

**Zeitaufgelöste Untersuchung der  
laser-induzierten Diffusion von CO-Molekülen  
auf gestuften Pt(111)-Oberflächen**



Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
dem  
**Fachbereich Physik**  
der Philipps-Universität Marburg  
vorgelegt von  
**Marco Lawrenz**  
aus Heide/Holst.

**Marburg/Lahn, 2007**

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als  
Dissertation am 23.10.2007 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. Ulrich Höfer

Zweitgutachter: Dr. habil. Wolfgang Stolz

Tag der mündlichen Prüfung: 30.10.2007

WENN DIE CHEMIE STIMMT,  
GIBT ES AUCH MIT DER PHYSIK KEINE PROBLEME.  
FRITZ P. RINNHOFFER



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b> . . . . .	III
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Grundlagen</b> . . . . .	5
2.1 Grundsätzliches zur Oberflächendiffusion . . . . .	5
2.2 Methoden zur Messung von Oberflächendiffusion . . . . .	7
2.3 SHG als Methode zur Detektion der Diffusion . . . . .	9
2.4 Adsorption von CO auf Pt(111)-Oberflächen . . . . .	12
2.4.1 Adsorption auf gestuften Pt(111)-Oberflächen . . . . .	14
2.5 Thermische Diffusion von CO auf gestuften Pt(111)-Oberflächen . . . . .	15
2.5.1 Bisherige Arbeiten . . . . .	15
2.6 Elektronisch induzierte Prozesse . . . . .	18
2.6.1 Oberflächenreaktionen und Energietransfermechanismen . . . . .	19
2.6.2 Nicht-adiabatische Prozesse . . . . .	20
2.7 Modellierung der Energietransferprozesse . . . . .	26
2.7.1 Beschreibung von Metallen unter optischer Anregung . . . . .	26
2.8 Modelle der elektronischen Reibung . . . . .	32
2.8.1 Empirisches Modell der elektronischen Reibung . . . . .	33
2.8.2 Anwendungen des empirischen Modells . . . . .	34
2.8.3 Vereinheitlichte Beschreibung nach Brandbyge . . . . .	35
<b>3. Experimenteller Aufbau</b> . . . . .	41
3.1 UHV-System . . . . .	41
3.1.1 Probenpräparation . . . . .	44
3.2 Lasersystem . . . . .	45
3.2.1 Optischer Strahlengang . . . . .	45
<b>4. Laser-induzierte Stufendiffusion von CO/Pt(111)</b> . . . . .	53
4.1 Messung der Stufendiffusion . . . . .	54
4.1.1 Charakterisierung der Probe mit TPD . . . . .	54
4.1.2 Abhängigkeit der Diffusion vom Laserfluss . . . . .	57
4.1.3 Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	62

4.2	Modellierung der Stufendiffusion . . . . .	65
4.2.1	Modellierung der Diffusion . . . . .	66
4.2.2	Modellierung mit temperaturabhängiger Reibung . . . . .	68
4.2.3	Flussabhängigkeit der zeitaufgelösten Messungen . . . . .	71
<b>5.</b>	<b>Laser-induzierte Terrassendiffusion von CO/Pt(111)</b> . . . . .	<b>75</b>
5.1	Abhängigkeit der Terrassendiffusion vom Laserfluss . . . . .	75
5.2	Zeitaufgelöste Messungen . . . . .	80
5.2.1	Zweipuls-Korrelationsmessungen bei 40 K . . . . .	80
5.2.2	Zweipuls-Korrelationsmessungen bei 60 K . . . . .	82
5.3	Zusammenfassung . . . . .	84
<b>6.</b>	<b>Diskussion</b> . . . . .	<b>87</b>
6.1	Desorption von CO/Pt(111) . . . . .	87
6.2	Energietransferzeiten . . . . .	88
6.3	Vergleich mit dem O/Pt(111)-System . . . . .	89
6.4	Diskussion des temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten . . . . .	91
6.5	Vergleich mit CO/Pt(533) . . . . .	91
6.6	Vergleich der CO-Diffusionspfade . . . . .	93
6.7	Ausblick . . . . .	94
<b>7.</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>97</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>99</b>
	<b>Publikationen</b> . . . . .	<b>107</b>
	<b>Curriculum Vitae</b> . . . . .	<b>109</b>
	<b>Danksagung</b> . . . . .	<b>111</b>

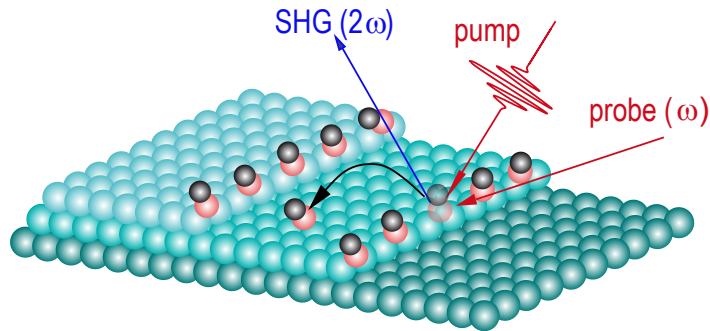
# Kapitel 1

## Einleitung

In vielen Oberflächenprozessen spielt die Diffusion, also die Bewegung einzelner Adsorbatteilchen, als elementarer Prozess für eine Gesamtreaktion eine wichtige Rolle. Üblicherweise ist Oberflächendiffusion ein thermisch aktivierter Prozess, der durch Heizen des Substrats initiiert wird. Bei ausreichend erhöhter Temperatur reicht die Energie für einen kleinen Teil der Adsorbatteilchen aus, die Barriere  $E_{\text{diff}}$  zwischen einzelnen Plätzen auf der Oberfläche zu überwinden [1]. Dieser Prozess erfordert mindestens eine Temperatur der Größenordnung  $kT \approx E_{\text{diff}}/20$ . Normalerweise wird in solchen Prozessen der Pfad mit der geringsten Energiebarriere über alle anderen favorisiert. Eine solche thermische Diffusion ist nicht nur für viele katalytisch relevante Oberflächenreaktionen ein entscheidender Elementarschritt, sie spielt auch für alle Wachstumsprozesse und insbesondere für die Herstellung von epitaktisch gewachsenen Schichtsystemen eine wichtige Rolle. Es wäre besonders wünschenswert, eine größere Kontrolle über spezielle Diffusionspfade bzw. über spezifische Adsorbate zu erlangen, insbesondere im Regime niedriger Temperaturen, bei denen noch keine konkurrierenden Oberflächenreaktionen einsetzen. Anstelle der thermischen Aktivierung kann hier die elektronische Anregung der Adsorbat-Substratbindung stehen.

Die elektronisch induzierte Diffusion von Adsorbaten auf Metalloberflächen mit ultra-kurzen Laserimpulsen ist eine solche bisher wenig beschriebene Methode der Anregung. Dabei wird ein Metallsubstrat mit kurzen Laserimpulsen geheizt, wobei Elektronen angeregt werden. Diese heißen Elektronen koppeln das Substrats mit dem Adsorbat und können so Reaktionen wie die Diffusion des Teilchens anregen. Es lassen sich hohe Energiedichten erreichen, welche den Prozess sehr effizient machen können. Diese lassen sich leicht, wie z.B. über die Laserleistung, variieren, was eine vielfältige Kontrolle über das System ermöglicht. Ein weiterer Vorteil ist, dass diese Methode auch bei den gewünschten niedrigen Substrattemperaturen eingesetzt werden kann.

Aus experimentellen Gründen wurden die meisten Untersuchungen im Feld elektronisch induzierter Reaktionen bisher für Desorption von Adsorbaten auf Metalloberflächen durchgeführt, da das Produkt der Anregung relativ einfach, z.B. mit einem Massenspektrometer, detektiert werden kann [2–14]. Die Laserpulse, die hierbei zur Anregung des Substrats verwendet werden, erzeugen für kurze Zeiten (einige 100 fs) extrem hohe elektronische Temperaturen von mehreren 1000 K, die aber ebenso schnell



**Abb. 1.1:** Schematischer Aufbau des Experiments. Die Stufenplätze der Pt(111)-Oberfläche sind selektiv mit CO abgesättigt. Unter Aktivierung mit einem starken Pumplaser wird das Adsorbat angeregt und diffundiert auf die freien Terrassenplätze, was mit dem stufensensitiven SHG-Signal des Probelasers verfolgt werden kann.

wieder abklingen, ohne die Substrattemperatur nennenswert zu erhöhen. Die heißen Elektronen koppeln allerdings mit dem Adsorbat, was zur Desorption führen kann.

