kurve zeigt ein gemessenes, die untere ein simuliertes Spektrum. Die Punkte ganz unten sind ein Fortrat-Diagramm analog zur Abbildung 2.10 und ermöglichen die Zuordnung der Linien zu ihren Quantenzuständen.*

Drei-Niveau-System (Grundzustand Ψ_0 , angeregter Zustand Ψ_1 , ionisierter Zustand Ψ_{ion}) lässt sich die Abhängigkeit der Linienintensität im Spektrum, also die Anzahl der ionisierten Moleküle N_{ion} , von den Übergangsdipolmomenten und der Laserintensität ermitteln [23–25]. Dabei wurde die spontane Emission vernachlässigt, was bei einer Lebensdauer des $^2\Sigma$ -Zustands von etwa 200 ns [26] und einer Laserpulsdauer von 15 ns eine gerechtfertigte Näherung ist. Für die Anzahl der ionisierten Moleküle N_{ion} gilt:

$$N_{ion} = N_0 \cdot \left(1 - \frac{1}{2B} \left\{ (A + B) \exp \left[-\frac{1}{2}(A - B)I \Delta t \right] - (A - B) \exp \left[-\frac{1}{2}(A + B)I \Delta t \right] \right\} \right) \quad (2.10)$$

$$A = 2k_{01} + k_{12}, \quad B = \sqrt{4k_{01}^2 + k_{12}^2}$$

N_0 ist die anfängliche Anzahl der Moleküle im Grundzustand und somit die Größe, die in der Messung ermittelt werden soll. k_{01} und k_{12} sind die Einstein-B-Koeffizienten für den Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand bzw. vom angeregten Zustand in den ionisierten Zustand. Diese sind proportional zum Übergangsdipolmoment oder auch zum Wirkungsquerschnitt der jeweiligen Anregung. $I \cdot \Delta t$ ist die Intensität mal die Länge eines als rechteckig angenommenen Laserpulses. Es lassen sich nun drei anschauliche Fälle unterscheiden:

1. Bei sehr geringen Laserintensitäten ist die Wahrscheinlichkeit für jede der beiden Anregungen klein, das heißt $k_{01}I\Delta t \ll 1$ und $k_{12}I\Delta t \ll 1$. Aus der Entwicklung der Exponentialfunktionen ergibt sich so die Anzahl ionisierter Moleküle zu:

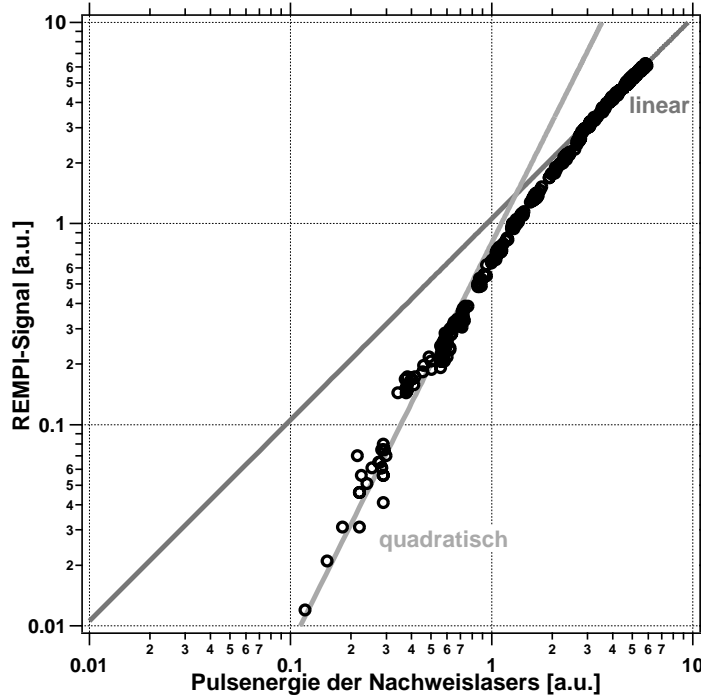


Abbildung 2.14: Abhängigkeit des REMPI-Signals von der Pulsenergie des Nachweislasers. Bei zunehmender Energie gibt es einen Übergang von einer quadratischen zu einer linearen Abhängigkeit auf Grund der Sättigung des ersten Übergangs. In der doppeltlogarithmischen Darstellung entspricht eine lineare Abhängigkeit einer Geraden mit der Steigung eins, eine quadratische einer Geraden mit der Steigung zwei.

$$N_{ion} \propto N_0 \cdot k_{01} \cdot k_{12} \cdot (I\Delta t)^2. \quad (2.11)$$

Wie man es für einen Zweiphotonenprozess erwartet, ist die Ionenausbeute proportional zum Quadrat der Laserintensität.

- Bei großen Laserintensitäten kommt es zunächst zu einer Sättigung des ersten Übergangs. Stimulierte Emission und Absorption erfolgen dann mit gleicher Rate und die Übergangswahrscheinlichkeit des resonanten Übergangs hängt nicht mehr von der Laserintensität ab. Es gilt $k_{01}I\Delta t \gg 1$ und $k_{12}I\Delta t \ll 1$. Man erhält so eine lineare Abhängigkeit:

$$N_{ion} \propto N_0 \cdot k_{12} \cdot I\Delta t \quad (2.12)$$

- Bei sehr hohen Intensitäten im Sinne von $k_{01}I\Delta t \gg 1$ und $k_{12}I\Delta t \gg 1$ werden alle Moleküle im gewählten Anfangszustand ionisiert und es gilt:

$$N_{ion} = N_0. \quad (2.13)$$

Der dritte Fall ist der einfachste, da hier das Signal N_{ion} gleich der gesuchte Größe N_0 ist. Die Intensität des Farbstofflasers reicht jedoch nicht aus, um

