

Kapitel 6

Untersuchungen an Silberclustern

Verglichen mit oxidischen Oberflächen ist die Lebensdauer elektronisch angeregter Zustände an Metallen sehr viel kürzer [36]. Dies hat zur Folge, dass der Wirkungsquerschnitt für die Photodesorption durch einen DIET-Prozess deutlich kleiner ist, da im angeregten Zustand nicht so viel kinetische Energie akkumuliert werden kann. Der Wirkungsquerschnitt wird aber auch von der Form des Substrats beeinflusst. Im Fall von Palladium konnte die Effektivität der Photodesorption von NO durch die Wahl besonders kleiner und amorpher Partikel gegenüber einer Einkristalloberfläche um eine Größenordnung gesteigert werden [100]. An Ag(111) wurde gezeigt, dass der Wirkungsquerschnitt steigt, wenn die Photodesorption an einer aufgerauten Oberfläche durchgeführt wird [101]. Dieser Effekt wurde mit der verstärkten Kopplung des Lichts an das Substrat durch Oberflächenplasmonen erklärt.

Eine solche Plasmonenresonanz ist besonders ausgeprägt an Clustern zu beobachten [79]. Als Substranz für die Untersuchung photoinduzierter Prozesse bieten sich besonders Silbercluster an, da dort die d-Bänder 3,86 eV unterhalb der Fermienergie liegen [80], so dass die Energie eines Plasmons (3,6 eV) nicht ausreicht, um die d-Elektronen in Zustände oberhalb der Fermienergie anzuregen. Das führt dazu, dass auf Grund der relativ wenigen Zerfallskanäle die Lebensdauer der Plasmonen in Silber besonders groß ist. Der strahlende Zerfall gewinnt dadurch an Bedeutung und kann in Kathodolumineszenz-Messungen und Untersuchungen mit dem Photon-STM leicht nachgewiesen werden [74, 78]. Durch die Möglichkeit der Plasmonenanregung kommt es zu einer sehr effektiven Ankopplung von Licht an das Substrat. Zudem entstehen bei der Resonanz Feldüberhöhungen an der Oberfläche bis zu einem Faktor von 30 [79], wodurch die Wahrscheinlichkeit einer direkten Anregung des Adsorbats entsprechend steigt.

Als Probe wurden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Silbercluster gewählt. Durch das Aufdampfen von Silber auf einen Al₂O₃-Film entstehen bei Zimmertemperatur Partikel mit einem mittleren Durchmesser von ≈ 80 Å [77]. In diesem Kapitel werden zunächst kurz die allgemeinen Eigenschaften von Plasmonen erläutert. Danach werden 2PPE- und Photodesorptionsmessungen an

den deponierten Silberclustern vorgestellt.

6.1 Plasmonenanregungen

Als Plasmon werden kollektive Anregungen des Elektronengases eines Metalls bezeichnet. Man unterscheidet zwischen Volumenplasmonen und Oberflächenplasmonen. Bei den Volumenplasmonen handelt es sich um Fluktuationen in der Elektronendichte, die sich als longitudinale Wellen im Volumen des Festkörpers fortpflanzen. Auf Grund dieser Eigenschaft ist es nicht möglich, ein solches Plasmon mit Licht, also einer transversalen elektromagnetischen Welle, anzuregen.

6.1.1 Oberflächenplasmonen

Oberflächenplasmonen sind kollektive Anregungen, die in der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum lokalisiert sind. Das elektrische Feld besitzt Komponenten senkrecht zur Oberfläche, welche exponentiell in Richtung Volumen und Vakuum abfallen. Doch auch diese Plasmonen können auf einer glatten Oberfläche auf Grund der unterschiedlichen Dispersionsrelationen für Photonen und Oberflächenplasmonen nicht mit Licht angeregt werden.

Der Wellenvektor des Plasmons k_{pl} ergibt sich aus der Frequenz ω_{pl} gemäß [81]:

$$k_{pl}(\omega_{pl}) = \frac{\omega_{pl}}{c} \sqrt{\frac{\varepsilon(\omega_{pl})}{1 + \varepsilon(\omega_{pl})}} \quad (6.1)$$

Darin bezeichnet ε den Realteil der dielektrischen Funktion des Metalls und k_{pl} den zur Oberfläche parallelen Wellenvektor. Für die dielektrische Konstante gilt in Metallen unterhalb der Plasmafrequenz typischerweise $\varepsilon < -1$. Bei der Resonanzfrequenz gilt $\varepsilon = -1$.

Für Photonen gilt dagegen

$$k_{ph}(\omega_{ph}) = \frac{\omega_{ph}}{c}, \quad (6.2)$$

so dass k_{pl} immer kleiner ist als k_{ph} .

In Abbildung 6.1 ist die Dispersionsrelation für Oberflächenplasmonen und Photonen grafisch dargestellt. Für die Dielektrizitätskonstante wurde die Lösung für das freie Elektronengas ohne Dämpfung gewählt: $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ [82]. ω_p ist darin die Volumen-Plasmafrequenz. Da die beiden Dispersionskurven keinen Schnittpunkt aufweisen, ist die Anregung eines Oberflächenplasmons mit Licht an einer glatten Oberfläche nicht möglich.

Dies ändert sich, wenn die Oberfläche Korngitter aufweist. Der einfachste Fall ist ein periodisches Gitter. Bei der Beugung an einem in die Metalloberfläche eingeritzten Gitter findet ein zusätzlicher Impulsübertrag statt. Zum Impulsvektor \vec{k} des Photons wird bei der Beugung in die m -te Ordnung ein Vektor \vec{g} des reziproken Gitters hinzu addiert. Ein solcher Impulsübertrag, der die Absorption eines Photons ermöglicht, ist in Abbildung 6.1 eingetragen. Im allgemeinen Fall einer rauen Oberfläche sind die Impulsüberträge durch die Fourierkomponenten der Korngitter gegeben.

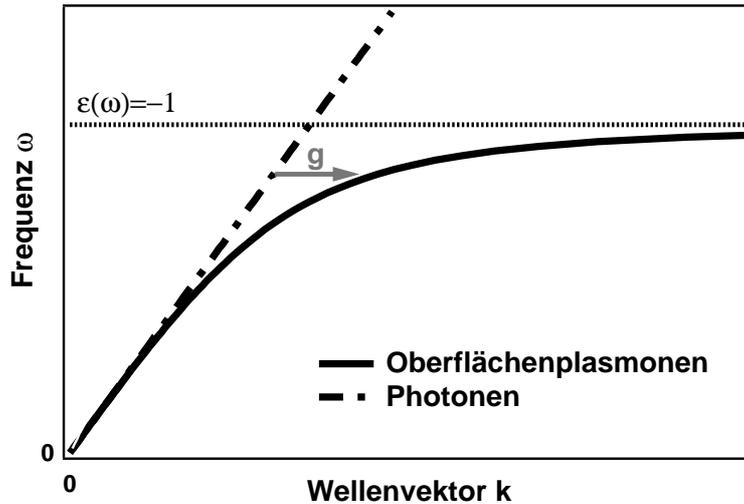


Abbildung 6.1: Dispersionsrelation von Photon und Oberflächenplasmon.

6.1.2 Plasmonen in kleinen Metallpartikeln

Die optischen Eigenschaften kleiner Metallteilchen werden von kollektiven, elektronischen Anregungen dominiert [79]. Diese können in erster Näherung als Oberflächenplasmonen verstanden werden. Die freien Elektronen im Teilchen werden von einem äußeren, dynamischen, elektromagnetischen Feld zu kollektiven, kohärenten Oszillationen gegenüber den als unbeweglich angenommenen Atomrümpfen angetrieben (Mie-Plasmon).

Ist die Wellenlänge des verwendeten Lichts groß gegenüber dem Clusterdurchmesser, so kommt es hauptsächlich zur Dipolanregung der Plasmonen. Für freie, sphärische Partikel erhält man so drei Moden, die miteinander entartet sind (Abb. 6.2 a). Kommt es zum Bruch der Symmetrie, so spalten die Moden auf. In einem Ellipsoid verschiebt sich die Mode entlang der langen Achse zu niedrigeren Energien (Abb. 6.2 b).

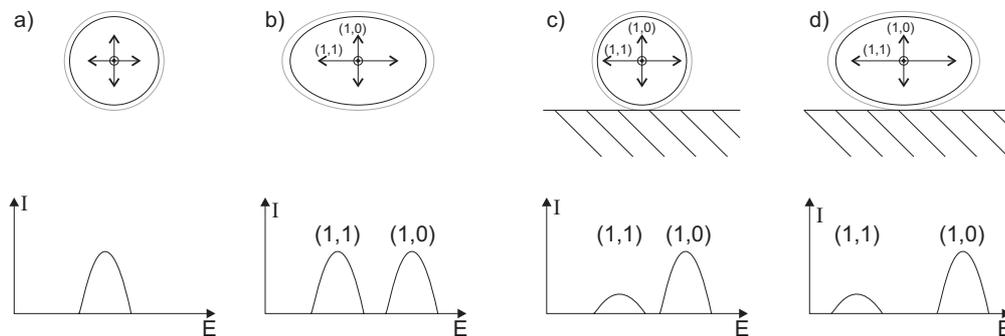


Abbildung 6.2: Moden der Plasmonen. a) Kugel mit drei entarteten Moden. b)-d) Aufspaltung der Moden durch den Bruch der Symmetrie in eine Richtung. Die beiden $(1, \pm 1)$ Moden bleiben entartet, während die $(1, 0)$ Mode nicht mehr entartet ist.

Befindet sich das Metallpartikel auf einer Oberfläche, so wechselwirkt der Dipol der Plasmonenanregung mit seinem im Substrat induzierten Bildladungsdipol. Die rückstellende Kraft, die auf die Elektronen wirkt, ist die Coulombkraft, die von den positiv geladenen Atomrümpfen stammt. Da die Feldlinien des Bildladungsdipols parallel zu dem erzeugenden Dipol stehen, wird die rückstellende Kraft geschwächt, woraus eine kleinere Resonanzenergie folgt (Abb. 6.3). Dies gilt insbesondere für die horizontalen Moden [83].

Bei den (1,1)-Moden stehen die beiden Dipole antiparallel zueinander, wodurch der Gesamtdipol und somit die Wechselwirkung mit einem äußeren Lichtfeld geschwächt wird. Im Extremfall kommt es zu einer vollständigen Auslöschung des Dipolmoments, so dass diese Mode nicht mehr mit Licht angeregt werden kann. Bei der (1,0)-Mode stehen dagegen die Dipole parallel zueinander, so dass die Wechselwirkung verstärkt wird (Abb. 6.2).

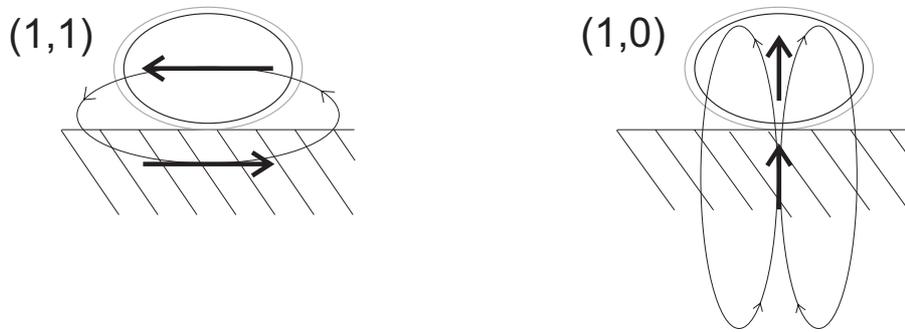


Abbildung 6.3: *Induzierter Bildladungsdipol im Substrat. Im Falle der horizontalen Anregung sind Dipol und Bildladungsdipol antiparallel, im Falle der vertikalen Anregung parallel.*

Bei den in diesem Experiment verwendeten Silberpartikeln handelt es sich um flache, getragene Cluster ähnlich der Situation in Abbildung 6.2 d). Die (1,0)-Mode liegt bei 3,6 eV. Analog zu einem Herz'schen Dipol kann diese Mode nur mit Licht angeregt werden, dessen elektrischer Feldvektor eine Komponente parallel zur Schwingungsrichtung des Plasmons besitzt. Bei der hier gegebenen Geometrie des Experiments ist also eine Anregung nur mit p-polarisiertem Licht möglich (Abb. 3.4). Die (1,1)-Mode liegt bei etwa 2 eV und spielt in den hier durchgeführten Experimenten keine Rolle.

6.2 2PPE-Messungen

6.2.1 Einfluss der Unterlage

Um sicher zu stellen, dass die beobachtete Photoemission von den Silberpartikeln stammt und nicht von dem Al_2O_3 -Substrat, wurden vergleichende Testmessungen an dem Aluminiumoxid-Film mit und ohne aufgedampftem Silber durchgeführt. Aus diesen Messungen ist ersichtlich, dass die Photoemission mit deponierten Ag-Teilchen um gut zwei Größenordnungen größer ist als bei dem reinen Aluminiumoxid-Film. Die beobachtete Photoemission stammt also im

Wesentlichen aus den Clustern, und der Beitrag des Trägersystems zum 2PPE-Signal kann vernachlässigt werden.

Obwohl das Signal aus dem Substrat klein ist, besteht dennoch auf Grund seiner dielektrischen Eigenschaften ein Einfluss auf die Emission aus den Clustern (vgl. Abschnitt 6.1.2).

