

4 Desorption von CO/Ru(001) induziert durch fs-Laserpulse

Anregung der mit CO bedeckten Rutheniumoberfläche durch intensive Laserpulse von 130 fs Dauer und 800 nm Wellenlänge führt zur Desorption von CO. Es werden keinerlei Hinweise für die laserinduzierte Dissoziation von CO gefunden. Aus der Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute und aus ihrem Abklingverhalten nach Anregung mit einer Pulssequenz wird im Folgenden der Wirkungsquerschnitt und die Desorptionswahrscheinlichkeit bestimmt. Zusammen mit Zweipuls-Korrelationsmessungen erlauben diese Experimente eine Charakterisierung des Desorptionsmechanismus mit Hilfe der in Kapitel 2 vorgestellten Modellierung. Abweichungen vom Gleichgewichtsverhalten in Bezug auf die Desorptionswahrscheinlichkeit und die Translationsenergie der desorbierenden Moleküle reflektieren die Dynamik der ultraschnell induzierten Desorption.

4.1 Fluenzabhängigkeit und Wirkungsquerschnitt

Eine Erhöhung der eingestrahnten Fluenz führt zu einem nichtlinearen Anstieg der CO-Desorptionsausbeute des ersten Schusses. Dies ist im unteren Teil von Abbildung 4.1 für einen Bereich eingestrahelter Fluenzen von $F_i=200\text{--}600\text{ J/m}^2$ für die Sättigungsbedeckung (0.68 ML, $T_S=100\text{ K}$) und eine Pulsdauer von 130 fs dargestellt. Als Ordinate ist die mit der Ausbeute gewichtete mittlere absorbierte Fluenz $\langle F \rangle$ aufgetragen. Dies hat folgende Bewandtnis. Durch Verwendung eines Pulses mit räumlichem Gauß-Profil (vergl. Abbildung 3.9) wird über alle Werte der Fluenz zwischen 0 und dem Maximalwert integriert. Nun bewirken aber unterschiedliche Fluenzen eine unterschiedliche Desorptionsausbeute, und zwar nach einem nichtlinearen Zusammenhang. Nähert man das Pulsprofil durch i Pulse mit räumlich konstanter Fluenz F_i (sogenannte “flat-top”-Pulse) an, so beinhaltet eine sinnvolle Mittelung eine Wichtung w_i eines jeden Teilpulses mit dem Beitrag, den er zur Gesamtausbeute leistet. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen der Fluenz F_i und der Desorptionsausbeute Y_i eines solchen Pulses sei nun durch ein Potenzgesetz der Form

$$Y_i \propto F_i^n \tag{4.1}$$

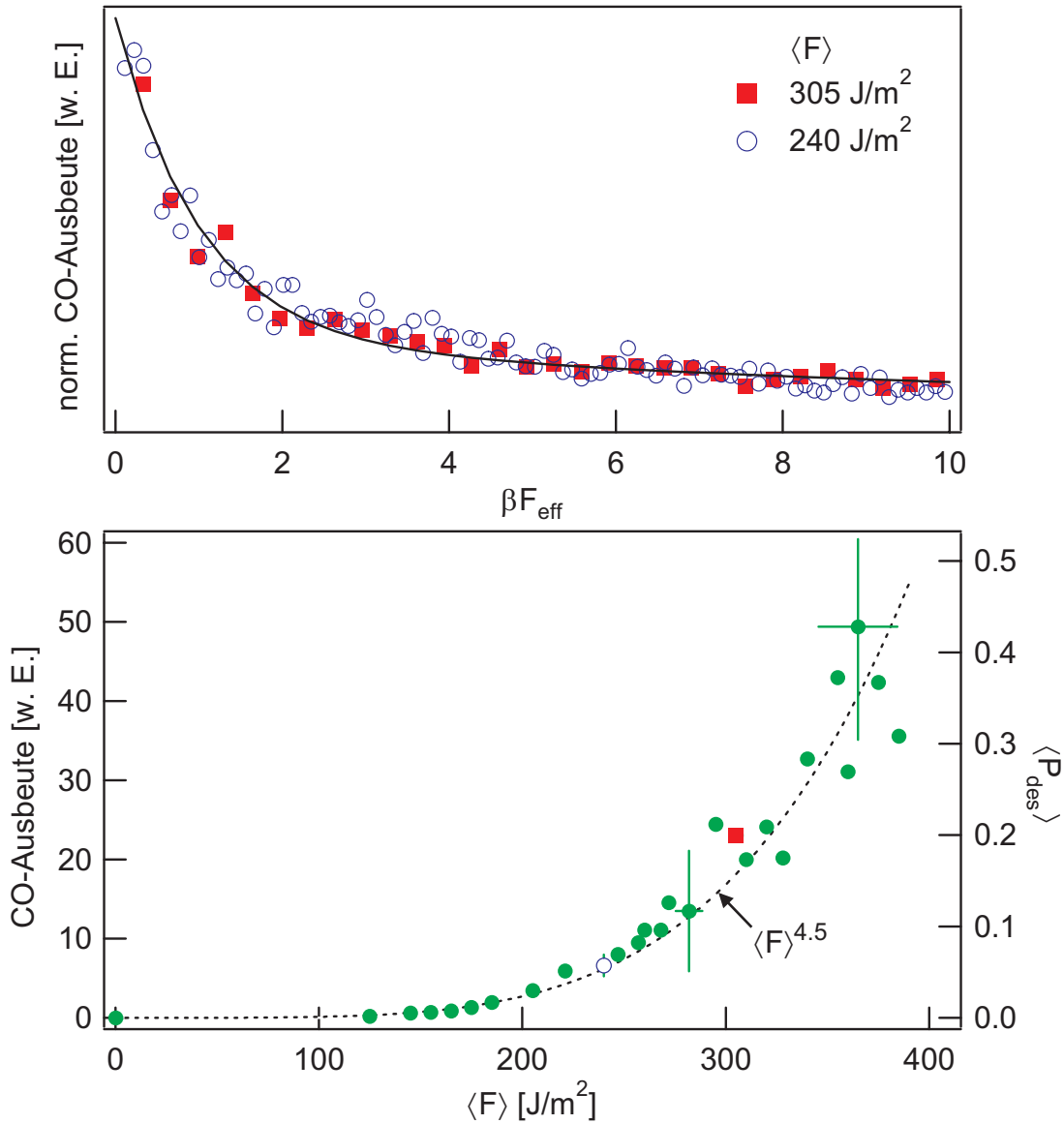


Abbildung 4.1: Desorption von CO von der sättigungsbedeckten Rutheniumoberfläche (0.68 ML, $T_S=100$ K) induziert durch 130 fs-Laserpuls. **Unten:** Abhängigkeit der Desorptionsausbeute von der mit der Ausbeute gewichteten mittleren absorbierten Fluenz $\langle F \rangle$. Die eingestrahlte Fluenz liegt im Bereich $F_i=200\text{--}600 \text{ J/m}^2$. Die gestrichelte Linie zeigt die Parametrisierung durch ein Potenzgesetz $\langle F \rangle^n$ mit $n=4.5$. **Oben:** Abklingkurven der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz für verschiedene Fluenzen. Beide Datensätze sind in der Auftragung über βF_{eff} (siehe Gl. (4.8)) durch das gleiche doppelt-exponentielle Abfallgesetz anzupassen; 80% der Amplitude werden durch die schnelle Komponente beschrieben, welche einen effektiven Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{\text{eff}}=1.7 \times 10^{-22} \text{ m}^2$ bei $\langle F \rangle=305 \text{ J/m}^2$ liefert.

zu parametrisieren. Die Nichtlinearität der Desorptionsausbeute kann dann als Wichtung bei der Mittelung berücksichtigt werden ($w_i = Y_i$):

$$\langle F \rangle = \frac{\sum w_i F_i}{\sum w_i} = \frac{\sum Y_i F_i}{\sum Y_i} = \frac{\sum F_i^{n+1}}{\sum F_i^n}, \quad (4.2)$$

wobei sich die Summen über alle Teilpulse erstreckt. Die Teilpulse sind nun durch die einzelnen Pixel des Kamerabildes (Abbildung 3.9) realisiert, zu summieren ist also jeweils über das gesamte Bild. Der Exponent n des Potenzgesetzes (4.1) wird dabei in folgender, selbstkonsistenter Weise an die Daten angepaßt. Ein Meßpunkt besteht aus einem auf das Volumen normierte Kamerabild, der Gesamtenergie des Pulses, und der erzielten Desorptionsausbeute. An den kompletten Datensatz wird nun das Potenzgesetz angepaßt, die einzelnen Kamerapixel werden dazu zunächst mit $w_i = 1$ gewichtet. Der nächste Schritt umfaßt die Wichtung der einzelnen Kamerapixel mit diesem Potenzgesetz, es ändert sich also der Wert $\langle F \rangle$ auf der Ordinate. An das Ergebnis wird erneut das Potenzgesetz angepaßt, welches im nächsten Schritt wiederum die Wichtung bestimmt, und so fort. Die resultierende Fluenzabhängigkeit ist im unteren Teil von Abbildung 4.1 dargestellt. Die gestrichelte Linie zeigt das Potenzgesetz $\langle F \rangle^n$, es zeigt sich, daß Gleichung (4.1) eine sinnvolle Parametrisierung darstellt. Für die Fluenzabhängigkeit der Desorption von der bis zur Sättigung mit CO bedeckten Ru(001)-Oberfläche ergibt das Experiment

$$Y \propto F^n \quad \text{mit} \quad n = 4.5 \pm 0.5.$$

Eine quantitative Aussage über die Desorptionswahrscheinlichkeit läßt sich aus der im oberen Teil von Abbildung 4.1 dargestellten Abklingkurven der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz treffen.[Kao93a] Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß es nach Einstrahlung eines Photonenstroms der eingestrahnten (zeitintegrierten) Flächendichte dF zur Desorption kommt, ist durch den Wirkungsquerschnitt σ bestimmt:

$$dP_{\text{des}} = \sigma dF. \quad (4.3)$$

Dies gilt für den Fall eines linearen Zusammenhangs zwischen der Desorptionswahrscheinlichkeit P_{des} und der Anzahl der eingestrahnten Photonen.¹ Die eingestrahnten Photonendichte F ist proportional der absorbierten Fluenz, aus der Gesamtenergie läßt sich mit der Photonenenergie die Anzahl der Photonen bestimmen.² Die Änderung der Bedeckung ergibt sich unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung damit zu

$$d\theta^{\text{lin}} = -\theta dP_{\text{des}} = -\theta\sigma dF, \quad (4.4)$$

¹Gleichung (4.3) kann auch als Definition des Wirkungsquerschnitts gelesen werden.