Im Gegensatz zur Desorption ist es experimentell viel schwieriger, Platzwechselvorgänge auf Oberflächen zu beobachten. In unserer Arbeitsgruppe wird dafür eine optische Methode, die optische Frequenzverdopplung (SHG) an Oberflächen, eingesetzt. Dabei wird aus einem makroskopischen Signal mikroskopische Information durch die Verwendung von regelmäßigen Stufen auf der untersuchten Probe gewonnen. Aufgrund dieses zusätzlichen Symmetriebruchs an der Oberfläche kann das SH-Signal so detektiert werden, dass es sehr sensitiv auf die Besetzung speziell dieser Plätze ist. Diese Nachweisteknik erlaubt es außerdem, die Änderung der Stufenbesetzung bei Beschuss mit einem intensiven Pumplaserimpuls *in situ* zu verfolgen. Der Aufbau des Experiments ist zur Illustration in Abb. 1.1 schematisch dargestellt. Diese Technik wurde bereits erfolgreich zur Untersuchung des O/Pt-Systems eingesetzt (vgl. [15–17]). Die optische Anregung mit kurzen Laserimpulsen eignet sich außerdem dazu, die Dynamik des Energietransfers von der optischen Anregung in Freiheitsgrade der Adsorbatbewegung zu untersuchen. Dazu wird die Technik der sog. Zweipuls-Korrelation eingesetzt: Dabei werden statt einem Pumpimpuls, wie in Abb. 1.1 gezeigt, zwei Anregungsimpulse verwendet, die zeitlich gegeneinander verschoben werden können. Die Intensitäten der zwei Impulse sind dabei so gewählt, dass durch die Einzelimpulse die Diffusion nur in geringem Maße angeregt wird. Nur wenn die zeitliche Verzögerung der beiden Impulse zueinander kleiner ist als die Energietransferzeit, kommt es zu einer korrelierten Anregung. Diese Methode ermöglicht es, Prozesse auf einer Zeitskala von wenigen fs bis ps zu untersuchen, da die Verzögerung zwischen den Anregungsimpul-



pulsen durch das Durchlaufen einer optischen Verzögerungsstrecke auf einer solchen Skala relativ einfach gegeneinander variiert werden kann.

Diese Methode wird in dieser Arbeit auf ein komplexeres Adsorbat übertragen. Die Verwendung von CO als einem der einfachsten Moleküle mit Modellcharakter für noch komplexere Moleküle führt gegenüber einem atomaren Adsorbat weitere Freiheitsgrade der Bewegung ein. Andere Arbeiten zeigen, dass die Kopplung der verschiedenen Freiheitsgrade eine große Rolle spielt. Es wurde z.B. beobachtet, dass die Anregung der CO-Streckschwingung einen großen Einfluss auf die Desorption von CO auf Kupfer besitzt [18–20]. Die Rotationsbewegung des Moleküls wurde bereits in einer Studie als ursächlich für die Diffusion des Moleküls an den Stufenplätzen einer Pt(533)-Oberfläche identifiziert [21, 22]. Selbst beim atomaren System O/Pt scheint eine Kopplung wichtig zu sein. Die Modellierung gelang hierbei erst mit einem temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten im Bild der elektronischen Reibung, das mit einer anharmonischen Kopplung verschiedener Freiheitsgrade erklärt wurde [23].

In dieser Arbeit wird aber nicht nur die Methodik aufgegriffen und auf ein molekulares System ausgeweitet. Es werden auch verschiedene Präparationen vorgenommen, um die Diffusion sowohl von den Stufenplätzen auf die Terrassen als auch für den umgekehrten Pfad zu aktivieren. Die Verwendung von Stufen der Pt(533)-Oberfläche als Fallen für diffundierende CO-Moleküle bei thermischer Anregung wurde bereits mit Infrarotabsorptions-Spektroskopie (IRAS) dokumentiert [24–26]. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, wie unter Variation der Laserleistung die Diffusion der CO-Moleküle im gleichen Experiment von den Terrassenplätzen auf die Stufe und umgekehrt dirigiert werden kann. Dies ist über einen großen Flussbereich hinweg nur aufgrund der Sensitivität des SHG-Nachweises möglich. Es wird gezeigt, dass dies in zwei verschiedenen Regimen des Laserflusses stattfindet. Für beide Richtungen konnten Zweipuls-Korrelationen bei festem Laserfluss aufgenommen und damit Informationen über den Energietransfer ermittelt werden. Für die Stufendiffusion konnte die Analyse erweitert und für verschiedene feste Laserleistungen Energietransferzeiten ermittelt werden. Damit kann erstmalig in einer Arbeit eine Abhängigkeit dieser Transferzeit von der Laserleistung beobachtet werden.

Die Daten werden mit Modellen beschrieben, welche eine Kopplung der Substrat-elektronen mit dem Adsorbat durch elektronische Reibung beinhalten. Dabei können die experimentellen Ergebnisse nur durch temperaturabhängige Reibung modelliert werden, welche die Multidimensionalität der Kopplung berücksichtigt. Im Gegensatz zu anderen Arbeiten bei festem Fluss können hier die Daten mit einer Modellierung verstanden werden, die eine einheitliche Darstellung aller Daten gewährleistet.

Die Arbeit gliedert sich wie folgt: Kapitel 2 beschreibt die benötigten Grundlagen. In Kapitel 3 werden die experimentellen Aufbauten bezüglich der Ultrahochvakuumapparatur und des Laseraufbaus beschrieben. Kapitel 4 stellt die Daten für die CO-Diffusion von den Stufenplätzen auf die Pt-Terrassen vor, Kapitel 5 beschreibt die experimentellen Befunde für die Terrassendiffusion. Eine gemeinsame Diskussion beider Diffusionspfade findet in Kapitel 6 statt.



## Kapitel 2

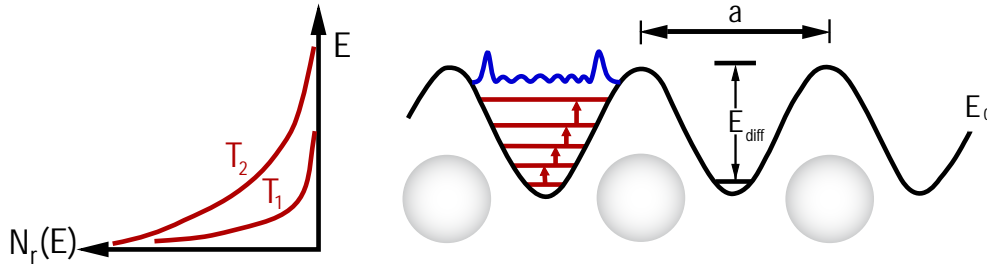
# Grundlagen

Zu Beginn dieses Kapitels steht eine grundsätzliche Einführung in die Oberflächendiffusion (Abschnitt 2.1). Danach wird auf die gängigen experimentellen Methoden zur Detektion von Oberflächendiffusion eingegangen (Abschnitt 2.2), bevor die Methode der Erzeugung der Zweiten Harmonischen („Second Harmonic Generation“, SHG) an Oberflächen im Speziellen in Abschnitt 2.3 vorgestellt wird. Nach einer kurzen Einführung in das CO/Pt(111)-System (Abschnitt 2.4) folgt eine Beschreibung der thermischen Diffusion an diesem System, in der unter anderem eine Übersicht der bisherigen Arbeiten gegeben wird (Abschnitt 2.5). Eine nähere Beschreibung der mittels fs-Laser elektronisch induzierten Prozesse gibt Abschnitt 2.6. Zwei Abschnitte über die Modelle der Energietransferprozesse an einer Oberfläche (Abschnitt 2.7) und der elektronischen Reibung (Abschnitt 2.8) schließen das Kapitel ab.

### 2.1 Grundsätzliches zur Oberflächendiffusion

Der makroskopische und mikroskopische Transport sowie Wechselwirkungen von Materie an Festkörperoberflächen spielt in vielen Anwendungen der heterogenen Katalyse eine fundamentale Rolle. Daher ist detailliertes Wissen über die in vielen Einzelschritten ablaufenden Reaktionen von entscheidender Bedeutung, um etwa das quantitative Ergebnis (die Ausbeute) zu steuern. Hierbei spielt die Diffusion (Mobilität eines Reaktanten) als elementarer Baustein einer an der Oberfläche ablaufenden Reaktion eine bedeutende Rolle. In diesem Kapitel wird auf die Grundzüge der Diffusion eingegangen, um die bisherigen Untersuchungen von Oberflächendiffusion speziell für das CO/Pt(111)-System in geeigneter Weise einzuordnen.