6.2.2 Abhängigkeit von der Photonenenergie

Aus Photonen-STM-Messungen ist bekannt, dass die auf dem Al_2O_3 -Film deponierten Silberpartikel eine ausgeprägte Resonanz bei 3,6 eV aufweisen, bei der es sich um die (1,0)-Mode des Mie-Plasmons handelt [78]. Bei diesen Messungen wurden Elektronen mit der STM-Spitze in einen einzelnen Cluster injiziert und die emittierten Photonen spektroskopisch nachgewiesen.

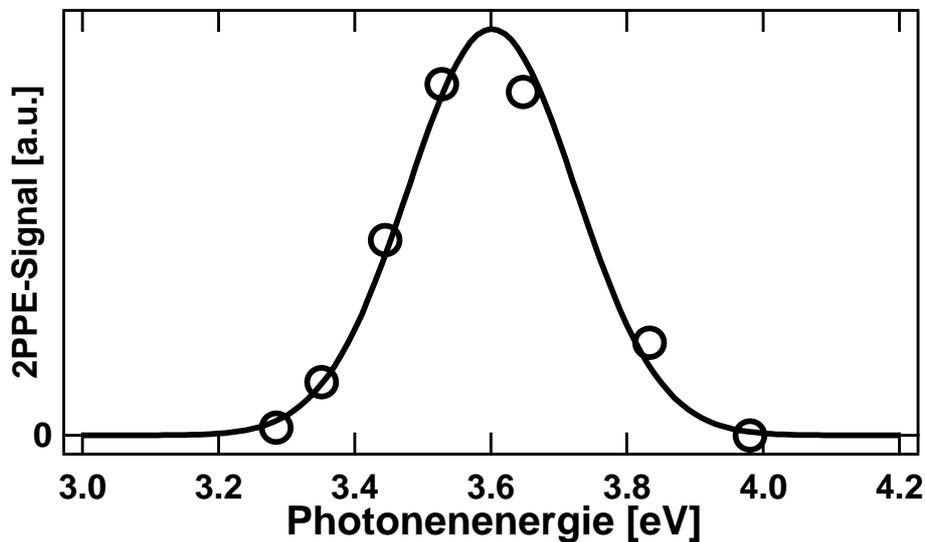


Abbildung 6.4: Ausbeute an 2PPE-Elektronen in Abhängigkeit von der Photonenenergie. Ein Messpunkt entspricht dem Integral des Signals über ein Intervall von 2 eV, welches mit den schnellsten Elektronen abschließt (hellgraue Fläche in Abb. 6.6).

Bei der Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie findet genau der umgekehrte Prozess statt. Die auf die Oberfläche treffenden Photonen werden absorbiert, und die emittierten Elektronen werden spektroskopiert. Abbildung 6.4 zeigt die Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Photonenenergie bei p-polarisiertem Licht. Bei der Anregung mit einer Photonenenergie um 3,6 eV kommt es zu einer deutlichen Überhöhung des Signals. Ein Messpunkt entspricht dem Integral des Signals über ein Intervall von 2 eV im 2PPE-Spektrum, wobei das Intervall so gewählt ist, dass es auf der rechten Seite mit den schnellsten Elektronen abschließt (Dies entspricht der hellgrauen Fläche in Abb. 6.6.). Auf diese Weise bezieht sich jeder Messpunkt auf dieselben Anfangszustände und die Intensität des Signals wird durch die Übergangsmomente in den Zwischen- und in den Endzustand bestimmt (Abb. 3.3).

Bei einer solchen Messung sollten jedoch die folgenden Probleme beachtet werden. Mit dem vorhandenen OPA ist es äußerst schwierig, Pulse von gleicher Qualität für verschiedene Wellenlängen zu produzieren. Dies ist jedoch bei nichtlinearen Prozessen wie der 2PPE von großer Wichtigkeit, da nicht nur die Energie des Lichtpulses, sondern auch dessen zeitliche Länge und räumliche Intensitätsverteilung Einfluss auf die Elektronenausbeute haben, wobei die beiden letzteren weitgehend unbekannt bleiben. Auch die Apparatefunktion des Spektrometers müsste für eine präzise Messung genau bekannt sein (In Abschnitt 2.4 wurde gezeigt, dass langsame Elektronen überproportional nachgewiesen werden.). Im vorliegenden Fall übersteigt das Signal an der Position des Maximums das Signal bei einer Photonenenergie von etwa 3,3 bzw. 4,0 eV um gut zwei Größenordnungen, so dass selbst bei der Annahme eines großen Fehlers die qualitative Aussage bestehen bleibt.

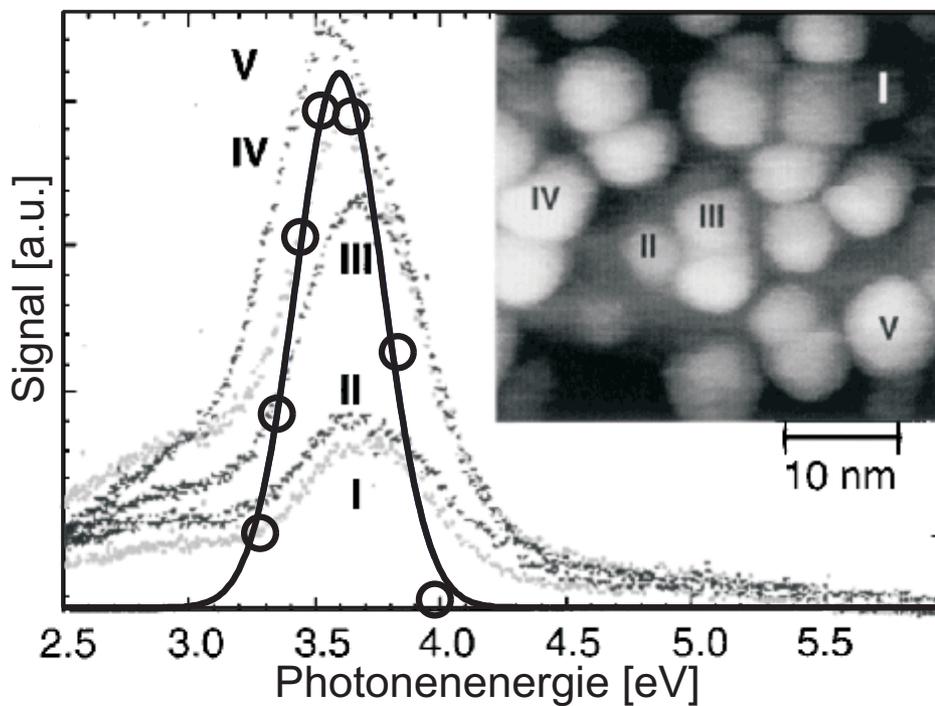


Abbildung 6.5: Die Wurzel der Messwerte aus Abbildung 6.4. Die durchgezogene Kurve ist ein angepasste Gaußkurve mit einer Halbwertsbreite von 0,4 eV. Zum Vergleich: Mit dem Photonen-STM gemessene Lichtemission einzelner Cluster verschiedener Größe [77].

Abbildung 6.5 zeigt den direkten Vergleich mit den Photonenspektren der STM-Messungen. Zur besseren Vergleichbarkeit wurde die Wurzel der Messwerte aus Abbildung 6.4 aufgetragen. Wie später gezeigt werden kann, entstehen die Photoelektronen durch eine zweifache Plasmonenanregung, so dass die Wurzel aus der Messkurve in Abbildung 6.4 dem Verlauf der Plasmonenresonanz entspricht (Gl 3.5). Die angepasste Gaußkurve hat ihr Maximum bei

3,6 eV und eine Halbwertsbreite von 0,4 eV.

Die Position des Maximums bei der 2PPE-Messung (mittlere Clustergröße 80 Å) stimmt sehr gut mit dem Photonenspektrum des Cluster mit der Nummer V (75 Å Clustergröße, vgl. STM-Bild in Abb. 6.5) überein. Die mit dem Photonen-STM gemessene Halbwertsbreite der Spektren liegt bei 0,19 eV. Die größere Halbwertsbreite in der 2PPE-Messung (0,4 eV) lässt sich mit der inhomogenen Linienverbreiterung erklären. Im Unterschied zu den Photonen-STM-Messungen werden bei der 2PPE keine einzelnen, sondern ein Ensemble von Clustern spektroskopiert. Die scheinbar größere Halbwertsbreite der STM-Spektren in Abbildung 6.5 folgt aus der Verwendung einer limitierten spektralen Auflösung, die in diesen Messungen aus technischen Gründen verwendet wurde. Die oben genannte Halbwertsbreite von 0,19 eV wurde in gesonderten Messungen mit ausreichender Auflösung ermittelt [77].

6.2.3 Anregung bei der Plasmonenresonanz

Abhängigkeit von der Polarisierung der Lichts

Im vorhergehenden Abschnitt wurde die (1,0)-Mode der Plasmonenresonanz mit p-polarisiertem Licht angeregt, also mit Licht, dessen elektrischer Feldvektor parallel zur Einfallsebene schwingt. Mit s-polarisiertem Licht ist die Anregung dieses Plasmons nicht möglich. Dies zeigt sich deutlich in Abbildung 6.7, in der die Intensität des gesamten 2PPE-Signals als Funktion des Polarisationswinkels des Lichts dargestellt ist. Dabei entspricht 90° p-polaisiertem und 0° s-polarisiertem Licht (vgl. Abb. 3.4). Die Photonenenergie beträgt 3,6 eV und liegt damit genau in der Resonanz des Plasmons. Die Elektronenausbeute (Abb. 6.7 links) ist bei p-Polarisation etwa zwei Größenordnungen größer als bei der Verwendung s-polarisierten Lichts. Die angepasste Funktion $a + b \cdot \sin^4(\varphi)$ gibt die Messwerte sehr gut wieder mit $a \ll b$. Aus diesem Verhalten folgt nach Gleichung 3.6, dass beide Photonen von einer senkrecht zur Oberfläche stehenden Dipolresonanz absorbiert werden.

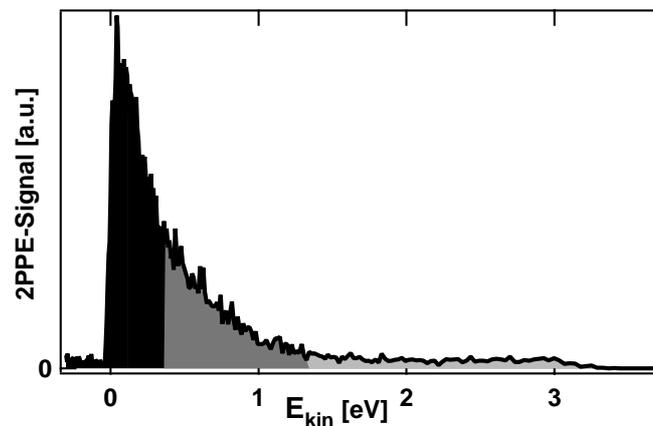


Abbildung 6.6: 2PPE-Spektrum der Silbercluster bei einer Photonenenergie von 3,6 eV.

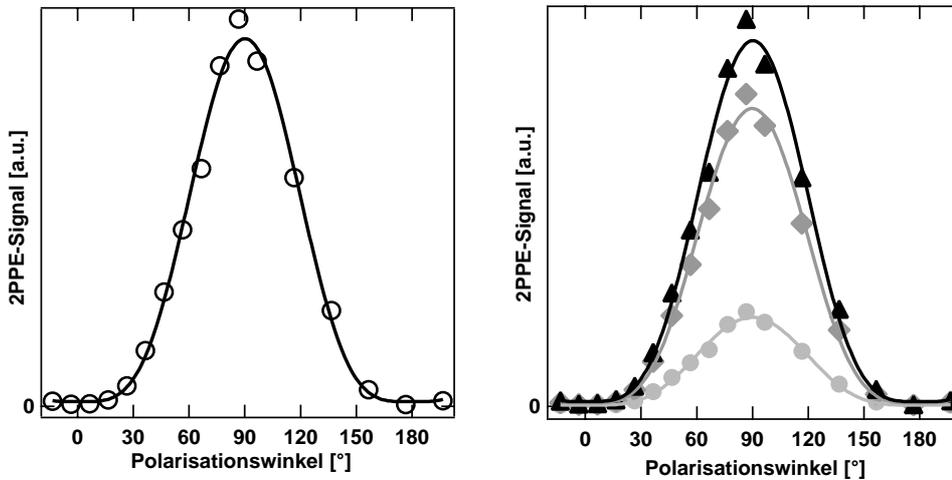


Abbildung 6.7: *Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals bei einer Photonenenergie von 3,6 eV. 90° entspricht p-polarisiertem und 0° s-polarisiertem Licht. Links: Gesamte Elektronenausbeute. Rechts: Integrierte Elektronenausbeute über Teilbereiche der Spektrums.*

Dies gilt für alle Elektronen unabhängig von ihrer Lage im 2PPE-Spektrum. In der differenzierten Auswertung in Abbildung 6.7 (rechts) entspricht ein Messpunkt jeweils dem Integral über den Teilbereich des 2PPE-Spektrums aus Abbildung 6.6 in der entsprechenden Farbe. Die Elektronenausbeute zeigt in allen Teilbereichen des Spektrums die gleiche Polarisationsabhängigkeit, sowohl bei der \sin^4 -Abhängigkeit, als auch bei dem Faktor zwischen den Elektronenausbeuten bei s- und p-Polarisation (Der Quotient $a/b = 70 \pm 3$ ist überall gleich.). Die Dipolresonanz dominiert somit das gesamte Spektrum.

Die Signalabhängigkeit von der Photonenenergie und der Polarisation lassen also darauf schließen, dass die Photoemission bei einer Photonenenergie von 3,6 eV von einer zweifachen Anregung der (1,0)-Mode des Mie Plasmons dominiert wird. Dies gilt für alle Elektronen aus dem 2PPE-Spektrum unabhängig von ihrer Energie.