²Im Folgenden ist, je nach Zusammenhang, mit Fluenz auch die eingestrahnten Photonendichte gemeint.

woraus analog dem radioaktiven Zerfallsgesetz, durch Integration die Bedeckung als Funktion der absorbierten Fluenz folgt:

$$\theta^{\text{lin}}(F) = \theta_0 e^{-\sigma F}. \quad (4.5)$$

Eine Diskretisierung in Laserpulse (Schüsse) liefert mit der Fluenz F_j des j -ten Pulses für die Bedeckung nach i Pulsen

$$\theta_i^{\text{lin}} = \theta_0 e^{-\sigma F_i} \quad \text{mit} \quad F_i = \sum_{j=0}^i F_j. \quad (4.6)$$

Für eine nicht zu grobe Diskretisierung folgt daraus für die Desorptionswahrscheinlichkeit durch den j -ten Schuß gemäß Gleichung (4.3)

$$P_{\text{des}}^j \approx \sigma F_j. \quad (4.7)$$

Für hohe Desorptionswahrscheinlichkeiten pro Puls (grobe Diskretisierung) gilt hingegen $P_{\text{des}}^j = (\theta_i - \theta_{i-1})/\theta_i$.³

Auch im Falle eines nichtlinearen Zusammenhangs zwischen der Desorptionswahrscheinlichkeit und der Fluenz fällt die Bedeckung exponentiell ab, jedoch mit der effektiven Fluenz, welche sich aus der Parametrisierung des nichtlinearen Zusammenhangs ergibt:

$$\theta^{\text{nl}}(F) = \theta_0 e^{-\beta F^{\text{eff}}} \quad \text{mit} \quad F_{\text{eff}} = F^n. \quad (4.8)$$

Dies ist gleichbedeutend mit einer Änderung der Bedeckung gemäß

$$d\theta^{\text{nl}} = -\theta\beta F^{n-1} dF \quad (4.9)$$

und ein Vergleich mit Gleichung (4.4) führt auf die Definition des effektiven Wirkungsquerschnitts⁴

$$\sigma_{\text{eff}} = \beta F^{n-1}. \quad (4.10)$$

Wählt man nun eine aufgrund von Gleichung (4.8) naheliegende Auftragung der Desorptionsausbeute über βF_{eff} , so läßt sich ihr Abklingverhalten für alle Werte der Fluenz durch einen identischen Skalierungsfaktor β beschreiben. Voraussetzung ist jedoch, daß das angenommene Potenzgesetz eine gute Parametrisierung der Fluenzabhängigkeit darstellt. Im oberen Teil von Abbildung 4.1 ist dies für $\langle F \rangle = 240$ und 305 J/m^2 exemplarisch dargestellt. Die Abklingkurven und die Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute (oberer und unterer Teil von Abbildung 4.1) lassen also sich durch das gleiche Potenzgesetz mit $n=4.5$ beschreiben. Zur quantitative Auswertung wird nur die schnelle Komponente des

³Gleichung (4.7) ergibt sich hieraus durch eine Entwicklung der Exponentialfunktion in Gleichung (4.6) in erster Ordnung.

⁴Eine Diskretisierung mit Pulsen unterschiedlicher Fluenz führt zu $\sigma_{\text{eff}}^i = \beta \sum_{j=0}^i F_j^n / \sum_{j=0}^i F_j$.

angepaßten doppelt-exponentiellen Abfallgesetzes ausgewertet, diese beschreibt 80% der anfänglichen Signalamplitude. Eine mögliche Ursache der langsamen Komponente ist der laserinduzierte diffusive Antransport neuen CO's in den angeregten Bereich der Oberfläche. Der effektive Wirkungsquerschnitt σ_{eff} ist gemäß Gleichung (4.10) von der Fluenz abhängig. Wegen $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx \sigma_{\text{eff}} F$ folgt hieraus für die Fluenzabhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit wieder das Potenzgesetz der Parametrisierung. Für Pulse der Fluenz $\langle F \rangle = 305 \text{ J/m}^2$ ergibt die Auswertung beispielsweise

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{eff}} &= 1.7 \times 10^{-18} \text{ cm}^2 \\ \langle P_{\text{des}} \rangle &\approx 0.2.\end{aligned}$$

Aufgrund der Definition von σ_{eff} entspricht der angegebene Wert genau dem, den man erhält, wenn man eine lineare Fluenzabhängigkeit annimmt. Die Einführung von σ_{eff} ermöglicht eine Berechnung des Wirkungsquerschnitts und der Desorptionswahrscheinlichkeit für alle Werte der Fluenz. Im unteren Teil von Abbildung 4.1 ist auf der rechten Achse die berechnete Desorptionswahrscheinlichkeit aufgetragen. In der beschriebenen Art und Weise ist also eine Eichung der gemessenen CO-Ausbeute auf die Desorptionswahrscheinlichkeit möglich. Es sei jedoch angemerkt, daß zur korrekten Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit die Abnahme der absoluten Ausbeute pro Laserschuß heranzuziehen ist. Die gemessene Ausbeute ist jedoch nur ein Maß für die Desorption senkrecht zur Oberflächennormale. Eine eventuelle Änderung der Winkelverteilung der desorbierenden Moleküle mit der Bedeckung bleibt in der Messung, und demnach auch in der Auswertung, unberücksichtigt.⁵

Zu beachten ist, daß die gewichtete Fluenz immer kleiner ist, als die maximale Fluenz: $\langle F \rangle < F_{\text{max}}$. Es existieren also immer Bereiche im Pulsprofil (Pixel), die eine höhere Desorptionswahrscheinlichkeit haben. Da $\langle P_{\text{des}} \rangle$ sehr hohe Werte erreicht, kann die Sättigung der Desorption ($P_{\text{des}}=1$) während eines Schusses für einige Pixel bei Werten der Fluenz über $\langle F \rangle \approx 350 \text{ J/m}^2$ nicht ausgeschlossen werden.⁶ Eine Sättigung der Desorption äußert sich für Pulse, die nicht einem "flat-top" entsprechen, zunächst durch ein leichtes Abflachen der Fluenzabhängigkeit, erst bei starker Übersättigung ist eine waagerechte Tangente zu erwarten.

Die dargestellte Art und Weise der Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit läßt völlig offen, welche Spezies von der Oberfläche desorbiert. So könnte es sich beispielsweise um Minoritätsspezies wie z. B. CO an Stufenkanten oder Defekten handeln. Aus diesem Grund wurden Vergleichsmessungen durchgeführt,

⁵Für kleine Desorptionswahrscheinlichkeiten ist die Änderung der Winkelverteilung sicher zu vernachlässigen.

⁶Für ein ideal Gauß-förmiges räumliches Pulsprofil und ein Potenzgesetz mit $n=4.5$ gilt $F_{\text{max}}/\langle F \rangle \approx 1.2$, d. h. ab einer gewichteten Desorptionswahrscheinlichkeit von $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.45$ sind bereits einige Bereiche gesättigt ($\langle P_{\text{des}} \rangle \propto \langle F \rangle^n$). Die Annahme eines idealen Gauß-Profiles ist eher konservativ, durch Beugung können einige Bereiche eine deutlich höhere Fluenz haben.

bei denen die Oberfläche mit einer bestimmten Anzahl von Laserschüssen pro Fläche gerastert abgetastet wurde. Mittels TDS läßt sich daraufhin der Anteil des desorbierten CO bestimmen. Da dieses Verfahren mit großen Fehlern behaftet ist,⁷ eignet es sich nicht zur Bestimmung der Desorptionswahrscheinlichkeit. Wohl aber läßt sich durch die gemessene grobe Übereinstimmung mit der berechneten Desorptionswahrscheinlichkeit ausschließen, daß Minoritätsspezies einen bedeutenden Beitrag zum Signal leisten.

Das Verhältnis der Desorptionswahrscheinlichkeit pro Puls zwischen der Sättigungs- und der $\sqrt{3}$ -Bedeckung bei der gleichen absorbierten Fluenz von $\langle F \rangle = 250 \text{ J/m}^2$ beträgt $P_{\text{des}}(\text{Sätt.})/P_{\text{des}}(\sqrt{3}) = 1.9 \pm 0.6$.