Atome oder Moleküle, die aus der Gasphase in die Nähe einer Metalloberfläche kommen und dort in energetisch günstigen Positionen adsorbieren, finden sich auf dem korrigierten Oberflächenpotential wieder („Potential Energy Landscape“, PES, siehe Abb. 2.1). Die Energiebarriere  $E_{\text{diff}}$  für Adsorbate auf Metalloberflächen, um einen Platzwechsel zu vollführen, liegt typischerweise im Bereich 10 % – 25 % der Desorptionsbarriere  $E_{\text{des}}$  [27]. Die thermische Aktivierung eines Adsorbats findet über die Kopplung von Schwingungsmoden an die Gitterschwingungen des Kristalls statt, typische Versuchsfrequenzen  $\nu$  liegen im Bereich  $\nu = 10^{12} - 10^{13}$  Hz [28]. Man betrach-



**Abb. 2.1:** Adsorbateilchen im Energieminimum eines Oberflächenpotentials (PES) in einem 1-dimensionalen Schnitt. Um einen Platzwechsel zu vollführen, muss durch Ankopplung an die Gitterschwingungen und anschließender Vibrationsanregung die Energie  $E_{\text{diff}}$  aufgebracht werden.

tet zunächst den Fall  $kT \ll E_{\text{diff}}$ : Unterhalb einer bestimmten Substrattemperatur verhält sich das Adsorbat immobil. Somit verbleibt es auf energetisch ausgewählte Adsorptionsplätze hoher Symmetrie eingeschränkt. Wird die Substrattemperatur z.B. durch thermisches Heizen erhöht, kann es durch Vibrationsanregung genügend Energie gewinnen, um einen Platzwechsel zu vollführen. In dieser hier charakterisierten Oberflächendiffusion oder Migration handelt es sich um einen stochastischen Prozess, bei dem die Adsorbateilchen zumeist in den Energieminima verbleiben und nur sehr selten zum nächsten springen (sog. „Random Walk“). Da es sich bei den Sprüngen um unkorrelierte Ereignisse handelt, wird von einem Markov-Prozess gesprochen. Aus der Mittelung über viele Prozesse kann eine Hüpftrate definiert werden. Bei den meisten thermisch aktivierten Prozessen hält man sich in dem gerade beschriebenen Bereich auf. Für den Fall  $kT \sim E_{\text{diff}}$  bzw.  $kT \gg E_{\text{diff}}$  wird der Einfluss der Oberflächenkorrigatur für die sich nahezu frei bewegenden Adsorbateilchen geringer bzw. vernachlässigbar. Die Situation gleicht der einer Brownschen Bewegung in zwei Dimensionen, wodurch die Definition einer Diffusionsrate nicht mehr sinnvoll ist: Für die Adsorbateilchen der Masse  $m$  wird vielmehr ein barriereunabhängiger Diffusionskoeffizient  $D$  definiert, der einen Reibungskoeffizienten  $\gamma$  enthält und

$$D = \frac{k_{\text{B}}T_{\text{subs}}}{m\gamma} \quad (2.1)$$

lautet [29]. Die oben geschilderte stochastische Beschreibung von Hüpfprozessen im random walk führt, wenn man etwa die stochastisch fluktuierenden Sprunglängen berücksichtigen will, auf die sog. „Tracer-Diffusion“. Der zugehörige Diffusionskoeffizient  $D^*$  verknüpft das Quadrat der mittleren Entfernung des Atoms nach dem Sprung vom Ursprung

$$\langle (\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}_0)^2 \rangle \equiv \langle \langle \Delta \mathbf{r} \rangle^2 \rangle \quad (2.2)$$

und  $d$  die Dimensionalität des Systems zu

$$D^* = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta \mathbf{r})^2 \rangle}{2dt} \quad (2.3)$$

(vollständige Beschreibung bei Gomer [1]). Unter der Vereinfachung einer isotropen Oberfläche wird Gleichung 2.3 mit der mittleren Sprungweite  $\lambda$  und den zugehörigen Sprungraten  $\Gamma$  zu

$$D^* = \frac{1}{2d} \Gamma \langle \lambda \rangle^2 t. \quad (2.4)$$

Experimentelle Beobachtungen zeigen schließlich, dass Tracer-Diffusion zumeist einem Arrhenius-Verhalten folgt, wenn Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Adsorbatteilchen vernachlässigt werden können. Somit können Experimente in der Form des für die Oberflächendiffusion fundamentalen und wohlbekannten Ausdrucks

$$D^* = \frac{1}{2d} \nu \langle \lambda \rangle^2 \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_{\text{B}}T}\right) = D_0^* \exp\left(-\frac{E_{\text{diff}}}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (2.5)$$

interpretiert werden. Hierbei bezeichnet  $\nu$  die Versuchsfrequenz, wie sie zu Beginn des Kapitels bereits eingeführt wurde und die oftmals mit der Vibrationsfrequenz des Adsorbats assoziiert wird.  $D_0^*$  bezeichnet den (exponentiellen) Vorfaktor, der beim Überwiegen von Sprüngen zum nächsten Nachbarplatz ( $\lambda \sim 3 \text{ \AA}$ ) universellen Charakter hat und im Bereich  $\sim 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  liegt. Einige gängige experimentelle Methoden zur Untersuchung von Diffusionsvorgängen werden im nächsten Abschnitt vorgestellt, die Resultate für die Diffusion speziell für das CO/Pt(111)-System werden in Abschnitt 2.5 vertiefend dargestellt.

## 2.2 Methoden zur Messung von Oberflächendiffusion

Zur Untersuchung von Diffusion auf Oberflächen wurden zahlreiche Methoden entwickelt: Einige dieser Methoden werden an dieser Stelle genannt und Vor- sowie Nachteile dieser Techniken gegeneinander abgewogen. Konkrete experimentelle Ergebnisse für die Diffusion am CO/Pt-System werden in Abschnitt 2.5 näher vorgestellt.

Es lassen sich zunächst mikroskopische Methoden und optische Techniken unterscheiden. Letztere mitteln immer über makroskopische Bereiche. Die ältesten Methoden wie Feldemissionsmikroskopie (FEM), Feldionenmikroskopie (FIM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) aus jüngerer Zeit sind sensitiv auf einzelne Platzwechselvorgänge von Adsorbaten auf Oberflächen. Die Entwicklung neuer Methoden erwies sich insbesondere in den 80er-Jahren im Fall des STM als bahnbrechend für die gesamte Oberflächenphysik. Hierbei wird der quantenmechanische Tunnelstrom detektiert, der zwischen der Probe und einer Metallspitze fließen kann, wenn sich beide Systeme genügend nahe sind, ohne sich im klassischen Sinn zu berühren. Mittlerweile

kann prinzipiell jede elektrisch leitende Probe *in situ* bei unterschiedlichsten Substrattemperaturen „gerastert“ werden. Mit dieser hochauflösenden Technik bietet sich in natürlicher Weise das Studium dynamischer Vorgänge an, indem etwa in aufeinander folgenden STM-Bildern Platzwechselforgänge identifiziert und ausgewertet werden. Als Beispiel können hier eigene Arbeiten dienen: Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde an den  $D_B$ -Stufenkanten adsorbierter Wasserstoff auf einer Si(001)-Oberfläche thermisch aktiviert und mit STM die atomare Diffusion von den Stufen auf die Terrassen verfolgt [30]. Des Weiteren kann Diffusion auch anhand der Streuung von Teilchen an Oberflächen, wie z.B. im Fall der HAS („Helium Atom Streuung“) oder der HREELS („Hochaufgelöste Elektronenenergie-Verlustspektroskopie“) benutzt, untersucht werden.

Eine Einschränkung mikroskopischer Methoden besteht allerdings in der erreichbaren Zeitauflösung: Das zeilenweise „Abrastern“ der Probe stellt dabei eine grundsätzliche Limitierung dar. Die in dieser Arbeit erreichbare Empfindlichkeit im sub-ps-Bereich ist mit einer mikroskopischen Methode nicht realisierbar.

