

Teilprojekt A6: Analyse und Steuerung photostimulierter Dissoziation und Desorption an Metallclustern auf Oberflächen

Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Martin Wolf**
Dienstanschrift: Freie Universität Berlin
Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 56060 Fax: 0049 30 838 56059
E-Mail: wolf@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~femtoweb/>

Teilprojektleiter: **Dr. Arthur Hotzel**
Dienstanschrift: Freie Universität Berlin
Institut für Experimentalphysik
Arnimallee 14, 14195 Berlin

Kommunikation: Tel: 0049 30 838 56234 Fax: 0049 30 838 56059
E-Mail: arthur.hotzel@physik.fu-berlin.de
Internet: <http://www.physik.fu-berlin.de/~femtoweb/>

Fachgebiet und **Experimentalphysik, Physikalische Chemie**
Arbeitsrichtung: **Ultrakurzzeitspektroskopie an Oberflächen**
Keywords: adsorbates on silver nanoparticles, photoreactions at metal surfaces,
substrate-mediated reactions, two-photon photoemission spectroscopy

Summary of results obtained during the period of 2001-2003

The subject of project A6 has been analysis and control of photoreactions on grown silver nanoparticles and the influence of the plasmon-induced resonant field enhancement on intramolecular and substrate-mediated excitation and reaction pathways of adsorbed molecules (subunit UP1). The underlying dynamics of plasmon excitation and the ensuing electronic excitation has been investigated in UP2. In the next funding period, project A6 will be merged with the current project A5 (photochemistry on single crystal surfaces).

The current period was marked by the installation of the entirely new femtosecond laser system. In addition, the preparation and data acquisition part of the UHV setup were completed. Water was chosen as the first adsorbate system to be investigated, because its photochemistry is currently in the focus of this group's research efforts (see project A5). The influence of the adsorption on the plasmon dynamics consists in a red-shift due to dielectric

screening. The mechanism of H₂O photodesorption off silver nanoparticles was investigated by two-pulse correlation measurements, and found to be purely thermal (phononic) both in the high- and the low-coverage regime. Besides, the electron dynamics of two systems that are relevant for photochemistry was studied: First, the nuclear motion induced by solvated electrons in amorphous ice layers on single crystal surfaces, where a strong substrate dependence was found, as well as for Cu(111), a change of the solvation time at the transition from low to high coverages. Second, the dynamics of hot, non-thermalized and thermalized electrons after laser excitation of Ru(001), which will be a model substrate of the continuing project A6.

Übersicht über die Ergebnisse aus den Jahren 2001-2003

Das Teilprojekt A6 beschäftigt sich bislang mit der Analyse und Steuerung von Photoreaktionen an gewachsenen Silberclustern und dem Einfluss der plasmoneninduzierten resonanten Feldverstärkung auf intramolekulare und substratvermittelte Anregungs- und Reaktionspfade adsorbierter Moleküle (Unterprojekt UP1). In UP2 wird die zugrundeliegende Dynamik der Plasmonenanregung und der nachfolgenden elektronischen Anregung untersucht. In der nächsten Förderperiode wird das Teilprojekt mit dem bisherigen Teilprojekt A5 (Photochemie an Einkristalloberflächen) zusammengeführt.

Die zu Ende gehende Förderperiode war durch den Neuaufbau des Femtosekunden-Lasersystems geprägt. Parallel wurde der präparative UHV-Aufbau sowie die Automatisierung von Messung und Datenaufnahme abgeschlossen. Als erstes zu untersuchendes Adsorbatsystem wurde Wasser ausgewählt, dessen Photochemie ein Forschungsschwerpunkt dieser Arbeitsgruppe ist (siehe Teilprojekt A5). Der Einfluss der Adsorption auf die Plasmonendynamik äußert sich in einer Rotverschiebung in Folge der dielektrischen Abschirmung. Für die lichtinduzierte H₂O-Desorption von Silberclustern ergaben Zweipuls-Korrelationsmessungen einen rein thermischen (phononischen) Mechanismus sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Bedeckungen. Daneben wurde die Elektronendynamik in zwei für die Photochemie wichtigen Systemen untersucht: Erstens die durch solvatisierte Elektronen in amorphen Eisschichten auf Einkristalloberflächen ausgelöste Kernbewegung, wobei eine starke Substratabhängigkeit sowie auf Cu(111) eine Änderung der Solvatisierungszeit beim Übergang von niedrigen zu hohen Bedeckungen gefunden wurde. Zweitens die Dynamik von heißen, nicht-

thermalisierten und thermalisierten Elektronen nach Laseranregung von Ru(001), das im zukünftigen Teilprojekt A6 eines der Modellsubstrate sein wird.

Experimenteller Aufbau

Der apparative Aufbau des Experimentes zur Analyse und Steuerung von Photoreaktionen an gewachsenen Silberclustern stand im Mittelpunkt der Arbeiten in der laufenden Förderperiode. Das betrifft sowohl das völlig neuinstallierte Lasersystem, als auch die Ultrahochvakuum-Seite des Experimentes, die ebenfalls größtenteils in dieser Förderperiode aufgebaut wurde. Parallel zu den apparativen Arbeiten wurden in einer anderen UHV-Kammer mit einem bestehenden Femtosekunden-Lasersystem Messungen zur Elektronendynamik von Systemen, die für dieses Projekt relevant sind, durchgeführt. Über diese wird weiter unten unter UP2 berichtet.

Lasersystem

Abb. 1 zeigt einen Überblick über den experimentellen Aufbau, dessen wesentliche Teile in der laufenden Förderperiode erstellt wurden. Das Herzstück ist ein verstärktes Femtosekunden-Lasersystem (Femtolasers Femtopower Compact Pro), das in dieser Förderperiode als Investition im Rahmen des Sfb 450 aufgebaut wurde. Es handelt sich um ein Multipass-Verstärkersystem, welches mit Repetitionsraten bis 3 kHz Laserpulse mit einer Pulsenergie von bis zu 0.8 mJ und Pulsdauern < 20 fs (mit akusto-optischem Pulsformer, s.u.) erzeugt. Derartig kurze Laserpulse aus einem kHz-Verstärkersystem entsprechen dem neuesten Stand der Technik. Sie sind für dieses Teilprojekt notwendig, um (i) in die Nähe der Zeitskala des Plasmonen-Zerfalls in den Silberclustern zu kommen und (ii) eine hohe Bandbreite zur Erzeugung geformter Laserpulse zur Verfügung zu haben. Unter dem technischen Aspekt hat das Lasersystem drei innovative Bestandteile: (i) einen diodengepumpten ("all solid state") gepulsten Verstärker-Pumplaser (Coherent Corona), der eine bessere Stabilität als Blitzlampen-gepumpte Systeme hat, (ii) "gechirpte" Spiegel im Oszillator, die die Erzeugung ultrakurzer (< 12 fs), breitbandiger Seedpulse ermöglichen, und (iii) einen programmierbaren, akusto-optischen Pulsformer (Fastlite Dazzler), der zwischen der Oszillator- und der Verstärkerstufe eingebaut ist. Dieser dient entweder zur Erzeugung geformter Pulse für die

Steuerung photochemischer Reaktionen von adsorbierten Molekülen auf Silberclustern oder zur Herstellung ultrakurzer Verstärker-Ausgangspulse. Bei letzterem führt der Pulsformer zu einer Pulsverkürzung von ca. 7 fs.

Die erste Abnahme des Lasersystems erfolgte am 31. 5. 2002. Am 7. 7. 2002 führte ein Kühlwasserunfall in unserem Labor zu einer Überflutung des Lasertisches und zu einer so weitgehenden Beschädigung des Lasersystems, dass Oszillator und Multipass-Verstärker, der Corona-Pumplaser und der akusto-optische Pulsformer zu den jeweiligen Herstellerfirmen zurückgeschickt und das System anschließend von der Firma Femtolasers in Wien komplett neu aufgebaut werden musste. Finanziell wurde dies glücklicherweise von einer Versicherung der Freien Universität (Allianz) abgedeckt. Der Unfall brachte aber einen gravierenden zeitlichen Rückschlag für das Teilprojekt mit sich. Die Abnahme des renovierten Systems erfolgte am 14. 2. 2003.

Anschließend stellte sich heraus, dass das Strahlprofil der verstärkten Pulse so schlecht war, dass eine Frequenzverdopplung damit kaum möglich war, wie in Abb. 2, linkes Bild, zu sehen ist. Als Ursache erwies sich eine Konstruktionsschwäche des Multipass-Verstärkers, nämlich eine zu starke Kollimierung des Strahls in der letzten Verstärkerstufe, die zu Selbstfokussierung und Selbstphasenmodulation in den Optiken führte. Der Strahlengang wurde daraufhin entsprechend geändert (auch für die weiteren von der Herstellerfirma produzierten Systeme), wodurch das Problem gelöst wurde. Das stark verbesserte Strahlprofil nach dem Verstärker-Umbau ist im rechten Bild von Abb. 2 zu sehen.

Der weitere experimentelle Strahlengang ist ebenfalls in Abb. 1 dargestellt. Die verstärkten 800 nm-Pulse werden in einem dünnen (50/200 μm) BBO-Kristall frequenzverdoppelt, wodurch die Pulsenergie in den Bereich des Maximums der Plasmonenresonanz der Silbercluster gebracht wird (siehe Abb. 3).