4.2 Zwei-Puls-Korrelation

Um die Dynamik des Desorptionsprozesses zu untersuchen, werden Zwei-Puls-Korrelationsmessungen durchgeführt. Diese Experimente folgen einem Pump-Pump-Schema der ultraschnellen Detektion. Es wird die zeitintegrierte Desorptionsausbeute als Funktion der Verzögerung zwischen den beiden Pump-Pulsen gemessen, die Zeitauflösung ist in einem solchen Schema nur von der Dauer der Pump-Pulse bestimmt und nicht, wie üblich, durch den viel trägeren Detektor, in diesem Fall das Massenspektrometer.

Das Ergebnis derartiger Experimente für die CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Ruthenium(001)-Oberfläche (0.68 ML, $T_{\text{S}} = 100 \text{ K}$), induziert durch 130 fs-Pulse, ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die insgesamt absorbierte Fluenz von $\langle F \rangle = 250 \text{ J/m}^2$ teilt sich im Verhältnis 52/48 auf die beiden Pump-Pulse auf. Bei negativen Verzögerungszeiten trifft der stärkere Puls zuerst auf die Oberfläche. Die Darstellung über einer logarithmischen Zeitskala erlaubt eine gleichzeitige Beurteilung des Verhaltens in den Flügeln und in der Spitze. Die Überhöhung bei Verzögerung $\tau = 0 \text{ ps}$ weist eine volle Halbwertsbreite von 20 ps auf, sie beruht auf einer kumulativen Wirkung der beiden Pump-Pulse. Für Verzögerungen $|\tau| > 500 \text{ ps}$ entspricht das Signal der Summe der Signale der einzelnen Pulse, der zweite Pump-Puls „spürt“ also nichts mehr vom ersten. Das Verhältnis Spitze zu Flügel entspricht der Fluenzabhängigkeit, falls diese durch ein Potenzgesetz mit dem Exponenten n gegeben ist (vergl. Abbildung 1.2, S. 5):

$$\frac{Y(2\langle F \rangle)}{2Y(\langle F \rangle)} = \frac{(2\langle F \rangle)^n}{2(\langle F \rangle)^n} = \frac{1}{2} \cdot 2^n. \quad (4.11)$$

Abweichungen von diesem Verhalten nach unten deuten auf einen nicht ganz perfekten räumlichen Überlapp der beiden Pump-Pulse hin, während eine Abweichung nach oben durch die fluenzabhängige Selbstfokussierung des Laserspulses

⁷Die größte Fehlerquelle ist das gleichmäßige applizieren einer definierten Fluenz durch Abtasten der Oberfläche mit kontrolliertem räumlichen Überlapp der Pulse bei definierter Anzahl an Schüssen.

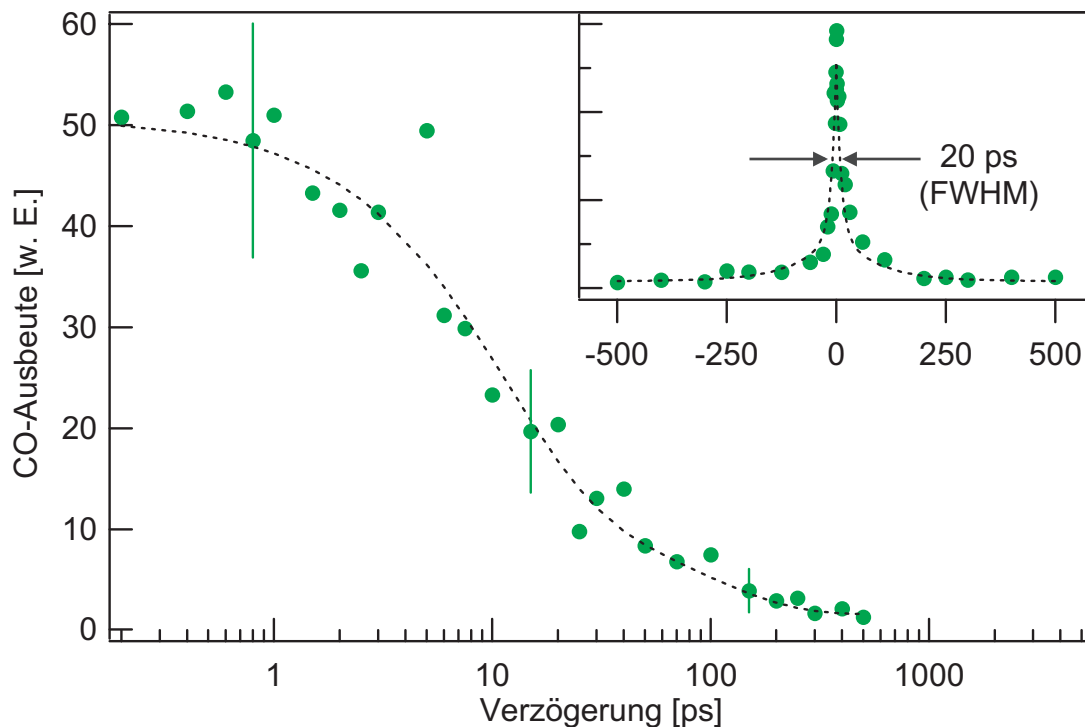


Abbildung 4.2: Zwei-Puls-Korrelationsmessung der CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Ruthenium-(001)-Oberfläche (0.68 ML, $T_S=200$ K) auf linearer und logarithmischer Zeitskala. Die gestrichelte Linie soll das Auge führen. Die volle Halbwertsbreite beträgt 20 ps.

beim Durchgang durch das Eintrittsfenster verursacht werden kann.⁸ Allgemein gilt, daß eine Überhöhung des Signals in der Zwei-Puls-Korrelation eine nichtlineare Fluenzabhängigkeit voraussetzt.

Für die $\sqrt{3}$ -Bedeckung (0.33 ML, $T_S=430$ K) ergeben Zwei-Puls-Korrelationsmessungen eine volle Halbwertsbreite von 19 ps (nicht in der Abbildung), die Abweichung von der sättigungsbedeckten Oberfläche liegt aber sicherlich innerhalb des Fehlers.

4.3 Modellierung: Mechanismus der CO-Desorption

Um Informationen über den Anregungsmechanismus zu erhalten, werden die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen und die Fluenzabhängigkeit simultan, d. h. mit identischen Parametern, durch das empirische Reibungsmodell aus Abschnitt

⁸Bei den Zwei-Puls-Korrelationsmessungen wurde keine Mittelung der Fluenz für verschiedene Verzögerungszeiten durchgeführt. Die beobachtete Abweichung von (4.11) deutet auf geringfügige Selbstfokussierung hin.

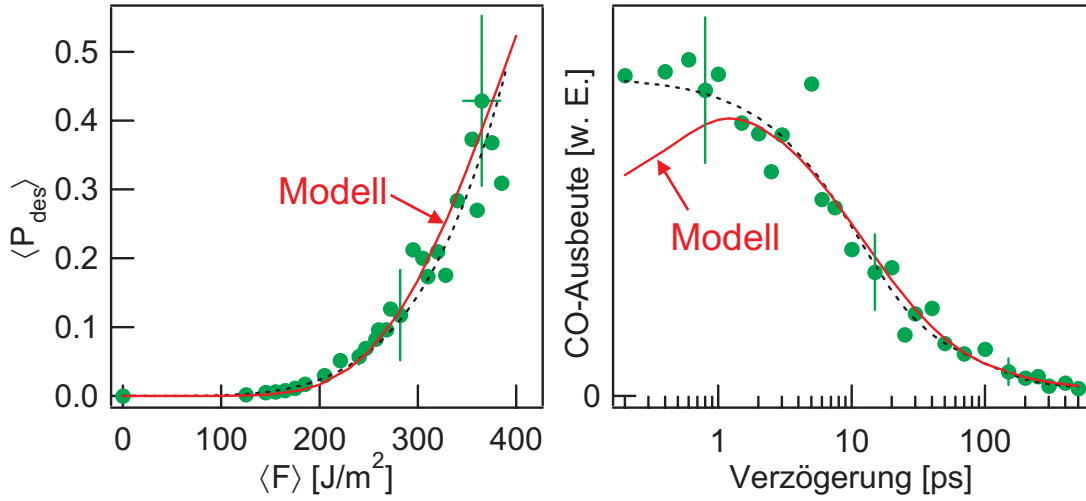


Abbildung 4.3: Modellierung der Fluenzabhängigkeit und der Zwei-Puls-Korrelation mit dem empirischen Reibungsmodell für ein Phononen-getriebenen Szenario ($\tau_{\text{ph}}=1$ ps, $\tau_{\text{el}}=\infty$ ps, $E_a=1.2$ eV, $k_0=5 \times 10^{12}$ s $^{-1}$). Links stellt die gestrichelten Linien das Potenzgesetz mit $n=4.5$ dar, rechts eine Ausgleichskurve durch die Daten darstellt.

2.2.2 (S. 30) angepaßt. Die modellierte Zwei-Puls-Korrelationsbreite erweist sich dabei als empfindlich auf die Kopplungszeiten τ und die Aktivierungsenergie E_a (größeres E_a bedeutet schmalere Zwei-Puls-Korrelation). Diese geht auch empfindlich in die Desorptionswahrscheinlichkeit ein, welche zudem mit dem präexponentiellen Faktor k_0 linear skaliert (vergl. Arrhenius-Ausdruck 2.55). Die Fluenzabhängigkeit wird bei sonst konstanten Parametern mit steigender Aktivierungsenergie steiler, und mit schneller elektronischer Ankopplung flacher. Zunächst werden nun die Grenzfälle einer ausschließlich durch Phononen bzw. Elektronen vermittelte Reibung diskutiert, obwohl im allgemeinen beide Mechanismen simultan aktiv sein können.