Es bleibt noch zu klären, wie es zur Photoemission der Elektronen nach der Anregung kollektiver Oszillationen kommt. Dabei kommen zwei Szenarien in Frage, die in Abbildung 6.8 veranschaulicht werden:

1. Eine kohärente Zweifachanregung des Plasmons:
Das Plasmon kann wie ein harmonischer Oszillator durch die Absorption von zwei Photonen zweifach angeregt werden. Beim Zerfall dieser Zweifachanregung wird die gesamte Energie auf ein Elektron übertragen, welches dann photoemittiert wird (Abb. 6.8 links).
2. Eine zweifache sequenzielle Anregung des Plasmons:
Das Plasmon wird dabei zuerst einfach angeregt und gibt seine Energie beim Zerfall vollständig an ein Elektron ab, welches dadurch einen realen Zwischenzustand besetzt. Dieser Prozess muss zweimal stattfinden, um das Elektron über die Vakuumenergie zu befördern (Abb. 6.8 rechts).

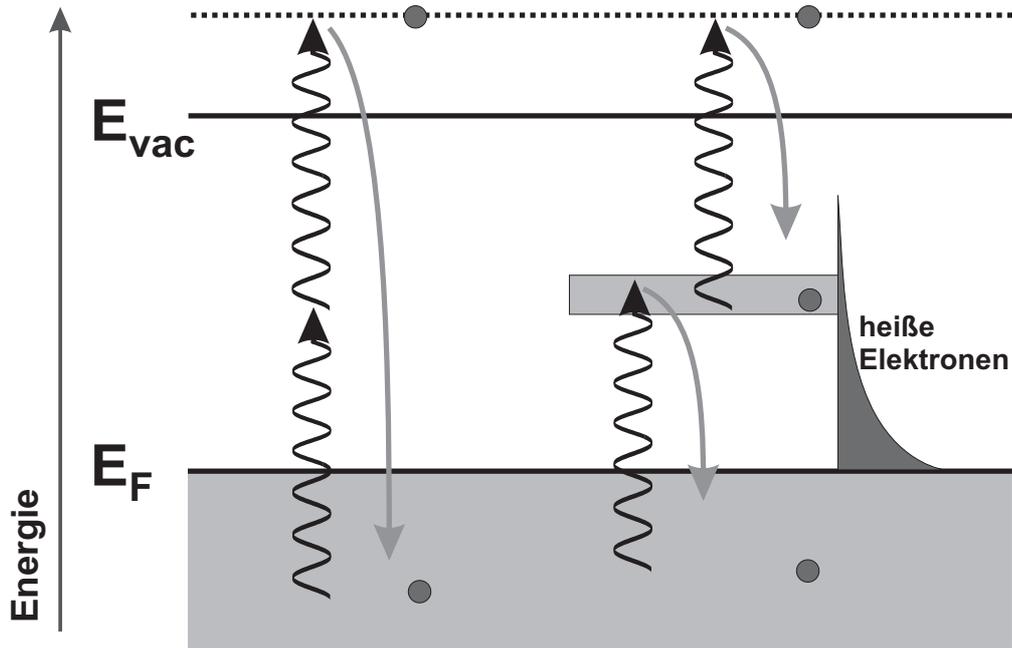


Abbildung 6.8: Szenarien, wie zwei Plasmonenanregungen (gewellter Pfeil) zur Photoemission führen können. Links: Eine zweifach angeregtes Plasmon gibt beim Zerfall seine gesamte Energie an ein Elektron. Rechts: Sequenzieller Zerfall zweier einfach angeregter Plasmonen. Nach dem Zerfall des ersten Plasmons wird ein Elektron in einen realen Zwischenzustand angeregt.

In dem Artikel von Merschdorf et al. [92], in dem Silbercluster auf einer Graphitoberfläche untersucht wurden, wird aus vergleichbaren Messergebnissen und mit Hilfe von Wahrscheinlichkeitsüberlegungen auf eine reine Anregung gemäß dem ersten Szenario geschlossen. Das hieße jedoch, dass alle Elektronen im 2PPE-Spektrum über denselben Zwischenzustand emittiert werden, nämlich einer kollektiven Schwingung der Elektronen. Wenn dies so wäre, sollte das Verhalten in einer zeitaufgelösten Korrelationsmessung für alle Elektronen gleich sein.

Zeitaufgelöste 2PPE

Der Optisch-Parametrische Verstärker, der bei diesen Wellenlängen zum Einsatz kommt, liefert bei einer Photonenenergie von 3,6 eV Pulse mit einer Länge von 170 fs. Trotz der relativ langen Pulse konnte für Elektronen aus niederenergetischen Zwischenzuständen eindeutig und reproduzierbar eine Verbreiterung des Autokorrelationssignals nachgewiesen werden.

Im Rahmen der Auflösung des Experiments ist eine solche Verbreiterung erst bei Energien unter 0,9 eV nachweisbar. Die resultierenden „Lebensdauern“¹ sind in der Abbildung 6.9 (links), die das 2PPE-Spektrum als Funktion des Zwischenzustands zeigt, eingetragen. Das Signal wurde für die Auswertung der

¹Die Messgröße entspricht nicht im eigentlichen Sinne der Lebensdauer der Zwischenzustände, sondern ist eher ein Fitparameter, so wie er in Abschnitt 3.2.3 beschrieben wurde.

Autokorrelationskurven jeweils über einen Bereich von 0,1 eV integriert.

Rechts in der Abbildung ist die Autokorrelation für den Bereich um 0,6 eV und für Energien größer 1,1 eV exemplarisch gezeigt. Für den letzteren Fall wurde eine Lebensdauer von 0 fs angenommen, da die sehr kurzen Zeiten hier experimentell nicht auflösbar sind. Für die anderen Energiebereiche wurde die Lebensdauer gemäß dem Verfahren aus Abschnitt 3.2.3 ermittelt. Die gemessenen Lebenszeiten stimmen mit Messungen an Einkristalloberflächen weitgehend überein [86, 88, 89].

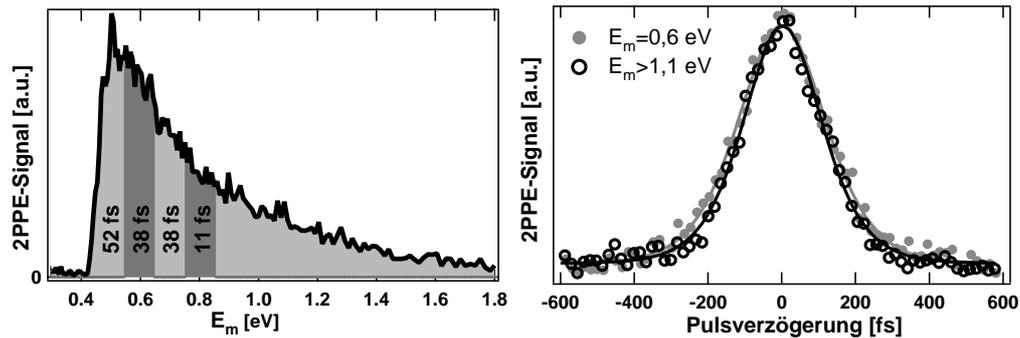


Abbildung 6.9: *Zwei-Photonen-Photoemission bei einer Photonenenergie von 3,6 eV. Links: 2PPE-Spektrum der Ag-Cluster. Rechts: Elektronenausbeute in Abhängigkeit von der Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen für die Elektronen aus Zwischenzuständen mit einer Energie von $\approx 0,6$ eV und für Elektronen aus Zwischenzuständen mit einer Energie $> 1,1$ eV.*

Die Tatsache, dass die Breite der Korrelationskurven von der Energie der Elektronen abhängt, schließt eine reine Anregung gemäß dem Szenario 1. aus, da dort der Zwischenzustand eine kollektive Anregung ist und die Breite der Korrelationsmessung für alle Elektronen gleich sein sollte. Zumindest ein Teil der Elektronen entstammt somit einem Prozess, wie er im Szenario 2. beschrieben wird. Das heißt, dass ein einfach angeregtes Plasmon erst zerfällt und so ein angeregtes Elektron produziert. Die angeregten Elektronen thermalisieren und werden dann durch den Zerfall eines weiteren Plasmons über die Vakuumenergie gehoben. Die weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus [86, 89], die an Ag(111) durchgeführt wurden, also an einer Probe, bei der es nicht zu Plasmonenanregungen kommt, zeigt, dass die Photoemission gemäß dem Szenario 2. der dominante Prozess ist.

6.2.4 Anregung mit 3,2 eV-Photonen

Wie schon in Abschnitt 2.2 beschrieben, sind Desorptionmessungen bei dem momentanen Laseraufbau nur bei einer Wellenlänge von ≈ 390 nm ($\approx 3,2$ eV Photonenenergie) möglich. Um später einen direkten Vergleich zu den Photo-desorptionsexperimenten vollziehen zu können, ist es daher von Interesse, auch bei dieser Wellenlänge das 2PPE-Signal zu untersuchen. Die Kernfrage der Untersuchungen ist, welche Rolle die Plasmonenresonanz für die Anregung von Elektronen bei einer Photonenenergie von 3,2 eV spielt.

Abhängigkeit von der Polarisation der Lichts

Die Abbildung 6.10 (links) zeigt ein bei einer Wellenlänge von 390 nm aufgenommenes 2PPE-Spektrum. Das Licht in dieser Messung war p-polarisiert. Ein mit s-polarisiertem Licht gemessenes Spektrum zeigt keine qualitativen Unterschiede. Die gesamte Elektronenausbeute ist aber bei p-Polarisation 6,3 mal so groß wie bei s-Polarisation. Dies ist, verglichen mit dem Verhalten bei 3,6 eV, ein relativ kleiner Wert, was daran liegt, dass nun nicht mehr im Zentrum der Resonanz des Plasmons angeregt wird. Die Abhängigkeit der Elektronenausbeute von dem Polarisationswinkel ist in Abbildung 6.10 (rechts) dargestellt. Wie bei einer Photonenenergie von 3,6 eV ist auch hier die Polarisationsabhängigkeit bei allen Elektronenenergien innerhalb des 2PPE-Spektrums gleich.

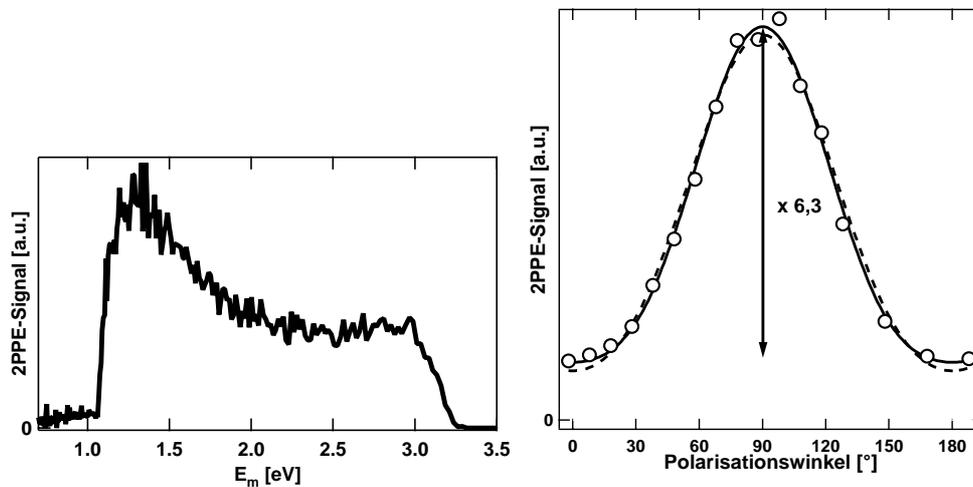


Abbildung 6.10: *Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals bei einer Photonenenergie von 3,2 eV. Links: 2PPE-Spektrum als Funktion der Energie des Zwischenzustands. Rechts: Gesamte Elektronenausbeute in Abhängigkeit vom Polarisationswinkel.*

Würde man nun annehmen, dass die Elektronen allein durch die Absorption im Substrat entstehen, so sollte sich die polarisationsabhängige Elektronenausbeute gemäß Gleichung 3.8 aus den Fresnelgleichungen ergeben. Aus diesen folgt jedoch, dass die Absorption für p-polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 45° weniger als doppelt so groß ist wie für s-polarisiertes. Bei einem Zweiphotonenprozess muss dieser Wert quadriert werden und ergibt so einen Faktor von $\approx 3,5$ in der Elektronenausbeute². Zudem gibt ein Fit gemäß Gleichung 3.8 die Messwerte nicht gut wieder.

Die Parameter A_p und A_s sind aber evtl. nicht auf eine Clusteroberfläche übertragbar. Doch selbst wenn das Verhältnis A_p/A_s bei dem Fit nicht festgehalten wird, ist die Übereinstimmung in der Umgebung von 0° (180°) nicht gut. Ein solcher Fit ist in der Abbildung 6.10 als gestrichelte Kurve eingetragen. Erst die Addition eines zusätzlichen \sin^4 -Terms, also eines Beitrags, der einer zweifachen senkrecht zur Oberfläche stehenden Dipolanregung entspricht, führt

²Die Werte für den komplexen Brechungsindex stammen aus [93, 94].

zu einer guten Übereinstimmung, wie die durchgezogene Kurve in der Abbildung zeigt. Da bei diesem Fit das Verhältnis A_p/A_s auf $\sqrt{3,5}$ festgelegt wurde, so wie es aus den Fresnelgleichungen folgt, ist die Anzahl der freien Parameter in beiden Kurven gleich, so dass die verbesserte Anpassung nicht trivial ist.