Um eine größere Zeitauflösung in das System zu implementieren, liegt es nahe, optische Methoden unter Verwendung kurzer Lichtimpulse einzusetzen. Solche Methoden zeichnen sich oft durch besondere Empfindlichkeit z.B. gegenüber Bedeckungsänderungen oder strukturellen Änderungen auf der Oberfläche aus und sind daher für das Studium kurzzeitiger Vorgänge besser geeignet. Um ein bedeckungsempfindliches Signal zu erhalten, wird z.B. mit Konzentrationsgradienten gearbeitet. Beispielfhaft sei die Verwendung von LITD („Laser-induzierte Thermische Desorption“) angeführt: Wenige Laserpulse hoher Energie dienen dazu, auf der Oberfläche einen Bereich zu erzeugen, dessen Adsorbatbedeckung nach dem Laserschuss vernachlässigbar klein ist. Eine nähere Charakterisierung der Rückfüllrate durch Massenspektroskopie derselben Stelle auf der Oberfläche gelingt dann mit einem zweiten LITD-Zyklus. Hieraus kann dann ein Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

Eine deutlich empfindlichere Technik stellt LOD („Linear Optical Diffraction“, Gittermethode) dar. Diese Methode basiert auf der Detektion eines SH-Signals, welches durch ein Adsorbatgitter erzeugt wird. Die Methode lässt sich im Einzelnen wie folgt beschreiben: Bei dieser Technik wird zunächst ein Bedeckungsgradient generiert, indem die Oberfläche mit einem periodischen Adsorbatgitter bedeckt und dessen zeitliche Entwicklung über das Beugungssignal erster Ordnung verfolgt wird. Aus der Zerfallszeit des Signals kann mit dieser Methode der bereits definierte Diffusionskoeffizient  $D_0^*$  bestimmt werden. Ein Vorteil dieser Methode ist die große dynamische Bandbreite der Diffusionskoeffizienten und der Temperatur. Des Weiteren besteht eine hohe Empfindlichkeit gegenüber der Bedeckung sowie die Möglichkeit, auch gerichtete Diffusion (Diffusionsanisotropie) zu vermessen. Die Technik wurde z.B. für die Untersuchung der Wasserstoffdiffusion auf Si(111) verwendet, wo Hüpfraten im Bereich 10/s ermittelt wurden [31]. Sie wurde aber auch schon für Adsorbate auf Metalloberflächen eingesetzt [32] und wird später für die Diskussion des CO/Pt(111)-Systems nochmals

aufgegriffen. Mittels dieser Technik können zwar vertrauenswürdige Informationen verschiedener Diffusionswege z.B. über Stufenkanten erhalten werden. Allerdings liefern beide Methoden, LITD und LOD, keine direkte mikroskopische Information, da Diffusion über makroskopische Skalen beobachtet wird, also typischerweise über viele Terrassen und Stufenkanten hinweg.

Optische Methoden können mikroskopische Informationen über Platzwechselvorgänge liefern, wenn sie zwischen verschiedenen Bindungsplätzen auf der Oberfläche diskriminieren können. Die Infrarotabsorptions-Spektroskopie (IRAS) ist eine solche Methode, die auf dem Unterschied interner Schwingungsfrequenzen verschiedener Adsorptionsplätze beruht. Wird die Probe intern, z.B. durch das Einbringen regelmäßiger Stufen, strukturiert und mit einem Adsorbat bedeckt, kann damit die Analyse noch empfindlicher auf Platzwechselvorgänge werden. Die Intensität der platzspezifischen Absorptionslinien ist ein Maß für die Besetzung der Bindungsplätze, aus deren zeitlicher Entwicklung Rückschlüsse auf Diffusion gezogen werden können.

In der vorliegenden Arbeit wird eine optische Methode zur Charakterisierung von Diffusion herangezogen, die viele Kapazitäten der genannten Methoden verbindet: Wir benutzen die Erzeugung der Zweiten Harmonischen an Oberflächen, SHG. Unter Verwendung einer gestuften Probe kann auch hier aus dem Symmetriebruch an der Oberfläche eine Selektivität auf bestimmte Plätze erreicht werden und aus einer Signaländerung Diffusion ermittelt werden. Diese Methode hat zwei entscheidende Vorteile gegenüber anderen Herangehensweisen: Zum einen kann platzspezifische Diffusion (von Stufenplätzen) *in situ* verfolgt werden und beinhaltet damit die gewünschte mikroskopische Information. Außerdem kann über die Änderung der Laserparameter (wie z.B. des Laserflusses) der Diffusionsprozess gezielt beeinflusst werden. Zum anderen bietet die Verwendung von zeitaufgelösten Methoden wie die der Zweipuls-Korrelation die Möglichkeit, die Dynamik von Prozessen zu untersuchen (vgl. Abschnitt 3.2.1).

## 2.3 SHG als Methode zur Detektion der Diffusion

Die Erzeugung der Zweiten Harmonischen (SHG) ist in der Oberflächenphysik mittlerweile eine häufig verwendete Technik. Ihre weite Verbreitung ist vor allem auf die hohe Oberflächensensitivität und die Möglichkeit, mit ihr auch Eigenschaften von Grenzschichten und Stufen vermessen zu können, zurückzuführen (vergleiche z.B. Referenzen [33, 34]). Neben der Oberflächensensitivität ist ein großer Vorteil der Methode, dass sie nicht invasiv ist und eine Charakterisierung *in situ* erlaubt. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die Methodik gegeben und die für die Messungen benötigten Zusammenhänge werden dargestellt. Für einen vertiefenden Überblick sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [35–39].

Im Unterschied zu Techniken, welche die lineare Antwort verwenden und sensi-

tiv auf die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern reagieren, ist die SHG sehr oberflächensensitiv. Dies lässt sich physikalisch gut mithilfe von Auswahlregeln in zentrosymmetrischen Kristallen verstehen. Die generelle Idee der Methode verdeutlicht Abb. 2.2: Eine fundamentale Welle der Frequenz  $\omega$  generiert unter anderem eine nicht-lineare Polarisation, die zu einer Abstrahlung eines Feldes  $\mathbf{E}(2\omega)$  führt, welches als Signalquelle dient. Die Umrechnung der internen und externen Feldstärken wird durch die Fresneffaktoren berücksichtigt, wie weiter unten genauer diskutiert wird.

Die nicht-lineare Antwort des Systems auf das einfallende elektromagnetische Feld der Frequenz  $\omega$  lässt sich als Polarisation  $\mathbf{P}^{(2)}$  in der Form

$$\mathbf{P}^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)}(2\omega) \mathbf{E}(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (2.6)$$

ausdrücken, die den Suszeptibilitätstensor 2. Ordnung  $\chi^{(2)}$  enthält. Aus diesem Zusammenhang wird ersichtlich, dass bei Medien mit Inversionssymmetrie (also beim Übergang von  $\mathbf{E}(\omega)$  zu  $-\mathbf{E}(\omega)$ ) der Suszeptibilitätstensor  $\chi^{(2)} \equiv 0$  in Dipolnäherung sein muss und damit keine Beiträge vom Festkörper auftreten können. An der Oberfläche jedoch ist die Symmetrie gebrochen, neue Beiträge sind erlaubt. Diese neue Polarisation ist durch den Ausdruck

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{P}_s \delta(z) e^{i(\mathbf{k}_{\parallel}(2\omega)\mathbf{r} - 2\omega t)} \quad (2.7)$$