In einem durch Phononen getriebenen Szenario ($\tau_{\text{el}} \rightarrow \infty$ ps) wird eine sehr gute Beschreibung der Daten für τ_{ph} zwischen 0.5 und 3 ps erzielt. Abbildung 4.3 zeigt die beste Übereinstimmung zwischen Modell und Daten für $\tau_{\text{ph}}=1$ ps. Die transiente Adsorbattemperatur $T_{\text{ads}}(t)$ und die resultierende Rate $R(t)$ sind in Abbildung 2.13 (S. 32) dargestellt. Für die Aktivierungsenergie sind die mittels thermischer Desorption bestimmten Werte gewählt: $E_a=1.2$ eV für die Sättigungs- und 1.65 eV für die $\sqrt{3}$ -Bedeckung.[Pfn83] Dieser Unterschied bewirkt eine Änderung der modellierten Korrelationsbreite von 20 auf 18 ps (für die jeweilige Bedeckung), was ebenso innerhalb des Fehlers liegt, wie die gemessene Änderung von 20 auf 19 ps.

Eine Vorhersage des Modells wird durch die Daten nicht bestätigt: der 20%-Einbruch der Desorptionsausbeute bei Verzögerung Null (Abbildung 4.3 rechts). Wie bereits erwähnt, ist er eine Folge des in Abschnitt 2.1.5 diskutierten 10%-Dips in T_{ph} , welcher sich in einem durch Phononen getriebenen Szenario auf T_{ads}

fortpflanzt und durch den Arrhenius-Ausdruck für die Desorptionsrate verstärkt wird. Da der Dip in T_{ph} durch eine Überhöhung in T_{el} verursacht wird (siehe Abbildung 2.6, S. 21), liegt die Vermutung nahe, den Dip in T_{ads} durch eine zusätzliche Ankopplung an die Elektronen zu kompensieren. Dies erfordert eine Kopplungszeit $\tau_{\text{el}} \leq 0.5$ ps, was jedoch eine zu flache Fluenzabhängigkeit und damit zu viel Signal in den Flügeln der Zwei-Puls-Korrelation bewirkt. Der Dip ist eine charakteristische Vorhersage des Reibungsmodells für Systeme mit langsamer Kopplung an die Elektronen oder vorherrschender Kopplung an die Phononen wie CO/Ru(001) und CO/Cu(100)[Str96]⁹. Die Tatsache, daß der Dip experimentell für diese Systeme nicht beobachtet wird, läßt Zweifel an der generellen Gültigkeit des Modells aufkommen. Es sei jedoch angemerkt, daß die systematischen Fehler durch Interferenzeffekte um Verzögerung Null eine abschließende Beurteilung dazu für das System CO/Ru verhindern.

Rein elektronische Szenarios ($\tau_{\text{ph}} \rightarrow \infty$ ps) mit kurzen Kopplungszeiten erzielen wie bereits erwähnt keine gute Übereinstimmung mit den Daten. Es wäre jedoch verfrüht, elektronische Mechanismen auszuschließen, da auch sie für etwas längere Kopplungszeiten $2 \text{ ps} \leq \tau_{\text{el}} \leq 4 \text{ ps}$ zu einer guten Modellierung führen. Für $\tau_{\text{el}} = 2$ ps folgt die Adsorbattemperatur T_{ads} der Phonontemperatur T_{ph} (vergl. Abbildung 2.13, S. 32). Das Ergebnis eines solchen Modells ist quasi identisch mit dem durch Phononen getriebenen Szenario in Abbildung 4.3. Diese Zweideutigkeit ist dem Modell inhärent für elektronische Kopplungszeiten, die länger sind als die Elektron-Phonon-Equilibrierungszeit $\tau_{\text{el-ph}} = C_{\text{ph}}/g (=1.6 \text{ ps}$ für Ruthenium bei Raumtemperatur).[Ger94] Das thermische Nichtgleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen wird dann vom Adsorbat nicht mehr wahrgenommen.

Es bedarf also zusätzlicher Argumente, um zu entscheiden, ob die Desorption durch Elektronen oder Phononen des Substrates getrieben wird. Dazu soll im Folgenden die elektronische Struktur des Adsorbatsystems CO/Ru genauer betrachtet werden. Das Elektronenaffinitätsniveau des Adsorbats, welches für die Kopplung an das elektronische System des Substrates verantwortlich ist, ist das $2\pi^*$ -Orbital. Es ist an der Bindung zu Metall beteiligt (Akzeptor-Orbital, siehe Abschnitt 3.4.2), eine zusätzliche Besetzung dieses Orbitals führt also zu einer Änderung der Bindungslänge und damit zur Schwingungsanregung der CO-Ru-Streckschwingung (der antibindenden Charakter bezüglich der C-O-Bindung sei hier nicht weiter von Interesse). Durch inverse Photoemission wurde seine energetische Lage auf 4.9 eV über dem Fermi-Niveau bestimmt (für Sättigungsbedeckung, für geringere Bedeckungen schiebt es zu geringeren Energien, bei der $\sqrt{3}$ -Bedeckung liegt es bei 4.0 eV).[Ben87] In Abbildung 4.4 ist es zusammen mit der Zustandsdichte von Ruthenium[Pap86] und der Fermi-Verteilung (für die unter den experimentellen Anregungsbedingungen erreichte elektronische Temperatur) über der Energie aufgetragen. Es ist klar ersichtlich, daß durch die ther-

⁹Auf diesem System wurde das Auftreten eines sehr ausgeprägten Dips von den Autoren ignoriert (siehe hierzu auch[Den99]).

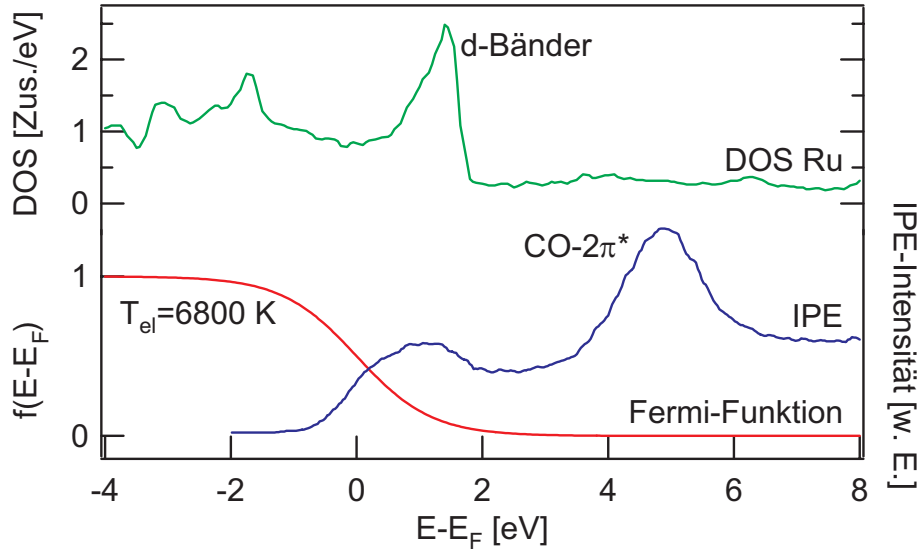


Abbildung 4.4: Zur Abschätzung der thermischen Besetzung des für die Desorption relevanten $\text{CO-}2\pi^*$ -Orbitals [Ben87] durch heiße Elektronen ist dessen energetische Lage und die Fermi-Verteilung gezeigt (unten). Zusätzlich zu berücksichtigen ist die elektronische Zustandsdichte (DOS) für Ruthenium [Pap86]. Das Signal in den inversen Photoemissionsdaten um 1 eV wird durch die d-Band-Elektronen verursacht (siehe DOS).

mische Verteilung der Elektronen keine nennenswerte Population des $2\pi^*$ -Orbital stattfindet. Eine grobe Abschätzung zeigt, daß etwa 10^{-4} Elektronen pro Rutheniumatom energetisch das $2\pi^*$ -Orbital besetzen könnten. Da der ballistische Transport von Elektronen in Ruthenium vernachlässigt werden kann und nur die obersten Atomlagen durch den Laser angeregt werden (siehe Abschnitt 12), beträgt auch die Ausdringtiefe für Elektronen nur wenige Atomlagen. Berücksichtigt man zusätzlich die Tunnelbarriere hin zum Affinitätsniveau, so ist klar, daß eine derart geringe Besetzung keine Desorptionswahrscheinlichkeit von $P_{\text{des}}=0.2$ verursachen kann.

Es sei angemerkt, daß aufgrund der energetischen Lage der $2\pi^*$ -Resonanz weit über dem Fermi-Niveau für einen elektronischen Prozeß eher das DIMET-Bild angemessen ist (vergl. Abschnitt 36). Dieses zeichnet sich durch einen Reibungskoeffizienten η_{el} aus, der stark mit der Temperatur und der Position des Adsorbats schwankt, was eine sehr schmale Zwei-Puls-Korrelationsbreite erwarten läßt. [Bra95] Dies ist ein weiteres Argument gegen einen elektronisch dominierten Prozeß.