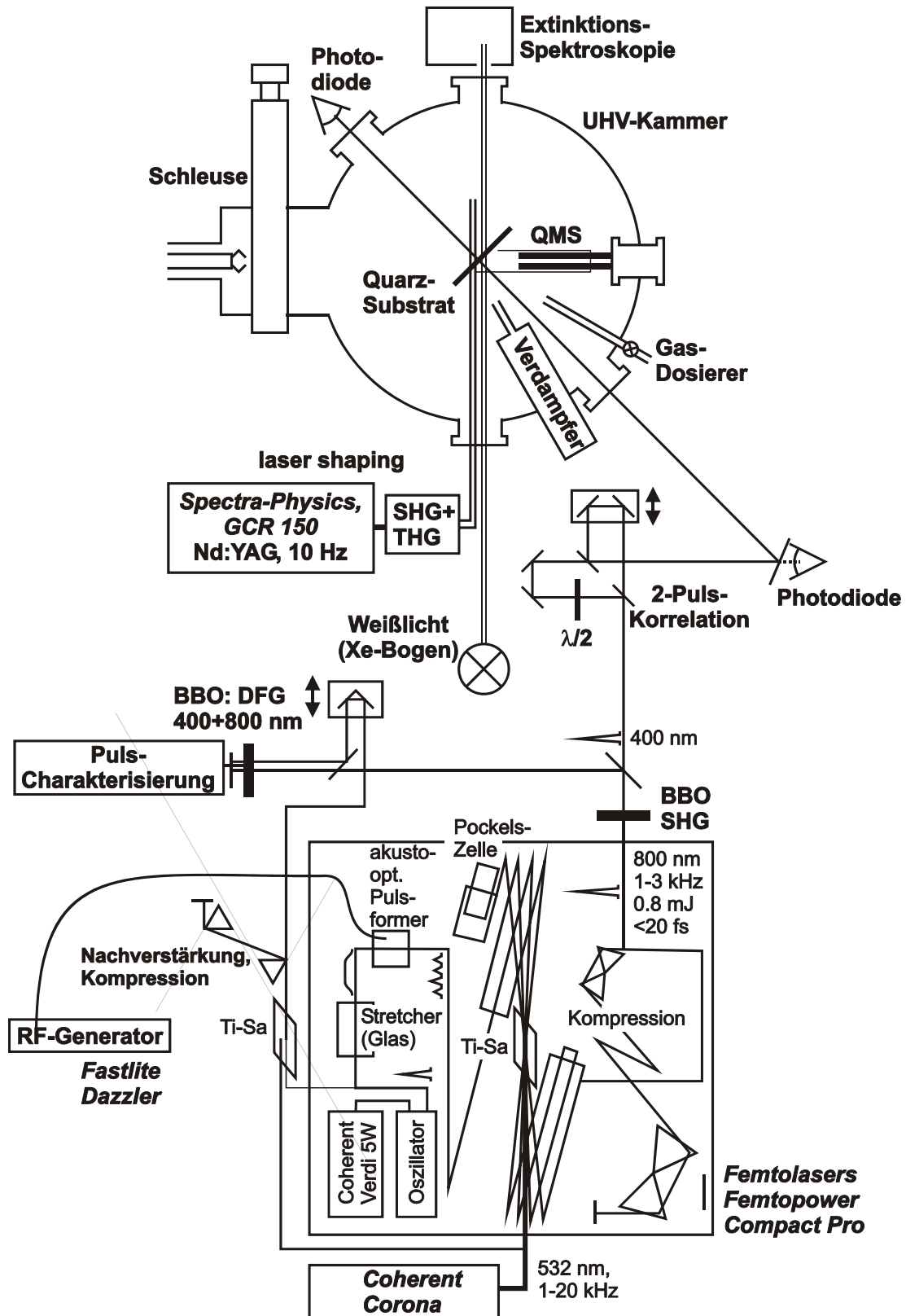


Abb. 1: Experimenteller Aufbau.

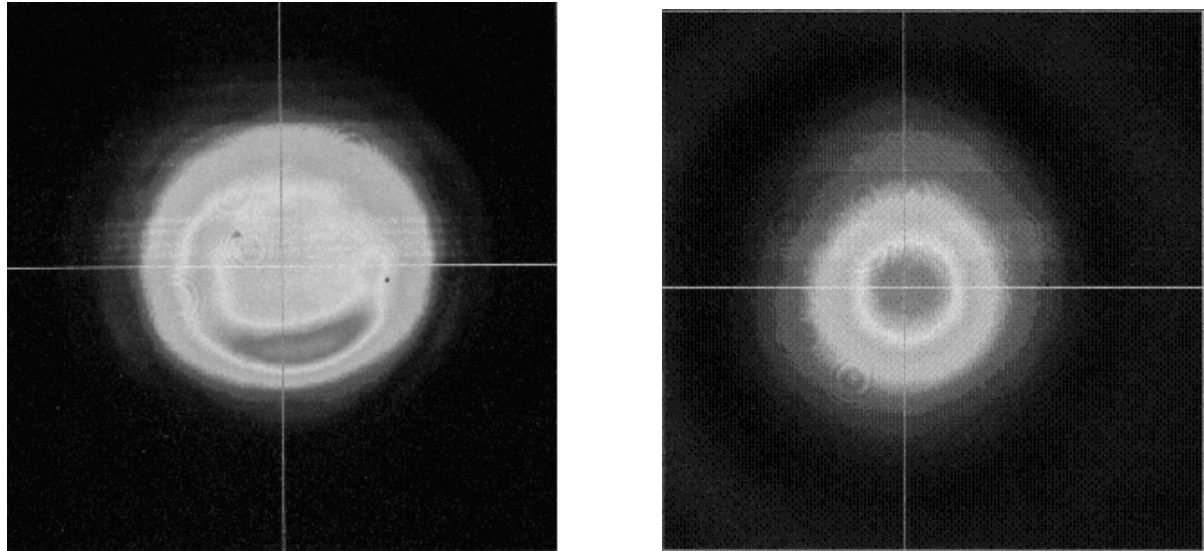


Abb. 2: Strahlprofil der verstärkten Pulse vor (links) und nach (rechts) Änderung des Verstärker-Strahlengangs. Vor der Änderung hatte das Strahlprofil eine stark unsymmetrische Donut-Form

Die erste Fragestellung bei der Untersuchung einer Photoreaktion lautet stets, ob sie durch direkte intramolekulare Anregung, durch die Wechselwirkung mit dem aufgeheizten Elektronensystem des Substrats (in diesem Fall der Silbercluster) oder durch die Wechselwirkung mit den Substrat-Phononen vermittelt wird. Hierzu eignet sich eine Zweipuls-Korrelationsmessung der Reaktionsausbeute besser als der Einsatz geformter Pulse. Dazu werden die 400 nm-Pulse in einem Strahlteiler im Verhältnis 50:50 geteilt, der eine Teilstrahl über einen rechnergesteuerten Verschiebetisch verzögert und die Strahlen anschließend wieder zusammengeführt. Um Interferenz der Teilstrahlen auf der Probe bei kleinen Verzögerungszeiten zu vermeiden, wird die Polarisation eines Teilstrahls durch eine $\lambda/2$ -Platte um 90° gedreht. Beim Einsatz geformter Pulse werden diese Elemente des Strahlengangs natürlich weggelassen.

Der in Abb. 1 gezeigte Aufbau zur Puls-Charakterisierung wird zur Zeit von einem Diplomanden, Herrn v. Volkmann, aufgebaut. Da ein großer Zeitbereich von einigen 10 fs bis zu mehreren Picosekunden abgedeckt werden muss, kommt die sogenannten "Spider"-Technik hier nicht in Frage. Vielmehr werden die 400 nm-Pulse durch eine Kreuzkorrelation mit den Oszillator-Pulsen charakterisiert, von denen ein Anteil von 25 % vor dem akustooptischen Pulsformer ausgekoppelt wird. Die Oszillator-Pulse werden mit 10 % des Corona-

Pumpstrahls nachverstärkt, wieder komprimiert und mit den 400 nm-Pulsen in einem BBO-Kristall zur Erzeugung der Differenzfrequenz überlagert. Eine Frequenzverdoppelung der 400 nm-Pulse oder eine Summenfrequenzerzeugung von 400 und 800 nm sind wegen der Absorptionsschwelle bzw. der Dispersion des BBO-Materials zur Puls-Charakterisierung nicht geeignet. Die Pulscharakterisierung soll in der nächsten Förderperiode durch ein Spektrometer zu einem "FROG" erweitert werden.

Präparation der Silbercluster und Adsorbatsysteme

Bei den Proben handelt es sich um einkristalline Quarzplättchen (0001-Orientierung, 25x10x1 mm³), auf denen durch Bedampfen nanometer-große Silbercluster aufgewachsen werden, auf welche wiederum bei kalten Temperaturen molekulare Adsorbate dosiert werden, deren Photochemie das Thema dieses Teilprojektes darstellt. Probenpräparation und Experiment finden in einer Ultrahochvakuum-Kammer mit einem Basisdruck von typischerweise $< 10^{-10}$ mbar statt (siehe Abb. 1). Das Kryostat/Probenhaltersystem wurde in dieser Förderperiode neu aufgebaut, wobei die Hauptaufgabe darin bestand, mit einem Transfersystem kryogene Proben Temperaturen sowie eine homogene, kontrollierbare Probenheizung zu erzielen.

Der Probenhalter besteht aus einem festen Kupferblock, der mit einem Helium-Kryostaten verbunden ist, und "Shuttles" mit Quarzsubstrat, Widerstandsheizung und Thermoelement, die mit einem Transferstab über eine Schleuse an dem festen Teil angebracht werden, wobei der elektrische Kontakt zur Heizung und zum Thermoelement hergestellt wird. Dies ermöglicht den Probentausch ohne Verletzung des UHV. Widerstandsheizung erfolgt durch ein 0.025 mm dickes Tantalblech, das an den Seiten auf das Quarzsubstrat gepresst wird. Das Typ-K-Thermoelement wird mit keramischem Klebstoff auf die Vorderseite des Quarzplättchens geklebt. Die Probe kann bis auf 40 K heruntergekühlt werden.

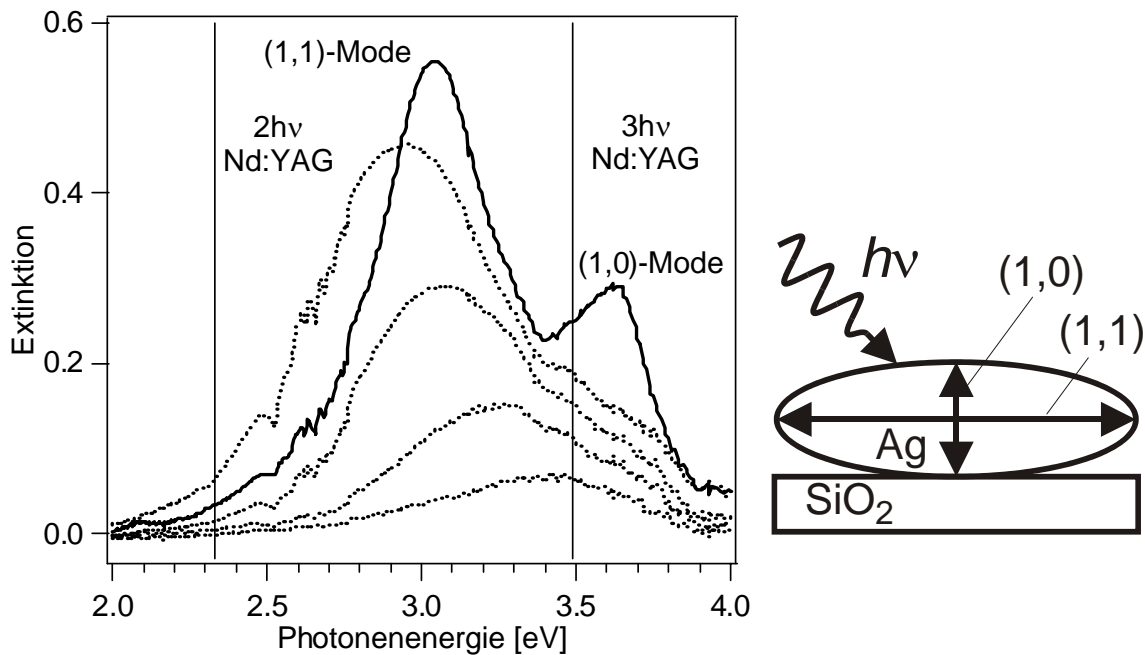


Abb. 3: Links: Extinktionsspektren von gewachsenen Silberclustern auf Quarz bei verschiedenen Ag-Bedeckungen, vor (gepunktet) und nach dem "laser shaping" mit den eingezeichneten Photonenenergien. Die Cluster sind senkrecht zur Oberfläche abgeplattet, wodurch die Plasmonenresonanz in eine (1,1)-Mode parallel und eine (1,0)-Mode senkrecht zur Oberfläche aufspaltet (rechtes Bild). Nach dem "laser shaping" fällt das Maximum der (1,1)-Mode mit der zur Anregung verwendeten Wellenlänge von 400 nm zusammen. Die Spektren links wurden mit *p*-polarisiertem Licht bei 35° Einfallswinkel aufgenommen.

