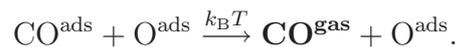
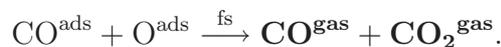


5 Desorption und Oxidation von CO/O/Ru(001) induziert durch fs-Laserpulse

Ist neben CO auch Sauerstoff auf der Rutheniumoberfläche adsorbiert, so existieren prinzipiell zwei Reaktionspfade: die Oxidation und die Desorption. In Folge von thermischem Heizen wird allerdings ausschließlich die Desorption von CO beobachtet.¹



Die substratvermittelte Anregung des Koadsorbatsystems mit fs-Laserpulsen führt jedoch neben der Desorption auch auf den für dieses System bisher nicht beobachteten Reaktionspfad der Oxidation von CO zu CO₂:



Aus der Untersuchung der ultraschnellen Dynamik dieser Reaktionen und durch einen Isotopeneffekt läßt sich im Rahmen der beschriebenen Modelle der Mechanismus der CO-Oxidation ableiten. Unterstützende Ergebnisse theoretischer Untersuchungen festigen das Bild einer durch Elektronen vermittelten Aktivierung des atomaren Sauerstoffs zur CO-Oxidation, welche stattfindet, bevor alles CO durch Anregung über die Phononen desorbiert ist. Dieser elektronische Anregungsmechanismus für die CO-Oxidation bleibt auch bei Anregung mit Pulsen von längerer Dauer gültig.

5.1 Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation

Die Ausgangspunkt der hier vorgestellten Messungen ist durch das in Abschnitt 3.4.3 (S. 62) beschriebene Koadsorbatsystem gegeben. Die O-Bedeckung beträgt 0.5 ML, die CO-Bedeckung ca. 0.26 ML. Nach Anregung mit fs-Laserpulsen (800 nm, $\langle F \rangle = 100\text{--}270 \text{ J/m}^2$) wird mit dem Massenspektrometer neben der

¹Vergl. Abschnitt 3.4.3 (S. 62). Der Sauerstoff desorbiert erst bei deutlich höheren Temperaturen (1300–1500 K) als CO (300–500 K).

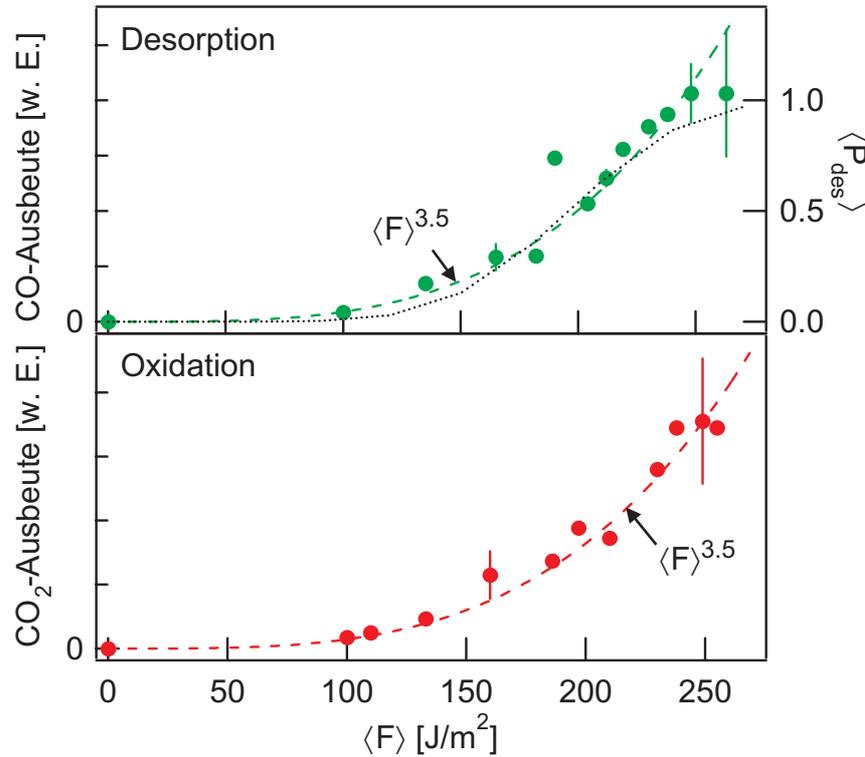


Abbildung 5.1: Fluenz-Abhängigkeit der Desorption (oben) und Oxidation (unten) von CO/O/Ru(001) induziert durch 130 fs-Pulse (800 nm). Das Verhältnis der Ausbeuten beträgt 35 zugunsten der Desorption. Da beide Reaktionen durch ein Potenzgesetz mit $n=3.5$ parametrisiert werden können, ist dieses Verzweungsverhältnis konstant. (Messung im Strommodus bei $T_S=100$ K.) Die gepunktete Kurve im oberen Graph zeigt eine Modellrechnung, welche die Sättigung der Desorption berücksichtigt (jedoch bleibt der Anstieg der effektiven Fläche unberücksichtigt, siehe Text).

Desorption von CO auch die Bildung von CO_2 beobachtet. Wird die mit O bedeckte Oberfläche bei Temperaturen über der CO-Desorptionstemperatur mit CO aus der Gasphase in Kontakt gebracht wird, so kommt es nicht zur Bildung von CO_2 . Ebenso hängt die CO_2 -Ausbeute bei Koadsorption von der CO-Bedeckung ab. Die Reaktion läuft also offensichtlich nach einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus ab, bei dem beide Edukte chemisorbiert an der Oberfläche miteinander reagieren². [Eng79] Der Verbrauch von adsorbiertem Sauerstoffs während einer Meßreihe erweist sich als vernachlässigbar.

Das Verhältnis zwischen Desorptions- und Oxidationsausbeute beträgt bei einer Pulsdauer von 130 fs ca. 35 zugunsten der Desorption. Dieser Wert ist jedoch nur ein Maß für die Desorption entlang der Oberflächennormale.³ Die Abhängig-

²Im Gegensatz zum Eley-Rideal-Mechanismus, bei dem ein chemisorbiertes Edukt mit einem zweiten aus der Gasphase reagiert.

³Um das absolute Verzweungsverhältnis zu bestimmen ist die Messung und Integration der

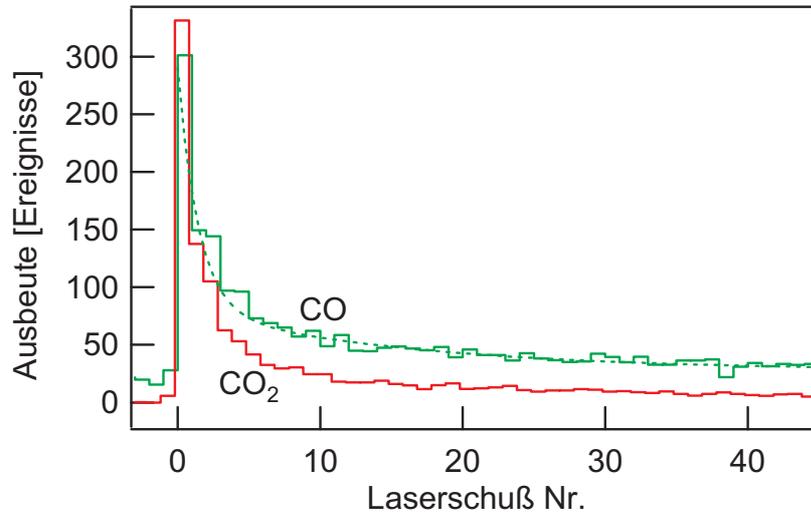


Abbildung 5.2: Abklingkurven der Ausbeute für beide Reaktionspfade bei 0 ps Verzögerung in den Zwei-Puls-Korrelationsmessungen (Einzelereignismodus bei $T_S=100$ K). Für die Desorption ergibt die Auswertung $\langle P_{\text{des}} \rangle = 0.7 \pm 0.1$ (80% im schnellen Kanal, gestrichelte Kurve).

keit der Desorptions- und Oxidationsausbeute von der absorbierten, mit der Ausbeute gewichteten Fluenz ist in Abbildung 5.1 dargestellt. Gestrichelt eingezeichnet ist die Parametrisierung durch das Potenzgesetz, mit dem die Wichtung bei der Mittelwertbildung durchgeführt ist. Für beide Fälle findet sich $n=3.5 \pm 0.5$, gleiche Werte auf der Ordinate bedeuten also auch gleiche eingestrahelte Pulssintensitäten. Das Verzweungsverhältnis von 35 zugunsten der Desorption ist demnach in dem betrachteten Bereich unabhängig von der Fluenz.