Die Absorption im Volumen kann daher nicht allein für die Photoemission verantwortlich sein. Da jedoch das Elektronensignal innerhalb des Spektrums überall die gleiche Polarisationsabhängigkeit zeigen, ist anzunehmen, dass alle Elektronen demselben Prozess entspringen. Eine Beteiligung von diskreten Zwischenzuständen mit σ -Symmetrie, die auch zu einem \sin^4 -Beitrag führen kann, ist daher eher unwahrscheinlich, da diese Zustände (z.B. durch die Größenverteilung der Cluster) gleichmäßig inhomogen über das gesamte Spektrum verbreitert sein müssten.

Der zusätzliche \sin^4 -Term, der für eine gute Anpassung der Fit-Funktion an die Messwerte nötig ist, weist daher auf eine Beteiligung der Plasmonenresonanz an dem Photoemissionsprozess hin. Aus dem Fit folgt, dass bei p-polarisiertem Licht dieser Anteil bei etwa 50% liegt.

Zeitaufgelöste 2PPE

Bei einer Photonenenergie von 3,2 eV können nur Zwischenzustände oberhalb von 1 eV über der Fermienergie nachgewiesen werden. In diesen Zwischenzuständen liegt die Lebensdauer bei Werten unterhalb von 10 fs [86, 89]. Eine Lebensdauer von 10 fs würde bei den gegebenen experimentellen Bedingungen zu einer Verbreiterung der Autokorrelation um etwa 4 fs führen. Dieser Wert kann hier für die langsamsten Elektronen bestätigt werden, wobei bei so kleinen Zerfallszeiten die Grenzen der zeitlichen Auflösung dieses Experiments erreicht sind.

Die gemessenen Autokorrelationskurven der schnellen Elektronen zeigen eine Halbwertsbreite von 155 fs, was auf eine Laserpulsdauer von 102 fs schließen lässt.

6.2.5 Zusammenfassung

An den auf Aluminiumoxid aufgedampften Silberclustern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 80 Å konnte mittels 2PPE-Spektroskopie die (1,0)-Mode der Plasmonenresonanz bei 3,6 eV nachgewiesen werden. Der Prozess, der zur Photoemission führt, besteht bei einer Photonenenergie von 3,6 eV aus einer zweifachen sequenziellen Anregung der Resonanz. Der Zerfall des ersten Plasmons führt zur Anregung eines Elektrons in einen realen Zustand, von dem aus es durch den Zerfall eines zweiten Plasmons zur Photoemission kommt. Auch bei einer Photonenenergie von 3,2 eV ist der Beitrag der Plasmonenresonanz zur Photoemission nicht unwesentlich und kann bei p-polarisiertem Licht auf etwa 50% geschätzt werden.

Eine Belegung der Silberpartikel mit NO führte, bis auf eine Erhöhung der Austrittsarbeit um etwa 0,5 eV, zu keiner erkennbaren Veränderung in den 2PPE-Spektren. Dies ist sowohl bei einer Photonenenergie von 3,6 als auch von

3,2 eV der Fall. Auch dies spricht für einen hohen Beitrag von Plasmonenresonanzen und Volumenzuständen zur Photoemission.

6.3 Photodesorptionsmessungen

Untersuchungen von Brown et al. zeigen, dass das NO an einer Ag(111) Oberfläche unterhalb von 60 K als Dimer adsorbiert [96, 97]. Bei Temperaturen zwischen 70 und 90 K disproportioniert das dimere Molekül zu N₂O und O. Bei diesen Temperaturen befindet sich die N-N Bindung des Dimers parallel zu Oberfläche.

Im TDS-Spektrum desorbiert NO bei 94 K, welches durch dissoziative Desorption des Dimers entsteht [99, 101]. Wird die Oberfläche mit UV-Licht bestrahlt, so kann im Desorptionsspektrum NO, N₂O und N₂ nachgewiesen werden [95]. Es konnte gezeigt werden, dass nur das (NO)₂ photoaktiv ist. Aufgrund des hier verwendeten REMPI-Nachweises werden in dieser Arbeit ausschließlich NO-Moleküle detektiert.

6.3.1 Experimentelles

Die Photodesorptionsexperimente an den deponierten Silberclustern wurden bei einer Wellenlänge von 390 nm und einer Repetitionsrate von 10 Hz durchgeführt. Wenn nicht anders erwähnt, lag die Energiedichte der Laserpulse bei etwa 3-4 mJ/cm². Das gemessene REMPI-Signal ist dabei mehr als eine Größenordnung kleiner im Vergleich zum System NO/NiO (siehe Kapitel 5). Dies liegt vor allem daran, dass nur weniger als 10 % der Oberfläche mit Silber bedeckt sind und dementsprechend weniger Adsorptionsplätze zur Verfügung stehen. Das dadurch verschlechterte Signal-Rausch-Verhältnis sorgt dafür, dass es mit diesem experimentellen Aufbau nicht möglich ist, Spektren der desorbierenden Moleküle im Vibrations-Grundzustand aufzunehmen. Wie bereits erwähnt (Abschnitt 2.3), werden diese Messungen bei einem NO-Druck von 10⁻⁷ mbar durchgeführt, um die Probe nach jedem Laserpuls neu zu belegen. Das durch den Hintergrundsdruck entstehende Untergrundsignal ist hier so groß gegen das Desorptionssignal, dass jenes im Rauschen verschwindet. Für höher angeregte Vibrationszustände existiert dieses Problem nicht, da diese im Hintergrundgas thermisch nicht angeregt sind und so untergrundfrei gemessen werden kann.

6.3.2 Einfluss der Unterlage

Vor der Durchführung von Desorptionsexperimenten an deponierten Partikeln muss sichergestellt werden, dass die beobachtete Desorption nicht von der Unterlage stammt. Wie bereits in Abschnitt 4.1 beschrieben, ist der Al₂O₃-Film sehr inert. Aus TDS-Messungen auf dem Al₂O₃-Film geht hervor, dass die NO-Multilage bei 54 K desorbiert und die NO-Monolage bei 64 K [105]. Zusätzlich wurde noch eine geringfügige Desorption bei 100 K festgestellt, welche ca. 1 % einer Monolage entspricht. Dies wurde mit der NO-Desorption von Defektplätzen erklärt. Bei einer mit flüssigem Stickstoff (Siedepunkt bei 77,4 K) gekühlten Probe können daher nur noch sehr wenige NO-Moleküle auf den

Defektplätzen des Al_2O_3 -Film haften. Um einen möglichen Beitrag dieser NO-Moleküle zum Desorptionssignal ausschließen zu können, wurden Experimente mit NO auf dem reinen Al_2O_3 -Film durchgeführt. Die Proben temperatur lag wie bei allen Messungen in diesem Kapitel zwischen 85 und 90 K. Es ergaben sich jedoch keine Hinweise auf photoinduzierte Desorption der NO-Moleküle von dem Al_2O_3 -Film.

6.3.3 Geschwindigkeitsverteilungen

Die Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierten NO-Moleküle werden mit dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren ermittelt.

Bei der Anpassung einer analytischen Funktion an die Messwerte wird normalerweise die mittlere quadratische Abweichung zwischen Messwerten und der analytischen Funktion minimiert. Da bei einer Geschwindigkeitsverteilung auf Grund ihrer Berechnung aus einer Flugzeitverteilung (vgl. Gl. 2.8) der Messfehler für kleine Geschwindigkeiten groß ist (Abb. 2.12), wird hier die quadratische Abweichung noch mit der Geschwindigkeit gewichtet. Messwerte mit kleinen Fehlern beeinflussen den Verlauf der angepassten Kurve also stärker als Messwerte mit großen Fehlern.

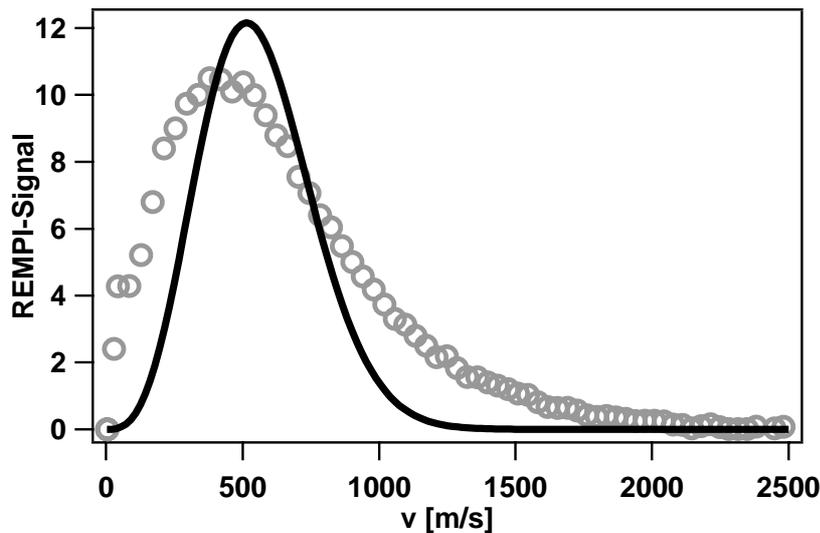


Abbildung 6.11: *Geschwindigkeitsverteilung des Zustands $\nu=1$; $J=18,5$. Der Versuch einer Beschreibung durch eine Maxwellverteilung ergibt keine gute Übereinstimmung.*

Abbildung 6.11 zeigt die Geschwindigkeitsverteilung der von den Siberclustern photodesorbierten Moleküle im Zustand $\nu=1$ und $J=18,5$. Die monomodale Verteilung besitzt ihr Maximum bei 420 m/s. Die durchgezogene Linie stellt den Versuch dar, eine Maxwellverteilung mit

$$I(v) = \frac{1}{2} \left(\frac{m}{k_b T} \right)^2 \cdot v^3 \cdot \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_b T} \right) \quad (6.3)$$

an die Messwerte anzupassen. Dabei ist v die Geschwindigkeit der Moleküle, m ihre Masse, k_b die Boltzmannkonstante und T die Temperatur. Bei der Verteilungsfunktion in Gleichung 6.3 handelt es sich um eine flussgewichtete Maxwellverteilung (daher der Faktor v^3), wie sie bei der thermischen Desorption von Oberflächen auftritt [1, 106]. Sie gibt die Messwerte äußerst schlecht wieder. Dies gilt auch für die Geschwindigkeitsverteilungen der anderen Rotations- und Schwingungsniveaus. Es ist daher schon aus den Geschwindigkeitsverteilungen ersichtlich, dass es sich bei dem Desorptionsprozess nicht um eine laserinduzierte thermische Desorption handeln kann.

6.3.4 Kopplungen zwischen den Freiheitsgraden des NO-Moleküls

Geschwindigkeitsverteilungen verschiedener Zustände

Nach der Desorption befinden sich die NO-Moleküle in verschiedenen Quantenzuständen, die durch ihren Spin ($\Pi_{1/2}$, $\Pi_{3/2}$), ihren Gesamtdrehimpuls J und ihre Vibrationsanregung ν charakterisiert werden. Mit dem vorhandenen Nachweisverfahren können Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierten Moleküle in den verschiedenen Freiheitsgraden ermittelt werden (vgl. Abschnitt. 2.3). Auf diese Weise kann der Einfluss des Endzustands auf die Geschwindigkeit der Moleküle untersucht werden.

Abbildung 6.12 zeigt solche Geschwindigkeitsverteilungen für systematisch variierte Endzustände. Um die Übersichtlichkeit zu verbessern, wurden die Kurven in dieser Abbildung geglättet, indem jeweils über fünf benachbarte Messpunkte gemittelt wurde. Zur besseren Vergleichbarkeit sind alle Kurven so normiert, dass sie den gleichen Wert an ihrem lokalen Maximum bei etwa 420 m/s aufweisen. Die stochastisch verteilten Werte bei Geschwindigkeiten <200 m/s sind mit dem dort vorhandenen großen Fehler zu erklären, der auf Grund der Berechnung aus der Flugzeitverteilung dort besonders groß ist (Abb. 2.12). Aus den gemessenen Flugzeitverteilungen ist ersichtlich, dass bei Geschwindigkeiten <200 m/s das Signal zunehmend im Rauschen verschwindet.

In jedem der drei Bilder sind für jeweils einen Spin- und Vibrationszustand die Verteilungen für unterschiedliche Rotationsquantenzahlen zu sehen. Mit steigendem J wächst der Anteil der bei hoher Geschwindigkeit desorbierenden NO-Moleküle. Dadurch werden die Geschwindigkeitsverteilungen breiter. Das Maximum wandert bei größerem J nur leicht zu höheren Geschwindigkeiten.