in diesen Bereich zu gelangen. Der zweite Fall hat gegenüber dem ersten den Vorteil, dass er unabhängig von dem Übergangsdipolmoment k_{01} zwischen Ψ_0 und Ψ_1 ist. k_{01} zeigt eine starke Abhängigkeit von den Rotations- und Vibrationsquantenzahlen in beiden Zuständen (Hönl-London- bzw. Franck-Condon-Faktoren). Die Übergangswahrscheinlichkeit k_{12} in den kontinuierlichen, ionischen Zustand kann dagegen als konstant angenommen werden [24]. Wenn der erste Übergang des REMPI-Prozesses gesättigt ist, ist die Linienintensität daher direkt proportional zur Besetzung N_0 des elektronischen Grundzustands Ψ_0 . Abbildung 2.14 zeigt das REMPI-Signal in Abhängigkeit von der Laserintensität. In der doppeltlogarithmischen Darstellung ist deutlich der Übergang von einem quadratischen (Fall 1) in ein lineares Verhalten (Fall 2) zu erkennen.

Bei Messungen von Besetzungsverteilungen wird immer darauf geachtet, dass man sich im linearen Bereich befindet. Da die Übergangsdipolmomente k_{01} für alle Zustände verschieden sind, muss auch sicher gestellt sein, dass der lineare Bereich ($k_{01}I\Delta t \gg 1$) bei allen Linien erreicht wird. Die lineare Abhängigkeit hat zusätzlich den messtechnischen Vorteil, dass jeder Messpunkt auf die gleichzeitig gemessene Pulsenergie des Lasers normiert werden kann und so Puls-zu-Puls Schwankungen in der Laserintensität ausgeglichen werden können. Dies wird im übrigen auch bei den Geschwindigkeitsverteilungen so betrieben.

Spektren zur Bestimmung von Zustandspopulationen (Abb. 2.13) werden typischerweise bei einer Schrittweite in der Wellenlänge von 0.0002 nm aufgenommen. So erhält man etwa 10 Messpunkte pro Übergangslinie. Bei jedem Messpunkt wird das Signal über 6 Pulse aufsummiert. Die Linienintensität wird ermittelt, indem an jede Linie im Spektrum eine Gaußfunktion angepasst wird.

Obwohl es sich bei der Photodesorption in dieser Arbeit nicht um thermische Prozesse handelt, sondern um Desorption in Folge elektronischer Anregungen, lassen sich die Rotationsverteilungen oder zumindest Teilbereiche davon meist recht gut durch die Angabe von Rotationstemperaturen beschreiben. Zur Analyse der Rotationspopulation wird dann die Boltzmannstatistik herangezogen. Im thermischen Gleichgewicht ist bei einer gegebenen Temperatur T die Population $N_{J''}$ eines Quantenzustands $\Psi_{J''}$ von seiner Energie $E_{J''}$ und seinem Entartungsgrad $g_{J''}$ abhängig. Gemäß Boltzmannstatistik ergibt sich für die Besetzungszahlen eines Zustands

$$N_{J''} = g_{J''} \cdot \exp\left(-\frac{E_{J''}}{k_b T}\right) \quad (2.14)$$

mit der Boltzmannkonstante k_b . Die Energien der Zustände folgen aus den Gleichungen 2.2. Für Zustände mit der Rotationsquantenzahl J'' ist die Entartung $g_{J''} = 2J'' + 1$.

Zur Ermittlung einer Rotationstemperatur ist es zweckmäßig, den Wert $\ln(N_{J''}(T)/(2J'' + 1))$ als Funktion der Zustandsenergie $E_{J''}$ aufzutragen.

$$\ln\left(\frac{N_{J''}(T)}{2J'' + 1}\right) = -\frac{E_{J''}}{k_b T} \quad (2.15)$$

Bei einer thermischen Verteilung ergibt sich so eine Gerade mit der Steigung $-1/k_b T$, aus der dann direkt die Temperatur folgt.

Die so gemessenen Verteilungen werden bei einer konstanten Geschwindigkeit gemessen. Will man die gesamte Besetzung des Rotationszustands ermitteln, so muss für jedes Niveau die Geschwindigkeitsverteilung gemessen und über diese integriert werden. Die Besetzungszahlen der Vibrationsniveaus erhält man, indem man über die Besetzungen der Rotationsniveaus summiert.

2.4 Elektronen-Flugzeitspektrometer

Die Photoelektronen werden in einem so genannten Flugzeitspektrometer oder auch TOF-Spektrometer (Time-Of-Flight-Spektrometer) energie- und winkelaufgelöst nachgewiesen. Das Spektrometer ist eine Eigenkonstruktion und besteht im Wesentlichen aus einem Flugrohr, dessen Inneres eine feldfreie Driftstrecke darstellt, und einem Elektronendetektor. Das Flugrohr ist von außen und innen graphitiert, um Streufelder durch Austrittsarbeitsschwankungen des Materials zu minimieren. Zur Abschirmung elektromagnetischer Felder besteht die Messkammer aus μ -Metall.

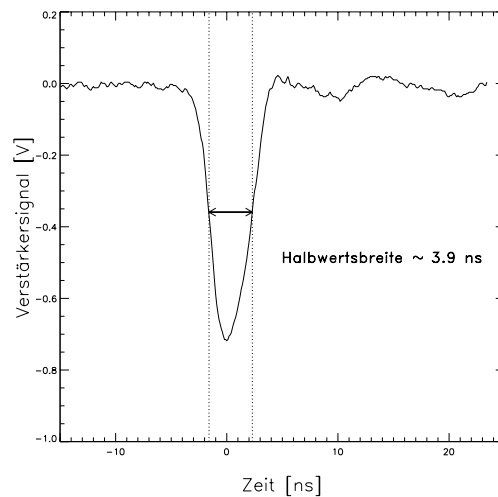


Abbildung 2.15: *Ausgekoppeltes Signal eines einzelnen Elektrons im Elektronen-Flugzeitspektrometer.*