Die Auswertung der Abklingkurve der Desorptionsausbeute nach Anregung mit einer Pulssequenz (analog zu Abschnitt 4.1) ergibt bei $\langle F \rangle = 180$ J/m² einen Wirkungsquerschnitt von $\sigma_{\text{eff}} = 7 \times 10^{-18}$ cm² und eine Desorptionswahrscheinlichkeit von $\langle P_{\text{des}} \rangle \approx 0.5$. Diese ist auf der rechten Achse in Abbildung 5.1 aufgetragen. Für höhere Werte der Fluenz wird die Interpretation der Messung problematisch. Einige Bereiche des räumlichen Pulsprofils sind dann gesättigt ($\langle P_{\text{des}} \rangle = 1$). Bei steigender Fluenz wächst demnach nur noch der Beitrag der Randbereiche. Dies führt trotzdem noch zu einer Steigerung der Ausbeute da die Fläche, in der effektiv desorbiert wird, anwächst. Bei derart hoher Fluenz wird also die Nichtlinearität abfallen. Da die effektive Fläche zunimmt, steigt die Desorptionswahrscheinlichkeit im Vergleich zu einer kleineren effektiven Fläche auf $\langle P_{\text{des}} \rangle > 1$ an. Eine gewichtete Mittelwertbildung für die Fluenz ist dann nicht mehr angemessen.

Die Zwei-Puls-Korrelationsmessungen der Desorption und der Oxidation wurden bei einer Fluenz von insgesamt $\langle F \rangle \approx 220$ J/m² durchgeführt, das Verhältnis der Pump-Pulse beträgt 52/48.⁴ Diese hohe Fluenz ist notwendig, um auch

Winkelverteilung nötig.

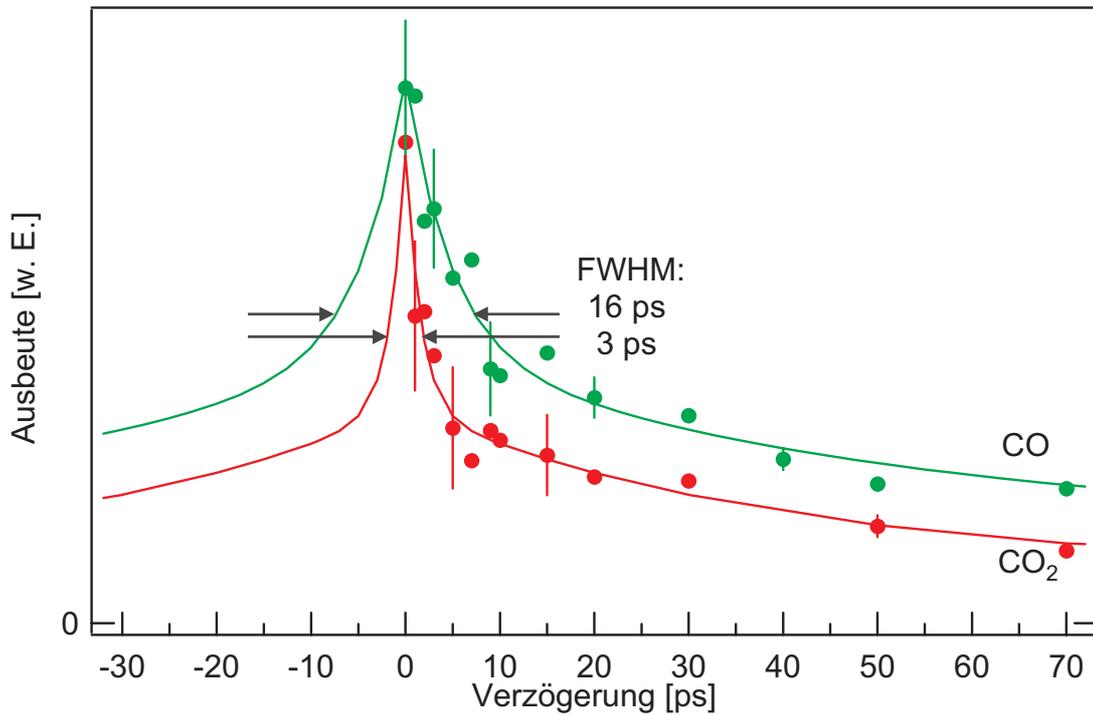


Abbildung 5.3: Die Zwei-Puls-Korrelationen der Desorption bzw. Oxidation von CO/O/Ru bei $\langle F \rangle \approx 220 \text{ J/m}^2$ ergeben eine volle Halbwertsbreite von 16 bzw. 3 ps, was auf grundsätzlich verschiedene Anregungsmechanismen schließen läßt (130 fs-Pulse, 800 nm, Messung im Einzelereignismodus bei $T_S = 100 \text{ K}$).

für die Oxidationsmessungen eine ausreichende Dynamik zu erhalten.⁵ Abbildung 5.2 zeigt die Abklingkurven für beide Reaktionspfade (für 0 ps Verzögerungszeit), die Auswertung ergibt eine Desorptionswahrscheinlichkeit pro Puls von $\langle P_{\text{des}} \rangle = 0.7 \pm 0.1$. Das Abklingverhalten der Oxidationsausbeute erweist sich als noch etwas schneller, was auf die Verarmung der Oberfläche an CO zurückzuführen ist.

Die in Abbildung 5.3 dargestellten Zwei-Puls-Korrelationen zeigen deutlich unterschiedliche Charakteristiken. So bleibt bei der Desorption mit einer vollen Halbwertsbreite von 16 ps die Anregung des ersten Pulses deutlich länger erhalten und wirkt sich damit für längere Verzögerungszeiten auf das Signal nach beiden Pulsen aus als bei der Oxidation mit einer vollen Halbwertsbreite von 3 ps. Allein dieser Unterschied legt, unter Berücksichtigung der Autokorrelationsfunktionen der maximalen elektronischen und phononischen Temperaturen nach dem Zwei-Temperatur-Modell (Abbildung 2.6, S. 21), den Schluß nahe, daß die Oxidation

⁴In der Berechnung des angegebenen Wertes wurde eine Sättigung vernachlässigt, was für die ungesättigte Oxidation gerechtfertigt ist.

⁵Insbesondere ist zur Bestimmung der Halbwertsbreite etwas Signal in den Flügeln, und damit Signal durch einen Pump-Puls alleine Voraussetzung.

durch die Elektronen angeregt wird, während die Desorption durch Phononen getrieben ist. Dies soll im folgenden Abschnitt näher diskutiert werden.

Für die Desorption ergibt sich zusammenfassend im Vergleich zur reinen Oberfläche (voriges Kapitel) ein schwächer nichtlineares Verhalten ($n=3.5$ gegenüber $n=4.5$)⁶ und eine etwas schmalere volle Halbwertsbreite (16 ps gegenüber 20 ps).⁷

5.2 Mechanismus der CO-Oxidation

Durch Anwendung des Reibungsmodells und mit den Ergebnissen zusätzlicher Experimente soll im Folgenden der Mechanismus der CO-Oxidation ermittelt werden. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse der Modellierung der Fluenzabhängigkeit und die Zwei-Puls-Korrelation für beide Reaktionspfade zusammengefaßt. Da beide Reaktionspfade in Konkurrenz zueinander stattfinden, muß auch der Mechanismus der Desorption beachtet werden.