Silbercluster wachsen nach Bedampfen des Quarz-Substrats mit einem Elektronenstoß-Verdampfer spontan durch Volmer-Weber-Wachstum [1]. Zur Kontrolle der Bedampfungsrate steht eine Quarz-Mikrowaage zur Verfügung. Die Clusterbedeckung wird durch Weißlicht-Extinktionsspektroskopie in Transmission charakterisiert, was durch die beiden charakteristischen Plasmonenmoden ((1,1)-Mode parallel zur Quarz-Oberfläche, (1,0)-Mode senkrecht dazu) ein sehr genaues Bild der Bedeckung und der Formverteilung der Cluster gibt [2]. Nach dem Wachstum ist die Größen- und damit die Formverteilung der Silbercluster, welche die Lage der Resonanzen bestimmt, relativ breit. Um diese einzuschränken und ein Maximum der (1,1)-Mode bei 3,1 eV, der Photonenenergie für die Photochemie-Experimente, zu erreichen, verwenden wir die von der Träger-Gruppe entwickelte Technik des resonanten Laserheizens ("laser shaping") [1]. Dabei werden mit der zweiten und dritten Harmonischen eines mit 10 Hz gepulsten ns-Nd:YAG-Lasers (siehe Abb. 1) gezielt die Cluster, die dort ihre

Resonanzen haben, teilweise oder vollständig verdampft. Typische Extinktionsspektren vor und nach dem "laser shaping" sind in Abb. 3 abgebildet.

Die Präparation der Adsorbat-Systeme erfolgt durch Dosierung über ein Pinhole mit 5 μm Durchmesser und ein 5 mm-Edelstahlrohr. Zur direkten Dosierung kann der Dosierer bis auf 1 mm an die Probe herangefahren werden. Um eine homogene Bedeckung über die gesamte Probenfläche zu erreichen, wird die Probe sowohl während des "laser shaping", als auch während der Gas-Dosierung über Schrittmotoren mit einer konstanten Geschwindigkeit in der Probenebene bewegt.

Die Charakterisierung der Bedeckung erfolgt mit thermischer Desorptions-Spektroskopie (TDS). Abb. 4 zeigt typische TD-Spektren von Xenon und H_2O auf gewachsenen Cluster-Verteilungen. Die Spektren entsprechen im Wesentlichen dem bekannten Verhalten auf Edelmetallen, mit einer leichten Verbreiterung der Peaks, die sowohl auf die inhärente Rauigkeit der Oberfläche als auch auf ein Temperaturgefälle von $< 5 \text{ K}$ über die (schlecht wärmeleitende) Probenfläche zurückzuführen sein könnte.

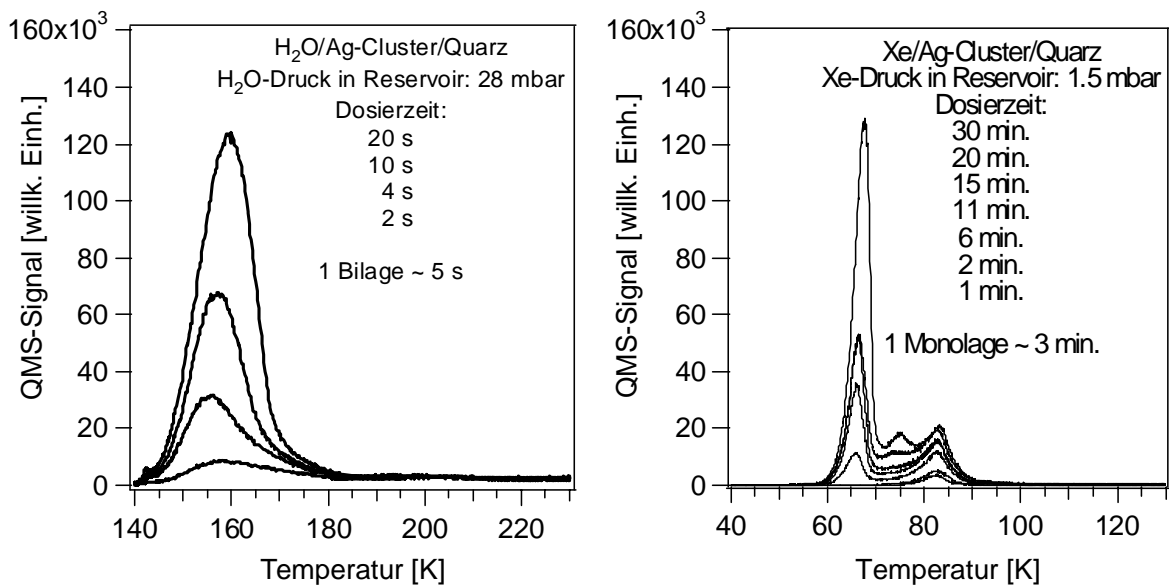


Abb. 4: Thermische Desorptionsspektroskopie von H_2O (links) und Xenon (rechts) auf gewachsenen Silberclustern bei verschiedenen Bedeckungen. Die Spektren entsprechen im Wesentlichen denen auf Einkristalloberflächen (siehe Text).

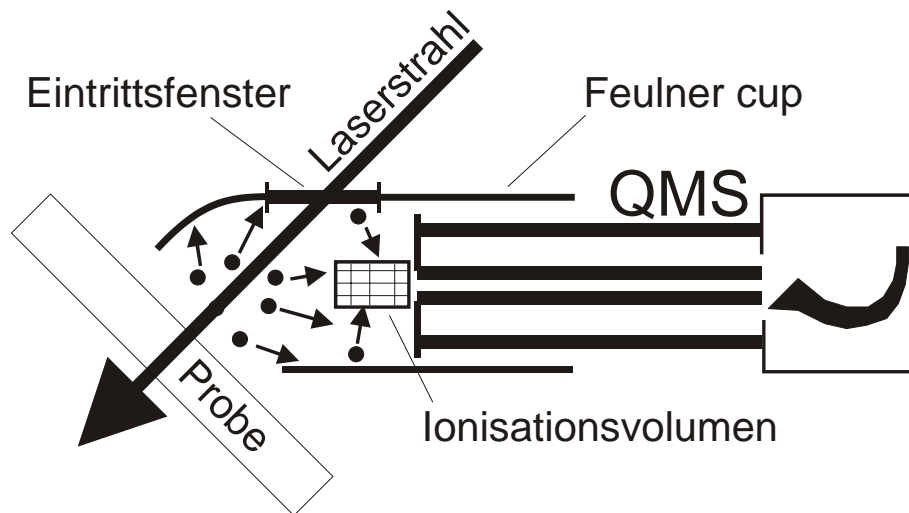


Abb. 5: "Feulner-Cup" [3] zur Erhöhung der QMS-Nachweiseffizienz. Die winkelintegrierende Glasummantelung deckt ca. die Hälfte des Raumwinkels der Photodesorptionsprodukte ab.

Bei hohen Xe-Bedeckungen wächst ein schwaches zusätzliches Maximum zwischen dem Multi- und dem Monolagen-Peak heran. Dieses wird auch auf den Quarz-Plättchen ohne Silbercluster beobachtet und auf Defekte im Quarz-Substrat oder Desorption vom Probenhalter zurückgeführt.

Messverfahren

Die Experimente zur Analyse und Steuerung von Photoreaktionen adsorbierter Moleküle auf Silberclustern erfolgen durch Anregung mit 400 nm-Laserpulsen, deren Parameter (Pulsform, Puls-zu-Puls-Abstand, Intensität ...) variiert werden, und Messung der in die Gasphase desorbierenden Reaktionsprodukte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (QMS). In der Regel wird davon ausgegangen, dass für jeden Satz Pulsparameter ein neuer Punkt auf der Probe verwendet werden muss. Um eine ausreichende Anzahl (> 100) Punkte auf einer Probe zur Verfügung zu haben, muss daher das Strahlprofil klein sein (< 1 mm), was eine geringere Menge an Reaktionsprodukten mit sich bringt. Um die Nachweis-Effizienz zu erhöhen, wurde das QMS in der laufenden Förderperiode mit einer winkelintegrierenden Glasummantelung versehen, deren Öffnung bis auf 5 mm an die Probe herangeführt werden kann und so ca. den halben Raumwinkelbereich der Desorptionsprodukte abdeckt ("Feulner-Cup" [3], Abb. 5). Der Laserstrahl tritt dabei durch ein Quarzfenster in den Desorptionsraum ein. Die Photo-

desorptionsexperimente mit geringen Wasser-Bedeckungen (s.u.), die mit einem Strahldurchmesser von 0.3 mm durchgeführt wurden, belegen eine ausreichende Nachweiseffizienz der Apparatur.

Das Messprogramm fährt über die Schrittmotoren für jeden neuen Satz Pulsparameter einen "frischen" Punkt auf der Probe an. Dort wird dann die Probe mit einer definierten Anzahl (ca. 100) Pulse bestrahlt und nach jedem Laserpuls die Desorptionsausbeute gemessen. Dies geschieht durch eine Zählerkarte (National Instruments), die zeitgleich mit dem Laserpuls getriggert wird und ein zeitliches Histogramm der QMS-Ausgangsimpulse aufzeichnet, wie in Abb. 6 gezeigt. Dieses erlaubt die Trennung der Photodesorptions-Ausbeute vom Untergrund. Als Funktion der Schusszahl an einem Punkt ergibt das Photodesorptionssignal eine abfallende "depletion curve", aus der die Reaktionseffizienz erschlossen werden kann. Bei diesem Messverfahren muss der Laser programmgesteuert einzelne Pulse erzeugen können. Dies geschieht ebenfalls über die Zählerkarte, durch die der Trigger des Pulsformers oder der Pockels-Zelle hindurchgeschleift wird. Als Referenz für die Einzelpulsenergie sowie zur Überwachung der optischen Extinktion durch die Cluster wird mit jedem Puls ein Photodioden-Referenzsignal vor und hinter Probe mitaufgenommen (siehe Abb. 1). Das Timing-Diagramm einer Einzelschuss-Messung ist in Abb. 6 zusammengefasst.