Die Massenabhängigkeit des elektronischen Reibungskoeffizienten η_{el} (Gleichung (2.62), S. 37) ermöglicht es, im Rahmen des elektronischen Reibungsmodell aus dem Effekt eines Isotopenaustausches auf die Desorptionsausbeute eine Aussage über die Relevanz des elektronischen Kanals zu treffen. Für einen

Isotopenaustausch von $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ gegen $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ ergibt sich danach ein zu erwartender Effekt von $Y(^{28}[\text{CO}])/Y(^{31}[\text{CO}])=1.17$, η_{el} geht auch in die Berechnung der Desorptionswahrscheinlichkeit ein (Gleichung (2.60), S. 36). Die Stärke eines Isotopeneffekts ist prinzipiell durch die Änderung des Reibungskoeffizienten für verschiedene Massen im Verhältnis zur Steigung des entsprechenden Temperaturtransienten bestimmt. Eine identische Massenabhängigkeit des phononischen Reibungskoeffizienten η_{ph} ergäbe nach dem empirischen Reibungsmodell trotz vergleichbarer Temperaturtransienten einen Isotopeneffekt von lediglich 1.01, da η_{ph} hier nicht zusätzlich in die Berechnung der Desorptionswahrscheinlichkeit eingeht (Abschnitt 2.2.2, S. 30). Experimentell wurde kein Isotopeneffekt gefunden, was gegen eine elektronische Anregung spricht: $Y(^{28}[\text{CO}])/Y(^{31}[\text{CO}])=0.98\pm 0.1$.

Für eine durch Phononen vermittelte Anregung spricht hingegen, daß diese in Ruthenium sehr hohe Temperaturen erreichen (siehe Abbildung 2.13, S. 32). Dies ist eine Konsequenz der starken Elektron–Phonon-Kopplung: die Energie geht in das phononische System über, bevor die Elektronen ähnliche extreme Temperaturen erreichen können, wie in anderen Metallen, und bevor der Wärmetransport durch die Elektronen die Energie in das Substrat abführt. Verglichen mit anderen Adsorbatsystemen wird für CO/Ruthenium eine sehr hohe Fluenz benötigt, um überhaupt die CO-Desorption zu induzieren. Diese zusätzliche Energie kommt jedoch nicht dem elektronischen System zugute, sondern die Gitterphononen werden auf Temperaturen nahe dem Gleichgewichtsschmelzpunkt geheizt. Das ist zwar weit über der Temperatur, bei der in thermischer Desorption (bei Heizraten von 1-10 K/s) das Signal maximal ist, die Temperatur fällt jedoch in ≈ 100 ps wieder ab. An dieser Stelle kommt natürlich der präexponentielle Faktor zum tragen, er wird in Abschnitt 4.4.1 ausführlich diskutiert. Um die Ergebnisse vorwegzunehmen zeigt sich dabei, daß die beobachtete hohe Desorptionswahrscheinlichkeit trotz der kurzen Zeitspanne aufgrund der hohen Aktivierung plausibel ist.

Die Modellierung ergibt für den Fall der durch Phononen getriebene Desorption eine sehr kurze Kopplungszeit von $\tau_{\text{ph}}=1$ ps. Wie in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, stellt die Kopplung an Phononen einen Mechanismus dar, der für $\nu_{\text{ads}} < 2\nu_{\text{D}}$ die Energierelaxationszeit $T_1 = \tau_{\text{ph}}$ der entsprechenden Schwingung erklären kann. Da diese Bedingung auch für die CO-Desorption von Ruthenium erfüllt ist ($\nu_{\text{D}}=417$ cm^{-1} für Ruthenium, $\nu_{\text{ads}}=452$ cm^{-1} für die CO–Ru-Streckschwingung), soll im Folgenden geprüft werden, ob die kurze, aus der Modellierung gewonnene Kopplungszeit physikalisch sinnvoll ist. Nun ist die IR-Linienbreite $\Delta\omega_{\text{FWHM}}$ der betreffenden Schwingung durch die Dephasierungszeit T_2 bestimmt, welche sich aus der Energierelaxationszeit T_1 und der reinen Dephasierungszeit T_2^* zusammensetzt: [Boy92]

$$\frac{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}{2\pi} = \frac{2}{T_2} = \frac{1}{T_1} + \frac{2}{T_2^*} \quad \Rightarrow \quad T_1 \geq \frac{1}{2}T_2 = \frac{2\pi}{\Delta\omega_{\text{FWHM}}}. \quad (4.12)$$

T_2 , und damit die IR-Linienbreite stellt also eine untere Schranke für die Energierelaxationszeit T_1 dar (für langsame reine Dephasierung $T_2^* \rightarrow \infty$ ps gilt die

Gleichheit, falls z. B. keine Kollisionen stattfinden). Bei Raumtemperatur wurde mit Infrarot-Absorptionsspektroskopie (IRAS) eine Linienbreite der CO–Ru-Streckschwingung von $\Delta\omega_{\text{FWHM}}=5\text{ cm}^{-1}$ gemessen[Jak98], woraus sich eine untere Schranke für die Energierelaxationszeit T_1 und damit für die Kopplungszeit τ_{ph} von $T_1 = \tau_{\text{ph}}=1\text{ ps}$ ergibt. Da diese Kopplung jedoch mit steigender Temperatur zunehmend effektiv wird[Per84] und unter den genannten Anregungsbedingungen extrem hohe Phonontemperaturen erreicht werden, sind selbst Kopplungszeiten von $\tau_{\text{ph}}<1\text{ ps}$ durchaus plausibel.

Zusammenfassend sprechen alle Argumente gegen einen durch Elektronen vermittelten, über das $2\pi^*$ -Orbital ablaufenden Anregungsmechanismus für die CO-Desorption von Ruthenium. Vielmehr lassen sich die Daten sehr gut durch einen Anregungsmechanismus über die Phononen erklären, die dabei bestimmte Kopplungszeit ist mit IR-Absorptionsspektroskopie verträglich. Aufgrund der starken Elektron–Phonon-Kopplung ist dieser durch Phononen vermittelte Zweig in Ruthenium immer sehr effektiv. Das elektronische und das phononische System werden in Ruthenium selbst durch fs-Pulse mit 1.55 eV Photonenenergie nicht ausreichend stark (und langandauernd) aus dem Gleichgewicht gebracht, um einen durch Elektronen getriebenen Mechanismus klar von einem durch Phononen getrieben zu trennen. Aufgrund der sehr schnellen Thermalisierung der Elektronen ist auch für eine höhere Photonenenergie keine Verstärkung des elektronischen Zweigs zu erwarten, da eine thermische Verteilung heißer Elektronen mit dem Adsorbat wechselwirkt. Eventuell könnte man über einen DIET-Prozeß mit einer Photonenenergie über der Schwelle zur Besetzung des $2\pi^*$ -Orbital diesen durch Elektronen getriebenen Prozeß auslösen.¹⁰

4.4 Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und Dynamische Kühlung

Im vorangegangenen Abschnitt wurde das empirische Reibungsmodell genutzt, um aus dem qualitativen Verlauf der Fluenzabhängigkeit und der Zwei-Puls-Korrelation Aussagen über den Anregungsmechanismus zu treffen. Im Folgenden wird nun diskutiert, inwieweit auch quantitative Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zu erzielen ist. Dies ist ein wichtiger Test für die Gültigkeit der Grundannahmen des Reibungsmodells.

4.4.1 Abweichung vom Arrhenius-Verhalten

Um das Modell mit der experimentell bestimmten Desorptionswahrscheinlichkeit in quantitative Übereinstimmung zu bringen, wird ein präexponentieller Faktor

¹⁰Für einen solchen Prozeß ist jedoch nur ein sehr kleiner Wirkungsquerschnitt zu erwarten, da die Lebensdauer eines Elektrons in diesem Zustand nur $\approx 0.5\text{ ps}$ beträgt[Wur97].

von $k_0=5\times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ angepaßt (siehe Abbildung 4.3). Dies gilt unter der Voraussetzung, daß im Zwei-Temperatur-Modell kein Parameter frei ist: als Fluenz wird der mit der Ausbeute gewichtete Mittelwert zur Berechnung der Temperaturen gewählt. Der Boltzmann-Faktor im Arrhenius-Ausdruck zur Berechnung der Desorptionsrate bewirkt jedoch eine empfindliche (weil exponentielle) Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit von der Temperatur, kleine Fehler werden hier verstärkt. Eine experimentelle Überprüfung der Oberflächentemperatur wäre durch eine Pump-Probe-Messung möglich, wobei als Probe eine auf die Oberflächentemperatur geeichte Reflektivitätsmessung mit fs-Pulsen in Frage käme, welche nach der Equilibrierungszeit zwischen Elektronen und Phononen durchgeführt wird (vergl. Abschnitt 2.1.6, S. 24). Ein derartiger Aufbau ist an unserem Experiment jedoch nicht implementiert. Da die experimentell bestimmte Zerstörungsschwelle für die Fluenz jedoch nach dem Zwei-Temperatur-Modell in etwa den Schmelzpunkt von Ruthenium als Maximalwert für die Phononentemperatur ergibt, beträgt der Fehler der berechneten Temperaturen vorsichtig abgeschätzt nicht mehr als 20%. Für die Desorptionswahrscheinlichkeit würde sich daraus ein Fehler von maximal einem Faktor 3 ergeben.

Der für die Sättigungsbedeckung experimentell bestimmte Wert für den präexponentiellen Faktor $k_0=5\times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ liegt jedoch etwa eine Größenordnung unter dem Gleichgewichtswert, welcher durch thermische Desorptionsspektroskopie [Pfm83] für die gleiche Bedeckung gefunden wurde: $k_0=1\times 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Darüber hinaus ergeben diese Gleichgewichtsstudien für die $\sqrt{3}$ -Bedeckung einen um drei Größenordnungen größeren Wert von $k_0\approx 1\times 10^{17} \text{ s}^{-1}$. Das im Rahmen dieser Arbeit gemessene Verhältnis der Desorptionsausbeute zwischen der Sättigungs- und der $\sqrt{3}$ -Bedeckung von $P_{\text{des}}(\text{Sätt.})/P_{\text{des}}(\sqrt{3})=1.9\pm 0.6$ steht in klarem Widerspruch zu diesen Gleichgewichtswerten für k_0 . Das gemessene Verhältnis läßt sich allein durch die unterschiedliche Aktivierungsenergie der beiden Bedeckungen erklären ($E_a=1.2$ bzw. 1.65 eV für die Sättigungs- bzw. $\sqrt{3}$ -Bedeckung, [Pfm83]), es bleibt eine Diskrepanz von drei Größenordnungen.