Mechanismus der CO-Desorption von CO/O/Ru(001)

Für die CO-Desorption ist hier das gleiche, durch Phononen getriebene Szenario dargestellt, welches nach Abschnitt 4.3 die Experimente von der reinen Oberfläche am besten beschreibt. Als Aktivierungsenergie ist der aus thermischen Desorptionmessungen bestimmte gemittelte Wert von $E_a=0.85$ eV angenommen (siehe Abschnitt 3.4.3, S. 62).^[Hof91] Diese Aktivierungsenergie beschreibt die beobachtete Fluenzabhängigkeit von $n=3.5$ jedoch nicht korrekt. Für $P_{\text{des}} < 0.1$, verbessert die Annahme $E_a=0.5$ eV (begründet durch den schwach gebundenen γ_2 -Zustands) die Übereinstimmung mit den Daten erheblich (nicht in der Abbildung). Eine Berücksichtigung der Sättigung für den Bereich hoher Fluenz ist in Abbildung 5.1 dargestellt (gepunktete Linie). Der präexponentielle Faktor beträgt hier $k_0=2 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, was aufgrund der Sättigungseffekte und der nicht bestimmten Winkelverteilung jedoch nur als Anhaltspunkt anzusehen ist.⁸ Die niedrigere Aktivierungsenergie bewirkt eine, im Vergleich zur Desorption von der reinen Oberfläche verbreiterte, berechnete Zwei-Puls-Korrelation. Die Meßdaten mit einer vollen Halbwertsbreite von 16 ps sind jedoch ein Anzeichen für ein deutlich schnelleres Verhalten der CO-Desorption vom Koadsorbatsystem als von der reinen Oberfläche, zumal dieser Wert aufgrund der beschriebenen Sättigungseffekte

⁶Aus diesem Grund ist der Bereich von $\langle F \rangle$ in Abb. 5.1 geringer als bei der reinen Oberfläche, obgleich vergleichbare Laserleistungen eingesetzt werden. Die Bildung von $\langle F \rangle$ beinhaltet ja das Potenzgesetz.

⁷Die gemessenen 16 ps sind aufgrund der Sättigung in Teilbereichen des Pulses eine obere Schranke.

⁸Da auch mit thermischen Desorptionmessungen über den präexponentielle Faktor der beiden beteiligten Adsorptionszustände keine klare Aussage zu treffen ist,^[Kos92, Hof91] sei auf einen Vergleich an dieser Stelle verzichtet.

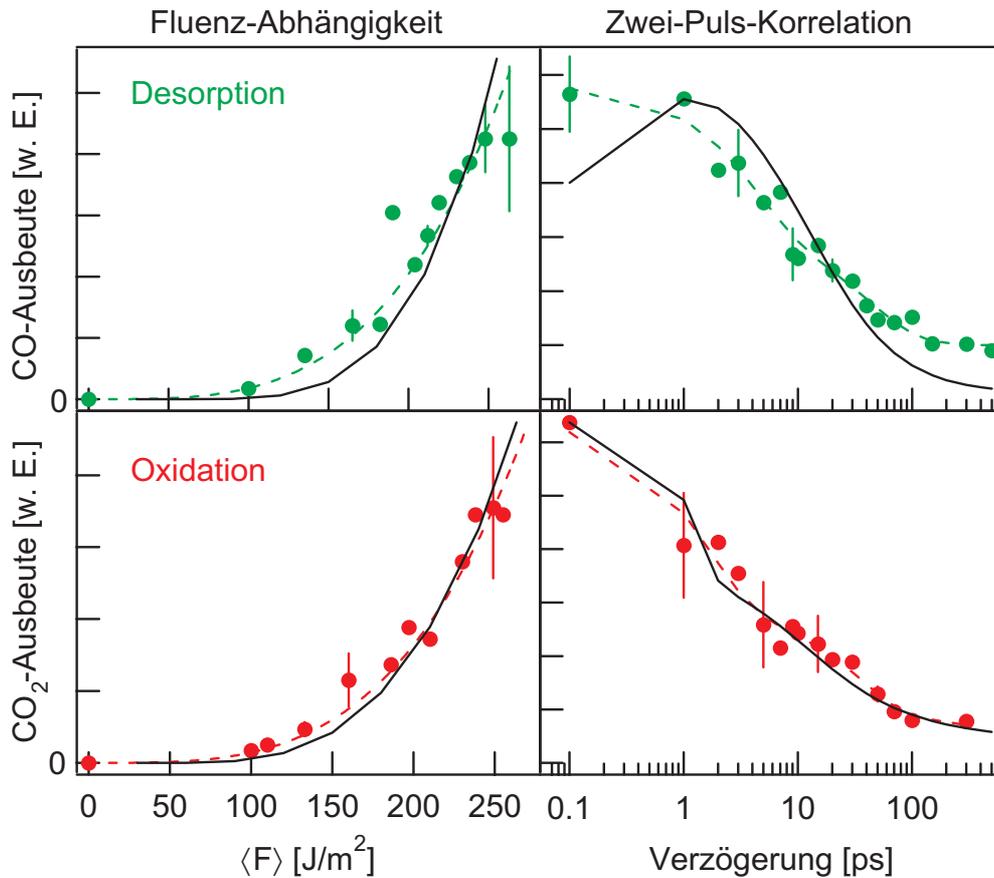


Abbildung 5.4: Ergebnisse des Reibungsmodells für die Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru (durchgezogene Linien, gestrichelte Linien stellen Potenzgesetz bzw. Ausgleichslinien dar). Modellparameter für die Desorption: phononisches Szenario, $E_a=0.85$ eV, $\tau_{ph}=1$ ps, $\tau_{el}=\infty$ ps. Modellparameter für die Oxidation: optimale Anpassung an Daten, $E_a=1.8\pm 0.15$ eV, $\tau_{ph}=\infty$ ps, $\tau_{el}=0.5$ ps.

nur eine obere Schranke darstellt.⁹ Da die Zwei-Puls-Korrelationsbreiten für beide Adsorbatsysteme jedoch von gleicher Größenordnung sind, soll im Folgenden von dem beschriebenen, durch Phononen getriebenen Mechanismus ausgegangen werden.

Mechanismus der CO-Oxidation von CO/O/Ru(001)

Bei der Oxidation zeichnet sich ein dazu deutlich unterschiedliches Bild ab. Die Daten lassen sich sehr gut mit einem elektronischen Szenario durch das Modell anpassen, während durch Phononen dominierte Szenarios eine zu breite Zwei-Puls-

⁹Selbstfokussierung im Eintrittsfenster kann die Halbwertsbreite schmälern, sie führt jedoch auch zu verstärkter Sättigung.

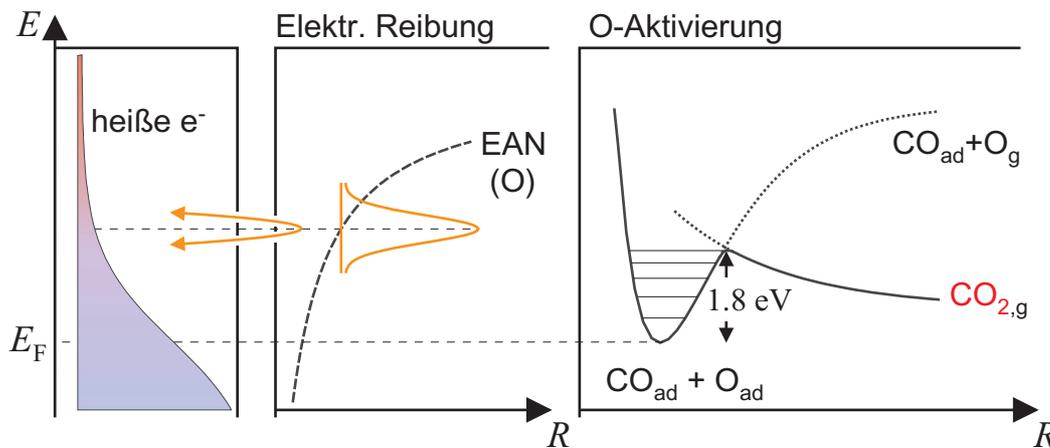


Abbildung 5.5: Der ratenbestimmende Schritt der CO-Oxidation ist die Aktivierung des stark gebundenen Sauerstoffs, welche einem elektronischen Mechanismus folgt. Dies folgt aus der Zwei-Puls-Korrelationsbreite und dem Isotopeneffekt. Dargestellt ist die Vibrationsanregung durch elektronische Reibung (für ein bindendes Affinitätsniveau). Die Aktivierungsenergie ist das Ergebnis der Modellierung. Das Affinitätsniveau muß für die heißen Elektronen erreichbar sein.