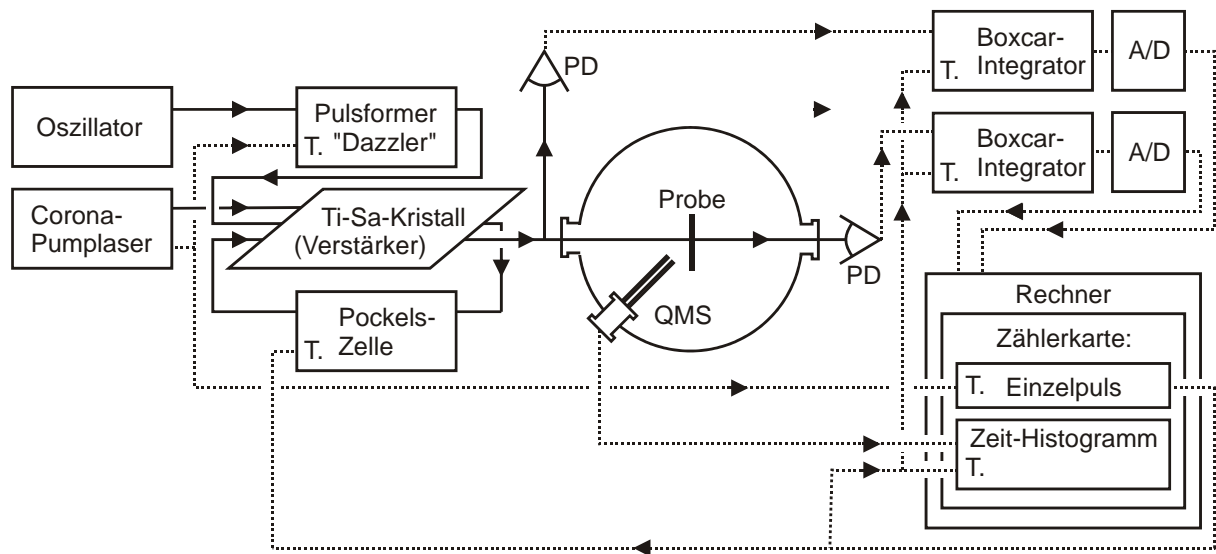


Abb. 6: Timing-Diagramm einer Einzelschuss-Messung. Durchgezogene Linien: Laserstrahlen; gepunktet: elektronische Signale. Die Referenz-Photodioden sind mit "PD", Triggereingänge mit "T." bezeichnet. Statt des Pockelszellen-Triggers kann alternativ der Dazzler-Trigger durch die Zählerkarte geschleift werden.

UP 1: Steuerung ultraschneller Photoreaktionen an adsorbierten Metallclustern mit optimierten Laserpulsen

Das Teilprojekt A6 beschäftigt sich mit der Steuerung von Photoreaktionen von Adsorbaten auf gewachsenen Silberclustern. Photoreaktionen auf Metalloberflächen verlaufen meist substratvermittelt und damit inkohärent, indem der Laserpuls zunächst das Substrat-Elektronensystem anregt, dessen Temperatur sich dann auf der Zeitskala von 1 ps an die des Substrat-Gitters angleicht. Die Reaktion erfolgt dann durch Kopplung der Reaktionskoordinate an das Elektronen- oder Phononensystem des Substrats. Eine gezielte Steuerung der Wellenpaketdynamik des reagierenden Moleküls (wie in der Gasphase) ist hierbei nicht möglich, wohl aber eine Reaktionssteuerung durch Ausnutzen des anfänglichen Nichtgleichgewichts zwischen Elektronen- und Phononensystem und der unterschiedlichen Zeitskalen elektronisch und phononisch vermittelter Reaktionen /BFH99/. Silbercluster unterscheiden sich von Einkristalloberflächen vor allem durch die dominierende Rolle der Plasmonenresonanzen, welche zu einer starken Feldüberhöhung an der Oberfläche führen, die in vielen Techniken ausgenutzt wird (z.B. Oberflächen-verstärkte Ramanstreuung [4]). In diesem Teilprojekt soll der Einfluss dieser Feldüberhöhung auf die Photoreaktivität, vor allem auf

Reaktionsmechanismen, die auf direkter, intramolekularer Anregung beruhen, untersucht werden. Eine wichtige Frage ist dabei, ob die Feldüberhöhung die Effizienz dieses Kanals so weit steigert, dass Steuerung der intramolekularen Wellenpaketdynamik wie in der Gasphase möglich wird.

Als erstes System wurde die Photodesorption von Wasser untersucht. Dieses Adsorbatsystem bildet derzeit einen Forschungsschwerpunkt unserer Arbeitsgruppe (siehe auch Teilprojekt A5). Von besonderem Interesse war die Frage, ob von den Laserpulsen in die Wasserschicht injizierte, solvatisierte Elektronen, die zu einer recht großen Energieaufnahme der Kernkoordinaten führen (siehe UP2), einen "schnellen", d.h. elektronisch vermittelten Reaktionskanal eröffnen.

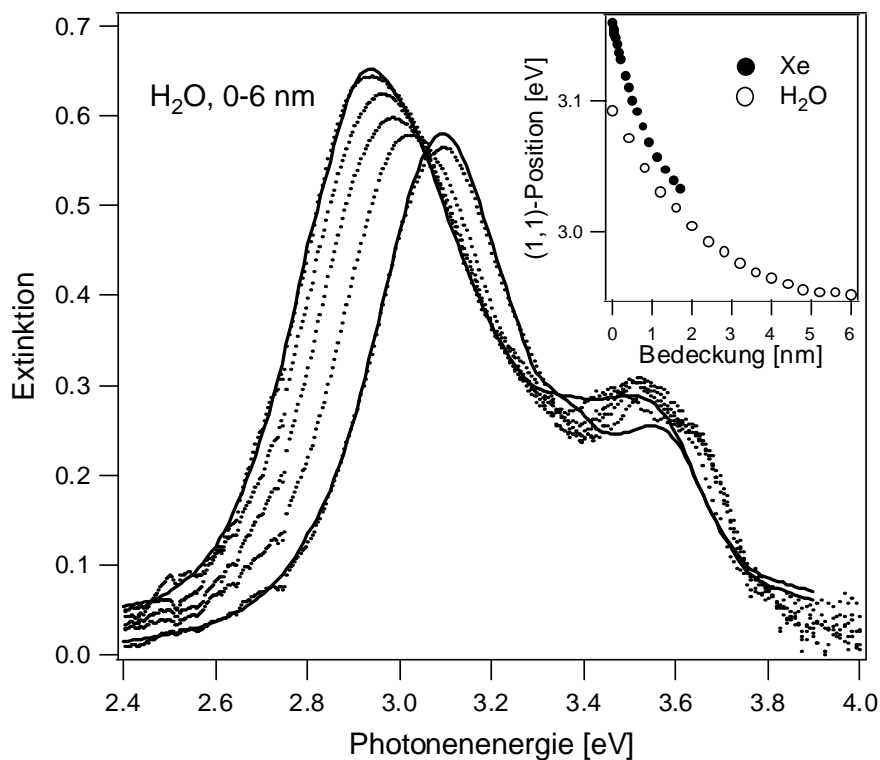


Abb. 7: Extinktionsspektren von geformten Ag-Clustern mit wachsender H₂O-Bedeckung (0-6 nm). Inset: Position des (1,1)-Resonanzmaximums als Funktion der Bedeckung für H₂O und Xe. Die höhere Dielektrizitätskonstante von Xe führt zu einer stärkeren Rotverschiebung der Resonanz.

Abb. 7 zeigt zunächst Extinktionsspektren von geformten Silberclustern mit wachsender H₂O-Bedeckung. Durch die dielektrische Abschirmung werden die Plasmonenresonanzen, vor allem die niederenergetische (1,1)-Mode, rotverschoben. Durch Wegheizen der Wasserschichten wird das ursprüngliche Spektrum wiederhergestellt, es gibt also keine Anzeichen für eine chemische Veränderung der Oberfläche (wogegen auch das TD-Spektrum in Abb. 4 spricht). Bei Xenon, das eine größere Dielektrizitätskonstante als H₂O hat (2,2 gegenüber 1,8), ist die Verschiebung erwartungsgemäß etwas stärker, wie im Inset von Abb. 7 gezeigt. Es ist auch zu erkennen, dass die Rotverschiebung bei einer H₂O-Bedeckung von ≈ 5 nm sättigt, was zeigt, dass die vertikale Ausdehnung der Cluster etwa in diesem Bereich liegt. Ein einfacher Fit der Spektren [2] auf der Basis einer inhomogenen Clusterverteilung, wobei die Wechselwirkungen der Cluster untereinander außer Acht gelassen werden und die Umgebung in Form einer effektiven Dielektrizitätskonstante eingeht, ergibt ein mittleres Achsverhältnis von 0,6 und eine mittlere Ag-Bedeckung des Quarzsubstrats von 3 nm.

Abb. 8 zeigt Beispiele für die Rohdaten der Photodesorptionsmessungen von H₂O-Multilagen auf Silberclustern /KSG04/. Es handelt sich um Zweipuls-Korrelationsmessungen, d.h. Messungen der Desorptionsrate als Funktion der Verzögerung zwischen zwei (gleichen) Laserpulsen. Nach jedem Laserschuss wird das zeitlich aufgelöste QMS-Signal aufgenommen. Die integrierten "Pseudo-TOF"-Kurven ("Pseudo", weil der Zeitverlauf nicht die Flugzeit, sondern die Speicherzeit des Feulner-Cups wiedergibt, siehe Abb. 5) als Funktion der Schusszahl ergeben die "depletion curve", die für jede Verzögerungszeit jeweils auf einem frischen Punkt auf der Probe gemessen wird. Die "depletion curve"-Maxima werden durch einen Fit bestimmt und als Funktion der Verzögerungszeit aufgetragen.