Vergleicht man nun Geschwindigkeitsverteilungen mit gleichem Drehimpuls, so zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von dem Spinzustand, während der Vibrationszustand keinen messbaren Einfluss hat. Die Abbildung 6.13 zeigt Geschwindigkeitsverteilungen für die Zustände ($\Pi_{1/2}$, $\nu=1$), ($\Pi_{1/2}$, $\nu=2$) und ($\Pi_{3/2}$, $\nu=1$) bei jeweils gleichem Drehimpuls. Während sich bei kleinem J (hier $J=3,5$) noch alle drei Kurven nahezu gleich verhalten, weicht die Verteilung für ($\Pi_{3/2}$, $\nu=1$) zu großem J hin immer mehr von den anderen beiden ab. Der Einfluss der Vibration auf die Geschwindigkeitsverteilung scheint also vernachlässigbar zu sein (zumindest für $\nu=1$ und 2). Der Spin hingegen hat deutliche Auswirkungen. Für den $\Pi_{3/2}$ -Zustand sind die großen Geschwindigkeiten

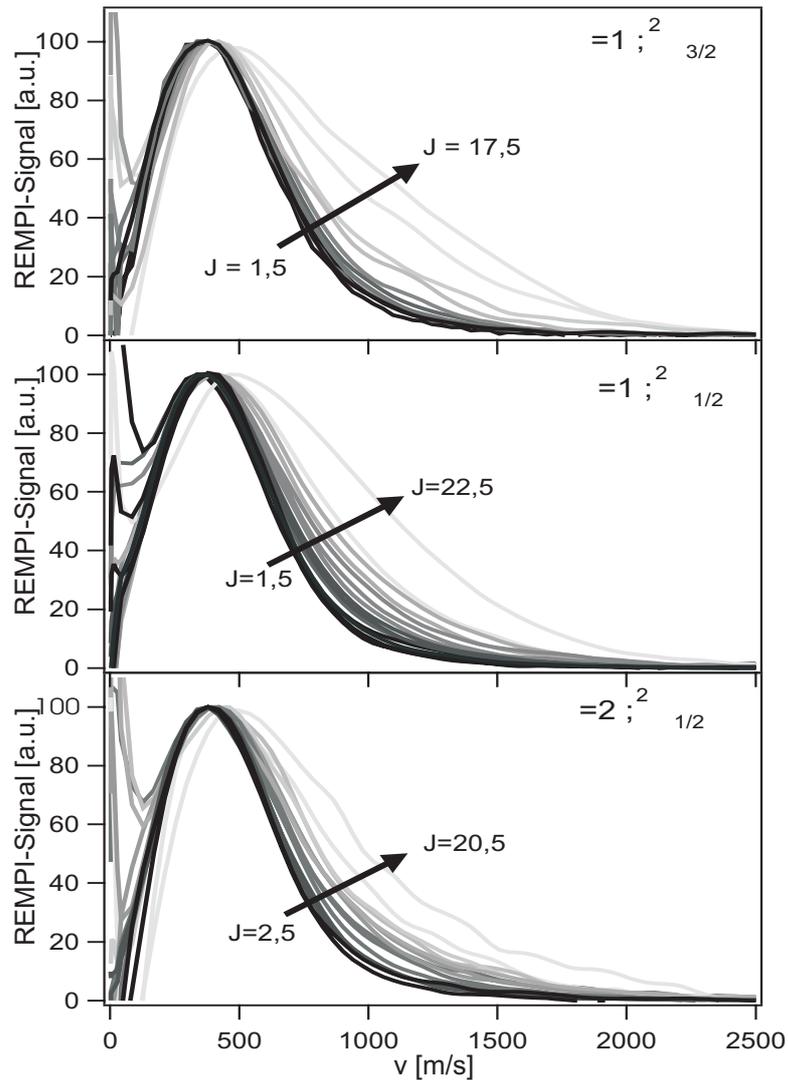


Abbildung 6.12: Geschwindigkeitsverteilungen der verschiedenen Endzustände. Alle Kurve wurden auf den gleichen Maximalwert normiert. Bei großer Drehimpulsquantenzahl J steigt der Anteil der bei hoher Geschwindigkeit desorbierenden Moleküle, so dass die Geschwindigkeitsverteilungen breiter werden. Heller dargestellte Kurven entsprechen größerem J .

stärker vertreten, so dass es zu einer breiteren Verteilung kommt.

Die Kopplung zwischen Geschwindigkeit und Drehimpuls bzw. Spin wird in Abbildung 6.14 nochmals verdeutlicht. Dort ist die mittlere kinetische Energie der Moleküle

$$\langle E_{kin} \rangle = \frac{\int I(v) \cdot (\frac{1}{2} m v^2) dv}{\int I(v) dv} \quad (6.4)$$

als Funktion der Rotationsenergie des Endzustands aufgetragen. Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit. Die beiden Zustände $(\Pi_{1/2}, \nu=1)$ und $(\Pi_{1/2}, \nu=2)$ verhalten sich im Rahmen der Messgenauigkeit gleich und ein linearer Fit über

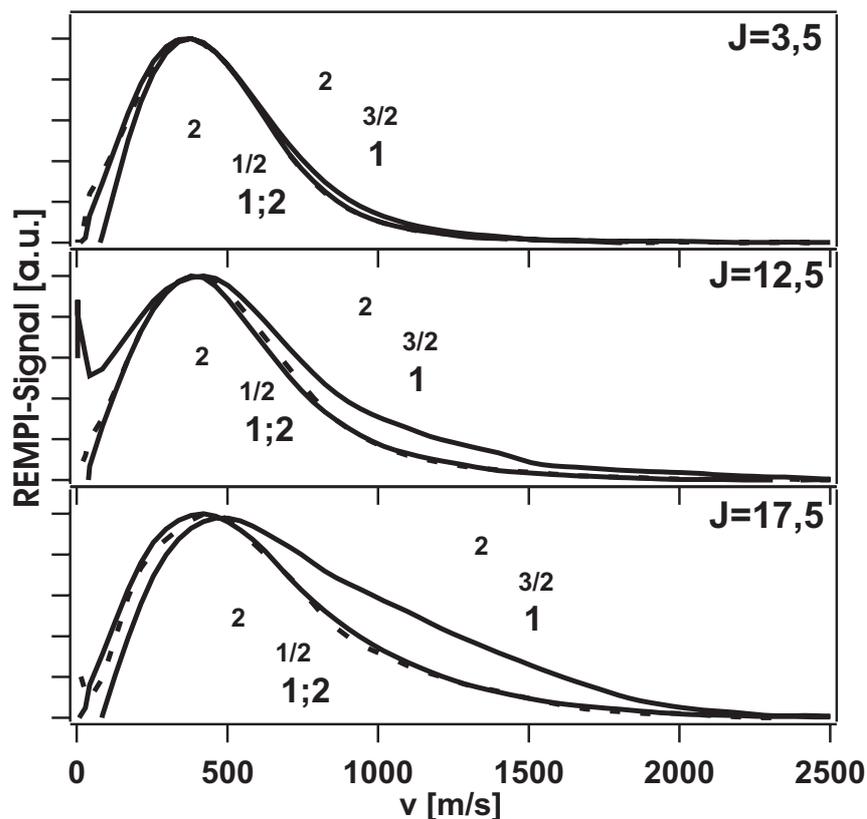


Abbildung 6.13: Einfluss des Endzustands auf die Geschwindigkeitsverteilung. Es zeigt sich eine deutliche Spinabhängigkeit. Der Einfluss von ν ist dagegen klein.

alle Messpunkte ergibt eine Steigung von $0,70 \pm 0,03$ (Die einzelnen Fits führen bei $\nu=1$ zu einer Steigung von $0,68 \pm 0,04$ und bei $\nu=2$ zu $0,74 \pm 0,05$). Für den Zustand ($\Pi_{3/2}, \nu=1$), der in seinem Verhalten von den beiden anderen abweicht, erhält man die Steigung $1,1 \pm 0,1$. Auch hier ist wieder zu erkennen, dass die Translation an den Spin gekoppelt ist, nicht jedoch an die Vibration.

Die positive Korrelation zwischen Rotations- und Translationsenergie ist typisch für einen DIET-Prozess. Sie kann mit der einfachen Vorstellung verstanden werden, dass je länger ein Molekül im angeregten Zustand verweilt, desto mehr Energie kann es in beiden Freiheitsgraden akkumulieren [1, 98].

Rotations- und Vibrationsanregung

Aus einem REMPI-Spektrum wie in Abbildung 2.13 lässt sich durch die Analyse der Intensität der Linien die Besetzung der Endzustände der Moleküle ermitteln. Die hier ausgewerteten Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich des Nachweislasers gemessen, in dem es vorwiegend Übergänge aus dem $\Pi_{1/2}$ -Zustand gibt. Die folgende Auswertung beschränkt sich daher ausschließlich auf diesen Zustand. Die wenigen für $\Pi_{3/2}$ ausgewerteten Linien zeigten jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit keine Abweichungen von den Ergebnissen des

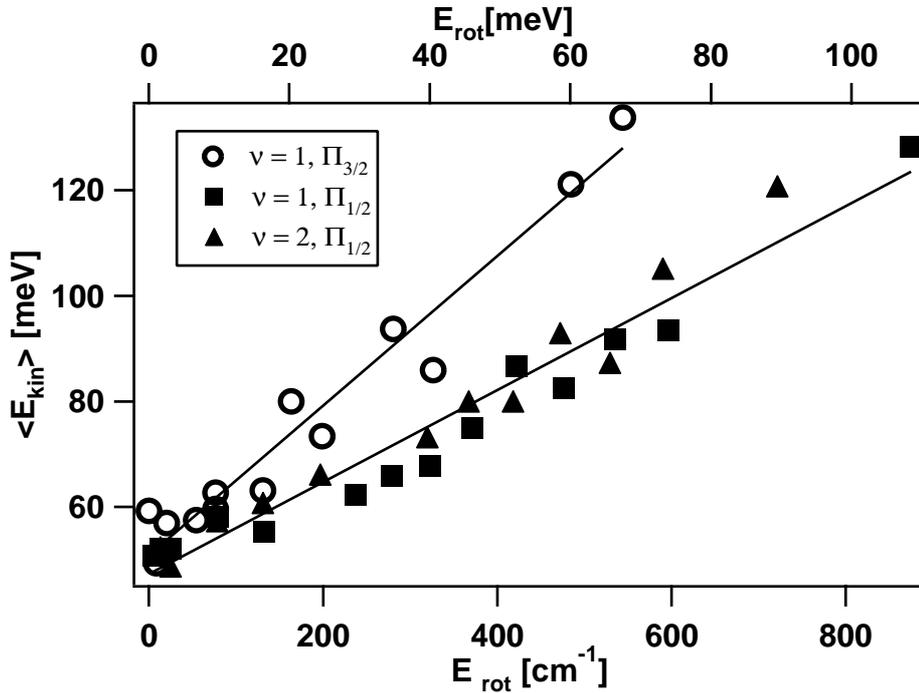


Abbildung 6.14: Mittlere kinetische Energie in Abhängigkeit von der Rotationsenergie ermittelt aus den Geschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 6.12.

$\Pi_{1/2}$ -Zustands.

Das Spektrum wurde für die Moleküle mit der Desorptionsgeschwindigkeit von $v=420$ m/s aufgenommen. Das entspricht dem Maximum in der Geschwindigkeitsverteilung. Zur Auswertung des Spektrums gemäß Abschnitt 2.3.5 wird der Wert $\ln(N_J/(2J+1))$ als Funktion der Zustandsenergie aufgetragen. Abbildung 6.15 zeigt einen solchen Boltzmannplot für die Vibrationsniveaus $\nu=1$ und $\nu=2$ bei der Geschwindigkeit $v=420$ m/s als gefüllte Rauten. Für den Zustand $\nu=1$ wurden noch exemplarisch die Fehler als Fehlerbalken eingetragen, so wie sie sich aus der Anpassung einer Gaußfunktion an die Linien ergeben. Zumindest bei großem J können die Messwerte gut durch einen linearen Fit beschrieben werden. Die Populationsverteilung kommt also in weiten Teilen einer thermischen Verteilung sehr nahe. Aus der Steigung der Geraden folgt für beide Schwingungsniveaus die gleiche Rotationstemperatur von $380 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$ für $\nu=1$ und $380 \text{ K} \pm 40 \text{ K}$ für $\nu=2$. Bei kleinen Rotationsniveaus fällt die Population schneller ab, was einer kleineren Temperatur entspricht.

Da sich die Geschwindigkeitsverteilungen mit der Drehimpulsquantenzahl ändern, repräsentiert die bei konstanter Geschwindigkeit gemessene Population nicht die Gesamtpopulation des Rotationszustands. Um diese zu erhalten, wird aus den Geschwindigkeitsverteilungen in Abbildung 6.12 das Verhältnis zwischen dem Messwert bei 420 m/s und dem Integral über die gesamte Verteilung für alle Zustände ermittelt. Die Linienintensitäten aus dem bei 420 m/s aufgenommenen Spektrum werden dann mit diesem Verhältnis multipliziert. Die so erhaltenen Gesamtpopulationen sind in Abbildung 6.15 als offene Kreise

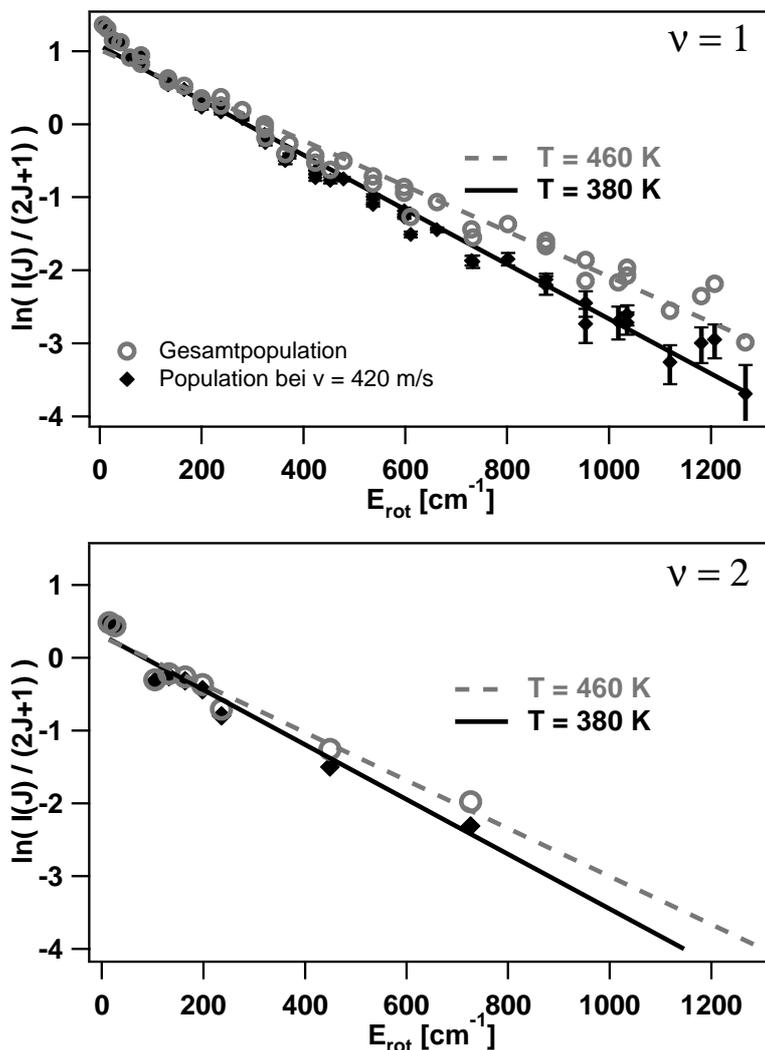


Abbildung 6.15: *NO*-Rotationspopulation in Abhängigkeit von der Zustandsenergie für die Vibrationsniveaus $\nu=1$ und $\nu=2$.

dargestellt. Da die Geschwindigkeitsverteilungen unabhängig von der Vibrationsanregung sind, ist die Korrektur für beide Niveaus gleich, und es ergibt sich so für beide Niveaus eine Temperatur von $T=460 \text{ K}$.