Das Gleichgewichtskonzept des Arrhenius-Verhaltens für die Desorptionsrate versagt also offensichtlich im Falle fs-laserinduzierter Desorption. Eine dynamische Interpretation des präexponentiellen Faktors bleibt jedoch gültig. Hiernach entspricht k_0 der Versuchsfrequenz des Adsorbats, mit einer durch den Boltzmann-Faktor bestimmten thermischen Aktivierung zu desorbieren. Diese Versuchsfrequenz entspricht nun der Stoßfrequenz des Metalls mit dem Adsorbat, also ungefähr der Frequenz der CO–Ru-Streckschwingung. Für diese wurde mit IRAS (Infrarot-Absorptionsspektroskopie) ein Wert von $\nu_{\text{ads}}=1.3\times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ gemessen, welcher zusätzlich nur schwach von der Bedeckung abhängt. [Jak98]

4.4.2 Flugzeitspektroskopie: Dynamische Translationskühlung

Die Untersuchung der Flugzeitspektren und damit der Translationsenergie der desorbierenden Moleküle ist eine relativ leicht zu implementierende Messung einer Energieverteilung des Endzustandes (siehe dazu Abschnitt 56).¹¹ Mit den Ergebnissen lassen sich Aussagen über den Energieübertrag an das Adsorbat während der Desorptionsreaktion machen.

Bei den üblichen Implementierungen der Flugzeitspektroskopie (sei es durch REMPI oder, wie in unserem Fall, durch zeitaufgelöste Massenspektroskopie) wird die Dichte der desorbierten Moleküle im Detektionsvolumen gemessen. Physikalisch relevanter ist jedoch die Geschwindigkeitsverteilung des Flusses von Molekülen weg von der Oberfläche, da die Moleküle bei laserinduzierter Desorption während einer sehr kurzen Zeitspanne desorbieren. Für eine thermische Verteilung der Temperatur T der desorbierenden Moleküle erwartet man eine Verteilung der Geschwindigkeit v nach Maxwell-Boltzmann ($E_{\text{trans}} = mv^2/2$)

$$g(v) dv \propto v^2 e^{-bv^2} dv \quad \text{mit} \quad b = \frac{1}{v^2} \frac{E_{\text{trans}}}{2k_{\text{B}}T}. \quad (4.13)$$

Diese Dichteverteilung transformiert sich in eine Geschwindigkeitsverteilung des Flusses $j(v)$ nach [Has95, Zim95]

$$j(v) dv = v g(v) dv. \quad (4.14)$$

Ausgehend hiervon soll nun eine Verteilung von Flugzeiten $t = d/v$ für die Strecke d hergeleitet werden:

$$n_{\text{Fluß}}(t) dt = j(v) \left| \frac{dv}{dt} \right| dt = Ad^4 t^{-5} e^{-b(d/t-v_0)^2} dt \quad (4.15)$$

(die Jacobi-Determinante liefert d/t^2). In dieser sogenannten modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilung, welche üblicherweise zur Beschreibung der experimentellen Daten verwandt wird, wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_0 neu eingeführt, um durch einen zusätzlichen Parameter flexibler die experimentellen Ergebnisse beschreiben zu können. A ist eine Normierungskonstante die den Raumwinkel der Detektion und die Nachweisempfindlichkeit einschließt.

Um die gemessenen Flugzeitverteilungen mit der Verteilungsfunktion (4.15) anzupassen, müssen diese zunächst in die Flußdomäne transformiert werden. Hierfür gilt wieder Gleichung (4.14): da sich langsame Moleküle länger im Detektionsvolumen aufhalten als schnelle, werden sie mit größerer Wahrscheinlichkeit nachgewiesen. Abbildung 4.5 zeigt die in die Flußdomäne transformierten

¹¹Die Messung beispielsweise der Rotationsanregung im Endzustand setzt laserspektroskopische Meßverfahren voraus (z. B. REMPI-“resonantly enhanced multiphoton ionization”, resonant verstärkte Mehrphotonenionisation).

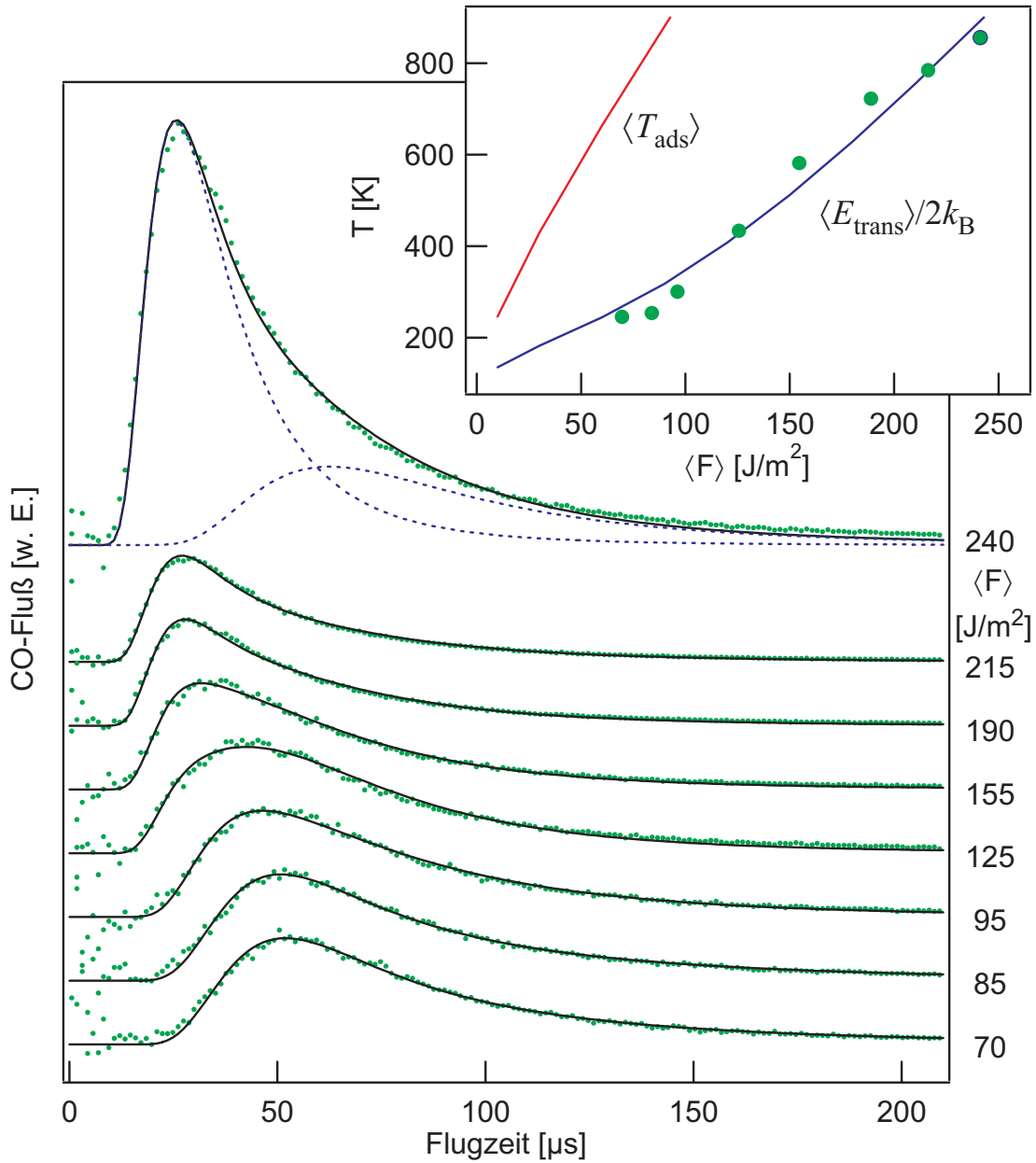


Abbildung 4.5: Flugzeitverteilungen desorbierender CO's von der sättigungsbedeckten (001)-Oberfläche von Ruthenium ($T_S=100$ K) induziert durch 130 fs-Laserpulse der angegebenen Fluenz. **Oben:** Die Translationstemperatur als Funktion der Fluenz, verglichen mit der Adsorbattemperatur $\langle T_{\text{ads}} \rangle$ aus Modellrechnungen (siehe Text). Die Linie durch die Datenpunkte wurde daraus unter Annahme der im folgenden Abschnitt diskutierten Abhängigkeit des Haftkoeffizienten von der Translationsenergie berechnet (s. Abb. 4.8, S. 84).