Korrelation und eine zu steile Fluenzabhängigkeit vorhersagen. Die beste Übereinstimmung mit den Daten wird mit einer Kopplungszeit von $\tau_{el}=0.5\pm 0.1$ ps und einer Aktivierungsenergie von $E_a=1.8\pm 0.15$ eV erzielt. Letzterer Wert liegt weit über der Bindungsenergie des CO, jedoch deutlich unter der des mit $E_B=4.9$ eV atomar stark gebundenen Sauerstoffs¹⁰. Dies legt eine Interpretation nahe, wonach die Aktivierung des Sauerstoffs entscheidend für die Oxidation ist.

Ein weiteres Experiment erlaubt den Beweis dieser These. Nach dem elektronischen Reibungsmodell ist der Reibungskoeffizient von der Masse abhängig (vergl. Abschnitt 2.2.4). Der Austausch des verwendeten Sauerstoff-Isotops sollte eine Auswirkung auf die Reaktionsrate haben, falls die Sauerstoffaktivierung den entscheidenden Schritt hin zur CO₂-Bildung darstellt. Experimentell wird, ausgehend von einer 50/50-Mischbedeckung aus ¹⁶O und ¹⁸O, ein Isotopeneffekt auf die CO₂-Ausbeute von $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=2.2\pm 0.3$ beobachtet. Das Modell liefert in dem zuvor beschriebenen elektronischen Szenario ($E_a=1.8$ eV, $\tau_{ph}=\infty$ ps, $\tau_{el}=0.5$ ps)¹¹ in guter Übereinstimmung mit dem Experiment einen Isotopeneffekt von 1.6. Hierdurch wird der durch Elektronen vermittelte Anregungsmechanismus bekräftigt.

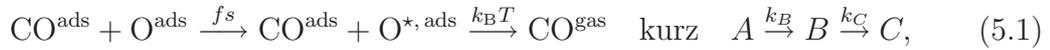
Das bisher gewonnene Bild der CO-Oxidation sei in Abbildung 5.5 zusammengefaßt. Durch vorübergehende Population eines Affinitätsniveaus des Sauerstoffs

¹⁰Dieser theoretische Wert bezieht sich auf die atomare Desorption des O, thermisch desorbiert O rekombinativ als O₂ [Ove98, Sta96].

¹¹Das Modell ist synchron an die Zwei-Puls-Korrelation, Fluenzabhängigkeit und Isotopeneffekt angepaßt.

wird dieser in der Aktivierungscoordinate, der O–Ru-Streckschwingung angeregt, bis die Barriere zur Oxidation überwunden wird. Das Affinitätsniveau muß dabei energetisch in einem Bereich liegen, indem die Verteilung heißer Elektronen noch eine nennenswerte Besetzungswahrscheinlichkeit vorweist. Im folgenden Abschnitt wird ein möglicher Kandidat für dieses Affinitätsniveau diskutiert.

Der starke Effekt des Isotopenaustausches auf die Oxidationsrate identifiziert zusätzlich die Aktivierung des Sauerstoffs als ratenbestimmenden Schritt der Gesamtreaktion. Um dies zu erläutern sei folgendes Bild für die Gesamtreaktion der CO-Oxidation gezeichnet. Im Übergangszustand müssen sich CO und O räumlich nahe kommen, wobei der Sauerstoff aktiviert ist. Nehmen wir an, daß die durch Elektronen getriebene O-Aktivierung dabei vor dem Zusammentreffen der beiden Reaktanden stattfindet, welches durch thermische Anregung herbeigeführt werde. Wir betrachten also die Folgereaktion[Wed97]



wobei k_B und k_C die Geschwindigkeitskonstanten der beiden Prozesse sind. Für die Konzentrationen $[A]$, $[B]$ und $[C]$ gilt unter Annahme einer Kinetik erster Ordnung dann:

$$\frac{\partial}{\partial t}[A] = -k_B[A] \quad \frac{\partial}{\partial t}[B] = k_B[A] - k_C[B] \quad \frac{\partial}{\partial t}[C] = k_C[B].$$

Die Differentialgleichung für $[A]$ hat die Lösung $[A] = [A]_0 \exp(-k_B t)$, wobei $[A]_0$ die Ausgangskonzentration ist. Der homogene Teil der Gleichung für $[B]$ hat eine ähnliche Form und der Ansatz $[B] = c(t) \exp(-k_C t)$ führt unter Berücksichtigung der Anfangsbedingungen auf

$$[B] = \frac{k_B[A]_0}{k_C - k_B} (e^{-k_B t} - e^{-k_C t}).$$

Aus der Bilanz $[A]_0 = [A] + [B] + [C]$ folgt für das Endprodukt

$$[C] = [A]_0 \left(1 - \frac{k_C}{k_C - k_B} e^{-k_B t} + \frac{k_B}{k_C - k_B} e^{-k_C t} \right). \quad (5.2)$$

Für stark unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten vereinfacht sich dieser Ausdruck zu

$$\begin{aligned} [C] &= [A]_0 (1 - e^{-k_C t}) \quad \text{für } k_B \gg k_C \\ [C] &= [A]_0 (1 - e^{-k_B t}) \quad \text{für } k_B \ll k_C, \end{aligned}$$

die Kinetik der Gesamtreaktion wird also allein durch die der Teilreaktion mit der geringeren Geschwindigkeitskonstanten bestimmt.¹² Aufgrund des ausgeprägten

¹²Das langsamste Glied bestimmt die Geschwindigkeit der Kette.

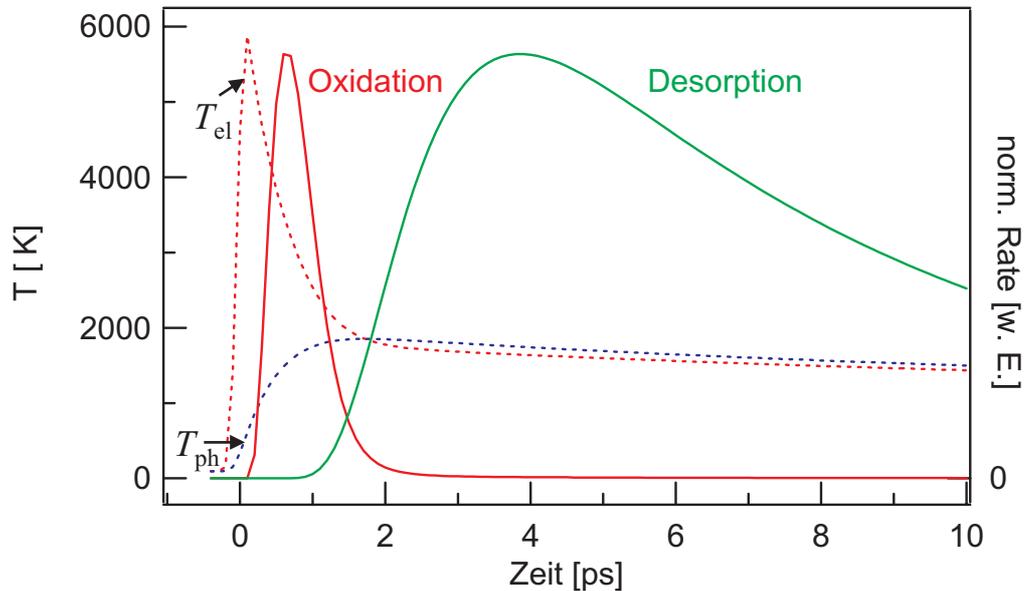


Abbildung 5.6: Erst die Separation der Zeitskalen der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru durch fs-Anregung ermöglicht die Oxidation, wobei die Oxidation abläuft, bevor das CO als einer der Reaktionspartner nennenswert desorbiert ist. Gestrichelt eingezeichnet sind die Temperaturtransienten der Elektronen und der Phononen. Die Aktivierung des Sauerstoffs, und damit die Oxidation, ist durch die Elektronen getrieben, während Phononen die Desorption induzieren. (Modellparameter nach Abb. 5.4.)