Auch wenn für den zweiten Vibrationszustand nur wenig Messpunkte zur Verfügung stehen, so zeigt sich doch eine erstaunliche Ähnlichkeit zum ersten Vibrationszustand. Nicht nur die Translation (vorheriges Kapitel), sondern auch die Rotation der Desorbate ist demnach von der Vibration entkoppelt. Geht man von einer gleichen Rotationsverteilung in $\nu=1$ und $\nu=2$ aus, so entspricht das Besetzungsverhältnis zwischen den Vibrationsniveaus dem Besetzungsverhältnis zwischen Rotationsniveaus mit gleichem J und es ergibt sich eine Vibrationstemperatur von $3500 \text{ K} \pm 600 \text{ K}$.

Hier zeigt sich nochmals die Problematik bei der Detektion des Vibrationszustands $\nu=0$. Schon bei den Zuständen $\nu=1$ und $\nu=2$ befindet man sich

nahe der Nachweisgrenze der Messapparatur. Bei dieser extrem hohen Vibrationstemperatur ist die Anzahl der bei $\nu=0$ desorbierenden Moleküle aber nur etwa doppelt so hoch wie bei $\nu=1$, wenn man davon ausgeht, dass die Extrapolation erlaubt ist. Mit dem zusätzliche Problem, dass das Signal von dem Hintergrunddruck abgezogen werden muss, verschwindet das Desorptionssignal im Rauschen.

Zusammenfassung

Die hohe Vibrationstemperatur, die nicht thermische Geschwindigkeitsverteilung und die positive Korrelation zwischen Rotations- und Translationsanregung lassen auf eine Desorption infolge einer elektronischen Anregung schließen.

Aus den Geschwindigkeitsverteilungen folgt eine Kopplung zwischen den Freiheitsgraden Translation und Rotation bzw. Translation und Spin. Dagegen ist die Vibrationsanregung von allen anderen Freiheitsgraden weitgehend entkoppelt. Es ist daher anzunehmen, dass die Potentialflächen der am Desorptionsprozess beteiligten Zustände nur eine geringe Abhängigkeit von dem Abstand zwischen dem Stickstoff- und dem Sauerstoffatom innerhalb des NO-Moleküls aufweisen.

6.3.5 Mehrphotonen-Photodesorption

Aus der Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Intensität des Desorptionslasers lässt sich die Anzahl der an dem Desorptionsprozess beteiligten Photonen ermitteln. Ist an der Desorption eines Moleküls wie bei einem DIET-Prozess genau ein Photon beteiligt, so ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Bei der Beteiligung von n Photonen ergäbe sich entsprechend eine x^n -Abhängigkeit. In einem doppeltlogarithmischen Graph entspricht x^n einer Geraden mit der Steigung n .

Die Abbildung 6.16 zeigt die gemessene Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Pulsenergie des Desorptionslasers. Detektiert wurde der Zustand ($J=11,5; \nu=1$) bei einer Geschwindigkeit von $v=420\text{m/s}$. Bei kleinen Pulsenergien zeigt sich deutlich eine quadratische Abhängigkeit. Der dominierende Desorptionsprozess wird hier also durch zwei Photonen ausgelöst. Bei höheren Pulsenergien wird die Kurve flacher und hat am Ende sogar eine Steigung, die kleiner als eins ist.

Das Abflachen der Kurve ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass bei sehr hohen Intensitäten die Desorptionsrate so hoch wird, dass es nicht mehr zu einer ausreichenden Nachdosierung der Oberfläche kommt. Es handelt sich also nicht um eine prinzipielle Änderung des Desorptionsprozesses. Die Sättigung eines Übergangs, analog zu dem im Abschnitt 2.3 beschriebenen Verhalten bei einem REMPI-Prozess, scheint an einer Oberfläche eher unwahrscheinlich zu sein, da die Lebensdauern elektronisch angeregter Zustände dort sehr kurz sind (einige fs). Bei großer Laserintensität hängt das Signal zudem stark vom Hintergrunddruck der NO-Moleküle ab, also von der Stärke der Nachdosierung.

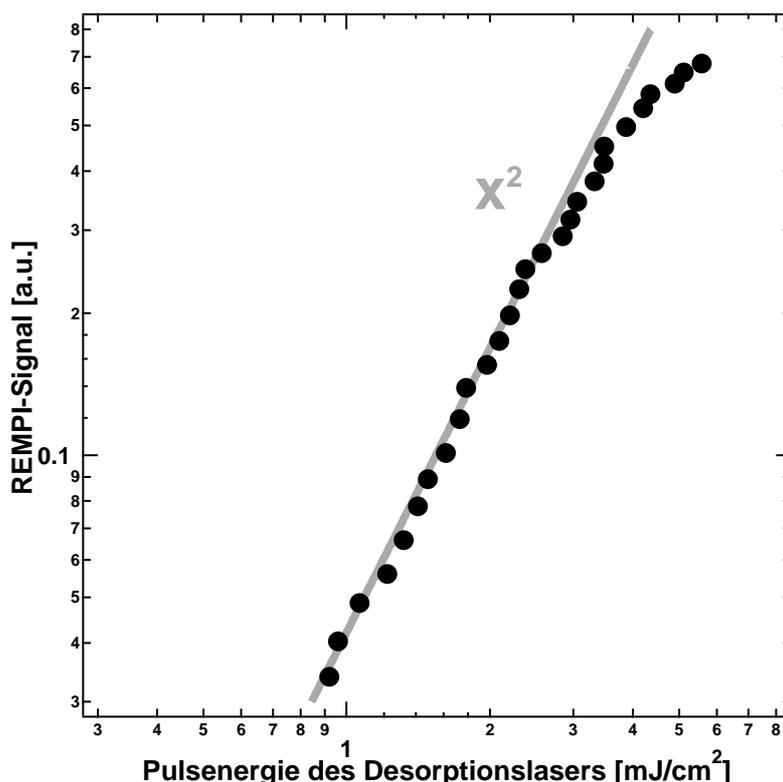


Abbildung 6.16: Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Pulsenergie des Desorptionslasers.

Diskussion

Eine nichtlineare Desorptionsrate in Abhängigkeit von der Laserfluenz wurde ebenfalls mit Femtosekunden-Pulsen an dem System NO/Pt(111) bzw. NO/Pd(111) festgestellt [107–109, 112]. Dort wurden Exponenten bis zu $n = 8$ gefunden. Das Verhalten wurde mit einer indirekten Anregung des Adsorbat-Substrat-Komplexes über heiße Elektronen mit dem empirischen „Reibungsmodell“ („Friction Model“) erklärt. Auf der Femtosekunden-Zeitskala können das freie Elektronengas und das Festkörperrgitter direkt nach der Anregung sehr unterschiedliche Temperaturen haben. In dem Modell wird angenommen, dass die Freiheitsgrade des Adsorbats über „elektronische Reibung“ an das sehr heiße Elektronenbad ankoppeln und es so zur Desorption kommt.

Ein anderes Desorptionsmodell, das einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen Laserfluenz und Desorptionsrate erklärt, beinhaltet den DIMET-Prozess (Desorption Induced by Multiple Electronic Transitions [35, 111]). Bei diesem wird der Oberflächen-Adsorbat-Komplex in mehreren Absorptions-Relaxations Schritten angeregt (vgl. Abschnitt 3.1). Nach jeder Absorption und Relaxation nimmt die Vibrationsenergie des Adsorbats gegen die Unterlage zu. Die Desorptionswahrscheinlichkeit steigt, je höher das Adsorbat auf der „Vibrationsleiter“ geklettert ist. Die Lebensdauer eines solchen Vibrationszustands liegt bei einigen Pikosekunden.

DIMET und das Reibungsmodell können schließlich auch gemeinsam in einem Modell zusammengefasst werden, in dem eine Adsorbatresonanz durch Tunnelprozesse an das heiße Elektronenbad ankoppelt [37, 38].

Allen Modellen ist gemeinsam, dass mit steigender Laserfluenz der Exponent der x^n -Abhängigkeit der Desorptionsausbeute steigt. So sollte bei kleinen Intensitäten der DIMET-Prozess in einen DIET-Prozess übergehen und so eine x^1 -Abhängigkeit entstehen. Bei hohen Intensitäten sollte der Exponent, der der mittleren Zahl der beteiligten Photonen entspricht, kontinuierlich ansteigen. Beides kann hier nicht festgestellt werden. Statt dessen wird ein Exponent von sehr nahe bei 2 gefunden, was auf eine Beteiligung von *genau* zwei Photonen schließen lässt. Eine mögliche Ursache besteht darin, dass der Messbereich in Abbildung 6.16 auf Grund des kleinen Messsignals stark eingeschränkt ist und nur zufällig in dem Bereich mit einer x^2 -Abhängigkeit gemessen wurde. Bei niedrigeren Laserintensitäten kann nicht gemessen werden, da dann das Signal im Rauschen verschwindet. Bei höheren Intensitäten kommt es dagegen schon zu einer Verarmung der Oberfläche.

Eine exakt quadratische Abhängigkeit von der Lichtintensität wurde ebenfalls bei der Photofragmentierung organischer Moleküle an aufgerauten Silberoberflächen festgestellt [119, 120]. Die Experimente wurden bei einer ähnlichen Photonenenergie wie der hier benutzten durchgeführt. Das Verhalten wurde mit einer Zweiphotonenanregung über das Oberflächenplasmon erklärt, welches sich an einer rauen Oberfläche wie an Clustern mittels Licht anregen lässt. Möglicherweise ist eine quadratische Abhängigkeit daher charakteristisch für eine Silberoberfläche, an der Plasmonenanregungen möglich sind.

Korrelationsmessungen können weiteren Aufschluss über die Art der Desorption geben. Sollte DIMET eine Rolle spielen, so sollte dies in zeitaufgelösten Experimenten ersichtlich sein. Bei einem DIMET-Prozess ist die Lebensdauer der an der Oberfläche angeregten Schwingungen gegen das Substrat in der Größenordnung von 1 ps, die sich mit dem vorhandenen Experiment problemlos auflösen lässt. Sollte eine direkte Zweiphotonenanregung über einen elektronischen angeregten Zustand oder eine Plasmonenanregung die Ursache sein, so würde die Lebensdauer maximal einige 10 fs betragen und die Korrelationsmessungen würde im Rahmen der Messgenauigkeit die Autokorrelation der Laserpulse widerspiegeln.

6.3.6 Polarisationsabhängige Geschwindigkeitsverteilungen

In Abschnitt 6.2.3 wurde das 2PPE-Signal in Abhängigkeit von der Polarisation des Lichts diskutiert. Abhängig davon, ob sich die Photonenenergie des anregenden Lichts im Maximum oder am Rande der Plasmonenresonanz befand, ergab sich ein unterschiedliches Verhalten in der polarisationsabhängigen Elektronenausbeute.

