

11 Zusammenfassung

Anhand der Bildung von CO_2 , H_2 und der Desorption von CO von $\text{Ru}(001)$ nach Femtosekunden- (fs) Laseranregung wurde gezeigt, daß es durch Anwendung von Methoden der Ultrakurzpuls-Laserspektroskopie möglich ist, ein mechanistisches Verständnis chemischer Reaktionen an Metalloberflächen zu erlangen. Neben den Elementarschritten der chemischen Reaktion selbst können dabei auch Anregungsmechanismen und somit der Energieaustausch zwischen Oberfläche und Adsorbat untersucht werden. Es wurde gezeigt, daß die fs-laserinduzierte CO_2 - und H_2 -Bildung durch photoangeregte, „heiße“ Substratelektronen ausgelöst wird. Auf diese Weise können neue Reaktionswege erschlossen werden. Mit zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie konnte die Dynamik der C–O-Streckschwingung nach optischer Anregung direkt in der Zeitdomäne mitverfolgt werden. Die Schwingungsspektren der C–O-Streckschwingung wurden mittels IR-VIS-Summenfrequenz-Erzeugung (IR-VIS-SFG) erhalten. Diese Methode ermöglichte außerdem die Beobachtung „heißer“ Schwingungsbanden ($\nu=n \rightarrow n+1$, $n=1,2$) der C–O-Streckschwingung, die sich als empfindlicher Indikator für die Lokalisierung von Schwingungsenergie erwiesen. So konnte die Delokalisierung der Schwingungsenergie mit zunehmender Bedeckung direkt mitverfolgt werden. Informationen über die Kopplungsstärke zwischen benachbarten CO -Molekülen wurden mit Hilfe einer Erweiterung der herkömmlichen IR-VIS-SFG-Methode zur IR-IR-VIS-SFG erhalten. Mit dieser Methode sollte es in Zukunft auch möglich sein, zweidimensionale Spektroskopie an Oberflächen zu betreiben.

Für die Untersuchungen zur CO -Desorption und Oxidation von $\text{CO/O/Ru}(001)$ wurden 800 nm-120 fs-Pulse verwendet. Durch die Anregung mit fs-Laserpulsen kann die Bildung von CO_2 , einer Oberflächenreaktion, die bei thermischer Anregung auf Grund der hohen Bindungsenergie (4.9 eV) der O-Atome auf $\text{Ru}(001)$ nicht abläuft, initiiert werden. Die Ursache dieses Verhaltens konnte mit Hilfe von Zwei-Puls-Korrelationsmessungen (2PK), bei denen die CO - und CO_2 -Ausbeute als Funktion von zwei Pulsen, die gegeneinander verzögert werden, aufgeklärt werden. Die 2PK für CO_2 zeigt einen ultraschnellen Verlauf mit einer Halbwertsbreite von 3 ps, deren Zeitskala mit der Zeitskala des Abkühlens der „heißen“ Substratelektronen, welche durch optische Anregung im Metall erzeugt werden, korreliert. Die Bildung von CO_2 kann somit auf eine

elektronenvermittelte Anregung des Adsorbats zurückgeführt werden. Die 2PK für CO hingegen steht mit einer Halbwertsbreite von 20 ps im Einklang mit der Zeitskala, auf der die angeregten Oberflächenphononen abkühlen. Ein phononenvermittelter Anregungsmechanismus wird durch den fehlenden Isotopeneffekt hinsichtlich der CO-Ausbeute unterstützt, wenn man von einer 50/50-Mischung von ^{12}CO und ^{13}CO ausgeht. Für die CO_2 -Bildung wurde, ausgehend von einer 50/50-Mischung von ^{16}O und ^{18}O , ein Isotopeneffekt von 2.2 ± 0.3 (hinsichtlich der $^{16}\text{OCO}/^{18}\text{OCO}$ -Ausbeute) erhalten. Er weist darauf hin, daß die Aktivierung der Ru–O-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der CO_2 -Bildung ist. Die Aktivierung erfolgt, wie theoretische Berechnungen zeigen, durch eine transiente Besetzung eines antibindenden Orbitals der Ru–O-Bindung bei 1.7 eV durch „heiße“ Elektronen [Bon99]. Die Aktivierungsenergie für die nachfolgende CO_2 -Bildung wurde auf der Grundlage einer O-Aktivierung im Rahmen des Reibungsmodells, welches den Energieaustausch zwischen Adsorbat und Substrat über gekoppelte Wärmebäder mit T_{el} , T_{ph} und T_{ad} beschreibt, zu 1.8 eV bestimmt, in guter Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen [Sta99, Zha00]. Der mit der CO_2 -Bildung verbundene Energiegewinn fließt zum Teil in die Translationsbewegung der entstehenden CO_2 -Moleküle und führt so zu einer erhöhten Temperatur in der Flugzeitverteilung von 1600 ± 50 K.