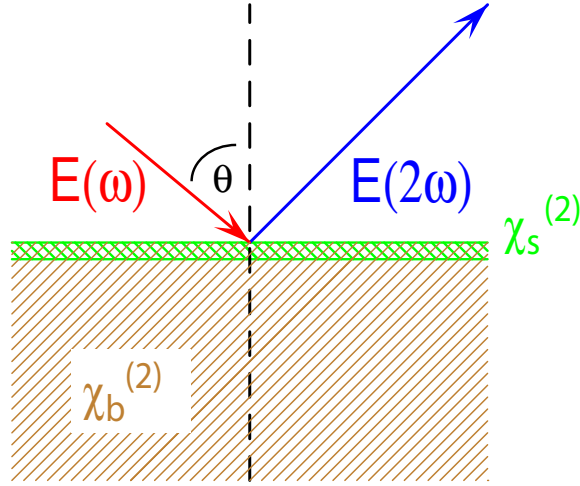
gegeben. Das durch die Polarisation  $\mathbf{P}$  abgestrahlte Feld  $\mathbf{E}(2\omega)$  kann jetzt aus der Wellengleichung bestimmt werden. Bei physikalisch sinnvoller Annahme von Randbedingungen u.a. zur Ausführung der  $\delta$ -Funktion lässt sich die SHG-Intensität in reflektierter Richtung damit zu

$$I(2\omega) = \frac{8\pi^3(2\omega)^2 \sec^2 \theta_{2\omega}}{\hbar c^3 \epsilon_1(\omega) \sqrt{\epsilon_1(2\omega)}} |\mathbf{e}(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : \mathbf{e}(\omega)\mathbf{e}(\omega)|^2 I_1^2(\omega) \quad (2.8)$$

bestimmen. In diesem Ausdruck bezeichnen die Größen  $\mathbf{e}(2\omega)$  und  $\mathbf{e}(\omega)$  die Einheitsvektoren  $\hat{\mathbf{e}}(2\omega)$  und  $\hat{\mathbf{e}}(\omega)$  nach der Korrektur über die Fresneffaktoren,  $I_1(\omega)$  bezeichnet die Strahlungsdichte des einfallenden Laserfeldes. Für die nicht-lineare Suszeptibilität 2. Ordnung ist  $\chi_s$  ein Tensor mit 18 Einträgen. In den meisten Fällen allerdings ist die Anzahl nicht verschwindender unabhängiger Beiträge klein, wenn die Symmetrie der Oberfläche in Betracht gezogen wird. Zusätzlich kann über die Auswahl einer bestimmten Polarisationskombination von eingestrahlttem Laserfeld und detektiertem Signal eine Komponente gezielt bestimmt werden.

In einer mikroskopischen Theorie wird das SHG-Signal durch elektronische Übergänge generiert. Der quantenmechanisch beschriebene Ablauf sieht dabei folgendermaßen aus: Aus dem anfänglich besetzten Zustand  $|g\rangle$  wird ein Elektron über die zwei Zwischenzustände  $|n'\rangle$  und  $|n\rangle$  durch die Absorption zweier Photonen angeregt, bevor es durch die Emission eines Photons  $\hbar\Omega$  wieder in den Grundzustand fällt. Der





**Abb. 2.2:** Eine einfallende elektromagnetische Welle der Frequenz  $\omega$  trifft unter dem Winkel  $\theta$  auf eine Oberfläche auf. Der nicht-lineare Effekt der Zweiten Harmonischen (SHG) führt zum Aufbau einer Polarisation an der Oberfläche und zur Abstrahlung eines elektrischen Feldes, welches von den Fresneffaktoren abhängt und prinzipiell zwei Beiträge von der Oberfläche ( $\chi_s$ ) und vom Festkörper ( $\chi_b$ ) hat.

zugehörige Ausdruck nach [35] besteht somit aus acht mikroskopischen Termen  $\chi_{s,ijk}$  der Form

$$\chi_{s,ijk}^{(2)}(2\omega) = -N \frac{e^3}{\hbar^2} \sum_{g,n,n'} \left[ \frac{\langle g|r_i|n\rangle \langle n|r_j|n'\rangle \langle n'|r_k|g\rangle}{(\Omega - \omega_{ng} + i\Gamma_{ng})(\omega - \omega_{n'g} + i\Gamma_{n'g})} + \dots \right] \rho_g^{(0)}. \quad (2.9)$$

Die mit  $\omega$  bezeichneten Größen stellen die Übergangsenergien, die als  $\Gamma$  bezeichneten Größen die Linienbreiten für die Übergänge zwischen den in den Indizes benannten quantenmechanischen Zuständen dar.  $\rho_g^{(0)}$  beschreibt die Wahrscheinlichkeitsdichte für die Besetzung des Grundzustands. Aus Gleichung 2.9 kann man die resonante Verstärkung ablesen, wenn die Anregungsenergie des eingestrahlten Pumplasers so groß ist wie die Übergangsenergie  $\hbar\omega$ .

### SHG von gestuften (111)-Oberflächen

Durch den zusätzlichen Bruch der Symmetrie durch Stufen etwa an einer (111)-Oberfläche entstehen neue Quellen zur Erzeugung der Zweiten Harmonischen, die zunächst die Beschreibung der Situation verkomplizieren. Allerdings ist das Einführen regelmäßiger Stufen als Quelle für SHG vielversprechend, da das Signal sehr sensitiv auf den Schnittwinkel reagiert. Beispielhaft zu erwähnen ist an dieser Stelle die Arbeit von Lüpke *et al.* [40], in der die bestehende Systematik für SHG und THG („Third Harmonic Generation“) auf zentrosymmetrische Kristalle mit gestuften Facetten nach der Konvention von Sipe erweitert wurde [41, 42].

In erster Näherung werden Stufen in das Modell durch das Auftreten einer zusätzlichen  $C_{1v}$ -Symmetrie entlang einer Spiegelebene rechtwinklig zu den Stufen beschrieben. Unter der Annahme, dass die Terrassen durch die elektronische Struktur der Stufe nur sehr wenig verändert werden – was beispielsweise bei geringer Stufendichte der Fall ist –, kann die nicht-lineare Antwort des Systems auf das eingestrahelte Laserfeld als eine Summe zweier unabhängiger Terme geschrieben werden:

$$\chi_{\text{vicinal}}^{(2)} = \chi'_{\text{terrace}}^{(2)} + \chi_{\text{step}}^{(2)}. \quad (2.10)$$

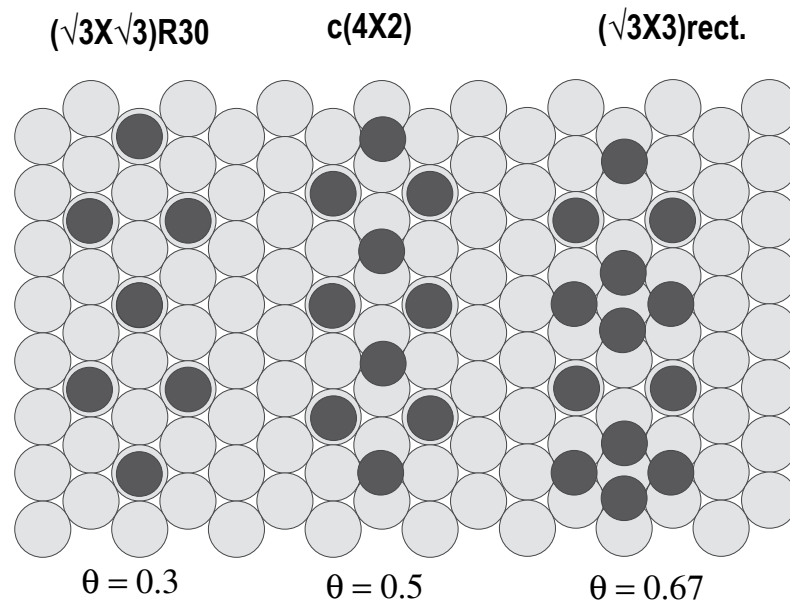
Die nicht-lineare Suszeptibilität des Terrassenanteils unterscheidet sich hierbei nach [40] von derjenigen auf der glatten Oberfläche lediglich durch eine Transformation der Form:

$$\chi'_{ijk}{}^{(2)} = \sum_{\ell,m,n} R_{i\ell} R_{jm} R_{kn} \chi_{\ell mn}^{(2)}. \quad (2.11)$$

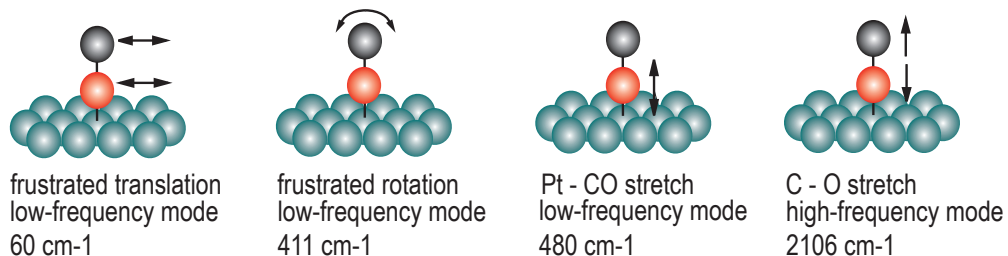
$\{R_{ij}(\alpha_1)\}$  ist dabei die notwendige Transformationsmatrix zwischen dem kubischen Kristall und der  $C_{1v}$ -Symmetrieffläche. Die relativen Anteile der nicht-linearen Antwort von Terrassen- und Stufenanteil kann durch die Variation der Polarisierung des einfallenden Pumplasers verändert werden. Die Wahl dieser Polarisierung bedingt damit die Sensitivität der Methode auf Stufen- bzw. Terrassenplätze der untersuchten Oberfläche. Die Möglichkeit, die Diffusion zu verfolgen, wie sie an nachfolgender Stelle beschrieben wird, basiert auf der Empfindlichkeit der genannten Terme gegenüber Bedeckungsänderungen durch das Adsorbat. Wie dies im Einzelnen praktisch aussieht, zeigen die Abschnitte 4.1.2 und 5.1.