Auch die Desorptionsausbeute zeigt eine deutliche Polarisationsabhängigkeit. Im oberen Teil der Abbildung 6.17 sind die Geschwindigkeitsverteilungen des Zustands ($\nu=1$; $J=11,5$) für s- und p-polarisiertes Licht abgebildet. Das Desorptionssignal ist bei p-Polarisation sieben mal so groß wie bei s-polarisiertem Licht. Auf einer glatten Ag(111)-Oberfläche wurde bei Kidd et

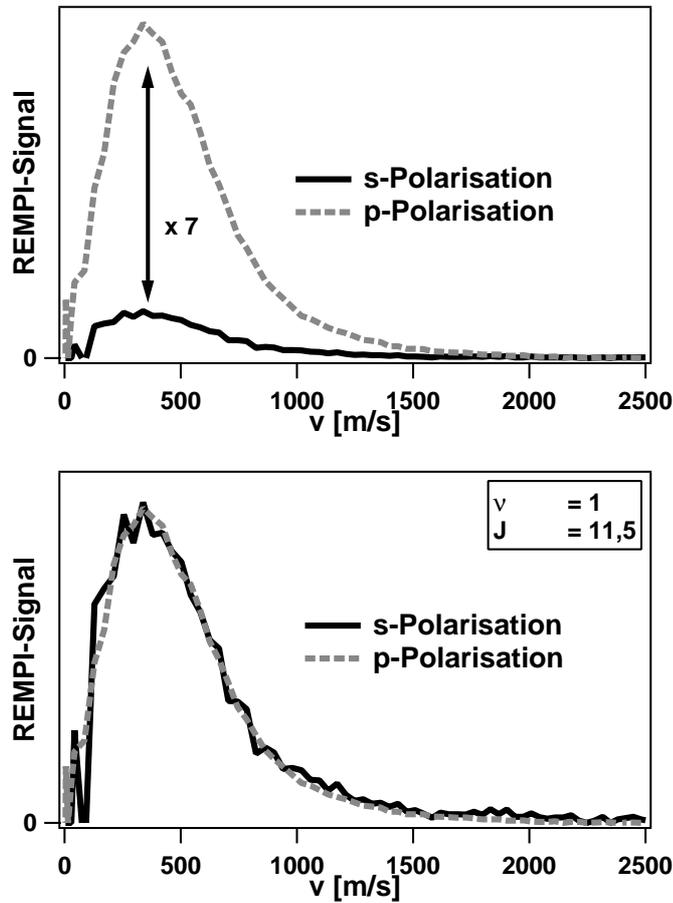


Abbildung 6.17: *Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Polarisation des Desorptionslasers. Oben: Geschwindigkeitsverteilungen der desorbierten NO-Moleküle bei der Verwendung von s- und p-polarisiertem Licht. Unten: Die beiden Kurven aus dem oberen Bild wurden auf die gleiche Amplitude normiert und zeigen den gleichen qualitativen Verlauf.*

al. [102] nur ein Verhältnis von $I_p/I_s \approx 1,9$ festgestellt, welches sehr gut mit dem Absorptionsverhältnis übereinstimmt, wie es aus den Fresnelschen Formeln folgt. Selbst ein Zweiphotonenprozess würde danach nur zu einem Verhältnis von 3,6 führen. Der hohe Wert von $I_p/I_s \approx 7$ lässt daher auf die Beteiligung von Plasmonenanregungen schließen. Die recht gute Übereinstimmung mit der Polarisationsabhängigkeit des 2PPE-Signals, wo ein Verhältnis von 6,3 gemessen wurde, lässt vermuten, dass sowohl das 2PPE- als auch das Desorptionssignal von derselben Zweiphotonenanregung ausgelöst werden.

Im unteren Teil der Abbildung 6.17 wurden die beiden Messkurven aus dem oberen Teil auf die gleiche Intensität normiert. Beide Kurven zeigen qualitativ den gleichen Verlauf. Trotz des großen quantitativen Unterschieds bleibt also die Geschwindigkeitsverteilung in ihrem Charakter unverändert. Dies ist im Einklang mit einer indirekten Anregung über das Substrat, bei der die Information

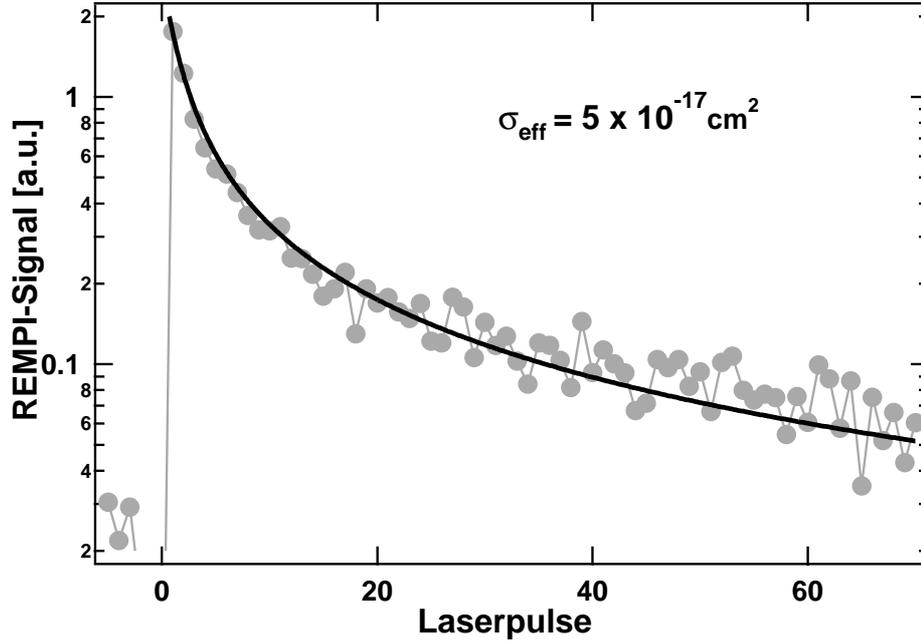


Abbildung 6.18: Bestimmung des Wirkungsquerschnittes aus der Entwicklung des Signals in Abhängigkeit von der Anzahl der eingestrahelten Laserpulse.

über die Anregung verloren geht.

6.3.7 Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt der Photodesorption wurde mit dem in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Verfahren bestimmt. Auf Grund der nichtlinearen Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Photonendichte ist der Wirkungsquerschnitt von der Photonendichte abhängig. Man spricht dann von einem so genannten effektiven Wirkungsquerschnitt σ_{eff} [115]. Die Messung aus Abbildung 6.18 wurde bei einer Photonendichte von $n_{ph} \approx 8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ($\hat{=} 4 \text{ mJ/cm}^{-2}$) durchgeführt. Es wurde der Zustand mit $J=8,5$ und $\nu=1$ bei einer Desorptionsgeschwindigkeit von 420 m/s gewählt. Die Anpassung einer Kurve an die Messwerte ist analog zu der Vorgehensweise in Abschnitt 5.2.2. Ausgehend von der Beziehung

$$\Theta' = -\beta \cdot n_{ph}^2 \cdot \Theta =: -\sigma_{eff} \cdot n_{ph} \cdot \Theta \quad (6.5)$$

ergibt sich nach Integration über die ortsabhängige Photonendichte die Signalentwicklung zu

$$\begin{aligned} S &\propto \int dr^2 \beta n_{ph}^2(r) \cdot e^{-\sigma n_{ph}^2(r)N} \\ &= \pi r_0^2 \Theta_0 \frac{1 - e^{-\sigma_{eff} N n_0}}{2N}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

und man erhält für den Wirkungsquerschnitt den Wert $\sigma_{eff} = 5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2$.

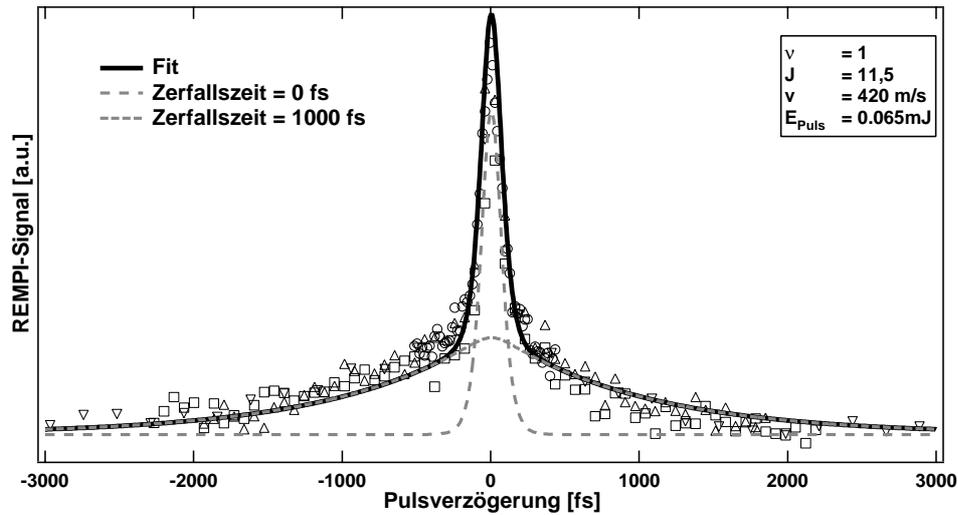


Abbildung 6.19: Desorptionsausbeute in Abhängigkeit der Pulsverzögerung. Der Fit ist eine Überlagerung von einer sech^2 -Funktion, die der Autokorrelation der Laserpulse entspricht, und einer sech^2 -Funktion, die zusätzlich mit einer Zerfallszeit von 1000 fs gefaltete wurde.

6.3.8 Zeitaufgelöste Photodesorption

Auf Grund der nichtlinearen Fluenzabhängigkeit der Photodesorption von NO von Silberclustern ist es möglich, zeitaufgelöste Messungen durchzuführen. So erhält man einen direkten Einblick in die Dynamik beteiligter Zwischenzustände. Für solche Messungen ist die Wahl der Pulsenergie des Desorptionslasers äußerst wichtig. Einerseits soll die Pulsenergie niedrig genug sein, so dass man sich noch im Bereich der quadratischen Abhängigkeit befindet (vgl. Abb. 6.16). Andererseits soll für ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis die Pulsenergie möglichst hoch sein. Um diese beiden Bedingungen so gut wie möglich zu erfüllen, wurde eine Energiedichte von $2,8 \text{ mJ/cm}^2$ für die zeitaufgelösten Experimente gewählt.

Abbildung 6.19 zeigt eine Korrelationsmessung für den Zustand ($J=11,5$; $\nu=1$) bei einer Geschwindigkeit von 420 m/s . Die Kurve besteht aus einem schmalen Maximum bei einer Pulsverzögerung von 0 fs mit ausgeprägten Schultern, die sich bis in Bereiche von einigen Pikosekunden ausdehnen. Messpunkte mit gleichem Symbol stammen aus je einer von mehreren nacheinander durchgeführten Messungen mit verschiedenen Schrittweiten. Auf den ersten Blick können die Messpunkte als Überlagerung zweier verschieden schneller Prozesse angesehen werden. Die durchgezogene Linie in Abbildung 6.19 ist daher die bestmögliche Anpassung einer Überlagerung von zwei Korrelationskurven mit zwei verschiedenen Lebensdauern. Die beiden überlagerten Kurven sind als gestrichelte Linien dargestellt. Die schmale Kurve entspricht der Autokorrelation der Laserpulse und ist eine $\text{sech}^2(t)$ -Funktion mit einer Halbwertsbreite von 155 fs , so wie sie schon aus den 2PPE-Messungen ermittelt wurde (Abschnitt 6.2.4). Die breite Kurve entsteht durch eine zusätzliche Faltung mit der Zerfallsfunktion $\exp(|t/\tau|)$ mit $\tau=1,0\pm 0,1 \text{ ps}$. Die Annahme von zwei Le-

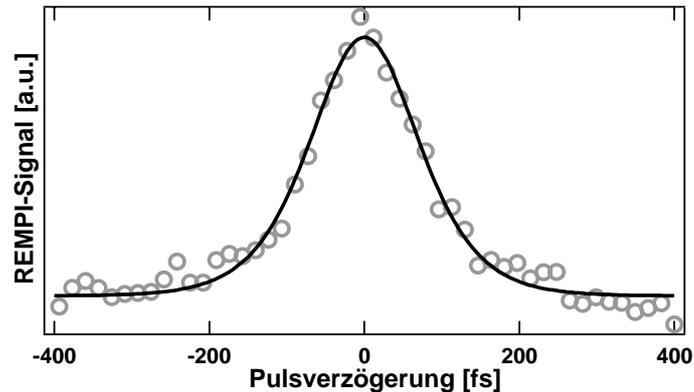


Abbildung 6.20: Vergrößerter Ausschnitt der schnellen Komponente aus Abbildung 6.19.

bensdauern gibt die Messwerte recht gut wieder. Auffällig ist jedoch, dass die Messwerte der langsamen Zeitentwicklung nicht symmetrisch um 0 fs verteilt sind.

Die langsame Komponente zeigt die Charakteristik eines DIMET-Prozesses oder einer Desorption über die Wechselwirkung mit dem heißen Elektronenbad. Die Lebenszeit von einer Pikosekunde ist typisch für einen solchen Prozess [107–114]. Die Tatsache, dass das Signal nicht symmetrisch um 0 fs ist, schließt zumindest einen Zweiphotonenprozess aus, dessen Korrelationskurve immer symmetrisch ist (Gl. 3.9). Für andere Mehrphotonen-Prozesse ist die Korrelationskurve dagegen nicht symmetrisch, wenn die beiden Laserpulse verschiedene Pulsenergien besitzen. Dies zeigen unter anderem auch Rechnungen zur Simulation des „Reibungsmodells“ bei ungleichen Laserpulsen [107, 112, 113]. In der hier durchgeführten Messung gab es eine Abweichung von etwa 15% zwischen den Pulsenergien der beiden Laserpulse.

Bei der schnellen Komponente liegt die Zeitkonstante jenseits der Auflösung dieses Experiments und kann auf <50 fs abgeschätzt werden. Zusammen mit den Ergebnissen aus Abschnitt 6.3.6 gibt es Grund zu der Annahme, dass diese Komponente von einer Zweiphotonenanregung über einen kurzlebigen elektronisch angeregten Zustand oder aber über einen virtuellen Zustand verursacht wird. Ein weiterer Hinweis auf einen Zweiphotonenprozess ergibt sich aus dem Vergleich der Desorptionsausbeute bei gleichzeitigem Eintreffen der Laserpulse mit der bei sehr großer zeitlicher Trennung. Der hier festgestellte Wert von etwa 2,5 kommt dem idealen Wert von 3 sehr nahe, der bei gleich starken Laserpulsen und idealem Überlapp dieser auf der Probe bei einem Zweiphotonenprozess entsteht und bei einer Abweichung von diesen idealen Bedingungen kleiner wird. Bei der schnellen Komponente ist zudem trotz verschieden großer Laserpulse kein unsymmetrisches Verhalten zu erkennen.