Es wurde gezeigt, daß die fs-laserinduzierte (800 nm, 130 fs) H_2 -Bildung von einer mit H-Atomen gesättigten Ru(001)-Oberfläche, wie die CO_2 -Bildung, auf einem elektronenvermittelten Anregungsmechanismus beruht. Die 2PK für H_2 besitzt mit 1 ps Halbwertsbreite allerdings einen erheblich schnelleren Verlauf. Durch Vergleich der H_2 - und D_2 -Ausbeuten wurde ein Isotopeneffekt von 9 ± 1 beobachtet. Die experimentellen Ergebnisse konnten durch eine simultane Beschreibung der Fluenzabhängigkeit der Reaktionsausbeute und 2PK im Rahmen des Reibungsmodells sehr gut wiedergegeben werden. Man erhält für die H_2 -Bildung eine Kopplungszeit von $\tau_{\text{el}}=160$ fs, einen Isotopeneffekt von 8.7 (hinsichtlich der H_2/D_2 -Ausbeute) und als Aktivierungsenergie $E_{\text{a}}=1.6$ eV. Die hohe Aktivierungsenergie im Vergleich zu der thermisch aktivierten H_2 -Bildung deutet darauf hin, daß hierbei ein neuer Reaktionsweg beschritten wird. Dies findet in den hohen Temperaturen der Flugzeitverteilungen von desorbierten H_2 - und D_2 -Molekülen mit 2300 ± 450 K bzw. 1730 ± 210 K ihre Bestätigung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die oberflächensensitive Methode der Breitband-IR-SFG verwendet, um die Dynamik der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) zu studieren. Die Methode erwies sich als sehr empfindlich, so daß es möglich war, CO-Bedeckungen kleiner 0.001 ML nachzuweisen. Auf diesem Wege konnte die C–O-Streckschwingung (nahezu) isolierter CO-Moleküle (einzelne Oszillatoren), also unter Bedingungen vernachlässigbarer Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen, untersucht werden. Durch intensive IR-Anregung (Sättigung) der Fundamentalen ($\nu=0 \rightarrow 1$) konnte der erste ($\nu=1$) und zweite

($v=2$) angeregte Schwingungszustand der C–O-Streckschwingung besetzt und der $v=1\rightarrow 2$ - und $v=2\rightarrow 3$ -Übergang neben der Fundamentalen simultan beobachtet werden. Die Anharmonizitätskonstante der C–O-Streckschwingung läßt sich direkt aus den Übergangsfrequenzen zu $x_e\omega_e=13.6\text{ cm}^{-1}$ bestimmen. Die Dissoziationsenergie der C–O-Bindung ergibt sich zu $9.1\pm 0.1\text{ eV}$, in guter Übereinstimmung mit FTIR-Obertonmessungen [Jak98a]. Für die Dissoziationsenergie der C–O-Bindung im Koadsorbatsystem CO/O/Ru(001) wurde der Wert $9.3\pm 0.5\text{ eV}$ erhalten.

Im Rahmen bedeckungsabhängiger Messungen stellte sich das Potential der $v=1\rightarrow 2$ -Bande der C–O-Streckschwingung als empfindlicher Indikator für die Lokalisierung der Schwingungsenergie heraus. So führte eine graduelle Zunahme der Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen (Erhöhung der Dispersion bei Einsetzen der Dipol-Dipol-Kopplung) zur Delokalisierung der Schwingungsenergie innerhalb der Adsorbatschicht und zum Verschwinden des $v=1\rightarrow 2$ -Übergangs bei $\theta_{\text{CO}}=0.025\text{ ML}$ (95 K). Die Beschreibung der experimentellen Ergebnisse im Rahmen eines Austauschmodells ermöglichte es, Einblicke in die Dynamik des Delokalisierungsprozesses zu gewinnen, indem das Ausmaß der Delokalisierung als Lebensdauer der $v=1\rightarrow 2$ -Anregung an einem CO-Oszillator interpretiert wurde. Für die Lebensdauern der $v=1\rightarrow 2$ -Anregung an einem CO-Oszillator ergaben sich dabei Zeiten von 2–10 ps, welche mit zunehmender CO-Bedeckung abnehmen. Diese Zeitskala ist mit der typischen Zeitskala der Schwingungsrelaxation der C–O-Streckschwingung auf Übergangsmetallen ($\sim 2\text{ ps}$) vergleichbar und weist auf die Bedeutung intermolekularer Wechselwirkungen im Hinblick auf den selektiven Bindungsbruch an Oberflächen hin.