Effekts eines Austauschs der Sauerstoffisotope auf die Gesamtreaktion der Oxidation muß die Aktivierung des Sauerstoffs der ratenbestimmende Schritt sein. Da der Folgeschritt mit hoher Geschwindigkeitskonstante abläuft, ist der aktivierte Sauerstoff sehr reaktiv und es kommt zur Bildung von CO_2 .

Doch auf dem Weg zur Oxidation muß zusätzlich die Konkurrenzreaktion, die CO-Desorption berücksichtigt werden. Ohne koadsorbiertes CO fehlt dem aktivierten Sauerstoff der Reaktionspartner. Die CO-Desorption hat dabei eine deutlich niedrigere Aktivierungsenergie, sollte also bei Annahme einer Arrhenius-artigen Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten klar dominieren. Aus diesem Grund wird die Oxidation als Folge von thermischer Anregung mit üblichen Heizraten nicht beobachtet.

Warum kommt es bei Anregung durch fs-Pulse trotzdem zur Oxidation? Die Antwort liegt in den unterschiedlichen Mechanismen der durch Phononen getriebenen Desorption und der Oxidation, welche durch die elektronisch getriebene Sauerstoffaktivierung bestimmt wird. Abbildung 5.6 zeigt die Vorhersage des Reibungsmodells für den zeitlichen Verlauf der Raten der Desorption und der Oxidation bei Verwendung der jeweils aus Zwei-Puls-Korrelation und Fluenzabhängigkeit bestimmten Parameter (Abbildung 5.4). Die Oxidation läuft demnach in einem Zeitfenster ab, in dem die Desorption noch nicht nennenswert

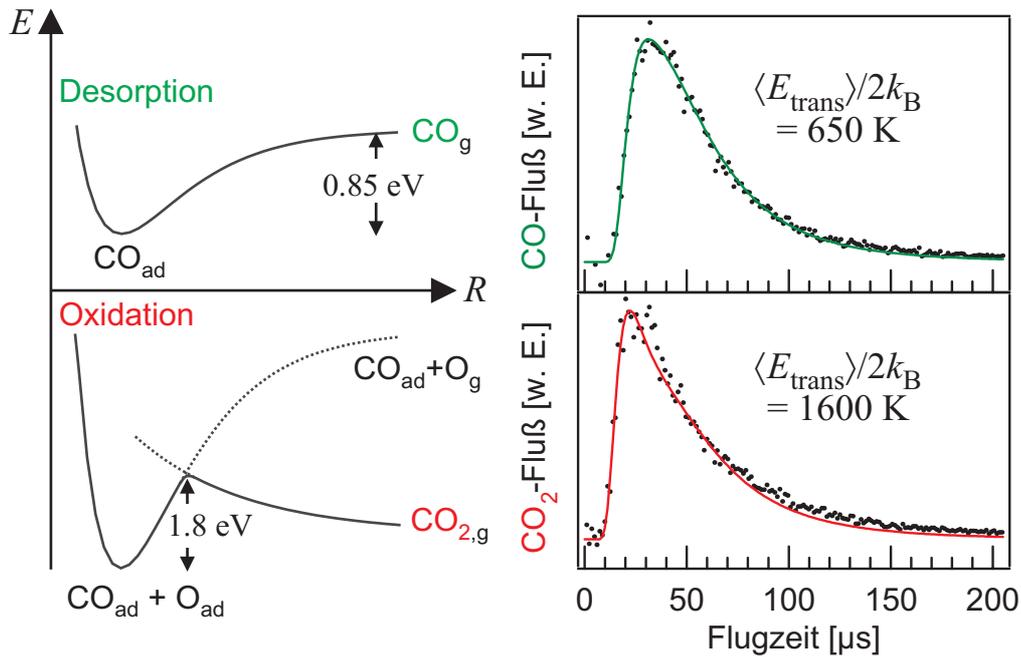


Abbildung 5.7: Die unterschiedlichen Flugzeitverteilungen der Desorption und Oxidation von CO/O/Ru lassen sich durch die unterschiedliche Form der Barrieren verstehen: die desorbierenden CO_2 -Moleküle werden zusätzlich beschleunigt ($\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$).

stattgefunden hat, es befinden sich noch ausreichend Reaktionspartner für den aktivierten Sauerstoff auf der Oberfläche.

Die Sättigung der Desorption sollte aufgrund der Trennung der Zeitskalen nur einen geringen Einfluß auf die Oxidation haben (Abbildungen 5.1 und 5.2). Zwar bedeutet die Sättigung der Desorption, daß keine Oxidation mehr stattfinden kann, da der Reaktionspartner des aktivierten Sauerstoffs verarmt, auf die Ausbeute des ersten Schusses einer Pulssequenz hat dies jedoch keine Auswirkung, da die Oxidation abläuft, bevor das CO desorbiert. Das Verzweungsverhältnis sollte sich als Konsequenz der Sättigung der Desorption mit steigender Fluenz zugunsten der Oxidation verbessern. Da die Zerstörschwelle von Ruthenium jedoch nur knapp über der Fluenz liegt, die zu Sättigung der Desorption führt, ließe sich das Verzweungsverhältnis nur durch kürzere Pulse zugunsten der Oxidation verbessern.

Ein weiterer Unterschied zwischen der Desorption und der Oxidation drückt sich in den stark unterschiedlichen Flugzeitverteilungen beider Pfade aus, wie sie in Abbildung 5.7 dargestellt sind. Für die Oxidation ergibt sich bei $\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$ eine Translationsenergie des CO_2 von $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}} = 1600 \text{ K}$, während das desorbierende CO nur eine Translationsenergie von $\langle E_{\text{trans}} \rangle / 2k_{\text{B}} = 650 \text{ K}$ erreicht. Der Unterschied läßt sich durch eine Betrachtung der Barrieren beider Prozesse verstehen (links in Abbildung 5.7). Da CO_2 auf Ruthenium nicht chemisorbiert,

steigt die potentielle Energie mit kleineren Abständen zur Oberfläche, das Potential ist repulsiv. Die desorbierenden CO_2 -Moleküle werden also noch zusätzlich beschleunigt, was zu einer höheren kinetischen Energie führt, als dies bei einem nicht repulsiven Potential der Fall ist, wie z. B. bei der Desorption von CO (oben). Aus der Translationsenergie des CO_2 läßt sich im Prinzip der Energiegewinn nach Überschreitung der Barriere bestimmen. Dabei ist jedoch eine dynamische Kühlung in der Translation zu beachten, welche das CO_2 bei der Bildung im Übergangszustand erfahren wird (vergl. CO-Desorption in Abschnitt 4.4.2 und 4.4.3)¹³. Es sei angemerkt, daß durch Flugzeitspektroskopie der thermischen CO-Oxidation auf Übergangsmetallen wie z. B. Palladium eine ähnliche Translationsenergie der CO_2 -Moleküle beobachtet wird, [Mat92] was auf Ähnlichkeiten der Barriere im Ausgangskanal schließen läßt.