## 2.4 Adsorption von CO auf Pt(111)-Oberflächen

Die Adsorption von CO auf Pt(111) als Beispiel einer Oberfläche im  $fcc$ -Typ dient als Modell für viele molekulare Adsorbat-Metallsysteme. Andere Beispiele für diesen kubisch flächenzentrierten Typ sind Ruthenium und Palladium. Prinzipiell gibt es auf einer  $fcc$ -Struktur folgende Ordnung: Jedes Atom auf einer solchen Oberfläche hat sechs Nachbarn in der gleichen Lage, die Koordinationszahl über alle Lagen ist neun. Es sind außerdem drei Typen von Adsorptionsplätzen denkbar: „on-top“, also direkt auf einem Pt-Atom, Brückenplätze zwischen zwei Atomen und sog. „hollow“-Plätze zwischen drei Atomen. Letztere werden je nach Anordnung der nächstunteren Lage in  $hcp$  (hexagonal dicht gepackt) und  $fcc$  unterschieden. Die Struktur der Bedeckung der Pt(111)-Oberfläche mit molekularem CO ( $1 \text{ ML} \equiv 1.5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) ist eines der am besten charakterisierten Systeme in der Oberflächenphysik [43–45] und wird schematisch in Abb. 2.3 gezeigt: Bei kleinen Bedeckungen werden die on-top-Plätze in  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung besetzt. Bei 0.33 ML überschreitenden Bedeckungen nimmt das auf der Oberfläche repulsive Molekül eine  $c(2 \times 4)$ -Überstruktur ein, wobei je zwei Moleküle auf on-top und zwei Moleküle auf Brückenplätzen gebunden sind.



**Abb. 2.3:** Schematische Darstellung der Strukturen der Adsorption von CO auf Pt(111): Bei 0.3 ML Bedeckung liegt das Adsorbat in  $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Anordnung vor, bevor es bei 0.5 ML eine  $c(4 \times 2)$ -Anordnung einnimmt. Bei einer  $2/3$  ML-Bedeckung besetzt das Adsorbat eine rechteckige  $(\sqrt{3} \times 3)$ -Struktur.



**Abb. 2.4:** Schematische Darstellung der Schwingungsmoden von CO auf Pt(111). Das in rot (Kohlenstoff) und schwarz (Sauerstoff) dargestellte CO-Molekül hat auf der glatten Pt(111)-Oberfläche insgesamt vier experimentell beobachtete Möglichkeiten für Vibrationsmoden: frustrierte Rotation und Translation, interne Streckschwingung und Substrat-Molekül-Streckschwingung.

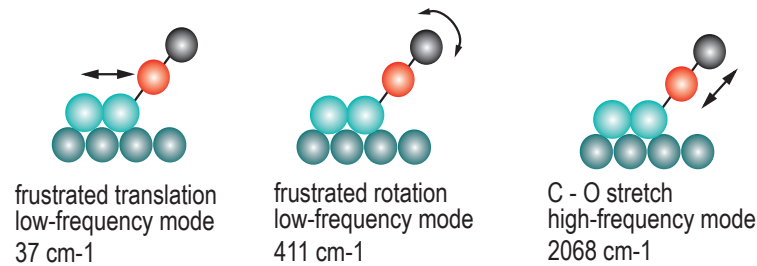
Über eine Bestimmung der platzspezifischen Vibrationsfrequenzen mit IR-Spektroskopie können CO-Moleküle auf verschiedenen Positionen unterschieden werden. Sie werden in der Literatur mit  $\nu_1 = 2106 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 261 \text{ meV}$  (Streckschwingung on-top),

$\nu_2 = 480 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 60 \text{ meV}$  (Pt-CO-Streckschwingung),  $\nu_3 = 411 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 51 \text{ meV}$  (frustrierte Rotation) sowie  $\nu_4 = 60 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 7.4 \text{ meV}$  (frustrierte Translation) angegeben [45–47]. Eine Visualisierung der Moden ist in Abb. 2.4 zu sehen. Bei noch höheren Bedeckungen wird die  $c(4 \times 2)$ -Überstruktur entlang der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung komprimiert, sodass CO die benachbarten Brückenplätze besetzen kann und eine rechtwinklige  $(\sqrt{3} \times 3)$ -Anordnung entsteht.

### 2.4.1 Adsorption auf gestuften Pt(111)-Oberflächen

Je nach Orientierung des Schnitts durch die Oberfläche bezüglich der Stufenfacetten werden gestufte Pt(111)-Oberflächen in drei unterschiedliche Stufentypen unterteilt. Es sind (111)-, (100)- und  $(\bar{1}\bar{1}0)$ -Facetten möglich, die als vier unterschiedliche morphologische Typen vorliegen und auch als A, B, C und D bezeichnet werden. Eine Klassifikation nach den üblicherweise verwendeten Miller-Indizes lautet Pt(114) bzw. Pt(2(111)+ $(\bar{1}\bar{1}2)$ ) für Typ A, Pt(441) bzw. Pt(3(111)+ $(11\bar{2})$ ) für Typ B, Pt(310) bzw. Pt(2(111)+ $(1\bar{1}0)$ ) für Typ C sowie Pt(021) bzw. Pt(1(111)+ $(1\bar{1}0)$ ) für Typ D, wobei sich die letzten beiden nur in der Notation unterscheiden. Der etwas detaillierteren Beschreibung mit Miller-Indizes etwa für Typ A kann direkt entnommen werden, dass sich auf der Oberfläche Terrassen von zwei Atomeinheiten mit einer Stufe in  $(\bar{1}\bar{1}2)$ -Richtung abwechseln. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Oberfläche handelt es sich um eine Pt(11,12,10)-Oberfläche: Die entsprechende Notation lautet Pt(11(111)+ $(11\bar{2})$ ), d.h. elf atomare Einheiten wechseln sich mit einer  $(11\bar{2})$ -Facette ab, was einem Typ B entspricht.

Die Adsorption von CO-Molekülen erfolgt im thermischen Gleichgewicht in der on-top-Konfiguration bei niedrigen Bedeckungen auf den Stufenplätzen der Pt(111)-Oberfläche [45, 48]. Die planar angeordnete Molekülachse nimmt zur  $[111]$ -Ebene einen Kippwinkel von  $\alpha \sim 40^\circ$  ein, das Molekül ist dabei durch Chemisorption über das Kohlenstoffatom an das Substrat gebunden [49]. Die Bindungsenergie ist um 0.35 eV (8 kcal/mol) größer als auf den Terrassenplätzen [24, 25, 48, 50–52]. Die CO-Vibrationsfrequenz  $\nu_1$  an den Stufenplätzen ist aus spektroskopischen Messungen gut bekannt und liegt durch die niedrigere Koordination zu leicht niedrigeren Energien verschoben. Sie ist in der Literatur mit  $\nu_1 = 2067 - 2069 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 256 \text{ meV}$  (Streckschwingung on-top) quantifiziert und ist durch eine Reihe von Experimenten bestätigt [50, 53, 54]. Die Vibrationsfrequenz der Mode der frustrierten Rotation auf den Stufenplätzen, die für die vorliegende Arbeit von Wichtigkeit ist, wird mit  $\nu_3 = 411 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 51 \text{ meV}$  angegeben und ist somit identisch mit dem Wert auf der Terrasse [55]. Backus *et al.* geben für die Mode der frustrierten Translation eine Schwingungsfrequenz von  $\nu_4 = 37 \text{ cm}^{-1} \hat{=} 4.6 \text{ meV}$  an [21]. Eine Übersicht der drei Moden ist in Abb. 2.5 dargestellt.