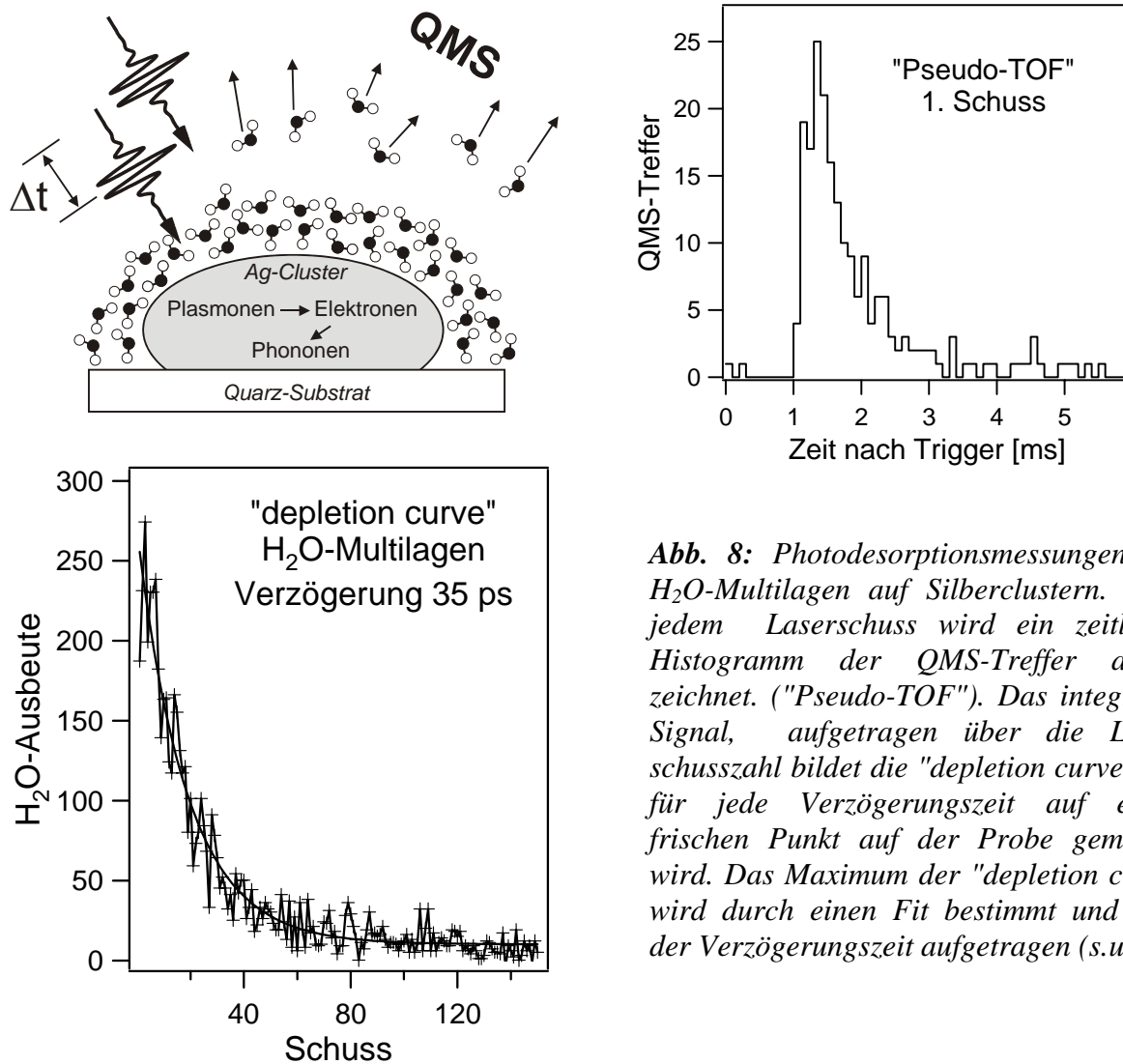


Abb. 8: Photodesorptionsmessungen von H₂O-Multilagen auf Silberclustern. Nach jedem Laserschuss wird ein zeitliches Histogramm der QMS-Treffer aufgezeichnet. ("Pseudo-TOF"). Das integrierte Signal, aufgetragen über die Laserschusszahl bildet die "depletion curve", die für jede Verzögerungszeit auf einem frischen Punkt auf der Probe gemessen wird. Das Maximum der "depletion curve" wird durch einen Fit bestimmt und über der Verzögerungszeit aufgetragen (s.u.)

Die in Abb. 8 gezeigten Messungen des H₂O-Multilagensystems wurden bei 93 K durchgeführt, die Wellenlänge betrug 400 nm, die Pulsdauer auf der Probe < 100 fs, der Strahldurchmesser 0,3 mm und die Energie eines Teilpulses 1,2 μ J. Die so gewonnene Zweipuls-Korrelationskurve ist in Abb. 9 (links) abgebildet. Die Fehlerbalken geben die mittlere Streuung der Messwerte wieder, die Punkte bei hohen Verzögerungen ($\Delta t = \infty$) wurden durch Abdecken eines Teilstrahls gewonnen.

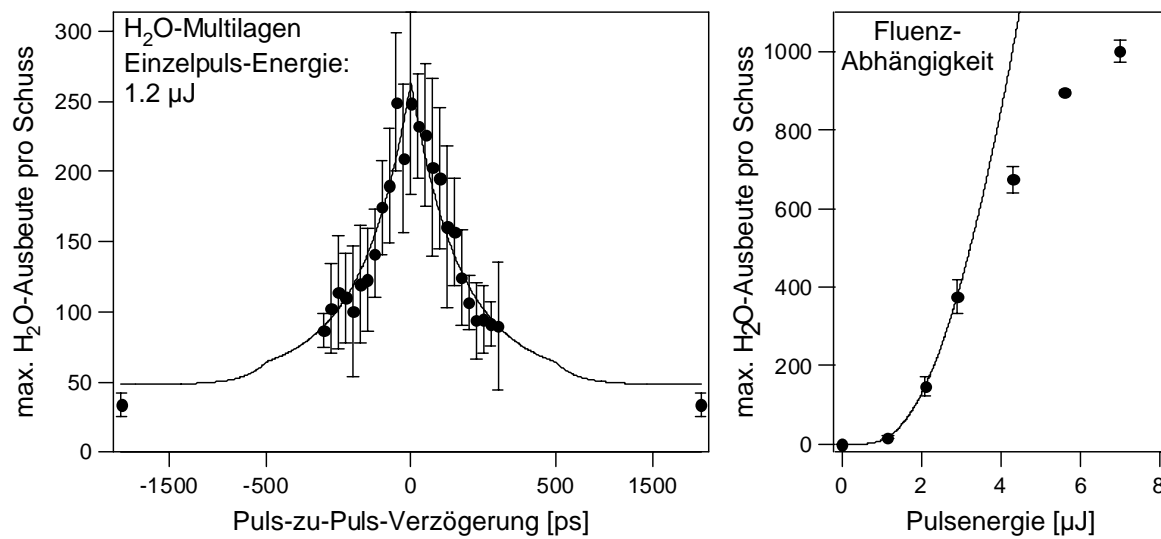


Abb. 9: Photodesorptions-Messungen von H₂O-Multilagen auf geformten Silberclustern. Links: Zweipuls-Korrelationsmessung; zu beachten sind die zwei unterschiedlichen dargestellten Zeitskalen. Das breite Maximum weist auf einen rein thermischen (phononischen) Desorptionsmechanismus hin. Rechts: Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute (für Einzelpuls). Die durchgezogenen Linien geben Fits wieder, in die die Abkühlzeit der Cluster eingeht (siehe Text).

Das mehrere 100 ps breite Maximum weist eindeutig auf einen durch Phononen im Silbercluster vermittelten thermischen Desorptionsmechanismus hin. Eine "engmaschigere" Korrelationsmessung von -1 ps bis 1 ps in 20 fs-Schritten ergab auf dieser Zeitskala keine Verzögerungsabhängigkeit der Ausbeute. Die stark nichtlineare Fluenzabhängigkeit der Desorptionsausbeute unterhalb der Sättigung, die im rechten Bild von Abb. 9 gezeigt wird, ist ebenfalls charakteristisch für einen thermischen Prozess. Die Sättigung ab 5 μJ kommt dadurch zustande, dass bei diesen Pulsenergien der größte Teil der Bedeckung an einem Punkt auf der Probe beim ersten Laserschuss desorbiert.

Die Zeitabhängigkeit des H₂O-Desorptionsprozesses wird durch den Wärmetransport aus dem Cluster in das Quarz-Trägermaterial bestimmt. Das einfachste Modell geht von einer exponentiell abklingenden Gittertemperatur im Cluster aus. Dabei ist zu beachten, dass die Lichtabsorption der Cluster selbst stark temperaturabhängig ist (für hohe Temperaturen in erster Ordnung $\propto 1/T$). In dieser Näherung wird die Abhängigkeit der Desorptionsausbeute N von der Pulsenergie P (einzelner Puls) beschrieben durch

$$N(P) = R \cdot \sqrt{\frac{P}{P_a}} \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{P_a}{P}}\right)$$

und die Abhängigkeit von der Verzögerung Δt (zwei Pulse mit Pulsenergie P) durch

$$N(P, \Delta t) = R \cdot \sqrt{\frac{P}{P_a}} \cdot \left[\exp\left(-\sqrt{\frac{P_a}{P}}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\sqrt{\frac{P_a}{P}} \frac{|\Delta t|}{\tau}\right) \right] + \exp\left(-\sqrt{\frac{P_a/P}{1 + \exp(-2|\Delta t|/\tau)}}\right) \cdot \sqrt{1 + \exp(-2|\Delta t|/\tau)} \right]$$

wobei τ die Abklingzeit der Temperatur bezeichnet. Aus den in Abb. 9 gezeigten Fits ergibt sich eine Abklingzeit von $\tau = 508$ ps. Diese stimmt recht gut mit den Ergebnissen von zeitaufgelösten Röntgenmessungen überein [5], die deutlich kürzere Abkühlzeiten für in Matrizen eingebettete Silbercluster und längere Abkühlzeiten für größere deponierte kolloide Gold-Cluster ergaben.

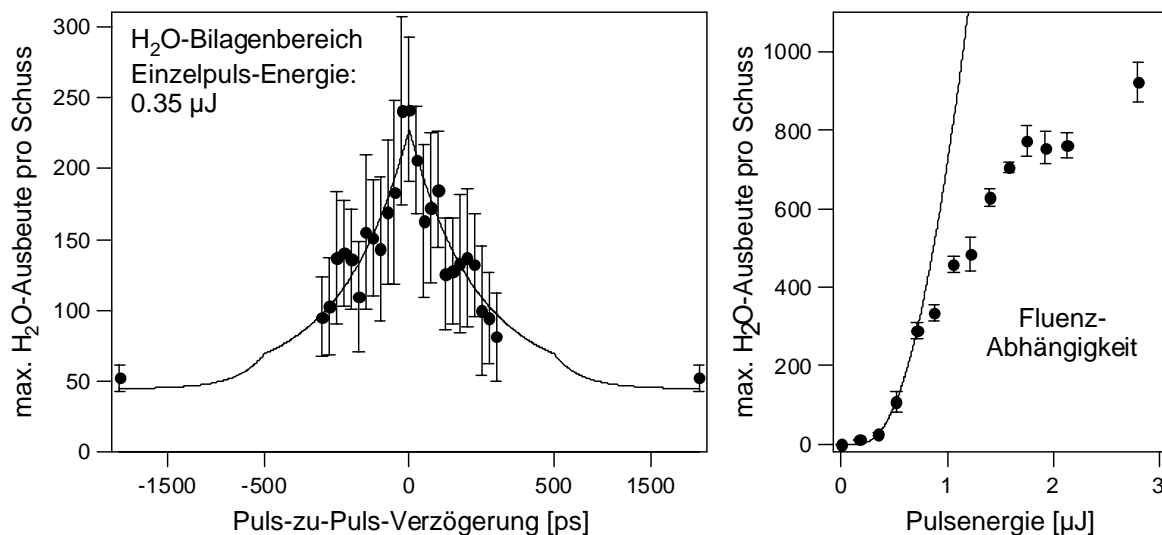


Abb. 10: Photodesorptions-Messungen von niedrigen H₂O-Bedeckungen (etwa 1 Bilage) auf geformten Silberclustern. Links: Zweipuls-Korrelationsmessung; rechts: Fluenzabhängigkeit. Die Bedingungen waren vergleichbar mit denen der Multilagen-Messungen (Abb. 9). Bis auf die etwas längere Abfallzeit der Korrelationskurve gleichen die Ergebnisse denen der Multilagen-Desorption.

Messungen unter ähnlichen Bedingungen bei niedrigen Bedeckungen, die etwa einer H₂O-Bilage entsprechen, ergeben ein sehr ähnliches Bild, wie in Abb. 10 gezeigt. Der Fit ergibt hier bei insgesamt etwas schlechterer Datenqualität sogar eine noch längere Abklingzeit von 666 ps.

