UP3: Elektronendynamik

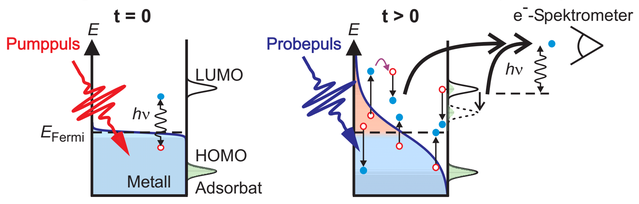
ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN

- Zeitaufgelöste Messung der primären Anregungsschritte der Photoreaktionen.
- Verständnis der Effizienz von Photoreaktionen bzw. konkurrierender Reaktionskanäle durch Untersuchung der Kopplung zwischen den beteiligten Subsystemen (Metallelektronen, -phononen, Adsorbate).
- Unterstützung der entsprechenden Modellrechnungen.
- Entwicklung von Ansätzen zur Reaktionssteuerung.

Kooperation mit TP A7 / B5

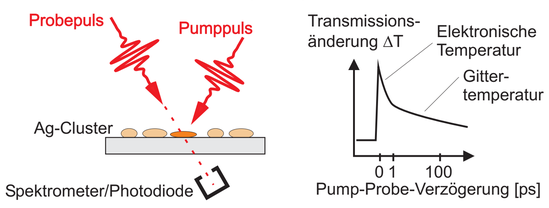
METHODEN

Zeitaufgelöste Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE)



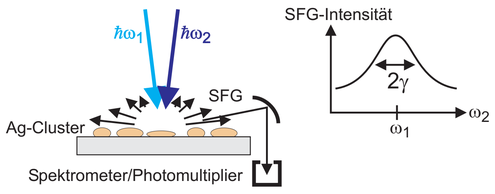
- Elektron-Elektron-Streuung nach Substratanregung.
- Entwicklung der elektronischen Temperatur.
- Lebensdauern elektronisch angeregter Adsorbatzustände.
- Energieübertrag in Kernkoordinaten.

Transiente Absorption (ΔT/T)



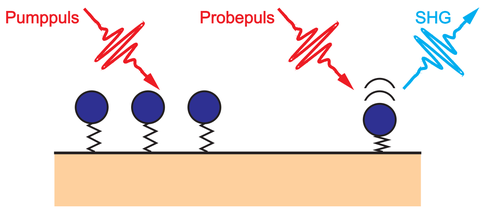
- Starke Abhängigkeit der Lichtabsorption (Plasmonen-dominiert) von der Clustertemperatur.
- Starkes ΔT/T-Signal im Bereich der Plasmonenresonanzen.

Resonante Summenfrequenzerzeugung (SFG)



- Neuer Ansatz zur Bestimmung der homogenen Plasmonen-Linienbreite γ.
- Eine feste + eine durchstimmbare Wellenlänge.
- Erwartet: Resonante Überhöhung des SFG-Signals bei Zusammenfallen beider Wellenlängen; Resonanzbreite ↔ γ.

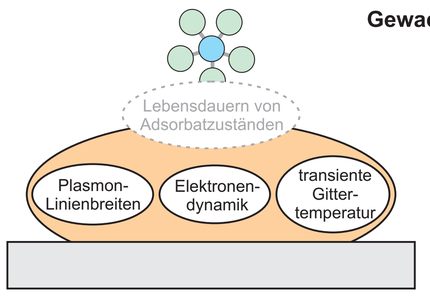
Zeitaufgelöste Frequenzverdopplung (SHG)



- Oberflächensensitive Methode (SHG im Volumen symmetrieverboten).
- Sensitiv auf chemischen Bindungszustand der Oberfläche.
- Substrat-Adsorbat-Schwingungen schwächen Bindung → zeitabhängige Veränderung des SHG-Signals.

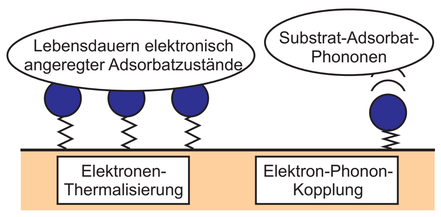
SYSTEME

Gewachsene Silbercluster auf dielektrischem Substrat



- Untersuchungsmethoden:
  - Resonante SFG → Plasmonen-Linienbreite (zunächst an Luft).
  - 2PPE → Elektronendynamik im Cluster.
  - ΔT/T → Elektronische und Gittertemperatur nach Laseranregung.
- 2PPE von angeregten Adsorbatzuständen nach:
  - entsprechenden Messungen auf Einkristalloberflächen
  - Einbau eines Flugzeitspektrometers in die Cluster-UHV Kammer.