Die Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen, die im Falle der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) in erster Linie auf die Dipol-Dipol-Kopplung zurückzuführen ist, konnte mittels einer neuen Art der SFG-Spektroskopie, der IR-IR-VIS-SFG (IIV-SFG), näher untersucht werden. Die IIV-SFG beruht auf der resonanten Anregung zweier Schwingungsübergänge und ist daher, bei Verwendung zweier durchstimmbarer IR-Quellen, für zweidimensionale Schwingungsspektroskopie an Oberflächen geeignet. In Rahmen dieser Arbeit erfolgte die IR-Anregung mittels breitbandiger IR-Pulse. Das resultierende IR-Spektrum der C–O-Streckschwingung weist die Charakteristika einer doppelten $v=0\rightarrow 1$ -Anregung auf und läßt sich über die Anregung der Fundamentalen der C–O-Streckschwingung an zwei benachbarten (gekoppelten) CO-Molekülen erklären. Bei Erhöhung der Bedeckung von $\theta_{\text{CO}}=0.4\text{ ML}$ auf $\theta_{\text{CO}}=0.68\text{ ML}$ nahm die intermolekulare Kopplungsstärke als Folge eines kleineren mittleren Abstands bei 95 K um den Faktor 1.42 zu. Durch Vergleich bedeckungsabhängiger IIV-SFG-Ergebnisse mit denen herkömmlicher SFG- und FTIR-Messungen konnten außerdem neue Einblicke in die Faktoren, die die relativen Intensitäten dieser Messungen beeinflussen, gewonnen werden.

Mittels zeitaufgelöster IR-VIS-SFG-Experimente, bei denen das integrierte SFG-Signal als Funktion der Verzögerung zwischen IR- und VIS-Puls gemessen wurde ("Free-Induction Decay", FID), konnte die Dephasierungszeit T_2 der C–O-Streckschwingung, d.h. die Zeit, die für den Phasenverlust benötigt wird, direkt in der Zeitdomäne bestimmt werden. Bei $T=340$ K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ ML ergab sich für T_2 ein Wert von 1.2 ps. Bei $T=95$ K und $\theta_{\text{CO}}=0.33$ dagegen erhielt man eine Dephasierungszeit von 2 ps entsprechend einer homogenen Linienbreite von 5.3 cm^{-1} . Der Unterschied gegenüber der FTIR-Linienbreite von 3.5 cm^{-1} (FWHM) [Jak97] geht möglicherweise auf eine Sättigungsverbreiterung durch den IR-Puls bei der FID-Messung zurück.

Mittels zeitaufgelöster Pump/SFG-Probe-Experimente war es möglich, die Dynamik der C–O-Streckschwingung von CO/Ru(001) direkt in der Zeitdomäne mitzuverfolgen. Dazu wurden Schwingungsspektren der C–O-Streckschwingung in Abhängigkeit von der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls aufgenommen. Nach Anregung mit 800 nm-110 fs-Pulsen (55 J/m^2) erfolgt eine starke transiente Rotverschiebung von bis zu 20 cm^{-1} , eine transiente Linienverbreiterung von bis zu 42 cm^{-1} sowie eine Abnahme der SFG-Intensität auf 7%. Messungen bei Anregungsbedingungen, unter denen keine Desorption erfolgt (19 J/m^2), zeigen nur eine geringere Rotverschiebung von bis zu 6 cm^{-1} und können ausschließlich durch die anharmonische Kopplung der C–O-Streckschwingung an die frustrierte Translationsmode (47 cm^{-1}) beschrieben werden. Unter Desorptionsbedingungen (55 J/m^2) muß allerdings neben der Translation auch die frustrierte Rotation (412 cm^{-1}) berücksichtigt werden. Diese Ergebnisse machen deutlich, daß mittels zeitaufgelöster SFG-Spektroskopie wichtige Informationen über den ultraschnellen Energieaustausch zwischen den Schwingungsmoden innerhalb einer angeregten Adsorbatschicht unter Reaktionsbedingungen zugänglich sind. Mit Hilfe dieser Methode sollte es in Zukunft möglich sein, chemische Reaktionen an Oberflächen direkt in der Zeitdomäne zu verfolgen.