Flugzeitverteilungen der CO-Desorption von der sättigungsbedeckten Rutheniumoberfläche induziert durch 130 fs-Pulse mit verschiedener Fluenz (anfängliche Oberflächentemperatur $T_S=200$ K). Wie exemplarisch für eine Fluenz von $\langle F \rangle = 240$ J/m² dargestellt, wurden die Daten mit zwei modifizierten Maxwell-Boltzmann-Verteilungen angepaßt (gestrichelte Linien). Dies ist für eine sinnvolle Beschreibung der Daten notwendig und spiegelt die Bereiche unterschiedlicher Fluenz innerhalb des räumlichen Pulsprofils wieder. An dieser Stelle soll dem Auftreten von zwei Komponenten keine weitere physikalische Bedeutung zugeschrieben werden. Die resultierenden angepaßten Verteilungen (durchgezogene Linien) stellen eine sehr gute Beschreibung der Daten dar. Sie sollen nun genutzt werden, um die mittlere Translationsenergie zu berechnen. Dazu werden jeweils die ersten Momente M_i der Verteilung numerisch berechnet: [Has95, Zim95]

$$M_i = \int_0^\infty dv v^i g(v) = \int_0^\infty dt \left(\frac{d}{t} \right)^i n_{\text{Fluß}}(t). \quad (4.16)$$

Ausgehend von diesen Momenten läßt sich nun die mittlere Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ und Translationsenergie $\langle E_{\text{trans}} \rangle$ bestimmen

$$\langle v \rangle = \frac{M_2}{M_1} \quad \text{und} \quad \langle E_{\text{trans}} \rangle = \frac{1}{2} m \frac{M_3}{M_1}. \quad (4.17)$$

Für eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung würden sich $\langle E_{\text{trans}} \rangle = 2k_B T$ ergeben, weshalb die Translationsenergie üblicherweise in der Temperatur $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_B$ angegeben wird. Dies bedeutet jedoch nicht zwangsläufig, daß es sich um eine thermische Verteilung handelt, es soll vielmehr den Vergleich mit Temperaturen von an der Desorption beteiligten Systemen erleichtern. Für den betrachteten Fluenzbereich $\langle F \rangle = 70\text{--}240$ J/m² ergeben sich Translationstemperaturen von $\langle E_{\text{trans}} \rangle / (2k_B) = 250\text{--}850$ K und mittlere Geschwindigkeiten von $\langle v \rangle = 500\text{--}900$ m/s.

Die Translationstemperaturen sind in Abbildung 4.5 gegen die Fluenz aufgetragen. Sie liegen jeweils um einen Faktor 2–3 unter der mit der Desorptionsrate gewichteten mittleren Adsorbattemperatur $\langle T_{\text{ads}} \rangle$, die nach dem empirischen Reibungsmodell für die jeweilige Fluenz berechnet wurde.

Es ist jedoch zu beachten, daß angesichts der hohen Desorptionswahrscheinlichkeit und der kurzen Zeitspanne, während der die Desorption stattfinden (ca. 10 ps, vergl. Abbildung 2.13, S. 32) die Dichte von desorbierenden Teilchen direkt an der Oberfläche sehr hoch ist, was zu einer nicht zu vernachlässigenden Wahrscheinlichkeit von Stößen und damit einer Umverteilung der Geschwindigkeitskomponenten führt.¹² [Cow78] Die Stoßwahrscheinlichkeit ist dabei besonders

¹²Stöße sind zu vernachlässigen, falls $N\sigma \ll 1$, wobei die N die Flächendichte und σ den Wirkungsquerschnitt bezeichnet. Dieser kann durch die maximale Flächendichte der Bedeckung abgeschätzt werden, welche durch Repulsion bestimmt ist ($1/N_{\text{max}} \approx \sigma$). Ebenfalls entscheidend für die Stoßwahrscheinlichkeit ist die Zeitspanne $\tau (=10$ ps) der Desorption. Für $\tau \gg R/\alpha$ mit dem Pump-Puls-Radius $R (=2$ mm) und der thermischen Geschwindigkeit $\langle v \rangle (=900$ m/s) sind Stöße aufgrund der Ausdünnung durch den Fluß nicht zu erwarten. Beide Bedingungen sind unter den Anregungsbedingungen offensichtlich nicht erfüllt. [Cow78]

hoch für Teilchen mit geringer Geschwindigkeit v_z senkrecht zur Oberfläche, da der Fluß die schnellen Teilchen rasch verteilt. Die Umverteilung wird aufgrund der durch die Oberfläche vorgegebenen Symmetrie also in erster Linie zugunsten der Desorption entlang der Oberflächennormale stattfinden.¹³ Abgesehen davon, daß sich die Winkelverteilung dadurch in Richtung der Oberflächennormale „fokussiert“, findet auch eine Umverteilung der mittleren Geschwindigkeit in Richtung Oberflächennormale statt.[Cow78] Die Stöße bewirken also eher eine Erwärmung der Geschwindigkeitsverteilung entlang der Oberflächennormale, die beobachtete starke Kühlung der Translationsenergie im Vergleich zur Oberflächentemperatur wird demnach eher noch unterschätzt. Es sei angemerkt, daß der Beitrag durch Stöße durch eine Einbeziehung der Winkelverteilung berücksichtigt werden kann.[Cow78]

Ein weitere Unsicherheit in der quantitativen Bestimmung des Effektes der Translationskühlung ist die Oberflächentemperatur. Wie in Abschnitt 4.4.1 (S. 76) diskutiert, ist dieser Fehler jedoch nur mit ca. 20% zu veranschlagen.

4.4.3 Diskussion: Klassische Trajektorienrechnungen und mikroskopische Reversibilität

In diesem Abschnitt soll nun eine mögliche, dynamische Ursache für das beobachtete nichtthermische Verhalten, also für die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Kühlung der Translation bei der Desorption diskutiert werden. Theoretisch wurde diese Problematik von Tully mit Hilfe klassischer Trajektorienrechnungen mit realen Wechselwirkungspotentialen (Lennard-Jones) für das Edelgas Argon auf Platin behandelt.¹⁴[Tul81] Im Folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchungen zusammengefaßt werden.

Betrachtet wird ein geschlossenes System, in dem sich die Edelgasmoleküle mit der Oberfläche im thermischen Gleichgewicht befinden, bevor das System plötzlich evakuiert wird. Die Berechnung klassischer Trajektorien der Teilchen auf einer stochastischen Basis führt auf deren Haftwahrscheinlichkeit $P_S(T_{\text{eq}})$ als Funktion der Gleichgewichtstemperatur T_{eq} . Dabei werden nur Teilchen berücksichtigt, welche mit der Oberfläche equilibriert waren (gefangen mit einer Bindungsenergie $< 3k_B T_{\text{eq}}$). Die Ergebnisse der Rechnungen von Tully sind in Abbildung 4.6a reproduziert. P_S nimmt mit zunehmender Temperatur ab. Ausgehend hiervon kann die Desorptionsrate $k(T_{\text{eq}})$ als Funktion der Temperatur bestimmt werden. In Abbildung 4.6b ist das Ergebnis in einer Arrhenius-Auftragung ($\log_{10} k$ über $1/T_{\text{eq}}$) dargestellt. Für ein Arrhenius-Verhalten

$$k = k_0 e^{-E_a/(k_B T_{\text{eq}})} \quad (4.18)$$

¹³im Falle elastischer Stöße zwischen harten Kugeln

¹⁴Es wurde auch Xenon untersucht, ich beschränke mich jedoch auf Argon, da das Massenverhältnis Ar/Pt etwa dem von CO/Ru entspricht.

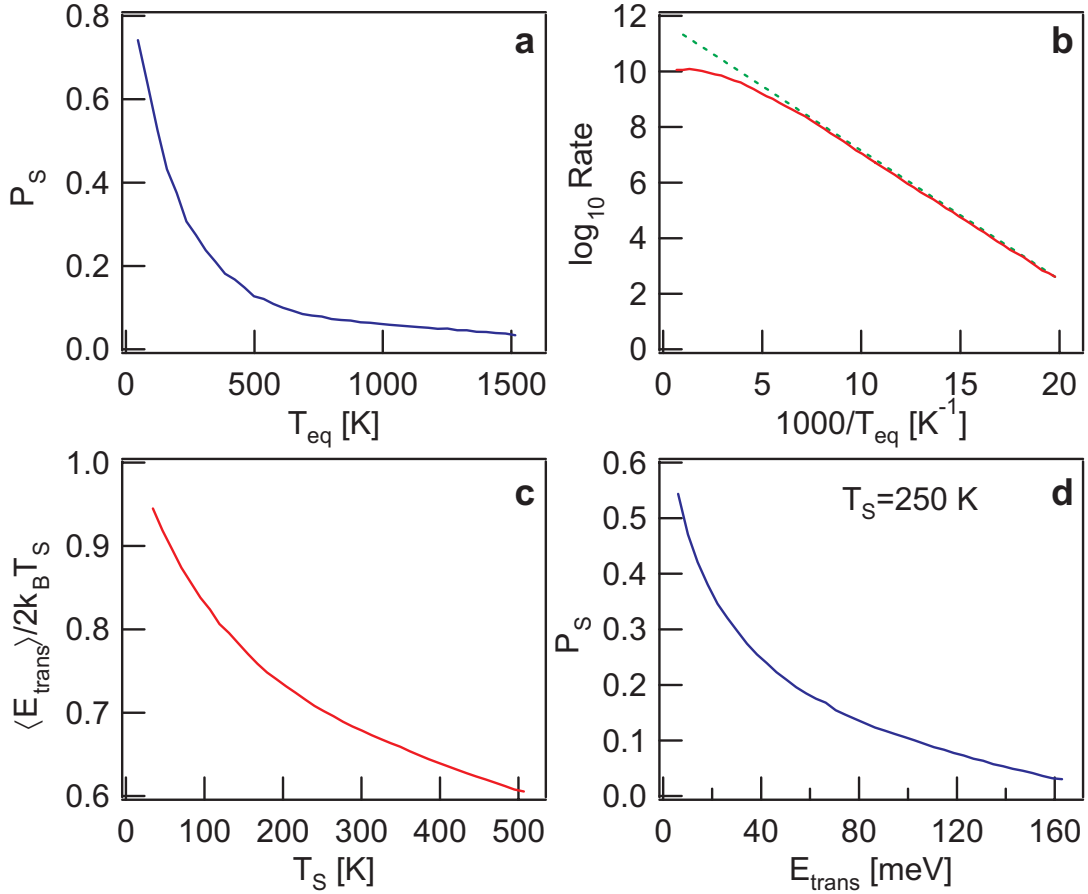


Abbildung 4.6: Ergebnisse der klassischen Trajektorienrechnungen für Ar/Pt von Tully.[Tul81] Die Temperaturabhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit P_S (a) bewirkt eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten für die Desorptionsrate (b). Die mittlere Translationsenergie ist kühler als die Oberfläche (c), was einer Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit P_S von der Translationsenergie entspricht (d, bei $T_S=250$ K).

erwartet man in dieser Auftragung eine Gerade, wobei die Steigung die Aktivierungsenergie E_a angibt und der Achsabschnitt der Abszisse k_0 beträgt (gestrichelte Linie). Es zeigt sich eine deutliche Abweichung von diesem Verhalten bei hohen Temperaturen.