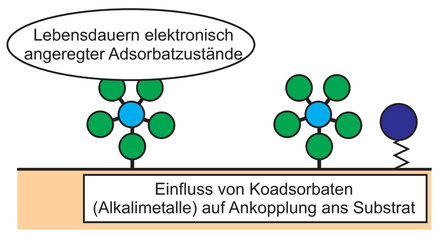
Cs/Pt(111)



K. Watanabe, K. Takagi und Y. Matsumoto, Chem. Phys. Lett. **366** (2002) 606.

- Untersuchungsmethoden:
  - 2PPE → Elektronendynamik im Substrat, angeregte Adsorbatzustände.
  - Zeitaufgelöste SHG → Dephasierungszeit kohärenter Substrat-Adsorbat-Phononen.
- Korrelation von kohärenten Phononen mit Elektronendynamik im Substrat.

Metallcarbonyle auf einkristallinen Oberflächen



Z.C. Ying und W. Ho, Phys. Rev. Lett. **65** (1990) 741.

- Untersuchungsmethoden:
  - 2PPE → Elektronendynamik im Substrat, angeregte Adsorbatzustände.
- Relativ lange Lebensdauern von Carbonyl-Zuständen erwartet.

→ Energetische Verschiebung durch Energieübertrag in Kernkoordinaten?

- Einfluss von Koadsorbaten auf Ankopplung ans Substrat.

VORARBEITEN: ELEKTRONENDYNAMIK AN ADSORBAT / METALL-GRENZFLÄCHEN

ELEKTRONENDYNAMIK IN METALLEN ANALYSIERT MIT ZEITAUFGELÖSTER PHOTOEMISSION

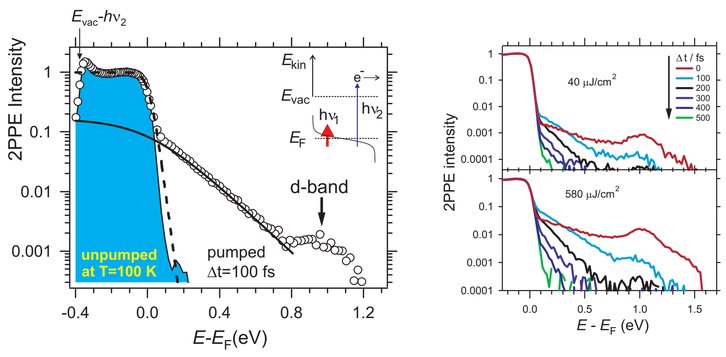
- Voraussetzung zum Verständnis der Oberflächen-Femtochemie ist die Kenntnis der Elektronendynamik im Substrat
- Thermalisierung und Energierelaxation angeregter Elektronen durch e-e- und e-ph-Streuung
- Transportprozesse ins Volumen führen zur Abnahme der Energiedichte an der Oberfläche
  - ➞ Konkurrenz zur Photoreaktion des Adsorbats

Kooperation mit TP A2 / B5

➞ **ZIEL: Direkte Bestimmung der zeitlichen Entwicklung der Elektronenverteilung an der Oberfläche**

ELEKTRONEN-THERMALISIERUNG IN Ru(001)

- Messung der Verteilungsfunktion der Elektronen nach optischer Anregung mit direkter Photoemission ($h\nu_2>\Phi$) für verschiedene Anregungsdichten.

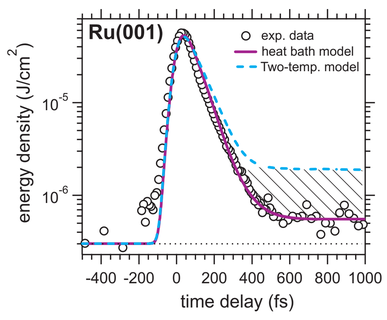


- Elektronenverteilung für t < 300 fs bestimmt durch nicht-thermalisierte heiße Elektronen
- Ausbildung einer Fermi-Dirac-Verteilung durch e-e- Streuung innerhalb 0.5 ps

- Analyse der Energiedichte $U(t)$:

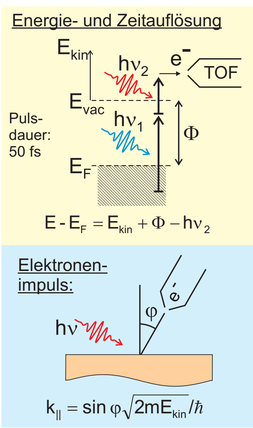
$$U(t) = \int_{E_F}^{1,6\,eV} N(E,t)\,|E|\,dE$$

- $U(t)$ ist für t > 400 fs deutlich geringer im Vergleich zur Vorhersage des Zwei-Temperatur-Modells. Unter Berücksichtigung von ballistischem und diffusivem Elektronentransport aus dem Nachweisvolumen heraus lässt sich dies quantitativ beschreiben.