Am Ende des Flugrohres durchfliegen die Elektronen ein Netz aus graphitiertem Wolfram, das auf Erdpotential liegt und werden dann mit einer Spannung von 500 V auf einer Strecke von 5 mm auf ein Paar Mikrokanal-Platten (MCP) beschleunigt. Die Flugstrecke, das heißt der Abstand zwischen Probe und Netz, beträgt 654 mm. Die beiden MCP sind in Chevron-Anordnung montiert und ermöglichen so den Nachweis einzelner Elektronen. Eine Blende innerhalb des Flugrohres blockiert solche Elektronen, die nicht auf direktem Wege die MCP erreichen können. Dadurch wird die Erzeugung von Sekundärelektronen an der Innenwand des Flugrohres minimiert. Die von einem Elektron in den MCP ausgelöste Elektronenkaskade wird von einem Anodenschirm aufgenommen und über einen Kondensator ausgekoppelt und verstärkt (EG&G Ortec VT120). So entsteht ein negativer Strompuls von etwa 4 ns Länge (Abb. 2.15).

Diese Pulse werden mit Hilfe eines Constant-Fraction-Diskriminators (Tennlec CFD-454) in standardisierte NIM-Pulse umgewandelt. Das Eintreffen der Elektronen kann so mit einer relativen Genauigkeit von $<0,5$ ns bestimmt werden. Da die Elektronen von einem kurzen Lichtpuls erzeugt werden, ist ihr Entstehungszeitpunkt sehr genau bekannt. Die Energie der Elektronen lässt sich so aus der Flugzeit der Elektronen ermitteln. Die Zeitmessung zwischen Laser und Elektronenpuls geschieht mit einer Genauigkeit von 2 ns (vgl. Abschnitt 2.5).

In der Regel ist die Probe so ausgerichtet, dass das Spektrometer in Richtung der Normalen der Probe zeigt. Auf diese Weise werden vorwiegend Elektronen mit $k_{\parallel}=0$ gemessen. Die Winkelauflösung beträgt $\pm 1,8^{\circ}$.

2.4.1 Energiemessung

Die relevante Messgröße ist die kinetische Energie des Elektrons nach Verlassen der Probe. Gemessen wird jedoch zunächst die kinetische Energie, die das Elektron innerhalb des Flugzeitspektrometers besitzt. Diese Energien sind in der Regel nicht gleich, da sich auf Grund der Austrittsarbeitdifferenz ein Feld zwischen Probe und Spektrometer aufbaut. Die Berechnung des gewünschten Wertes folgt aus Abbildung 2.16.

$$E_{kin}(Probe) = E_{kin}(Spektr) + \Phi(Spektr) - \Phi(Probe) - e \cdot U_{off} \quad (2.16)$$

E_{kin} ist dabei die kinetische Energie des Elektrons an der Probe bzw. im Spektrometer. Φ ist die Austrittsarbeit und U_{off} eine zusätzliche an die Probe angelegte Offsetspannung. Eine solche Spannung muss dann angelegt werden, wenn die Austrittsarbeit der Probe kleiner ist als die des Spektrometers, da sonst die langsamen Elektronen das Spektrometer nicht erreichen, das Spektrum also

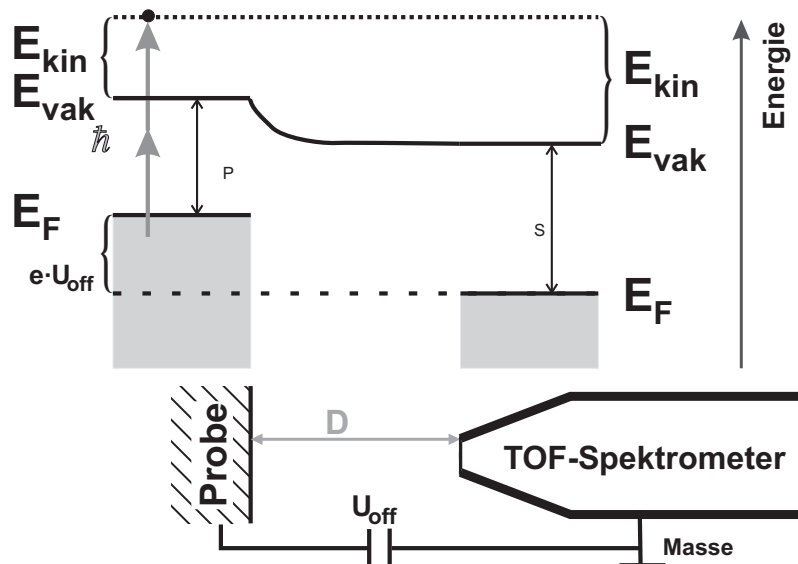


Abbildung 2.16: Potentialverlauf zwischen Probe und Flugzeitspektrometer. E_{kin} ist die kinetische Energie, E_{vak} die Vakuumenergie, E_F die Fermienergie, Φ die Austrittsarbeit und U_{off} eine an die Probe angelegte zusätzliche Spannung.

abgeschnitten wird. In der Praxis zeigt es sich, dass es sinnvoll ist, immer eine Offsetspannung von der Größe anzulegen, dass die langsamsten Elektronen im Spektrometer eine kinetische Energie von 0,5 bis 1,0 eV besitzen. Auf diese Weise wird sicher gestellt, dass die langsamen Elektronen den Detektor erreichen und nicht zum Beispiel durch Restmagnetfelder im Flugrohr abgelenkt werden. Zu große Spannungen sorgen hingegen für eine schlechtere Energieauflösung auf Grund der kürzeren Flugzeit. Zusätzlich findet eine überproportionale Detektion der langsamen Elektronen statt, die wegen des Feldverlaufs zwischen Probe und Spektrometer stärker in das Spektrometer fokussiert werden (s. Abschnitt 2.4.2).