Im Fall von H₂O auf gewachsenen Silberclustern hat man es also mit substratvermittelter phononischer Desorption zu tun, bei der eine Reaktionssteuerung durch Laserpulse nicht möglich ist. Ein elektronischer Kanal, beispielsweise im Zusammenhang mit solvatisierten Elektronen (s.u.) wurde nicht beobachtet. Auf der anderen Seite stellt die Zweipuls-Korrelationsmessung der H₂O-Desorption eine recht empfindliche Messung des Temperaturverlaufs in den Clustern nach Laseranregung und der Kopplung ans Quarz-Substrat dar. Das ist freilich nicht das primäre Ziel dieses Teilprojektes. Deshalb soll als nächstes mit den Metallcarbonylen eine Klasse von Systemen untersucht werden, bei denen wegen ihrer bekannten Photoreaktionseigenschaften auf Oberflächen [6] und wegen der erfolgreichen Steuerungsexperimente in der Gasphase [7, 8] auch elektronische Anregungskanäle erwartet werden und wo somit eine höhere Wahrscheinlichkeit besteht, Steuerung durch maßgeschneiderte Femtosekunden-Pulse durchführen zu können. Vorarbeiten zur Präparierung und Charakterisierung der verwendeten Adsorbatsysteme haben mittlerweile begonnen.

UP 2: Plasmonenzerfall und Elektronendynamik

Im zweiten Unterprojekt von TP A6 wird die Elektronendynamik photochemisch relevanter Adsorbat- und Substratsysteme untersucht. Die energetische Lage von angeregten *Adsorbat*-zuständen und ihre dynamischen Eigenschaften bestimmen die Effizienz elektronisch vermittelter Photoreaktionen. Die Elektronendynamik im *Metall*, bestehend aus Thermalisierung angeregter Elektronen, Wärmetransport und Kopplung ans Phononenbad, ist gleichfalls entscheidend für die Effizienz von substratvermittelten Reaktionen. Das starke Nichtgleichgewicht, in dem sich Elektronen- und Phononensystem des Substrats nach Femtosekunden-Laseranregung befinden, kann darüber hinaus zur Reaktionssteuerung verwendet werden [BFH99]. Bei den Silberclustern kommt als wichtige Größe die Lebensdauer bzw. homogene Linienbreite der Plasmonenresonanzen hinzu, die sowohl die Energieaufnahme der Cluster als auch die Feldüberhöhung an der Oberfläche bestimmt.

Für viele Elektronendynamik-Messungen wird die zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE) verwendet. Da die Cluster-UHV-Kammer (noch) über kein

Elektronenspektrometer verfügt, haben 2PPE-Messungen an *Silberclustern* in diesem TP bisher nicht stattgefunden. Zwei 2PPE-Experimente an anderen Systemen, die in Vorbereitung auf die nächste Förderperiode durchgeführt wurden, werden unten beschrieben.

Als rein optische Methode wurde transiente Absorptionsspektroskopie ($\Delta T/T$) an Silberclustern von vielen Gruppen durchgeführt (z.B. [9]), häufig allerdings an Clusterverteilungen in Matrizen und bei schwächeren Photoanregungen als die hier typischerweise verwendeten. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Absorptionsfunktion der Cluster von den Plasmonenresonanzen dominiert wird, welche wiederum sehr empfindlich auf die elektronische und phononische Temperatur im Cluster sind, so dass im Vergleich mit einkristallinen Metalloberflächen deutlich höhere Signale erzielt werden. $\Delta T/T$ -Messungen wurden in diesem TP begonnen, der anfangs verfolgte Ansatz (über Boxcar-Integratoren, mit niedriger Repetitionsrate) erwies sich aber als zu instabil und wird derzeit modifiziert.

Daneben beschäftigte sich dieses Teilprojekt mit der Fragestellung, wie die homogene Linienbreite der Plasmonenresonanz in einer inhomogenen Clusterverteilung mit Summenfrequenz-erzeugung (SFG) gemessen werden kann [10]. Dazu wurde ein neues Konzept entwickelt und mit Vorarbeiten dazu begonnen, nämlich doppelresonante SFG mit einer festen und einer variablen Wellenlänge im Bereich der Plasmonenresonanz, wobei diffuse SFG-Signal der räumlich ungeordneten Cluster mit "photon counting" gemessen werden soll. Bei Zusammenfallen der beiden Wellenlängen innerhalb der homogenen Linienbreite wird eine resonante Signalüberhöhung erwartet. Dieses Konzept ist in Abb. 11 dargestellt. Neben SFG- und $\Delta T/T$ -Messungen soll in der kommenden Förderperiode auch die Cluster-UHV-Kammer mit einem Flugzeitspektrometer für 2PPE-Messungen ausgestattet werden.

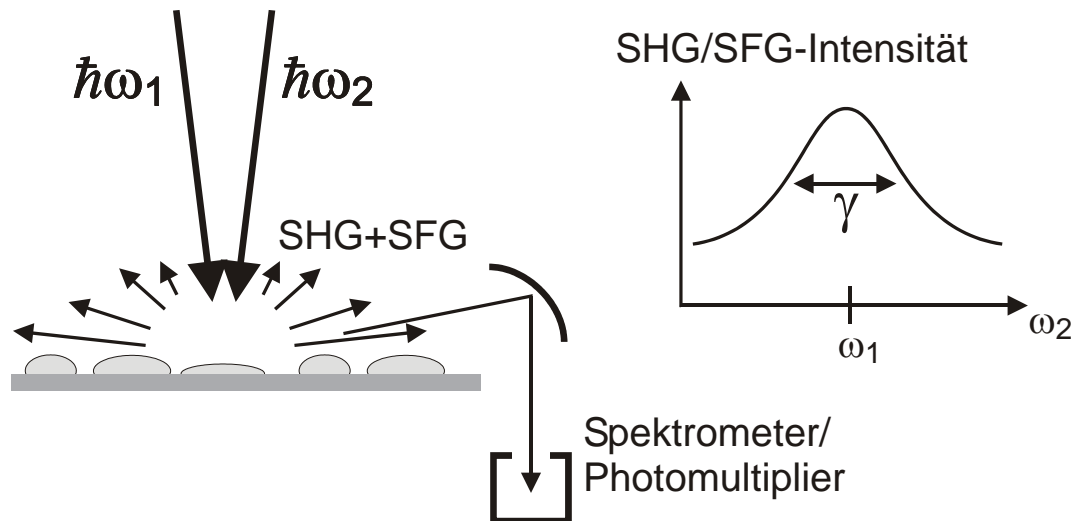


Abb. 11: Konzept zur nichtlinearen optischen Messung der homogenen Plasmonen-Linienbreite in einem inhomogenen Ensemble: Doppelresonanz-Messung mit einer festen und einer variablen Wellenlänge, Nachweis des diffusen SFG-Lichtes. In Vorbereitung.

Parallel zum Aufbau des Cluster-Experimentes und des zugehörigen Lasersystems wurden in der laufenden Förderperiode in einer anderen UHV-Kammer zeitaufgelöste 2PPE-Messungen des Adsorbatsystems Wasser (hier aus messtechnischen Gründen D_2O) auf Einkristalloberflächen durchgeführt. Dies geschah im Hinblick auf die mögliche Bedeutung von photoinjizierten Überschuss-Elektronen in der Wasserschicht für photochemische Prozesse. Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie (2PPE) erlaubt nicht nur die Messung der elektronischen Lebensdauer, die entscheidend für die Energieaufnahme in den Kernkoordinaten und damit die Reaktionseffizienz ist, sondern liefert durch winkelaufgelöste Messungen auch Informationen über die Lokalisierung der elektronischen Anregung, welche ebenfalls eine notwendige Voraussetzung für eine Reaktionsauslösung darstellt. Weiterhin lässt sich die Energieaufnahme der Kernkoordinaten über die energetische Verschiebung der elektronischen Anregungen direkt verfolgen.

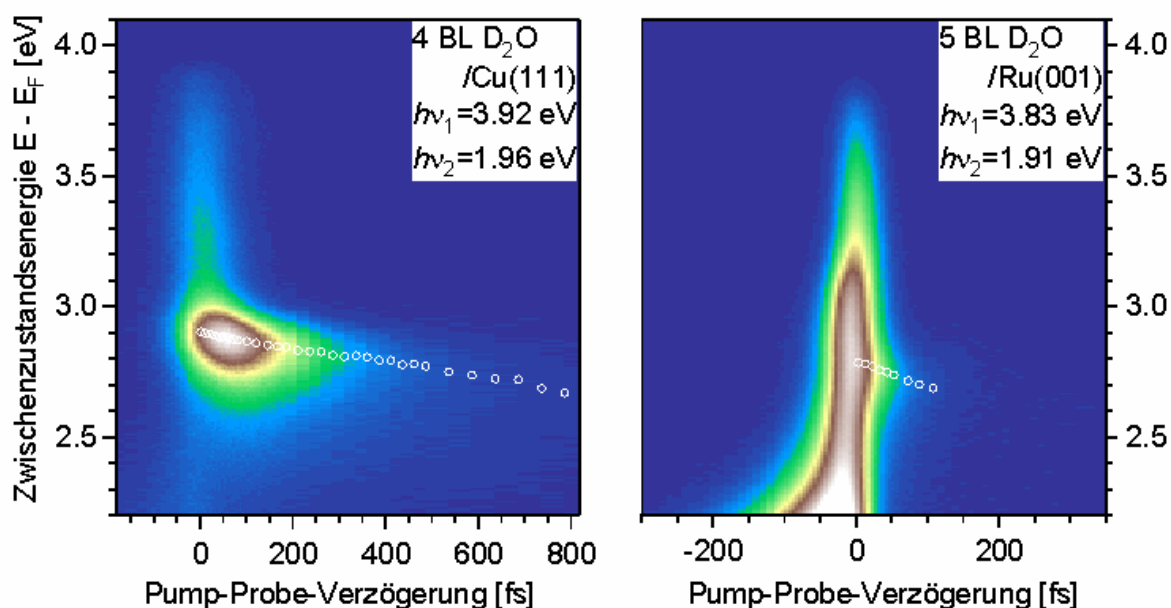


Abb. 12: 2PPE-Intensität als Funktion der Zwischenzustandsenergie (vertikale Achse) und der Verzögerung zwischen Pump- und Probepuls (horizontale Achse) für amorphe D_2O -Multilagen auf Cu(111) (links) und Ru(001) (rechts). Offene Kreise markieren das Peakmaximum des solvatisierten Zustands. Gut erkennbar sind die kürzere Lebensdauer und schnellere Solvatisierung der lokalisierten Elektronen in der amorphen Wasserschicht auf Ru(001) im Vergleich zu Cu(111). Die niederenergetischen Elektronen bei negativen Verzögerungszeiten auf Ru(001) sind angeregte Elektronen im Ru-d-Band, für welche die Funktionen von Pump- und Probepuls vertauscht sind.

Diese Messungen wurden mit einem hochrepetierenden regenerativen Verstärkersystem durchgeführt, das mit zwei optisch-parametrischen Verstärkern durchstimmbare Laserpulse von ca. 30-50 fs Dauer und ca. 10-100 nJ Pulsenergie im gesamten sichtbaren, nahen IR- und nahen UV-Spektralbereich erzeugen kann. Die Photonenenergien bei den gezeigten Messungen betragen 3.92 eV (Cu) bzw. 3.83 eV (Ru) für den Pumpuls und 1.96 eV bzw. 1.91 eV für den Probepuls.