5.3 Affinitätsniveau: Ergebnisse aus DFT-Rechnungen

Offengeblieben ist bisher die Frage nach dem beteiligten elektronischen Niveau, über das die Sauerstoffaktivierung stattfindet: Kommt die Kopplung über Elektronen oder Löcher zustande, ist der Zustand bindend oder antibindend, und bei welcher Energie liegt er? Über die elektronische Struktur des adsorbierten Sauerstoffs auf Ruthenium ist von experimenteller Seite wenig bekannt. Um so wertvoller sind die Ergebnisse von Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie (DFT), die von Catherine Stampfl aus der Theorie-Abteilung von Prof. Dr. Matthias Scheffler am Fritz-Haber-Institut durchgeführt wurden. Ohne auf die Theorie hinter diesen Rechnungen einzugehen,¹⁴ sollen im Folgenden die Ergebnisse und deren Bedeutung für die vorgestellte Untersuchung zur fs-laserinduzierten CO-Oxidation diskutiert werden. Die Rechnungen zeichnen sich dadurch aus, daß die Elektronentemperatur berücksichtigt wird: die berechneten Eigenzustände werden nach der Fermi-Funktion (2.4) besetzt, bevor die Dichteverteilung der Elektronen durch Minimierung der freien Energie bestimmt wird. Abbildung 5.8 zeigt die Änderung der totalen Zustandsdichte bei Adsorption von 0.5 ML atomaren Sauerstoffs ((2×1)-O Bedeckung) in Abhängigkeit von der Energie über dem Fermi-Niveau. Zu erkennen sind ein bindender Zustand um -6 eV und ein nicht bindender um -1 eV, der bis an das Fermi-Niveau heran reicht. Ein weiterer, antibindender Zustand ist bei 1.7 eV zu beobachten. Der antibindenden Charakter dieses Zustands ist an der Knotenlinie in der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (ψ^2) zwischen dem Sauerstoff und dem Ruthenium zu erkennen, welche in Abbildung 5.9 dargestellt ist.

Der Zustand bei 1.7 eV liegt in einem Energiebereich, in dem eine nennenswer-

¹³Aufgrund des zusätzlichen Energiegewinns wird die relative Kühlung geringer sein.

¹⁴hierzu sei auf [Bon99b] und [Sta96] sowie dortige Referenzen verwiesen

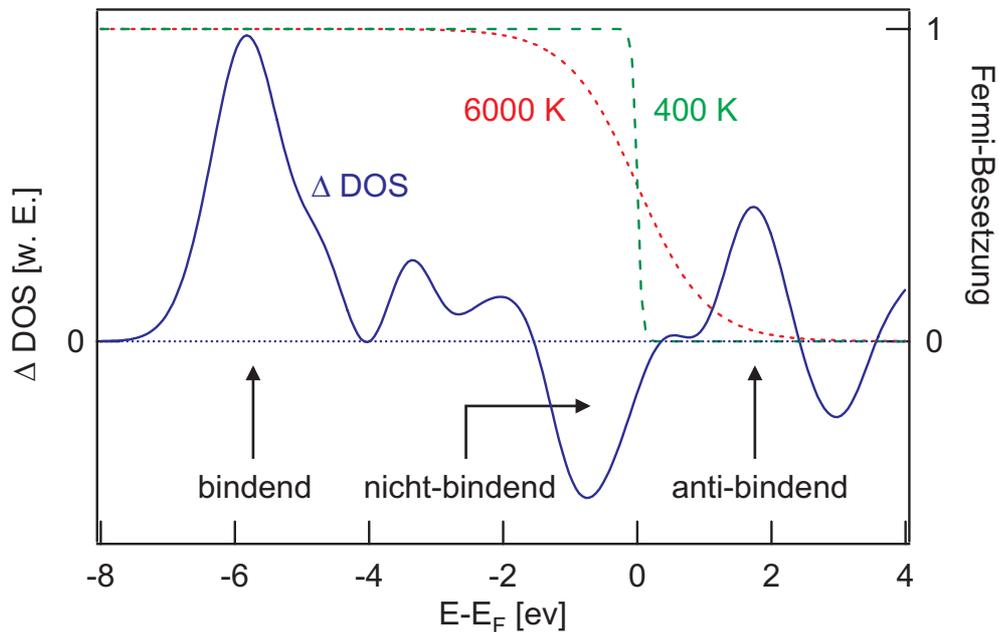
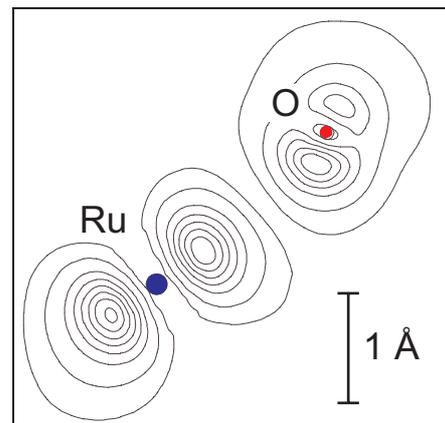


Abbildung 5.8: Änderung der elektronischen Zustandsdichte (Δ DOS) der (2×1) -O bedeckten gegenüber der reinen Rutheniumoberfläche. Durch fs-Anregung wird der antibindende Zustand auf Kosten eines nicht bindenden Zustands besetzt, was zu einer Schwächung der Bindung führt.

Abbildung 5.9: Aus der Knotenlinie in der Elektronendichte zwischen dem Sauerstoff und dem Ruthenium wird der antibindende Charakter des Zustands bei 1.7 eV ersichtlich.

(Rechnungen von C. Stampfl.)



te thermische Besetzung durch heiße Elektronen nach fs-Laseranregung auftritt. Die ebenfalls in Abbildung 5.8 dargestellten Fermi-Verteilungen bei 300 K und 6000 K zeigen, wie durch fs-Laseranregung Besetzung aus dem nicht bindenden in den antibindenden Zustand verschoben wird. Dies führt zur Schwächung der O–Ru-Bindung und damit zur Aktivierung des Sauerstoffs. Deutlich ersichtlich wird diese Schwächung aus Abbildung 5.10, in der die freie Energie über dem Abstand O–Ru, also der Reaktionskoordinate dargestellt ist. Der Gewinn an freier Energie bei der Adsorption nimmt mit steigender Temperatur der Elektronen ab und die Gleichgewichtslage verschiebt sich von der Oberfläche weg. Danach führt eine Elektronenverteilung der Energie $5800 \text{ K} \times k_B = 0.5 \text{ eV}$ zu einer Schwächung

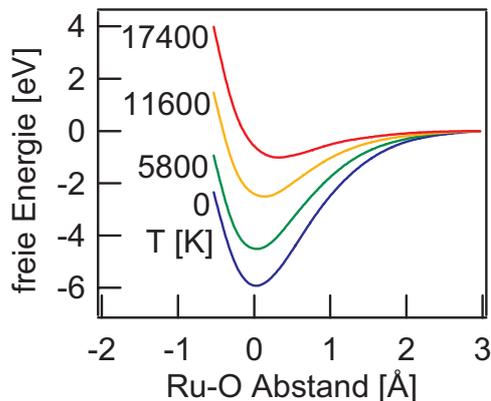


Abbildung 5.10: Population des Zustands bei 1.7 eV durch Erhöhung der elektronischen Temperatur T_{el} führt zu einem geringeren Gewinn an freier Energie bei Adsorption, das Minimum wird flacher. Dies ist die Schwächung der Bindung, welche zur Aktivierung des Sauerstoffs führt. (Der Nullpunkt der Ordinate entspricht der Gleichgewichtsposition bei $T_{el}=0$. Rechnungen von C. Stampfl.)

der Bindung um 1.4 eV, was im Falle der Oxidation schon fast der Aktivierungsenergie von 1.8 eV entspricht.

5.4 Pulsdauerabhängigkeit der CO-Oxidation

Durch die Anregung mit fs-Laserpulsen und das daraus resultierende Nichtgleichgewicht zwischen elektronischer und phononischer Temperatur ist es also möglich, den Mechanismus der CO-Oxidation für diese Anregungsbedingungen zu bestimmen. Eine wichtige Rolle spielt dabei einerseits die durch Elektronen vermittelte Aktivierung des Sauerstoffs, andererseits ist jedoch auch die Trennung der Zeitskala der Oxidation von der konkurrierenden Desorption von entscheidender Bedeutung, da die Desorption anderenfalls aufgrund der deutlich niedrigeren Aktivierungsenergie dominiert.