Zur Ermittlung der Elektronenenergie aus deren Flugzeit ist der genaue Potentialverlauf in dem zu durchlaufenen Raum entscheidend. In Abbildung 2.16 wird der Potentialverlauf in dem Bereich zwischen Probe und TOF-Spektrometer veranschaulicht. Innerhalb des feldfreien Flugrohres ist das Potential konstant. Nimmt man erst einmal vereinfachend an, dass die Entfernung D zwischen Probe und Flugrohr sehr klein gegenüber der Länge L der Flugstrecke ist, dass die Elektronen also instantan beschleunigt werden, dann ergibt sich die kinetische Energie aus der Flugzeit wie folgt:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \cdot v^2 = \frac{m_e \cdot L^2}{2 \cdot (t - t_0)^2} \quad (2.17)$$

m_e ist die Elektronenmasse und t_0 ist der Nullpunkt der Zeitmessung, der durch das Auftreffen des Lasers auf die Probe definiert ist.

Bei der Umrechnung der gemessenen Flugzeitverteilung $\tilde{N}(t)$ in eine Energieverteilung $N(E_{kin})$ ist ferner die Teilchenzahlerhaltung für die Anzahl der Elektronen im zugeordneten Zeit- $|dt|$ bzw. Energieintervall $|dE_{kin}|$ zu berücksichtigen. Aus der Bedingung

$$\tilde{N}(t) \cdot dt = N(E_{kin}) \cdot dE_{kin} \quad (2.18)$$

folgt mit

$$\frac{dE_{kin}}{dt} = -\frac{m \cdot L^2}{(t - t_0)^3} \quad (2.19)$$

die Beziehung

$$N(E_{kin}) = \tilde{N}(t) \cdot \frac{(t - t_0)^3}{m_e \cdot L^2} \quad (2.20)$$

2.4.2 Kalibrierung des Spektrometers an einer Cu(111)-Oberfläche

Erste Testmessungen wurden an der gut untersuchten Cu(111)-Oberfläche durchgeführt [11, 17, 18, 123]. Bei diesen Messungen betrug der Abstand D zwischen Probe und Spektrometer etwa 3 mm. Die Näherung $D \ll L$ ist somit gut erfüllt. Um t_0 zu bestimmen, werden Spektren bei verschiedenen Offsetspannungen gemessen. t_0 wird dann so gewählt, dass die Spektren optimal übereinstimmen.

Abbildung 2.17 zeigt das 2PPE-Spektrum bei einer Photonenenergie von 3,2 eV für s- und p-polarisiertes Licht. Die linke Abschnittskante wird von der

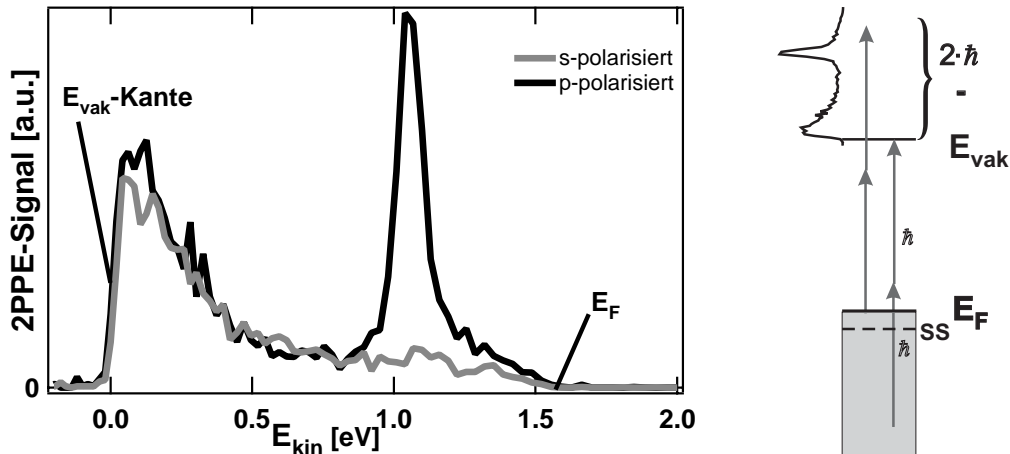


Abbildung 2.17: 2PPE-Spektrum von $\text{Cu}(111)$ bei einer Photonenenergie von $3,2 \text{ eV}$ für s - und p -polarisiertes Licht.

Austrittsarbeit der Probe bestimmt. Elektronen mit kleinerer Energie können die Probe nicht verlassen. Die Elektronen mit der größten kinetischen Energie stammen von der Fermikante. Die Austrittsarbeit einer Probe folgt somit direkt aus der Breite ΔE des 2PPE-Spektrums für die $\Delta E = 2 \cdot \hbar\omega - \Phi_P$ gilt. Dieser Zusammenhang ist rechts in Abbildung 2.17 illustriert. Die starke Überhöhung im Spektrum bei $1,1 \text{ eV}$ stammt von dem besetzten Oberflächenzustand (SS). Dieser ist auf Grund seiner Symmetrie nur mit p -polarisiertem Licht spektroskopierbar. Aus dem Spektrum ergibt sich eine Austrittsarbeit von $\Phi = 4,85 \pm 0,06 \text{ eV}$ und der Oberflächenzustand liegt $0,45 \pm 0,06 \text{ eV}$ unterhalb der Fermienergie. Beide Werte stimmen mit den Literaturwerten [27] gut überein und die Spektren werden auch bei verschiedenen Offsetspannungen gut reproduziert, so dass die Funktionstüchtigkeit des Spektrometers sichergestellt ist.