Lisowski, Loukakos, Bovensiepen, Stähler, Gahl, Wolf, Appl. Phys. A **78,** 165 (2004)

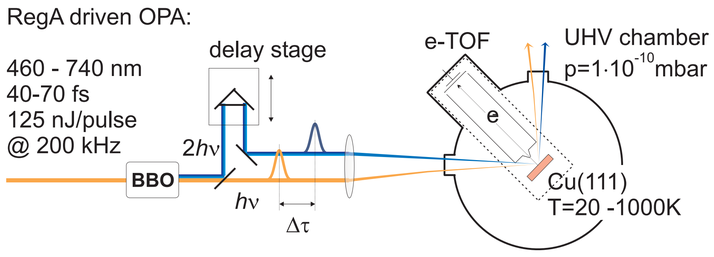
ZEITAUFGELÖSTE ZWEI-PHOTONEN-PHOTOEMISSION



durchstimmbares fs-Laser-System

RegA driven OPA:

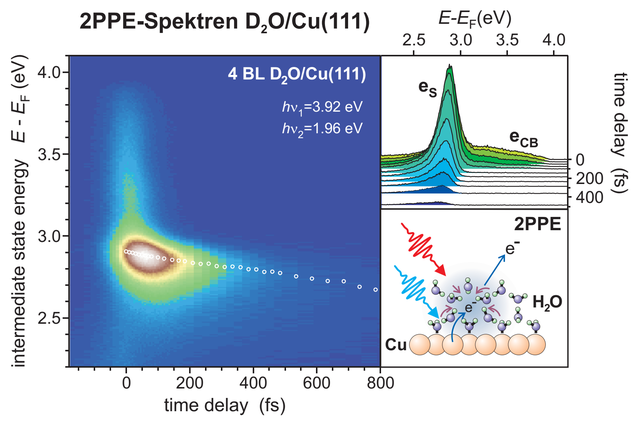
460 - 740 nm
40-70 fs
125 nJ/pulse
@ 200 kHz



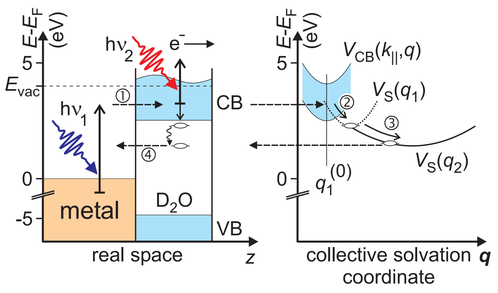
- Direkte zeitaufgelösten Analyse der Bindungsenergie und Population
- Messung der Dispersion: Lokalisierung elektronischer Zustände

ELEKTRONENTRANSFER- UND SOLVATISIERUNGS-DYNAMIK IN DÜNNEN EISSCHICHTEN

2PPE-Spektren D_2O/Cu(111)



Mechanismus der Solvatisierung an Eis/Metallgrenzflächen

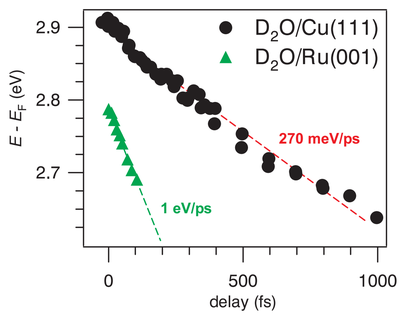


① **Elektronentransfer ins Leitungsband von Eis**
② **Elektronenlokalisierung**
③ **Elektronsolvatisierung durch molekulare Umorientierung**
④ **Elektronentransfer zurück ins Substrat**

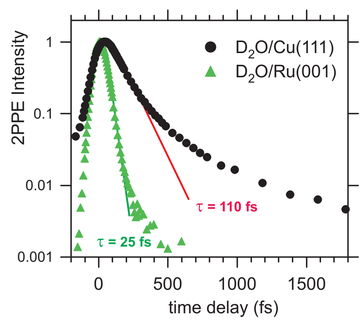
Gahl, Bovensiepen, Frischkorn, Wolf, Phys. Rev. Lett. **89**, 107402 (2002)
Bovensiepen, Gahl, Wolf, J Phys. Chem B **107**, 8706 (2003)