Es stellt sich nun die Frage, ob die Sauerstoff-Aktivierung durch Substratelektronen auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen von Bedeutung ist. Um diese Frage zu klären, kann die Dauer der verwendeten Laserpulse variiert werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Abbildungen 5.11 und 5.12 zeigen Zwei-Puls-Korrelationsmessungen bei 3 ps Pulsdauer und Messungen zur Fluenzabhängigkeit bei 120 ps Pulsdauer.

Bei Anregung mit Pulsen einer Dauer von 3 bzw. 120 ps kommt es noch zu einer signifikanten Ausbeute der Oxidation, während bei 100 ns die Oxidation vernachlässigt werden kann. Das Verzweigungsverhältnis verschlechtert sich mit zunehmender Pulsdauer zuungunsten der Oxidation. Da es keine transiente Verteilung von Elektronen mehr gibt, welche heißer ist als das Gitter, und damit auch die Trennung der Zeitskalen nicht mehr gegeben ist, verwundert die nur geringfügige Änderung im Verzweigungsverhältnis zwischen 130 fs und 3 ps. Es ist jedoch zu beachten, daß die Werte aufgrund der verschiedenen Fluenzen und der unterschiedlichen Potenzen in der Fluenzabhängigkeit nicht direkt verglichen werden können. Zum direkten Vergleich wären vielmehr die absoluten Desorp-

Pulsdauer	$\frac{Y(\text{CO})}{Y(\text{CO}_2)}$ Verzweigung	FWHM Autokorrelation	$Y = F^n$ Potenzgesetz	$\frac{Y(^{16}\text{OCO})}{Y(^{18}\text{OCO})}$ Isotopeneffekt
130 fs	35±2.5	3 ps	3.5±0.2	2.2±0.3
3 ps	>50	16 ps	≈3.0	—
120 ps	>81	—	≈1.9	5.7±0.5
100 ns	>500	—	—	—

Tabelle 5.1: Übersicht der Daten für die CO-Oxidation bei verschiedenen Pulsdauern. Das Potenzgesetz der konkurrierenden Desorption beträgt unabhängig von der Pulsdauer $n \approx 3.5$ (für 100 ns nicht bestimmt). Die 100 ns-Daten sind mit einem Nd:YLF-Laser (526 nm) gemessen. Die absorbierte Fluenz beträgt in gleicher Reihenfolge: $\langle F \rangle = 220 \text{ J/m}^2$, $\langle F \rangle \approx 200 \text{ J/m}^2$, $\langle F \rangle \approx 250 \text{ J/m}^2$ und $\langle F \rangle \approx 5000 \text{ J/m}^2$.

tionsausbeuten heranzuziehen.¹⁵ Die Desorption zeigt unabhängig von der Pulsdauer eine Fluenzabhängigkeit von $n \approx 3.5$, während die Fluenzabhängigkeit der Oxidation mit steigender Pulsdauer abnimmt. Das Verzweigungsverhältnis wird also bei Anregung mit 3 und 120 ps-Pulsen mit steigender Fluenz ungünstiger für die Oxidation.

Obwohl eine durch Phononen induzierte CO-Oxidation auf Ruthenium im Prinzip denkbar wäre,¹⁶ und unter extremen Sauerstoffbedeckungen auf Ruthenium auch beobachtet wird,^[Böt97] kann dieser Mechanismus aufgrund des hohen Isotopeneffektes von $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO}) = 5.7 \pm 0.5$ bei Anregung mit 120 ps-Pulsen für die vorliegenden Messungen ausgeschlossen werden. Ein Isotopeneffekt von dieser Größenordnung ist jedoch auch mit dem Bild elektronischer Reibung (mit einem vom Ort und der Temperatur unabhängige Reibungskoeffizienten, vergl. Abschnitt 36) unvereinbar. Wie bereits erwähnt nimmt die Fluenzabhängigkeit mit steigender Pulsdauer, d. h. mit fallender elektronischer Anregungsdichte im Substrat ab. Ein derartiges Verhalten würde man auch für einen Übergang von DIMET zu DIET erwarten (vergl. Abschnitt 36, S. 37).^[Her98] Berücksichtigt man außerdem, daß bei 120 ps-Pulsen die maximale Gleichgewichtstemperatur der Elektronen und Phononen nicht mehr ausreicht um das Affinitätsniveau bei 1.7 eV über dem Fermi-Niveau zu besetzen, so liegt der Schluß nahe, daß nicht-thermalisierte Elektronen den Sauerstoff aktivieren. Bei einer Photonenenergie von 1.55 eV können diese das Affinitätsniveau wegen dessen endlicher Breite gerade eben bevölkern. Aufgrund der langen Pulsdauer wird dieser im Vergleich zu DIMET ineffektive Prozeß sehr oft angestoßen, so daß eine nennenswerte Ausbeute die Folge sein kann.

Im Rahmen eines Übergangs zwischen DIET und DIMET läßt sich auch

¹⁵Da dabei auch die Winkelverteilung zu beachten ist, scheiterten Messungen dazu vorläufig an experimentellen Schwierigkeiten.

¹⁶die Phononen werden sehr stark geheizt

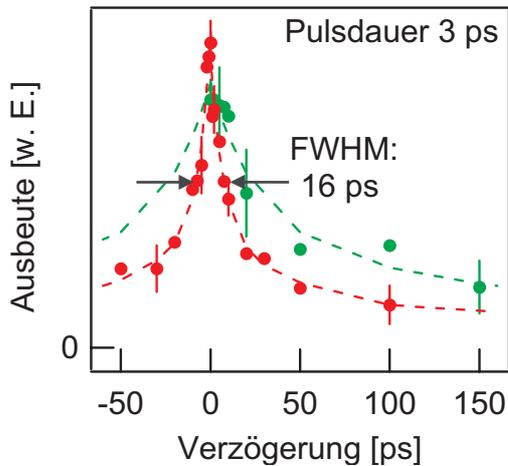


Abbildung 5.11: Die Zwei-Puls-Korrelation der CO-Oxidation mit 3 ps-Pulsen von insgesamt $\langle F \rangle \approx 200 \text{ J/m}^2$ ergibt eine volle Halbwertsbreite von 16 ps, bei dieser Pulsdauer sind Elektronen und Phononen immer im thermischen Gleichgewicht. Die Desorption ist aufgrund der längeren Kopplungszeit, der niedrigeren Aktivierungsenergie und Sättigungseffekten deutlich breiter ($P_{\text{des}} \approx 0.8$).

über die Erhöhung des Isotopeneffekt bei Verlängerung der Pulsdauer spekulieren ($Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=2.2$ bei 130 fs, $Y(^{16}\text{OCO})/Y(^{18}\text{OCO})=5.7$ bei 120 ps). Im DIET-Bild führt der kurzzeitige Übergang in einen ionischen angeregten Zustand für verschiedene Adsorbatmassen zu einer unterschiedlichen Auslenkung aus der Gleichgewichtslage des Grundzustands und zu unterschiedlich starkem Gewinn an kinetischer Energie (vergl. Abschnitt 36, S. 37). Beim Übergang zu DIMET kann dieser Effekt durch die Vielzahl der elektronischen Übergänge verstärkt, jedoch je nach Potentialverlauf und Lebensdauer auch gedämpft werden. Zusätzlich trägt die verstärkte Konkurrenz der Desorption zur Oxidation zu einer Erhöhung des Isotopeneffekts bei, da die Separation der Zeitskalen nicht mehr gegeben ist. Es sei angemerkt, daß der entsprechende DI(M)ET-Mechanismus aufgrund des antibindenden Charakters des Affinitätsniveaus nach dem MGR-Schema verlaufe sollte.