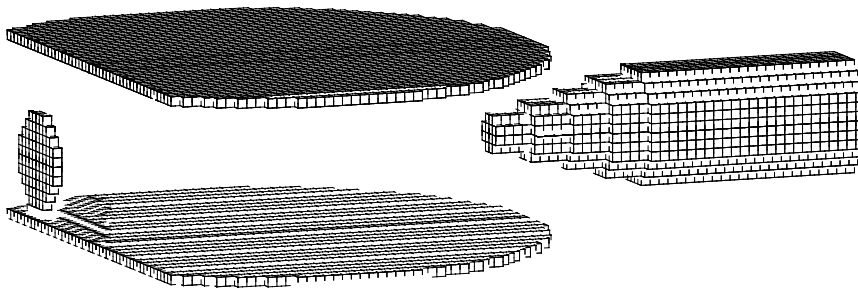


Abbildung 2.18: Dreidimensionale Ansicht der Elektroden zur Simulation des Feldverlaufes. Links im Bild ist die Probe zu sehen, rechts das Flugrohr. Die beiden Platten in der Mitte sind der Repeller und das Eingangsgitter in das Flugrohr des REMPI-Detektors.

Nach dem Einbau des REMPI-Detektors (Abschnitt 2.3) war es nötig, ein verkürztes Flugrohr zu installieren. Im Raum zwischen Probe und Flugrohr befinden sich dann die Repellerelektrode und das Eingangsnetz zum Flugrohr

des REMPI-Detektors (Abb. 2.18). Durch die veränderte geometrische Situation kann nun der genaue Potentialverlauf zwischen Probe und Flugrohr für die Umrechnung der Flugzeit in die Energie wichtig sein. Messungen mit eingebautem REMPI-Detektor und verkürztem Flugrohr an der Cu(111)-Oberfläche zeigten jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den Messungen mit dem langen Flugrohr. Auch die Übereinstimmung der Spektren bei verschiedenen Offsetspannungen ist bei dieser Anordnung gut. Erst bei extrem hohen Offsetspannungen von mehr als -6 V kann eine Beeinträchtigung des Spektrums festgestellt werden. Der ermittelte Zeitnullpunkt t_0 stimmt ebenfalls mit dem bei den Messungen ohne REMPI-Detektor überein. Der Einfluss des Feldverlaufs zwischen Probe und Flugrohr ist also klein, so dass die Flugzeit der Elektronen nur unwesentlich beeinflusst wird.

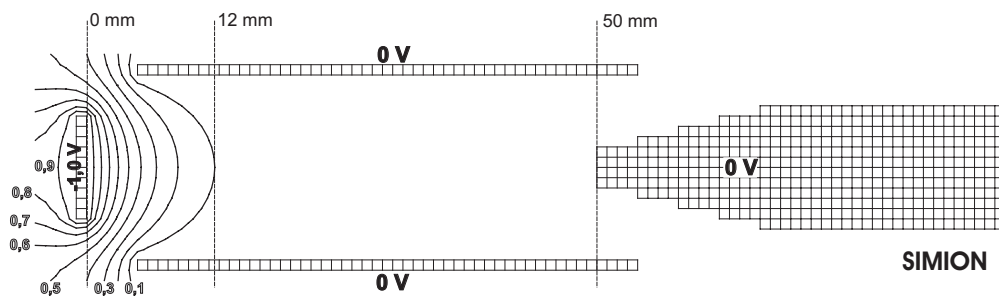


Abbildung 2.19: Verlauf der Äquipotentiallinien zwischen Probe und Flugrohr bei einer Spannung von -1 V an der Probe. Die Ansicht ist ein Schnitt durch die Normale der Probe. Eingezeichnet sind die Linien für die Potentiale -0,9; -0,8; ... -0,1 V.

Feld-Simulationen mit dem Programm SIMION (SIMION 3D 6.0, Scientific Instrument Services) bestätigen das Bild. Die für die Simulation der Felder benutzten Elektroden sind in Abbildung 2.18 dargestellt. Die Abbildung 2.19 zeigt einen Schnitt durch die Symmetrieachse des Flugrohres. Die eingezeichneten Äquipotentiallinien entstehen bei einer Spannung von -1 V an der Probe, während alle anderen Elektroden auf 0 V gesetzt sind. Es zeigt sich, dass das Potential schon nach einer Entfernung von 12 mm von der Oberfläche auf ein Zehntel des ursprünglichen Wertes abfällt. Bei sehr langsamen Elektronen, die mit einer Energie von 0,01 eV starten, ergibt sich so eine Differenz in der Flugzeit von 7 ns, verglichen mit dem idealen Fall einer instantanen Beschleunigung des Elektrons. So entsteht ein Fehler in der Energieumrechnung von $<0,015$ eV. Für Elektronen mit einer größeren Startenergie wird der Fehler noch kleiner. Zudem beeinflusst der Fehler die Messwerte immer in die gleiche Richtung, das heißt der relative Fehler liegt noch darunter. Bei Startenergien ab etwa 1 eV liegt der Fehler in der Zeitmessung schon unterhalb der Auflösung der Elektronik von 2 ns. Die Transformation der Flugzeit in die kinetische Energie nach Gleichung 2.17 ist also auch bei verkürztem Flugrohr, also bei eingebautem REMPI-Detektor, innerhalb des betrachteten Fehlers gerechtfertigt. Weitere Fehler in der Energiemessung werden im nächsten Abschnitt behandelt.