Die Trajektorienrechnungen lassen sich aber auch zur Berechnung der mittleren Energie $\langle E_{trans} \rangle$ der desorbierenden Teilchen nutzen. In Abbildung 4.6c ist die auf die Oberflächentemperatur normierte Translationstemperatur $\langle E_{trans} \rangle / 2k_B$ als Funktion der Oberflächentemperatur dargestellt. Zu beobachten ist eine Kühlung der Translation im Vergleich zur Oberflächentemperatur, die mit steigender Oberflächentemperatur zunimmt.

Beide Phänomene, die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Translationskühlung lassen sich in dem folgenden dynamischen Bild verstehen. Der

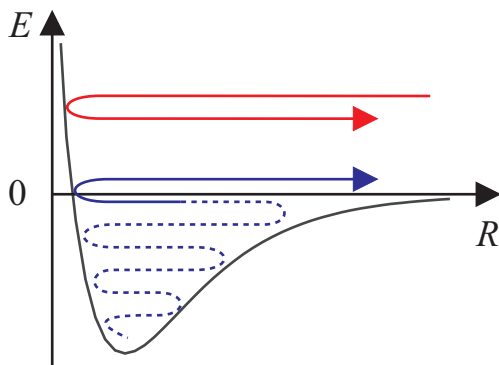


Abbildung 4.7: Ein Teilchen kann maximal mit einer Translationsenergie desorbieren, welche dem Energieübertrag pro Stoß von der Oberfläche entspricht. Umgekehrt adsorbiert ein Teilchen aus der Gasphase nur, wenn es in einem Stoß seine gesamte Energie abgeben kann. Beide Prozesse entsprechen einem energieabhängigen Haftkoeffizienten. Diese mikroskopische Reversibilität ist hier für ein Adsorptionspotential ohne Barriere illustriert.

Energieübertrag ΔE pro Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche ist kleiner als $k_B T$ und nimmt mit steigender Temperatur ab. Für die Translationsenergie der desorbierenden Teilchen folgt daraus direkt eine Kühlung, denn um mit der Oberflächentemperatur zu equilibrieren, wären nach dem Bruch der Bindung noch weitere Stöße mit der Oberfläche nötig. Weitere Stöße finden aber nicht mehr statt, eben weil die Bindung gebrochen ist und das Teilchen desorbiert. Diese Situation ist in [Abbildung 4.7](#) illustriert.

Nach dem Prinzip der mikroskopischen Reversibilität läßt sich die Desorption als inverser Prozeß der Adsorption betrachten, wobei beide Prozesse einer energieabhängigen Haftwahrscheinlichkeit P_S entsprechen. Aus der Verteilung der Translationsenergie läßt sich demnach für Ar/Pt bei einer Oberflächentemperatur von $T_S=250$ K eine Abhängigkeit der Haftwahrscheinlichkeit P_S von der Translationsenergie berechnen, wie sie in [Abbildung 4.6d](#) dargestellt ist. Diese Abhängigkeit spiegelt die Größenordnung des Energieübertrags pro Stoß wieder.

Auch die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten, also die relative Abnahme der Desorptionswahrscheinlichkeit bei hohen Temperaturen ([Abbildung 4.6b](#)), ist durch einen Energieübertrag kleiner als $k_B T$ zu erklären. Die reduzierte Effizienz des Energietransfers bei steigenden Temperaturen bedeutet, daß bei konstanter Stoßfrequenz der effektive präexponentielle Faktor für die Desorptionsrate mit steigender Temperatur abfällt. Zusätzlich bewirkt die Desorption eine Unterbesetzung der Zustände nahe der Barriere im Vergleich zu einer thermischen Verteilung. Diese Unterbesetzung führt wiederum zu einer Abnahme der Desorptionsrate.

Die Abweichung vom Arrhenius-Verhalten und die Translationskühlung sind also eine direkte Folge der Dynamik des Energieübertrags. Die vorgestellte Interpretation trifft auch auf die fs-laserinduzierte Desorption zu. Das plötzliche Evakuieren des Systems bei Tully entspricht hier der ultraschnell induzierten Desorption. Zu beachten ist jedoch folgender Unterschied: Als Folge der Laseranregung wird die Oberfläche mit einer extremen Heizrate erwärmt, während sie bei Tully ihre konstante Temperatur beibehält.

Aus der gemessenen Kühlung in der Translation ([Abbildung 4.5](#) oben) läßt

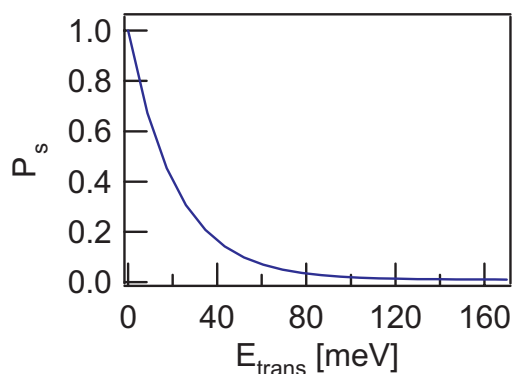


Abbildung 4.8: Die aus der Translationskühlung berechnete Haftwahrscheinlichkeit von CO bei ca. 2000 K als Funktion der kinetischen Energie. Der mittlere Energieübertrag bei einem Stoß mit der Oberfläche entspricht 40 meV.

sich also der Haftkoeffizient als Funktion der kinetischen Energie bestimmen. In Abbildung 4.8 ist die Abhängigkeit dargestellt, die zu der in Abbildung 4.5 dargestellten Übereinstimmung mit den Daten führt (durchgezogene Linie durch die Datenpunkte). Die Haftwahrscheinlichkeit (bei ca. 2000 K) nimmt sehr schnell mit der Energie ab, der effektive Energieübertrag pro Kollision läßt sich damit auf etwa 40 meV bestimmen¹⁵. Dies entspricht ziemlich genau der Phononenenergie von 38 meV (energiereichste Festkörperphononen)[Mit95], was einen durch Phononen getriebenen Desorptionsmechanismus stützt. Der effektive Energieübertrag ist deutlich geringer als der für Ar/Pt berechnete von 50 meV (Abbildung 4.6d), welcher allerdings aus der Haftwahrscheinlichkeit bei einer Oberflächentemperatur von $T_s=250$ K folgt.

Abschließend sei angemerkt, daß die diskutierten dynamischen Effekte nach den Trajektorienrechnungen von Tully auch zu einer Abweichung der Winkelverteilung von einer für thermische Prozesse zu erwartenden Cosinus-Verteilung bewirken. In eine genauere Untersuchung der Abweichung fs-laserinduzierter Desorption von thermischem Verhalten sollte also die Winkelverteilung mit einbezogen werden.

4.5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die vorgestellten Messungen der CO-Desorption induziert durch fs-Laserpulse wird bis zur Zerstörschwelle des Rutheniums kein Indiz für einen durch Elektronen vermittelten Anregungsmechanismus gefunden, was auf eine nicht ausreichende Besetzung des CO- $2\pi^*$ -Orbital durch die Verteilung heißer Elektronen zurückzuführen ist. Vielmehr sind die Ergebnisse durch Wechselwirkung mit den Phononen des Substrats zu beschreiben, welche aufgrund der effektiven Elektron-Phonon-Kopplung sehr stark geheizt werden.

In der Reaktionsrate und in der Translationsenergie der desorbierenden Moleküle werden jedoch erhebliche Abweichungen vom Gleichgewichtsverhalten ge-

¹⁵Die Fläche unter der Kurve entspricht $P_s(0 \text{ meV}) \times 40 \text{ meV}$.

funden, welche die Dynamik der ultraschnell induzierten Desorptionsreaktion widerspiegeln.

Ein besseres Verständnis dieser Dynamik und Aussagen über die Bedeutung der dynamische Effekte beim Übergang zu Gleichgewichtsbedingungen ließen sich durch Variation der Pulsdauer gewinnen. Von Interesse wäre dabei die absoluten Desorptionsausbeute, welche jedoch die Kenntnis der Winkelverteilung voraussetzt. An der Bestimmung der Winkelverteilung scheiterten bisherige Experimente dazu aufgrund experimenteller Schwierigkeiten. Auch aus der Abhängigkeit der Flugzeitverteilung und damit der Translationskühlung von der Pulsdauer ließen sich Rückschlüsse auf die dynamischen Effekte ziehen.