Im Verhalten der Desorption bei Variation der Pulsdauer ist kein Widerspruch zu einem durch Phononen getriebenen Anregungsmechanismus zu erkennen. Ins-

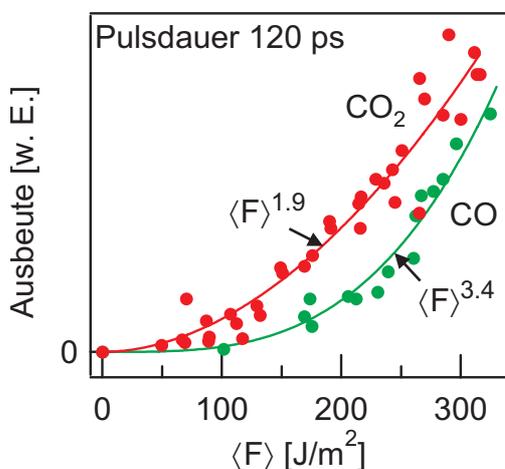


Abbildung 5.12: Die Fluenzabhängigkeit der Oxidation wird mit steigender Pulsdauer, hier bei Anregung mit 120 ps-Pulsen, flacher, während die der Desorption immer durch das gleiche Potenzgesetz beschrieben werden kann.

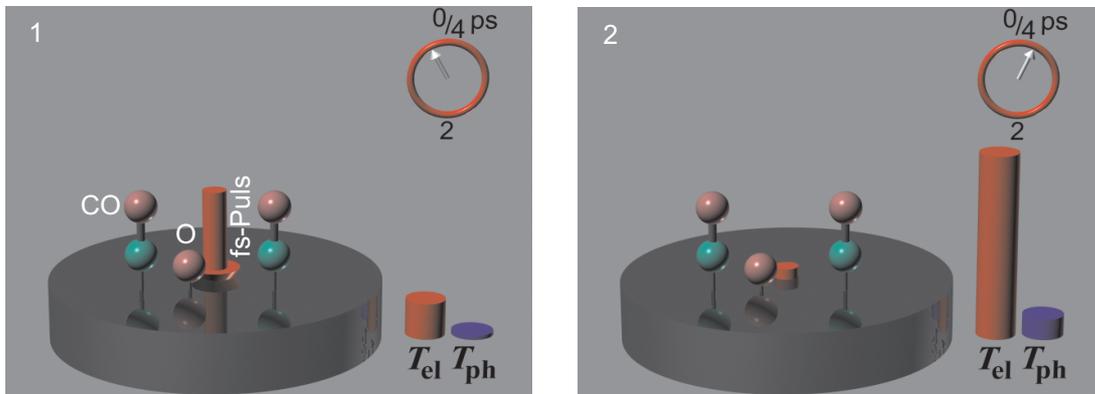
besondere ist die Fluenzabhängigkeit für alle Pulsdauern die gleiche. Bei phononisch getriebenen Prozessen ist diese in erster Linie durch die Aktivierungsenergie bestimmt, welche unabhängig von der Dauer des Anregungspulses ist.

5.5 Zusammenfassung und Ausblick

Anstelle einer Zusammenfassung dieses Kapitels sei mit Abbildung 5.13 eine Veranschaulichung des Prozesses der fs-laserinduzierten Oxidation von CO auf Ruthenium in Form eines Cartoons gegeben. Die Abläufe folgen dabei den in Abbildung 5.6 (S. 95) dargestellten Berechnungen. In Abbildung 5.14 ist veranschaulicht, daß thermisches Heizen mit Heizraten von einigen K/s nicht zur Oxidation, sondern ausschließlich zur Desorption führt. Die CO-Oxidation wird also durch fs-Laserpulse ermöglicht. Die Wahl der Anregungsbedingungen – thermisches Heizen oder fs-Laseranregung – erlaubt in gewissem Maße eine Kontrolle über den Reaktionsausgang.

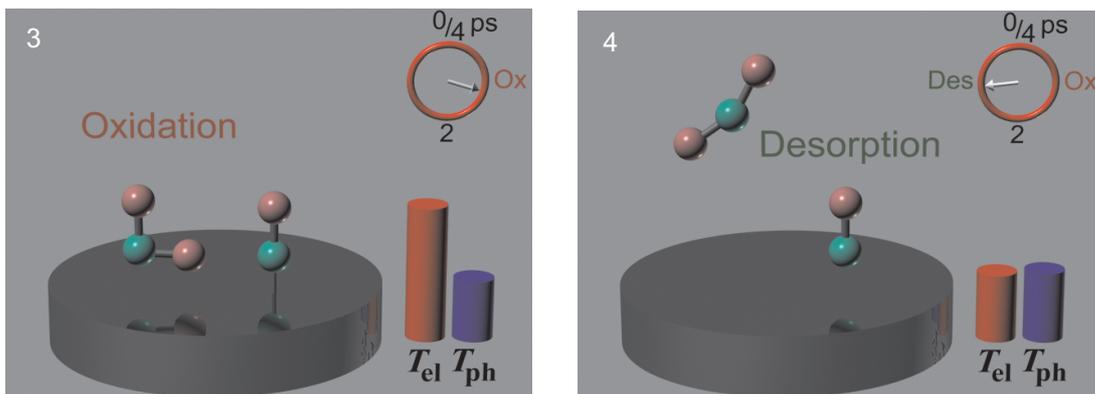
Neben der Aufklärung des Mechanismus der CO-Oxidation können durch die Untersuchungen mit fs-Pulsen die Kopplungszeit ($\tau_{el}=0.5$ ps) der elektronischen Aktivierung des Sauerstoffs und die Aktivierungsenergie ($E_a=1.8$ eV) hin zur Oxidation bestimmt werden. Die so ermittelte Aktivierungsenergie ist in guter Übereinstimmung mit neueren DFT-Rechnungen, welche eine Barrierenhöhe von 1.4 eV ergeben[Zha99]. Diese DFT-Studien identifizieren die Reaktionskoordinate mit der Bewegung des Sauerstoffs vom dreifach koordinierten Platz der Ausgangsbedeckung zu einem Brückenplatz, im Übergangszustand befindet sich der Sauerstoff auf dem Brückenplatz. Die berechnete Barrierenhöhe gilt für den Reaktionspfad niedrigster Energie. Die dynamische Barriere ist jedoch etwas höher anzusetzen, da ein Teil der Energie auch in andere Moden fließt, wie z. B. die frustrierte Translation oder Rotation. Experimentell wird diese dynamische Barriere beobachtet, ihre Berechnung bedarf der Berücksichtigung weiterer Reaktionskoordinaten (Dimensionen), wie z. B. des Abstandes zwischen CO und Sauerstoff.

Genauere Untersuchungen mit langen Pulsen, insbesondere die Bestimmung der absoluten CO₂-Ausbeute in Abhängigkeit von der Pulsdauer bei konstanter Fluenz, sollten zu einem besseren Verständnis der Bedeutung von elektronischen Anregungsmechanismen auch im thermischen Gleichgewicht zwischen Elektronen und Phononen führen. Bei diesen aufwendigen Messungen wäre auch die Winkelverteilung der desorbierenden Reaktionsprodukte zu bestimmen.

Abbildung 5.13: Die fs-laserinduzierte Desorption und Oxidation von CO/O/Ru

Die Absorption eines fs-Laserpulses durch das Metallsubstrat führt zu einer starken Erhöhung der elektronischen Temperatur

T_{el} und es entsteht ein Nichtgleichgewicht mit den Phononen (T_{ph}). Die heißen Elektronen heizen die Schwingung des Sauer-



stoffs, wodurch dieser aktiviert wird und ein benachbartes CO oxidiert. Die Elektronen geben ihre Energie nur langsam an

die Phononen ab, welche wiederum durch Schwingungsheizung das CO zur Desorption anregen (Trennung der Zeitskalen).

Abbildung 5.14: Thermische CO-Desorption von CO/O/Ru

Bei der thermischen Desorption hingegen steigen T_{el} und T_{ph} im Gleichgewicht an und die Desorption mit der kleineren Aktivierungsenergie läuft bei niedrigeren Temperaturen ab. Wenn der Sauerstoff schließlich durch eine heiße Temperaturverteilung der Elektronen aktiviert ist, so fehlt ihm der Reaktionspartner, da alles CO desorbiert ist.