Abbildung 2.20 zeigt die Simulation der Trajektorien der Elektronen bei ver-

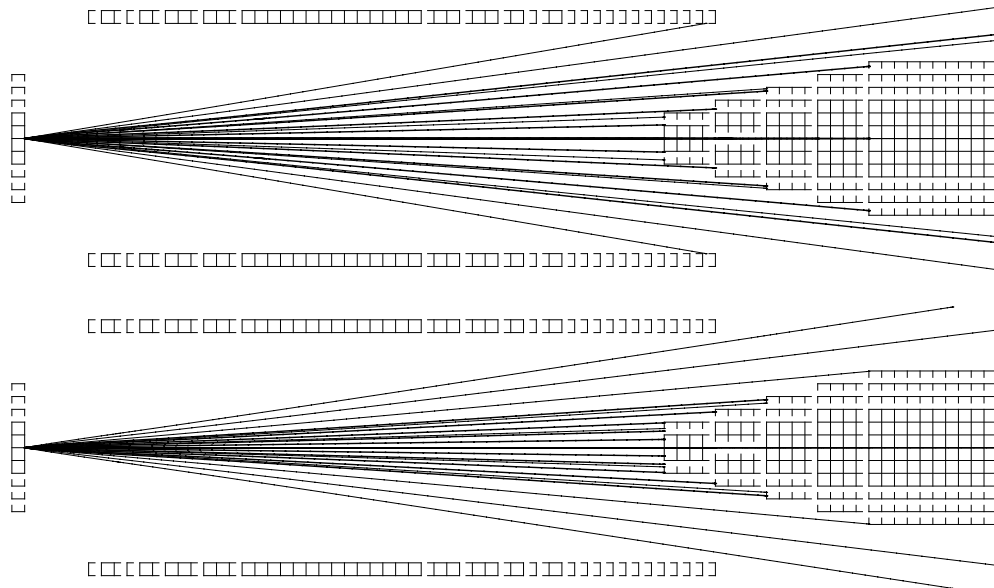


Abbildung 2.20: *Abhängigkeit der Fokussierung von der Energie der Elektronen. Die dickeren Linien sind die Flugbahnen der Elektronen mit einer Energie von 0,1 eV die dünneren mit einer Energie von 2,0 eV. Die Offsetspannung am Kristall beträgt -0,5 V (oben) bzw. -2,0 V (unten).*

schiedenen Offsetspannungen. Dargestellt sind die Flugbahnen für zwei Gruppen von Elektronen mit jeweils einer festen Startenergie. Die dünnen Linien repräsentieren Elektronen mit einer Startenergie von 2,0 eV, die dicken Linien Elektronen mit 0,1 eV. Die Spannung an der Probe beträgt im oberen Bild -0,5 eV. Es ist deutlich sichtbar, dass die Flugbahnen der langsamen Elektronen näher zur Achse verlaufen als die der schnellen, trotz anfänglich gleicher Winkelverteilung. Die langsamen Elektronen werden daher überproportional in dem Flugzeitspektrum vertreten sein. Diese Verfälschung des Spektrums verstärkt sich noch, wenn die Spannung an der Probe erhöht wird. Dieses ist im unteren Teil der Abbildung ersichtlich, in dem die Flugbahnen für die gleichen Elektronen bei einer Spannung -2 eV an der Probe dargestellt sind. Die langsamen Elektronen werden noch stärker in das Spektrometer hinein fokussiert.

Um eine minimale Beeinträchtigung der Spektren zu erreichen, sollte daher die Wahl der Offsetspannung (betragsmäßig) möglichst niedrig sein. Auf der anderen Seite muss die Spannung aber groß genug sein, um sicher zu stellen, dass auch die langsamen Elektronen den Detektor erreichen und nicht durch elektromagnetische Restfelder abgelenkt werden, so dass es zu einem Aufweichen der Vakuumkannte kommt. Die Offsetspannung wird meist so gewählt, dass die langsamsten Elektronen eine kinetische Energie von 0,5-1,0 eV innerhalb des Flugrohres besitzen.

2.4.3 Auflösungsvermögen

Fehler in der Energiemessung entstehen, wie aus Gleichung 2.17 ersichtlich, vorwiegend aus Unsicherheiten in L und t . Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, ergibt sich eine weitere Unsicherheit aus dem Potentialverlauf zwischen Probe und Spektrometer. Desweiteren können nicht vollständig abgeschirmte elektromagnetische Felder innerhalb des Flugrohres zu Fehlern führen.

Auf Grund der begrenzten Auflösung in der Zeit ergibt sich eine Unsicherheit in der Energiemessung. Diese Unsicherheit ist für schnelle Elektronen größer als für langsame. Bei der Messgenauigkeit von 2 ns ergibt sich so ein Fehler von $\Delta E = 0,03$ eV für Elektronen mit einer kinetischen Energie von 5 eV. Größere Energien kommen in der Regel nicht vor. Der Abstand L zwischen Probe und Detektor kann auf etwa 1 mm genau justiert werden und ergibt so einen Beitrag von $\Delta E < 0,015$ eV. Der Fehler in L auf Grund des endlichen Öffnungswinkels ist zu vernachlässigen. Zusammen mit dem Fehler, der sich aus dem Potential zwischen Probe und Spektrometer ergibt (Abschnitt 2.4.2), entsteht so eine Genauigkeit in der Energiemessung von etwa $\Delta E = \pm 0,06$ eV. Dies ist der absolute Fehler. Der relative Fehler ist jedoch weitaus geringer, so dass Energiedifferenzen innerhalb kleiner Intervalle noch genauer ermittelt werden können.

2.5 Signalverarbeitung

Die Komplexität des Experiments erfordert eine umfangreiche Signalverarbeitung. Zum einen müssen einige experimentelle Parameter gesetzt werden. Dazu gehören die Wellenlänge des Nachweislasers, die Zeitdifferenz zwischen Desorptionslaser und Nachweislaser und die Verzögerung zwischen den beiden Femtosekunden-Laserpulsen. Zum anderen werden Messsignale ausgelesen. Dies sind die Anzahl der Photoelektronen und ihre Flugzeit, sowie die Anzahl der desorbierten Moleküle und die Intensität des Nachweislasers.