**Abb. 2.5:** Schematische Darstellung der Schwingungsmoden von CO auf den Stufenplätzen der Pt(111)-Oberfläche. Für das in rot und schwarz dargestellte CO-Molekül sind für diese Arbeit drei experimentell beobachtete Möglichkeiten für Vibrationsmoden wichtig: die frustrierte Rotation und Translation sowie die interne Streckschwingung.

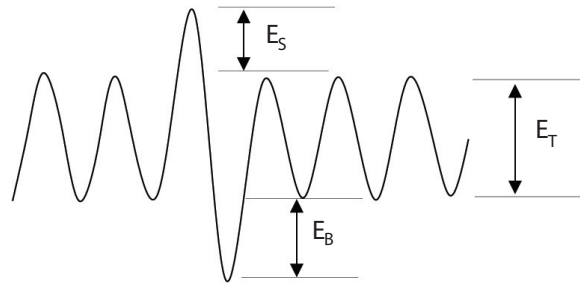
## 2.5 Thermische Diffusion von CO auf gestuften Pt(111)-Oberflächen

### 2.5.1 Bisherige Arbeiten

Es werden im Folgenden die bereits durchgeführten Untersuchungen aus der Literatur bezüglich CO-Terrassen- und Stufendiffusion vorgestellt. Eine zusammenfassende Übersicht findet sich am Ende des Kapitels in den Tabellen 2.1 und 2.2. Die zur Diffusion herangezogenen Methoden wurden bereits vorgestellt (Abschnitt 2.2).

Die ersten veröffentlichten Arbeiten zur Diffusion von CO auf Platin wurden bereits in den 60er-Jahren an diesem System von Lewis und Gomer [56] mittels der Untersuchung durch Feldemissionsmikroskopie (FEM) durchgeführt. Die Methode der FEM wurde bereits in den 30er-Jahren entwickelt und durch die Etablierung von Ultrahochvakuum-Bedingungen (UHV) ermöglicht. Hierbei werden die durch Feldemission aus einer Kathode austretenden Elektronen dazu benutzt, ein Abbild bzw. einen Schatten z.B. einer Wolframspitze zu generieren. Mit dem erzeugten Bild werden sowohl Unebenheiten, die zu einem stärkeren Feld führen, als auch regionale, kristallstrukturbedingte Unterschiede der Austrittsarbeit sichtbar, die (etwa bei zeitlicher Strukturänderung wegen Diffusionsvorgängen) beobachtet werden können. Die Auflösung der Methode liegt bei  $\sim 25 \text{ \AA}$ .

Aufgrund des mangelnden Auflösungsvermögens der Methode konnte Diffusion über eine einzelne Facette der Oberfläche nicht vermessen werden. Es muss vielmehr davon ausgegangen werden, dass die im Schattenwurf nachgewiesene Diffusion über viele Facetten mittelt und die bei einer Bedeckung von  $\theta = 0.5 \text{ ML}$  ermittelte Diffusionsbarriere von 0.438 eV (10.1 kcal/mol) eher qualitativen Charakter hat. Dennoch stellt das Ergebnis dieser ersten, sehr frühen Messung der Diffusionsrate unter dem Gesichtspunkt der Vergleichbarkeit mit späteren Messungen einen wichtigen Eckpfeiler



**Abb. 2.6:** Schematische Darstellung der Schwoebel-Barriere: An der Stufenkante existiert zusätzlich zur Diffusionsbarriere  $E_{\text{diff}} = E_T + E_B$  auf den Terrassen eine Aktivierungsbarriere  $E_S$ . Ihre Ursache liegt in der Verringerung der Koordinationszahl gegenüber Atomen auf der Terrasse. Die Energiebarriere wird Schwoebel-Barriere (ES) genannt.

ler dar. Außerdem wird mit der Arbeit gezeigt, dass der ratenlimitierende Prozess in diesem Fall Diffusion über Stufenkanten ist.

Bei HAS wird die Tatsache ausgenutzt, dass ein Adsorbat, welches an Terrassen oder Defekten gebunden ist, unterschiedliche Streuintensitäten aufweist. Mit HAS wurden zahlreiche Arbeiten unter anderem von Poelsema *et al.* [57] in den 80er-Jahren durchgeführt. Aus der zeitlichen Änderung der Streuintensitäten kann die Populationsentwicklung von schwach gebundenen CO-Molekülen auf Terrassen zu stärker gebundenen Molekülen an Defekten bzw. Stufen verfolgt werden. Damit kann also die Diffusionsrate der Terrassendiffusion bestimmt werden. Als Untersuchungsobjekt dienen hierbei Ionen-gesputterte Pt(111)-Oberflächen, die mit sehr kleinen Bedeckungen belegt wurden (0.025 ML CO); es konnte hierbei eine Barriere von 0.3 eV (7 kcal/mol) extrahiert werden, auch hier ist Stufendiffusion der ratenlimitierende Prozess.

Von Reutt-Robey wurde IRAS zur Vermessung der CO-Diffusion auf einer gestuften Pt(111)-Oberfläche verwendet [24, 25]: Hier wird die Intensität charakteristischer Absorptionslinien zeitlich verfolgt, aus deren Höhe die Population von Stufen- und Terrassenplätzen entnommen werden kann. Aus der zeitlichen Entwicklung der Daten kann die Diffusionsrate für die Terrassendiffusion ermittelt werden. Die so ermittelte Diffusionsbarriere von 0.19 eV (4.4 kcal/mol) ist kleiner als die der bisherigen Arbeiten zur Stufendiffusion, es handelt sich hierbei um reine Terrassendiffusion. Dieser Wert wird als Diskussionsgrundlage für die vorliegende Arbeit verwendet.

Eine weitere Arbeit zur Bestimmung der CO-Diffusion wurde unter Verwendung von LITD durchgeführt [58]: Der ermittelte Wert von 0.542 eV (12.5 kcal/mol) für die Diffusion ist signifikant höher als alle anderen und deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich um einen durch Defekte bzw. Stufen dominierten Prozess handelt.

Der Prozess der CO-Migration und die Verwendung von Stufenkanten als Fallen für diffundierende Moleküle wurde zudem 1993 von Jänsch *et al.* verwendet. Erstmals wurde mit dieser Arbeit ESM („Elektronenstimulierte Migration“) an diesem System beobachtet [26] und später von anderen Arbeiten untermauert [59, 60]. Auf diesen

wichtigen Aspekt, bei dem die unterschiedlichen Bindungsenergien an Stufe und Terrasse ausgenutzt werden, soll an späterer Stelle nochmals zurückgegriffen werden.

In einer Arbeit von Froitzheim [61] wurde HREELS verwendet, um die Adsorbatverteilung auf einer gestuften Pt(111)-Oberfläche zu verfolgen. Aus der zeitlichen Entwicklung der von der Probe elastisch und inelastisch reflektierten Elektronen können Rückschlüsse auf die Diffusion gezogen werden. Wegen der geringen räumlichen Auflösung konnten nur sehr schnelle Vorgänge nachgewiesen werden, sodass das charakterisierte Regime bereits in einem Temperaturbereich liegt, bei der Desorption in Betracht gezogen werden und eine komplexere Auswertung erfolgen muss. Die so ermittelte Barriere spiegelt mit 0.542 eV (12.5 kcal/mol) den Bereich der durch LITD erhaltenen Werte wider, allerdings liegt der Vorfaktor mit  $7.53 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  um einen Faktor 100 höher, was auf neue Mechanismen wie das Auftreten von langen Sprüngen anstelle einzelner Platzwechsel hindeutet.

Eine Serie von aktuellen Messungen mittels optischer Charakterisierung (LOD) von Ma *et al.* soll als Diskussionsgrundlage für die Modellierungen dieser Arbeit dienen, weil in diesen Messungen ein geschlossenes Bild für alle auftretenden Diffusionspfade auf den Stufen und den Terrassen unterschiedlicher CO-bedeckter Pt(111)-Oberflächen geliefert wird (vgl.[62–65]). Deren Resultate werden im Folgenden näher beschrieben. Für die reine Terrassendiffusion wird eine Diffusionsbarriere von  $E_{\text{diff}} = 0.169 - 0.2 \text{ eV}$  [62] in guter Übereinstimmung mit den früheren Arbeiten von Reutt-Robey [24, 25] gefunden, wobei die angegebene Spanne die bedeckungsabhängigen Energiebarrieren im Bereich 0.5 – 0.1 ML angibt. Da für die vorliegende Arbeit etwa Bedeckungen von 10% auf den Terrassen realisiert werden, bei denen nur geringe Wechselwirkungen zwischen den CO-Molekülen vorliegen können, dient  $E_{\text{diff}}(0.5 \text{ ML}) = 0.2 \text{ eV}$  im Folgenden als Parameter.