Abb. 12 zeigt die 2PPE-Intensität für amorphe D_2O -Multilagen auf Cu(111) /GBF02, GBF03, BGW03/ und Ru(001) /GSL04/ in zweidimensionaler Darstellung, aufgetragen über die Zwischenzustandsenergie (vertikale Achse) und die Pump-Probe-Verzögerung (horizontale Achse). Besonders auf Cu(111) - linkes Bild - ist die Bildung eines relativ langlebigen Zustands, dessen Emissionsmaximum (weiße offene Kreise) mit wachsender Verzögerungszeit zu niedrigeren Energien wandert, gut zu erkennen. Die energetisch höhergelegene 2PPE-

Intensität bei kleinen Verzögerungszeiten stammt von Elektronen, welche vom Substrat ins Wasser-Leitungsband injiziert und innerhalb weniger Femtosekunden zurück ins Substrat oder in den langlebigeren, tieferliegenden Zustand gestreut werden. Winkelaufgelöste Messungen zeigen, dass dieser Zustand lokalisiert ist (flache Dispersionskurve parallel zur Oberfläche) und seine räumliche Ausdehnung linear mit der energetischen Absenkung abnimmt, was sich in einer Zunahme der Breite im k_{\parallel} -Raum äußert (k_{\parallel} bezeichnet den Wellenvektor parallel zur Oberfläche) /GBF02, BGW03/. Es handelt sich bei diesem Zustand um Elektronen, die zunächst vom Leitungsband aus in lokalisierte Zustände gestreut werden, welche an energetisch günstigen Plätzen im amorphen D₂O-Gitter existieren. Anschließend rufen diese Überschusselektronen eine Umordnung der lokalen molekularen Dipole (Solvatisierung) hervor, die mit einem Energieübertrag in die Kernkoordinaten und einer entsprechenden Absenkung der elektronischen Energie einhergeht. Die gesamte energetische Absenkung über den Zeitraum von 1 ps beträgt 270 meV (siehe Abb. 13). Die Bildung des Solvatisierungskäfigs geht auch mit einer verminderten Rückstreurate ins Substrat von $(\sim 500 \text{ fs})^{-1}$ nach 1 ps, verglichen mit anfänglich $(110 \text{ fs})^{-1}$, einher.

Solvatisierte Elektronen werden auch in amorphen D₂O-Multilagen auf Ru(001) beobachtet (Abb. 12, rechts). Die energetische Absenkung erfolgt hier fast viermal so schnell wie auf Cu(111), allerdings ist die Lebensdauer des solvatisierten Zustands mit wenigen 10 fs wesentlich kürzer, was z.T. auf die höhere elektronische Zustandsdichte des Übergangsmetalls Ruthenium im Bereich der Fermienergie zurückgeführt werden kann.

In *kristallinen* Multilagen auf Ru(001) (nicht gezeigt) wird *keine* Solvatisierung der ins D₂O-Leitungsband injizierten Elektronen beobachtet. Da die Bindungsenergien der amorphen und der kristallinen D₂O-Schichten sehr ähnlich sind, wie TDS-Messungen belegen (nicht gezeigt), kann der Grund hierfür nicht in einer festeren Bindung der D₂O-Moleküle liegen. Vielmehr ist das Fehlen von geeigneten lokalisierten "Precursor"-Zuständen an energetisch günstigen Plätzen die wahrscheinlichste Ursache für die ausbleibende Solvatisierung in kristallinen D₂O-Multilagen auf Ru(001). Dagegen werden in kristallinen Eisschichten auf Cu(111) solvatisierte Elektronen vorgefunden (nicht gezeigt). Dort ist der Übergang zur kristallinen Phase allerdings mit einem Aufreißen der Adsorbatschicht und Clusterbildung verbunden /GBF02/, was eine Vielzahl von Defekten mit sich bringen dürfte.

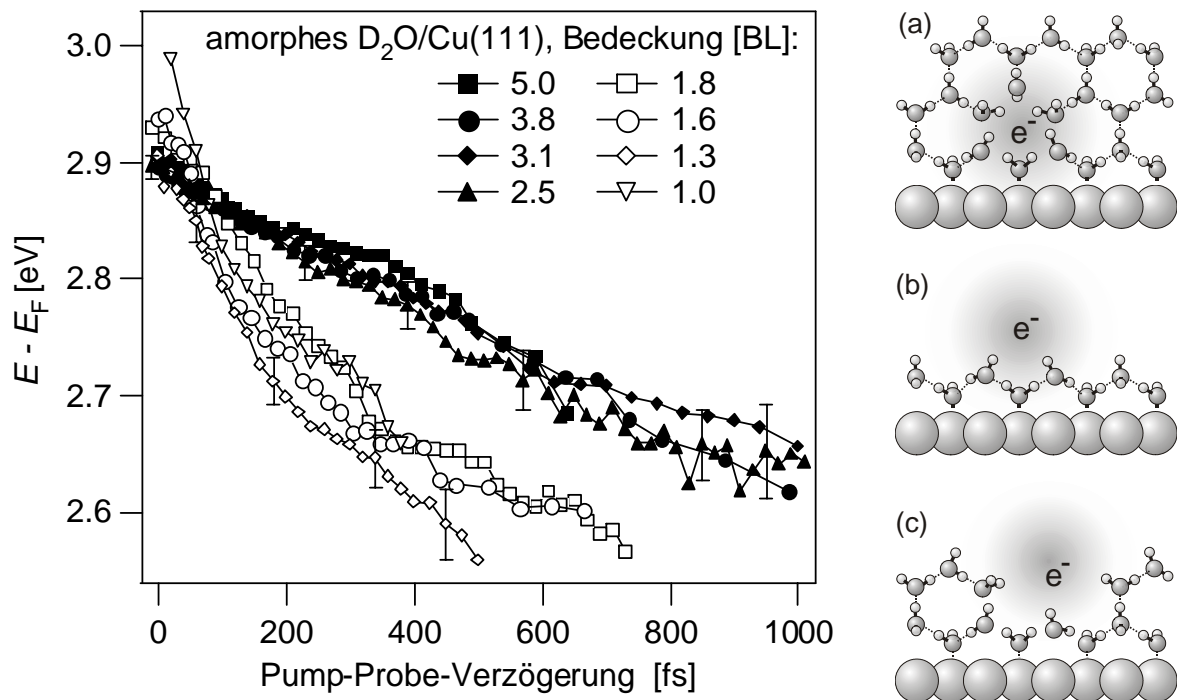


Abb. 13: Links: Verschiebung des Peakmaximums des solvatisierten Zustands in D₂O/Cu(111) als Funktion der Verzögerungszeit zwischen Pump- und Probe-Puls, für unterschiedliche D₂O-Bedeckungen. Man erkennt eine etwa dreimal schnellere Solvatisierung bei niedrigen Bedeckungen (< 2 BL) im Vergleich zu Multilagen-Bedeckungen. Rechts: Qualitative Darstellung der Elektronen-Solvatisierung in D₂O-Multilagen (oben) und in Schichten von < 2 BL (Mitte bzw. unten). Die schnellere Solvatisierung in letzteren wird durch die geringere Koordinationszahl des überschüssigen Elektrons erklärt. /GBF03/.

Neben der starken Substrat-Abhängigkeit zeigt sich auf Cu(111) auch eine charakteristische Abhängigkeit der Solvatisierungsdynamik von der Bedeckung, wie Abb. 13 zeigt. Das linke Bild zeigt dort die energetische Verschiebung des solvatisierten Zustands als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung für verschiedene Bedeckungen. Man erkennt deutlich zwei verschiedene Bereiche, den der hohen (> 2 BL) und den der niedrigen Bedeckungen (< 2 BL), wobei letzterer eine deutlich schnellere Solvatisierung aufweist. Dies wird folgendermaßen interpretiert: Die Unabhängigkeit der Solvatisierungsdynamik von der Bedeckung oberhalb von 2.5 BL zeigt, dass sich das Überschusselektron in der Nähe der Substratoberfläche aufhalten muss, wo es bei hohen Bedeckungen ringsum von D₂O-Molekülen umgeben ist (Abb. 13, rechte Seite, Bild a). Dagegen befindet sich das solvatisierte Elektron bei niedrigen Bedeckungen entweder außerhalb der Adsorbatschicht oder an einem Defektplatz (Bild b

bzw. c), wo es nur etwa die halbe Koordinationszahl, verglichen mit hohen Bedeckungen, besitzt. Die Bildung des Solvatisierungs-"Käfigs" erfordert daher bei niedrigen Bedeckungen die Umorientierung von deutlich weniger Molekülen, und die entsprechend geringere reduzierte Masse der Solvatisierungscoordinate führt zu einer schnelleren Bewegung.

Somit konnte durch die Kombination von zeit- und winkelaufgelösten Messungen auf zwei verschiedenen Substraten und bei verschiedenen amorphen und kristallinen Bedeckungen ein konsistentes Bild der Solvatisierungsdynamik von Elektronen in Wasser und der damit verbundenen Kernbewegungen gewonnen werden. Obwohl der Energieübertrag in die Kernkoordinaten mit ca. 300 meV recht erheblich ist, zeigten allerdings die später durchgeführten Photodesorptionsexperimente von H₂O auf Silberclustern, wie oben berichtet, einen rein thermischen Desorptionsmechanismus und keinen erkennbaren Einfluss von solvatisierten Elektronen auf die Photoreaktion.

In einem weiteren 2PPE-Experiment wurde die Elektronendynamik in Ru(001) nach der Femtosekunden-Laseranregung untersucht. Ru(001) ist ein wichtiges Modells substrat für die Photochemie im künftigen Teilprojekt A6 (siehe auch Bericht von A5). Ziel dieser Messungen war es, die Voraussetzungen für die Verwendung des Zweitemperatur-Modells zu überprüfen, welches als Standardmodell für die Beschreibung *substratvermittelter* Photoreaktionen recht erfolgreich ist [11], /BFH99/. Dieses Modell geht von getrennten Wärmebädern der Substratelektronen, des Substratgitters und der Reaktionscoordinate des Adsorbats aus, welche durch Kopplungs- bzw. Reibungs-Koeffizienten aneinander gekoppelt sind. Die Energieaufnahme nach Laseranregung erfolgt zunächst nur durch die Substratelektronen. Das Modell gibt die unterschiedlichen Zeitskalen von elektronisch und phononisch vermittelten Photoreaktionen richtig wieder, vernachlässigt aber die Tatsache, dass die Laseranregung zunächst zu einer nichtthermischen Verteilung der angeregten Elektronen führt. Letzteres ist in Abb. 14 gut zu erkennen, wo die Elektronenverteilung in Ru(001) 100 fs nach der Laseranregung dargestellt ist (Kreise: Messung mit Anregung, schraffiert: Messung ohne Anregung), mit angepasstem Anteil thermalisierter Elektronen (gestrichelt, $T_{el} = 225$ K) und nichtthermischem Anteil (durchgezogene Linie). Die Substrattemperatur betrug bei dieser Messung 100 K, die Photonenenergien 1,55 eV (Pumpuls) bzw. 4,58 eV (Probepuls). Zur Senkung der Austrittsarbeit wurde eine Bilage D₂O adsorbiert, welche die Elektronendynamik im dargestellten Energiebereich sonst nicht beeinflusst. So

konnte die Elektronenverteilung von 0,4 eV unterhalb bis 1,2 eV oberhalb des Fermi-niveaus gemessen werden.