Die Indizien weisen also auf einen sehr schnellen Zweiphotonenprozess und einen Mehrphotonenprozess mit einer Zeitkonstante von 1 ps hin. Die im Abschnitt 6.3.6 gemessene Fluenzabhängigkeit wird von dem Zweiphotonenprozess dominiert, dessen Beitrag zum Maximum bei 0 fs bei $\approx 80\%$ liegt.

6.3.9 Diskussion

Die Ergebnisse aus den Photodesorptionsmessungen deuten alle darauf hin, dass unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen die Desorption vorwiegend durch einen Zweiphotonenprozess ausgelöst wird. Vergleiche mit Ergebnissen aus anderen Arbeiten zeigen zudem, dass der Desorptionsquerschnitt erstaunlich hoch ist. An einer glatten Ag(111)-Oberfläche ist trotz höherer Photonenenergie ein mehr als zehn mal kleinerer Wirkungsquerschnitt gemessen worden (Tabelle 6.1), obwohl in [104] gezeigt werden konnte, dass mit zunehmender Photonenenergie ein steigender Wirkungsquerschnitt zu erwarten ist (Abb. 6.21). Der große Wirkungsquerschnitt wird daher von der veränderten Struktur der Oberfläche oder durch die Verwendung von ultrakurzen Pulsen verursacht. Dass die Struktur der Oberfläche eine Rolle spielt, konnte in der Arbeit von Kidd et al. gezeigt werden, deren Ergebnisse ebenfalls in Tabelle 6.1 eingetragen sind [101]. Auf einer aufgerauten Oberfläche konnte dort ein fünfmal effektiverer Desorptionsprozess als auf einer glatten Ag(111)-Oberfläche festgestellt werden. Diese Steigerung wurde auf die Anregung von Oberflächenplasmonen zurückgeführt, die auf einer rauen Oberfläche möglich ist, nicht aber auf einer glatten Oberfläche.

Quelle	Probe	Wellenlänge	σ [cm ²]
So et al. [95]	Ag(111)	340 nm	$3 \cdot 10^{-18}$
Franchy et al. [103]	Ag(111)	280 nm	$5,5 \cdot 10^{-18}$
Kidd et al. [101]	Ag(111)	458 nm	$4 \cdot 10^{-19}$
	aufgerautes Silber	458 nm	$2 \cdot 10^{-18}$
diese Arbeit	deponierte Silbercluster	390 nm	$5 \cdot 10^{-17}$

Tabelle 6.1: *Wirkungsquerschnitte für die Photodesorption von NO von verschiedenen Silberproben.*

Auch bei den hier verwendeten Silberclustern ist die Anregung von Plasmonen ein wichtiger Absorptionskanal für die eingestrahlten Photonen. Die starke Abhängigkeit der Desorption von der Polarisation des Lichts bestätigt zudem die Beteiligung von Plasmonen am Desorptionsprozess. Zusätzlich tragen bei den hier verwendeten kurzen Pulsen mehrere Photonen zur Desorption bei, so dass die Desorptionsausbeute mit zunehmender Pulsenergie steigt.

In der Arbeit von Franchy et al. wird angenommen, dass der an der Desorption beteiligte Zustand ein $2\pi^*$ -Zustand ist, der sich etwa 1,5 eV über der Fermienergie befindet [103]. Die Existenz eines solchen Zustands wird durch Messungen mit Inverser Photoemission bestätigt [121, 122]. Auf Grund des wellenlängenabhängigen Desorptionsquerschnitts (Abb. 6.21 links) werden je nach Photonenenergie drei Szenarien vorgeschlagen. Im Gegensatz zu neueren Erkenntnissen [96] wurde von einer Adsorption des NO als Molekül und nicht als Dimer (NO)₂ ausgegangen. Kidd et al. gehen von einer zusätzlichen Dissoziation des (NO)₂ durch die Anregung an der Oberfläche aus [101]. Um die Dissoziation der Dimere erweitert, ergeben sich die drei Szenarien wie folgt:

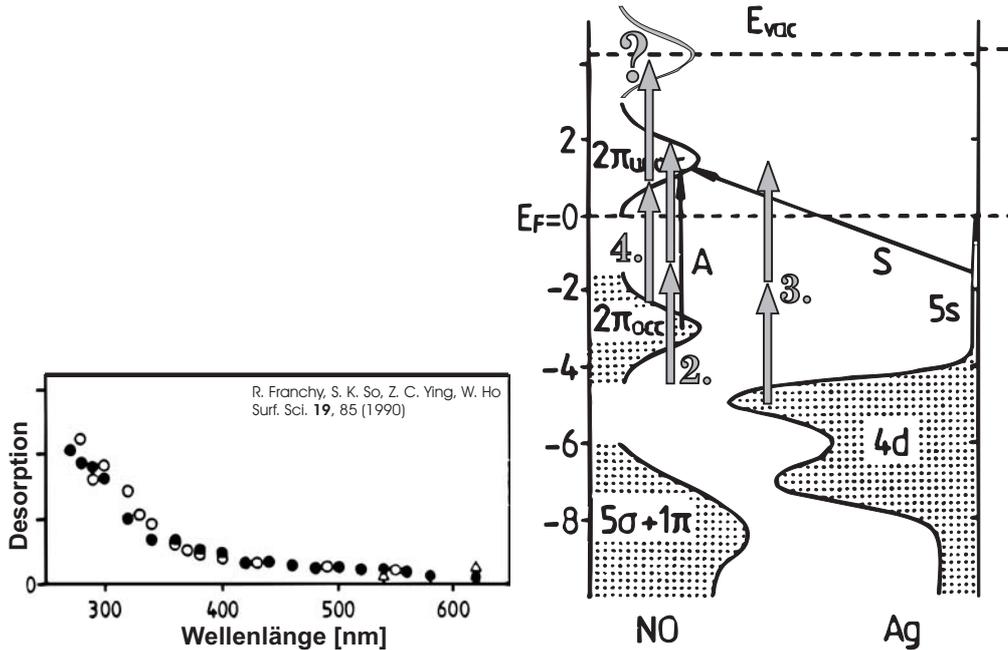
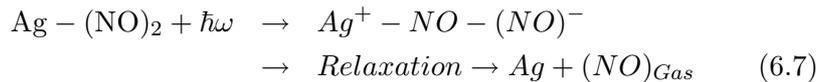


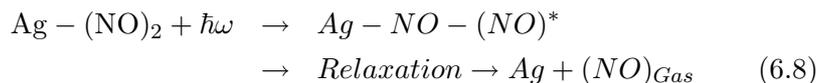
Abbildung 6.21: Ergebnisse aus der Arbeit von Franchy et al. [104] Links: Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der Wellenlänge. Rechts: Mögliche Anregungsmechanismen, die zur Photodesorption führen können. Mit S ist die Anregung aus dem Substrat in das unbesetzte $2\pi^*$ -Orbital des adsorbierten NO-Moleküls gemeint. A bezeichnet eine direkte Anregung des Adsorbats.

1. Bei Photonenenergien von weniger als 4 eV ist ein adsorbatinduzierter Prozess mit einem negativen angeregten Adsorbat der dominante Prozess (Abb. 6.21 rechts S).



Das Elektron stammt dabei aus dem s-Band des Silbers. Auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung ist der angeregte Zustand stärker gebunden und die Dynamik entspricht einem Antoniewicz-Szenario.

2. Bei höheren Photonenenergien steigt der Desorptionsquerschnitt und damit die Wahrscheinlichkeit für eine direkte Anregung des Adsorbats (Abb. 6.21 rechts A). So erhält man einen neutralen angeregten Zustand, wobei das NO-Molekül gemäß dem MGR-Modell desorbiert.



3. Bei sehr hohen Energien ist die Anregung eines Elektrons aus dem d-Band mit seiner sehr hohen Zustandsdichte wahrscheinlich. Die obere Bandkante liegt 4 eV unterhalb der Fermienergie. An der Photodesorption ist dann wieder ein $(\text{NO})^-$ wie in Gleichung 6.7 beteiligt.

In den hier durchgeführten Messungen würde durch die Zweifachanregung ausreichend Energie ($2 \times 3,2$ eV) für die Prozesse 2 und 3 zur Verfügung stehen.

So könnte eine Anregung gemäß 3. mit Hilfe von Plasmonen geschehen. Ein zweifach angeregtes Plasmon könnte instantan zerfallen und würde so genug Energie liefern, um auch eine Anregung aus den d-Bändern zu ermöglichen. Die Lebensdauer der Plasmonen liegt in der Größenordnung von 10 fs und kann in dem zeitaufgelösten REMPI-Experiment nicht aufgelöst werden. Daher würde ein solcher Anregungsprozess ein zeitliches Verhalten entsprechend der schnellen Komponente in Abbildung 6.19 zeigen.

Denkbar ist auch, dass die Zweiphotonendesorption über einen Zustand führt, der mehr als 3,2 eV über der Fermienergie liegt (4. in Abb. 6.21) und daher nur mit mindestens zwei Photonen erreichbar ist. So könnte das erste Photon ein Elektron in das $2\pi^*$ -Orbital des NO-Moleküls anregen. Das zweite Photon könnte diesen Zustand ein zweites mal anregen in einen Zustand in dem die Desorptionswahrscheinlichkeit groß ist. Man hätte dann also tatsächlich die Situation einer Manipulation eines angeregten Zustands ähnlich wie in Abbildung 1.1. Da es an Metallpartikeln zu Feldüberhöhungen bis zu einem Faktor von 30 kommt [79], wäre eine solche zweifache Anregung des Adsorbats durch die Wahl des Substrats begünstigt.

Für die zweifache Anregung der Plasmonenresonanz und einem Szenario wie in 3. spricht, dass auch die Experimente zur Photofragmentierung von Pyridin, Pyrazin und Triazin an einer rauen Silberoberfläche bei vergleichbaren Wellenlängen eine exakt quadratische Abhängigkeit der Reaktionsausbeute von der Lichtintensität ergaben [119, 120]. Man erhält also bei völlig unterschiedlichen Adsorbaten eine Zweifachanregung als dominierenden Prozess. Möglicherweise ist also eine Zweiphotonenanregung typisch für ein Silbersubstrat in dem die Anregung von Plasmonen möglich ist. Da in Silber die Bindungsenergie der d-Bänder größer ist als die Energie einer Plasmonenanregung, ist eine zweifache Anregung nötig, um eine Beteiligung der d-Elektronen an einer chemischen Reaktion zu erreichen.

In Konkurrenz dazu ist ein DIMET-Prozess denkbar, welcher zu der langsamen Komponente in Abbildung 6.19 führt. Dabei wird gemäß des Prozess 1. zunächst der Adsorbat-Substrat-Komplex angeregt. Dies kann direkt durch Absorption eines Photons oder indirekt über den Zerfall eines durch ein Photon angeregten Plasmons geschehen. Nach der Relaxation befindet sich das NO-Molekül in einem angeregten Vibrationszustand relativ zur Oberfläche. Durch mehrere aufeinander folgende Zyklen steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit, und das NO-Molekül desorbiert in einem DIMET-Prozess. Die gemessene Lebensdauer von 1 ps ist typisch für einen solchen Prozess. Doch auch eine Ankopplung an das heiße Elektronenbad, wie es im Reibungsmodell angenommen wird, könnte eine Ursache für die langsame Komponente sein. Da die Korrelationsmessungen bei gleicher Polarisation der beiden Laserpulse durchgeführt wurden, kommt es auch zu einem kohärenten Artefakt wie bei der 2PPE (Abschnitt 3.2.3). Messungen mit gekreuzten Polarisationen, in denen solche Interferenzeffekte vermieden werden, sind auf Grund der starken Polarisationsabhängigkeit der Desorptionsausbeute äußerst schwierig und bisher noch nicht erfolgreich durchgeführt worden. Das kohärente Artefakt des langsamen Pro-

zesses sollte zusätzlich einen Beitrag zu der schnellen Komponente geben. Die Annahme, dass ein DIMET-Prozess zusammen mit seinem kohärenten Artefakt allein für das in Abbildung 6.19 illustrierte Zeitverhalten verantwortlich ist, steht im Widerspruch zu dem gemessenen Verhältnis zwischen der schnellen und der langsamen Komponente. Die beiden Komponenten sollten bei einer quadratischen Abhängigkeit der Desorptionsrate von der Laserfluenz gleich groß sein und auch der konstante Untergrund bei großen Verzögerungszeiten sollte die gleiche Größe haben (vgl. Abschnitt 3.2.3). Der große Beitrag der schnellen Komponente (In Gleichung 3.10 wäre dann $c_2 = 4 \cdot c_1$.) kann daher nur erklärt werden, wenn es zu einer zusätzlichen direkten Zweiphotonenanregung kommt [116], so wie sie oben diskutiert wurde (Abb. 6.21).

Es wird daher zur Zeit davon ausgegangen, dass das in Abbildung 6.19 ersichtliche Zeitverhalten durch zwei parallel ablaufende Prozesse verursacht wird. Dies ist zum einen eine direkte Zweiphotonenanregung mit einem kurzlebigen, elektronisch angeregten Zustand als Intermediat und zum anderen ein langsamer Prozess mit einer Zeitkonstanten von 1 ps, der mit DIMET bzw. dem Reibungsmodell erklärt werden kann. Zukünftige Untersuchungen sollten weitere Aufschlüsse darüber geben.