Das Experiment wird mit Hilfe eines VMEbus-Rechners angesteuert und ausgelesen. Das VxWorks-System (Wind River Systems) ermöglicht die Datenverarbeitung in Echtzeit. Dieser Messrechner wird über ein Windows-System angesprochen. Über eine in der Programmiersprache Java geschriebene Benutzeroberfläche werden die experimentellen Parameter gesetzt und automatisch variiert. Der Messrechner und das Windows-System stehen über das Ethernet miteinander in Kontakt.

2.5.1 Haupttrigger

Die Photoemission und -desorption wird durch den Femtosekunden-Laser ausgelöst. Der Puls bzw. Doppelpuls dieses Lasers dient als Ausgangspunkt der zeitlichen Steuerung des Experiments. Die zwei Pulse des Femtosekunden-Lasers haben einen zeitlichen Abstand von maximal einigen Pikosekunden. Diese Zeit ist klein gegen alle anderen im Experiment gemessenen Zeiten, wie z.B. die Flugzeit der Elektronen oder der Moleküle. Diese kurze Zeit wird zudem elektronisch nicht aufgelöst. Der Doppelpuls kann also als *ein* Startpuls des Expe-

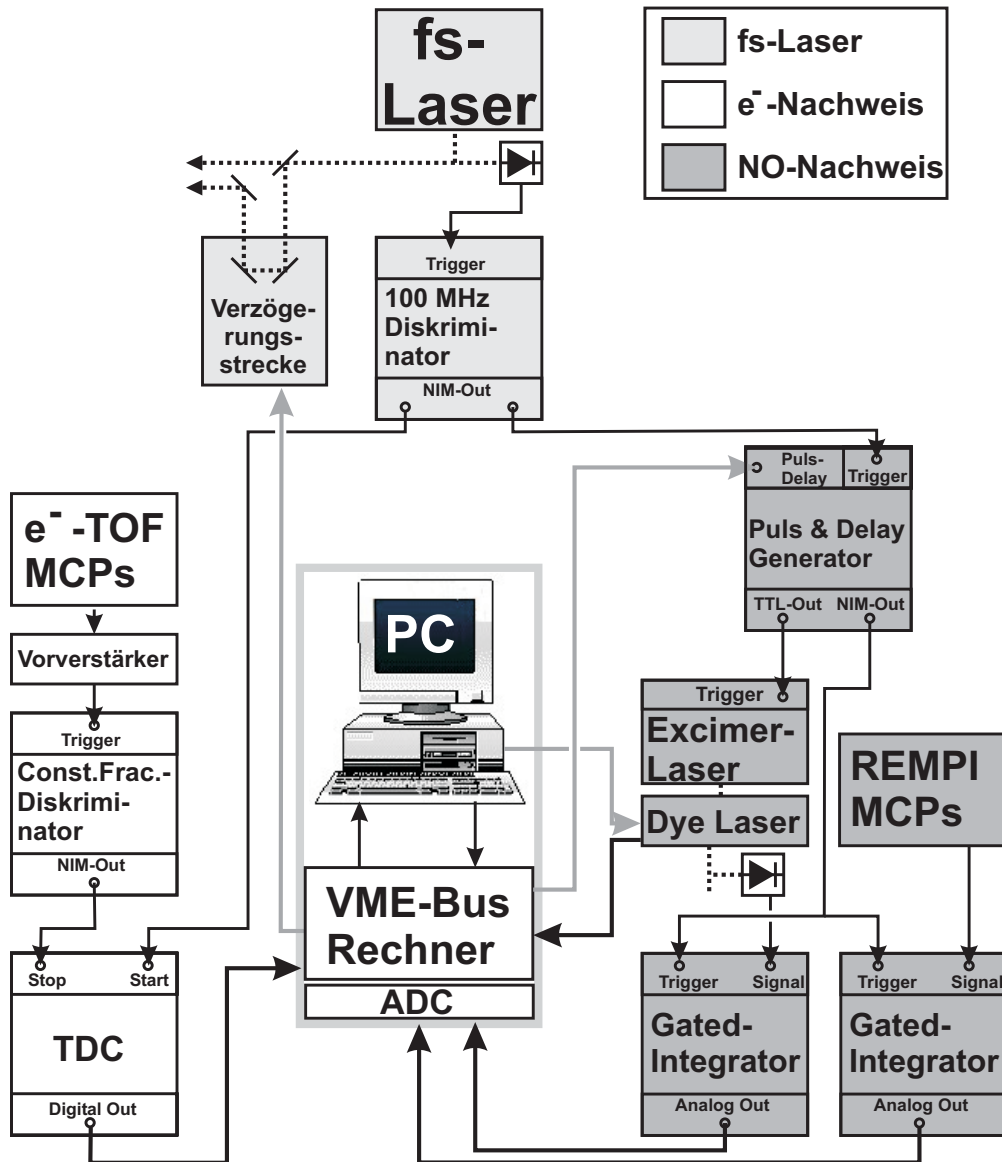


Abbildung 2.21: Schema der Steuer- und Messsignale für die 2PPE- und Photoabsorptionsmessungen.

riments aufgefasst werden. Die konstante Repetitionsrate des Lasers gibt den Takt für das gesamte Experiment vor. Dazu wird ein Teil des Pulses (bzw. Doppelpulses) des fs-Lasers auf eine Vakuumphotodiode gelenkt. Der elektrische Ausgangspuls der Diode wird mit einem so genannten *leading edge Diskriminator* in einen NIM-Standardpuls umgewandelt (Abbildung 2.21). Auf Grund der schnellen Anstiegsflanke der Vakuumdiode ist der Zeitpunkt des NIM-Pulses auf $<0,5$ ns genau definiert.