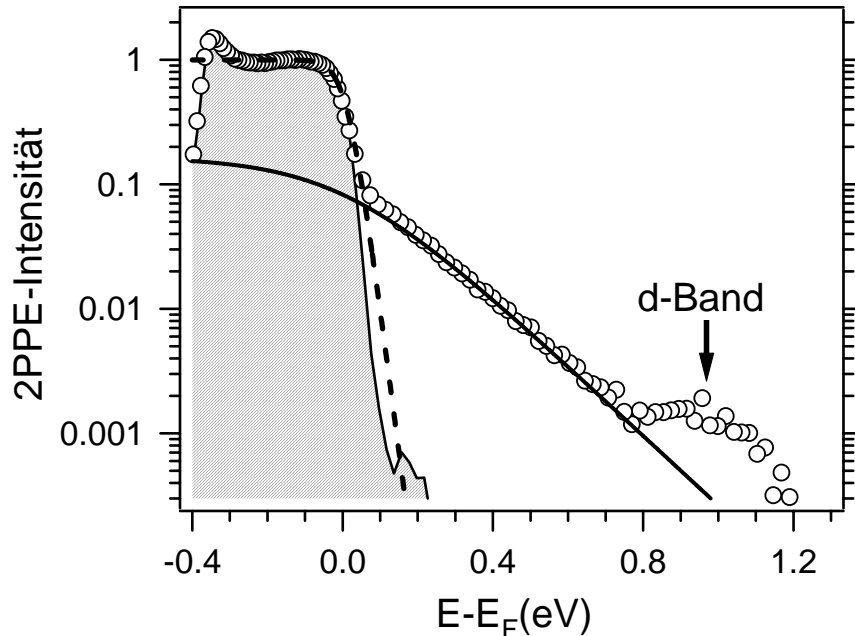


Abb. 14: Gemessene Elektronenverteilung von 1 BL $D_2O/Ru(001)$ bei einer Pump-Probe-Verzögerungszeit von 100 fs. Schraffiert: Messung ohne Anregung; Kreise: Messung mit Anregung; gestrichelte Linie: Fermi-Dirac-Verteilung, $T_{el} = 225$ K, angepasst bei der Fermi-Energie E_F . Durchgezogene Linie: Nicht-thermischer Anteil der Elektronenverteilung.

Neben der Energieverteilung der angeregten Elektronen hängt die Gültigkeit des Zweitemperaturmodells davon ab, ob es die zeitliche Entwicklung der im Substrat-Elektronensystem gespeicherten Energie richtig wiedergibt. Abb. 15 zeigt den Verlauf der integrierten elektronischen Energiedichte im oberflächennahen Bereich des $Ru(001)$ -Substrats (Kreise) auf der Basis der gemessenen 2PPE-Verteilungen. Die gestrichelte Linie gibt die mit dem normalen Zweitemperaturmodell berechneten Entwicklung wieder. Diese Rechnung überschätzt die Energiedichte bei größeren Zeitabständen zum Anregungspuls um eine halbe Größenordnung, was auf den schnelleren, teilweise ballistischen Transport der nicht-thermischen Elektronenenergie ins Kristallvolumen und die veränderte Kopplungskonstante ans Phononenbad zurückgeführt wird (siehe Flussdiagramm in Abb. 15). Ein erweitertes Wärmebadmodell, welches den nicht-thermalisierten Anteil der Elektronenverteilung getrennt

berücksichtigt, kann den Verlauf der gemessenen Energiedichte dagegen gut reproduzieren (Abb. 15, durchgezogene Linie, Flussdiagramm). Solche Messungen bilden die Grundlage zum detaillierten Verständnis der Ausbeute substratvermittelter Photoreaktionen. Das unterschiedliche Verhalten thermischer und nichtthermischer Substratelektronen bietet darüber hinaus einen Ansatz, der sich möglicherweise zur Steuerung des Verzweungsverhältnisses zwischen intramolekular und substratvermittelten Reaktionspfaden ausnützen lässt. Dieser Fragestellung soll in der nächsten Förderperiode mit Unterstützung der neu hinzukommenden theoretischen Teilprojekte verstärkt nachgegangen werden.

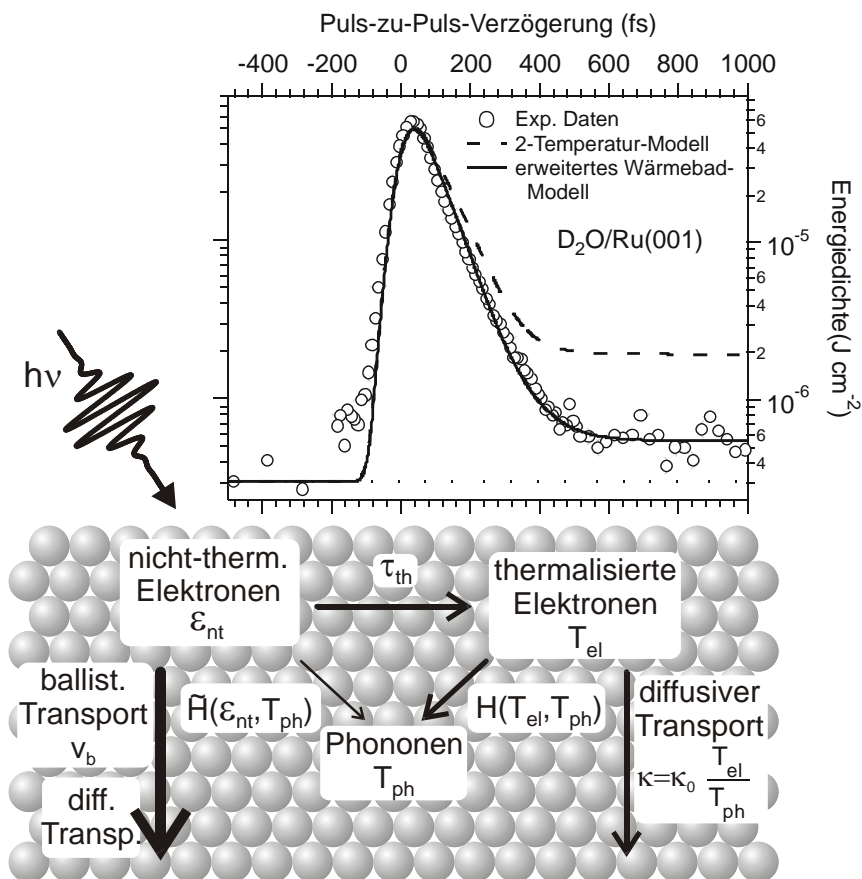


Abb. 15: Oben: Zeitlicher Verlauf der integrierten elektronischen Energiedichte im oberflächennahen Bereich von Ru(001) nach Laseranregung. Kreise: gemessene Energieverteilung. Gestrichelt: Rechnung im normalen Zweitemperatur-Modell. Die Energiedichte bei größeren Zeiten wird deutlich überschätzt. Durchgezogene Linie: Rechnung im erweiterten Wärmebad-Modell, das von einem anderen Transport- und Kopplungsverhalten des nichtthermischen im Vergleich zum thermischen Anteil der Elektronenverteilung ausgeht, wie im Flussdiagramm (unten) dargestellt.

Referenzen

- [1] J. Bosbach, D. Martin, F. Stietz, T. Wenzel und F. Träger, Appl. Phys. Lett. **74**, 2605 (1999).
- [2] U. Kreibitz und W. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Series Materials Science, Vol. **25** (Springer, Berlin, 1995).
- [3] P. Feulner und D. Menzel, J. Vac. Sci. Tech. **17**, 662 (1980).
- [4] S. Nie and S.R. Emory, Science **275**, 1102 (1997).
- [5] A. Plech, S. Kurbitz, K.-J. Berg, H. Graener, G. Berg, S. Gresillon, M. Kaempfe, J. Feldmann, M. Wulff und G. von Plessen, Europhys. Lett. **61**, 762 (2003).
- [6] W. Ho, in *Desorption induced by electronic transitions*, DIET IV, Hrsg. G. Betz und P. Varga (Springer, Berlin, 1990).
- [7] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, Science **282**, 919 (1998).
- [8] C. Daniel, J. Full, L. Gonzalez, Co. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda und L. Wöste, Science **299**, 536 (2003).
- [9] M. Perner, S. Gresillon, J. Marz, G. von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K.-J. Berg und G. Berg, Phys. Rev. Lett. **85**, 792 (2000)
- [10] T. Vartanyan, M. Simon und F. Träger, Appl. Phys. B **68**, 425 (1999)
- [11] S.I. Anisimov, B.L. Kapeliovich, T.L. Perel'man, Zh. Éksp. Teor. Fiz. **66**, 776 (1974), [Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974)].

Veröffentlichungen des Teilprojektes

(mit * gekennzeichnet: nicht aus dieser Förderungsperiode)

- */BFH99/ M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf und G. Ertl, "*Phonon versus electron mediated desorption and oxidation of CO on Ru(001)*", Science **285**, 1042 (1999).
- /GBF02/ C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn und M. Wolf, "*Ultrafast dynamics of electron localization and solvation in ice layers on Cu(111)*", Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002).
- /GBF02/ C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn und M. Wolf, "*Ultrafast electron transfer and solvation dynamics in amorphous ice layers on Cu(111)*", S. 307-309 in *Ultrafast Phenomena XIII*, Hrsg. R.J.D. Miller, M.M. Murnane, N.F. Scherer und A. Weiner (Springer, 2002).
- /GBF03/ C. Gahl, U. Bovensiepen, C. Frischkorn, K. Morgenstern, K.-H. Rieder und M. Wolf, "*Ultrafast electron solvation dynamics in D₂O/Cu(111): Influence of coverage and structure*", Surf. Sci. **532-535**, 108 (2003).

- /BGW03/ U. Bovensiepen, C. Gahl und M. Wolf,
"Solvation Dynamics and Evolution of the Spatial Extent of Photoinjected Electrons in D₂O/Cu(111)", J. Phys. Chem. B **107**, 8706 (2003).
- /KSG04/ S. Kwiet, D. Starr, A. Grujic, A. Hotzel und M. Wolf,
"Femtosecond laser induced desorption of water from silver nanoparticles",
eingereicht bei Appl. Phys. B.
- /GSL04/ C. Gahl, J. Stähler, P. Loukakos, U. Bovensiepen und M. Wolf, in Vorbereitung.

Mitarbeiter einschließlich Gastwissenschaftler

Wissenschaftliche Mitarbeiter

Prof. Dr. Martin Wolf,	Universitätsprofessor
Dr. Arthur Hotzel,	wissenschaftlicher Assistent
Dr. Peter West,	akademischer Rat
Sebastian Kwiet,	Doktorand
Alexander Grujic,	Doktorand
Konrad von Volkmann,	Diplomand, seit 2004
Dr. David Starr,	Gastwissenschaftler, Humboldt-Stipendiat bis März 2003, ab April 2003 Gast des Sfb 450

Nichtwissenschaftliche Mitarbeiter

Uwe Lipowski; Dipl. Ing.	technischer Angestellter
--------------------------	--------------------------