KORRELATION ZWISCHEN STRUKTUR UND DYNAMIK: D_2O AUF Ru(001) UND Cu(111)

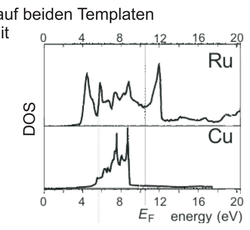
Energieshift bei Solvatisierung

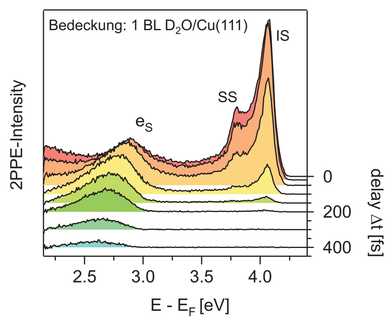


Populationsdynamik

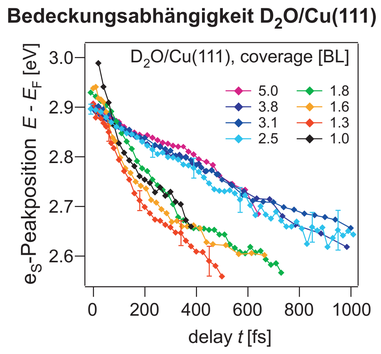


- Solvatisierungs- und Populationsdynamik verläuft deutlich schneller für D_2O/Ru(001) als auf Cu(111)
- Unterschiedliche Adsorbatstrukturen auf beiden Templaten beeinflussen molekulare Beweglichkeit
- Grenzflächenstruktur der 1.Bilage verschieden für Cu bzw. Ru
- Dynamik des Elektronentransfers ins Substrat ist bestimmt durch die unterschiedliche Zustandsdichte von Cu bzw. Ru



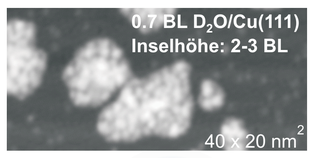


Bedeckungsabhängigkeit D_2O/Cu(111)



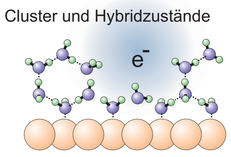
Gahl, Bovensiepen, Frischkorn, Morgenstern, Rieder, Wolf, Surf. Sci. **532-535**, 108 (2003)

Tieftemperatur-STM D_2O/Cu(111)

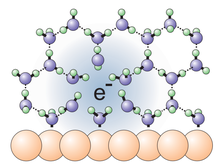


- Solvatisierung erfolgt deutlich schneller für Θ < 2 BL
- STM-Analyse zeigt Ausbildung von D_2O-Clustern
  - ➞ Geringere Koordination von D_2O an deren Oberfläche
  - ➞ Schnellere Solvatisierung wegen höherer Beweglichkeit

Cluster und Hybridzustände



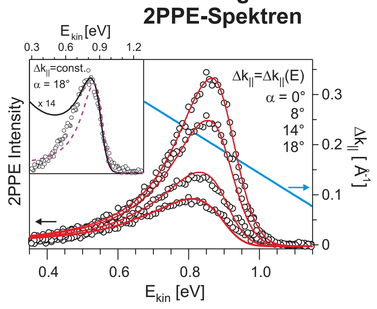
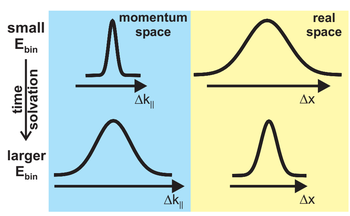
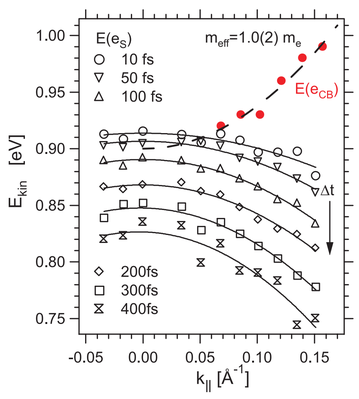
Cluster und Hybridzustände



Solvatisierung im Volumen

DISPERSION UND ELEKTRONEN-LOKALISIERUNG

Winkelaufgelöste 2PPE-Spektren



Ausdehnung der Wellenfunktion im Orts- und Impulsraum