2.5.2 Elektronennachweis

Der von dem Licht des Femtosekunden-Lasers erzeugte NIM-Puls dient als Start-Puls für die Messung der Flugzeit der Elektronen im Elektronen-Flugzeitspektrometer. Der Stop-Puls wird von den Elektronen erzeugt. Der von einem Elektron in den Mikrokanal-Platten erzeugte Strompuls wird verstärkt und mit Hilfe eines *Constant-Fraction-Diskriminators* in einen NIM-Puls umgewandelt. Ein Constant-Fraction-Diskriminator wurde gewählt, da mit diesem der relative Zeitpunkt eines Strompulses unabhängig von seiner Pulshöhe auf $<0,5$ ns festgelegt werden kann. Dies ist erforderlich, da die von den Elektronen ausgelösten Strompulse sehr unterschiedliche Intensitäten haben können.

Die Zeit zwischen Start- und Stop-Puls wird mit einer Genauigkeit von 2 ns mit Hilfe eines TDC (Time-to-Digital-Converter) erfasst und an den Messrechner übertragen. Für jeden Start-Puls können bis zu fünf Stop-Pulse erfasst werden. Der TDC kann mit einer Frequenz von 1000 Hz ausgelesen werden. Die maximale Zeit, die gemessen werden kann, liegt bei 2048 ns ($2^{10} \cdot 2$ ns). Nach dieser Zeit signalisiert der TDC dem Messrechner mit einem Triggersignal, dass er ausgelesen werden kann. Dieses Triggersignal wird bei allen Messungen zur Synchronisation des Rechners mit dem fs-Laser und zum Zählen der Laserpulse benutzt, auch wenn keine Photoelektronen gemessen werden.

2.5.3 NO-Nachweis

Zwischen dem Haupttrigger und dem Nachweislaser ist ein Puls- und Delay-Generator geschaltet. Über eine GPIB-Schnittstelle kann so die Verzögerungszeit zwischen Desorptions- und Nachweislaser eingestellt werden. Das REMPI-Signal und die Intensität des Nachweislasers werden mit jeweils einem Gated-Integrator aufgenommen. Diese erzeugen eine Spannung, die proportional zum Integral des an ihren Eingang angelegten Signals ist. Das Zeitfenster, über das integriert wird, lässt sich in Verzögerung und Breite so einstellen, dass gerade der in den MCPs durch die Moleküle erzeugte Strompuls (bzw. der in der Photodiode durch den Laserpuls erzeugte Strompuls) erfasst wird (vgl. Abb. 2.7). Der Trigger für den Gated-Integrator stammt ebenfalls von dem Ausgang des Delay-Generators, so dass die eingestellten Zeitfenster stets das Signal erfassen, unabhängig von der in dem Delay-Generator eingestellten Verzögerungszeit. Der Gated-Integrator gibt eine Spannung zwischen -10 und 10 V aus, welche mit einem 12-Bit Analog-Digital-Wandler (ADC) vom Messrechner ausgelesen wird.

Die Wellenlänge des Nachweislasers wird mit der von der Firma Sirah mitgelieferten Software eingestellt. Diese ist auf dem Windows-Rechner installiert. Bei Messungen, bei denen die Wellenlänge konstant bleibt, wird diese vor der Messung über diesen Rechner eingestellt. Bei der Messung von Rotationsverteilungen wird die Wellenlänge jedoch schrittweise durchgeföhren. Zur Synchronisation von Farbstofflaser und Messrechner wird ein TTL-Ausgang am Dye-Laser ausgelesen, welcher angibt, ob der Dye-Laser die nächste Wellenlänge erreicht hat oder das Gitter zur Zeit bewegt wird. Im letzteren Fall, in dem sich der Farbstofflaser auf keiner definierten Wellenlänge befindet, der Desorptionslaser

jedoch mit seiner vorgegebenen Frequenz weiter läuft, werden keine Messdaten ausgelesen. Das Programm wartet, bis die neue Wellenlänge erreicht ist und nimmt dort die Messung wieder auf.

Ein Spezialfall sind Messungen des vibronischen Grundzustands $\nu = 0$. Im Gegensatz zu den höher angeregten Zuständen ist dieser bei Zimmertemperatur thermisch besetzt. Da bei Photodesorptionsmessungen bei einem NO-Druck von einigen 10^{-7} mbar gearbeitet wird, um die Probe nach jedem Desorptionspuls wieder neu zu belegen, erhält man, wenn man Zustände mit $\nu = 0$ detektiert, auch einen Beitrag von dem NO aus dem Hintergrund. Das Problem wird gelöst, indem man den Nachweislaser bei der doppelten Frequenz wie den Desorptionslaser betreibt (Dies leistet der Puls- & Delay-Generator.) und den Gated-Integrator für das REMPI-Signal im so genannten Toggle-Modus arbeiten lässt. In diesem Modus werden die Signale zweier aufeinander folgender Messungen voneinander subtrahiert. Da das Signal aus dem Hintergrunddruck immer vorhanden ist, unabhängig davon ob ein Desorptionslaserpuls vorangegangen ist oder nicht, hebt sich dieses bei der Differenzbildung heraus. Das Desorptionssignal entsteht dagegen nur bei jedem zweiten Puls und bleibt so erhalten.

2.5.4 Zeitaufgelöste Messungen

Die Verzögerungszeit zwischen den beiden Femtosekunden-Laserpulsen kann gesteuert werden, indem der Laufweg eines Pulses verlängert bzw. verkürzt wird. Dies geschieht über eine mechanische Linearverschiebung (PI M-515.22), die über eine serielle Schnittstelle angesteuert wird.

Während der Messung wird der Femtosekunden-Laser mit konstanter Repetitionsrate betrieben. Die Linearverschiebung wird schrittweise an verschiedene äquidistante Positionen gefahren. Wenn die Linearverschiebung eine gewünschte Position erreicht hat, werden die Signale für eine bestimmte Anzahl von Laserpulsen aufgenommen. Wenn die Linearverschiebung in Bewegung ist, um an den nächsten Punkt zu gelangen, werden keine Messwerte aufgenommen und der Farbstofflaser wird in dieser Zeit nicht getriggert.