Für die Stufendiffusion ist eine genauere Betrachtung nötig, um die Nomenklatur zu klären: An der Stufenkante existiert zusätzlich zur Barriere auf den Terrassen  $E_{\text{T}}$  eine Aktivierungsbarriere  $E_{\text{S}}$ , die aus der Verringerung der Koordinationszahl von Stufenatomen gegenüber Atomen auf der Terrasse resultiert (siehe auch Abb. 2.6). Die Energiebarriere wird „Ehrlich-Schwoebel-Barriere“ oder kurz „Schwoebel-Barriere“ genannt. Sie wurde erstmals experimentell von Ehrlich [66] beobachtet und drei Jahre später von Schwobel [67] theoretisch beschrieben. Zusätzlich sind die CO-Moleküle an der Stufenkante stärker gebunden, dieser Term wird durch  $E_{\text{B}}$  repräsentiert.

Damit ergibt sich die Stufenbarriere aus den Arbeiten von Ma *et al.* [64] zu  $E_{\text{step}} = E_{\text{S}} + E_{\text{T}} + E_{\text{B}} = 0.41 \text{ eV}$  (9.4 kcal/mol). Unter Berücksichtigung der Terme  $E_{\text{S}}$ ,  $E_{\text{T}}$  und  $E_{\text{B}}$  können wir eine Barriere für die Diffusion von einem Stufenplatz auf die Terrasse mit  $E_{\text{diff}} = E_{\text{B}} + E_{\text{T}} = 0.5 \text{ eV}$  (11.7 kcal/mol) ermitteln. Diese Annahme wird durch die jüngsten Messungen von Takaoka *et al.* mittels FTIR (Fouriertransformierte IR-Spektroskopie) an Pt(997)-Oberflächen gestützt [60].

$E_m$ (meV)	$E_d$ (meV)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\theta$ (ML)	$T$ (K)	Methode	$E_b$ (eV)	Referenz
	300	$1.9 \cdot 10^{-4.5 \pm 0.5}$	$< 0.05$	150-200	HAS	1.4	[57, 68]
	$170 \pm 30$	$4 \cdot 10^{-7}$	$< 0.03$	90-200	IRAS		[25]
	190	$1.5 \cdot 10^{-6}$	0.006	95-195	IRAS	0.35	[24]
	$260 \pm 10$	$5 \cdot 10^{-7}$	0.01	273-373	HAS		[69]
$155 \pm 30$			0.11	37-42	IRAS		[70]
	540	$7.5 \cdot 10^{-2}$		480-520	HREELS		[61]
	$204 \pm 4$	$1.4 \cdot 10^{-6}$	$0.1 - 0.67$	130-320	LOD		[62]

**Tab. 2.1:** Übersicht über Diffusionsmessungen von CO auf glatten Pt(111)-Oberflächen. Verwendete Abkürzungen: Diffusionsbarriere  $E_m$  (kollektive Diffusion), Diffusionsbarriere  $E_d$ , Diffusionskoeffizient  $D_0$ , Bindungsenergie  $E_b$  und CO-Bedeckung  $\theta$ .

$E_d$ (meV)	$D_0$ (cm <sup>2</sup> /s)	$\theta$ (ML)	$T$ (K)	Methode	Referenz
438	$10^{-7}$	0.5	250-300	FEM	[56]
$304 \pm 13$	$1.9 \cdot 10^{-4.5 \pm 0.5}$	$< 0.05$	150-200	LOD	[62]
540 – 550	0.6 – 1.2	0.1 – 0.4	320-360	LITD	[58]
$330 \pm 13$	$2.1 - 2.8 \pm 1.4 \cdot 10^{-4}$	0.3 – 0.5	130-320	LOD	[62]
$470 \pm 3$	$6.4 \cdot 10^{-4}$	0.3 – 0.5	130-320	LOD	[64]
540 – 550	0.6 – 1.2	0.1 – 0.4	320-360	LITD	[58]

**Tab. 2.2:** Übersicht über Diffusionsmessungen von CO auf gestuften Pt(111)-Oberflächen. Verwendete Abkürzungen: Diffusionsbarriere  $E_d$  (meV) und CO-Bedeckung  $\theta$ .

## 2.6 Elektronisch induzierte Prozesse

In diesem Kapitel werden die Grundzüge der Modelle für die Betrachtung elektronisch induzierter Prozesse vorgestellt, die später genauer auf das CO/Pt(111)-System übertragen werden sollen. Nach einer kurzen Motivation der grundlegenden Energietransferprozesse an einer Oberfläche unter Einstrahlung kurzer (fs-)Laserpulse soll daraus ein Modell für die fs-laser-induzierte Diffusion entwickelt werden, wie es zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse in Kapitel 4 und 5 benötigt wird. Generell findet die indirekte Anregung eines laser-induzierten Prozesses in zwei Stufen statt: Zunächst wird die Dynamik des heißen Elektronengases modelliert. Die Beschreibung dieses Schritts ist Thema dieses Abschnitts. In einem zweiten Teil wird die Ankopplung der Anregung an das Adsorbatsystem über die Verwendung der elektronischen Reibung vorgenommen. Mit diesem Schritt befasst sich der nächste Abschnitt (vgl. Abschnitt 2.7).



### 2.6.1 Oberflächenreaktionen und Energietransfermechanismen

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die auf einer Oberfläche unter Einstrahlung eines Laserfeldes ablaufenden Prozesse, wobei besonderes Augenmerk auf diejenigen Prozesse gelegt wird, die nicht thermisch aktiviert, sondern elektronisch induziert ablaufen. Hierbei wird zwischen adiabatischen und nicht-adiabatischen Prozessen unterschieden. Eine genauere Erläuterung der hier verwendeten Begrifflichkeiten folgt an späterer Stelle.

Die Motivation zur Betrachtung solch kurzlebiger Prozesse liegt auf der Hand, wenn man sich genauer mit der relevanten Zeitskala der Prozesse beschäftigt: Mit der Erzeugung möglichst kurzzeitiger Pulse stehen standardmäßig 10 – 100 fs kurze Laserpulse mit mittleren Leistungen im Wattbereich zur Verfügung, was eine direkte Anregung der Reaktanden auf der Zeitskala chemischer Prozesse ermöglicht; die zeitliche Auflösung ist einzig durch die Kürze der Pulse bedingt. Des Weiteren ist über die Anregung eines thermischen Nicht-Gleichgewichts eine neue Klasse physikalisch interessanter Effekte zugänglich.

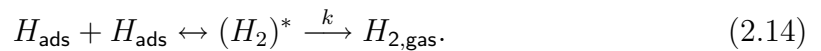
Im Fall eines der Standardbeispiele der Oberflächenchemie, der Desorption eines Wasserstoffmoleküls von einer Oberfläche (vgl. [71]), wird die zugehörige Reaktionsgleichung durch



beschrieben. Für die Geschwindigkeitskonstante gilt ein empirischer Zusammenhang in Form einer Arrhenius-Beziehung nach

$$k = k_0 e^{-E_a/(k_B T)}, \quad (2.13)$$

in welche die Temperatur des Substrats  $T$ , die Boltzmannkonstante  $k_B$  und die zur Aktivierung benötigte Energie  $E_a$  eingehen [72]. Die empirischen Parameter können im Rahmen der Theorie des sog. Übergangszustands (TST, „Transition State Theory“) bestimmt werden, wobei angenommen wird, dass während der Reaktion ein Gleichgewicht zwischen dem angeregten Übergangszustand  $(H_2)^*$  und den Reaktanden besteht [73]



Alle Energieniveaus des Systems sind vom Grundzustand aus mit geringer werdender Wahrscheinlichkeit statistisch besetzt (thermische Boltzmannverteilung). Unter der Annahme der Born-Oppenheimer-Näherung (diese Näherung besagt, dass die Kernbewegung auf der Zeitskala der elektronischen Bewegung als statisch angenommen werden kann) gilt für die betrachtete Reaktion, dass die einzelnen Energieaustauschprozesse schneller ablaufen als die Elementarschritte der Reaktion, was auch als sog. *adiabatische* Näherung bezeichnet wird. Kerne und Elektronen sind in diesem Bild also vollständig voneinander entkoppelt, eine Anregung des Elektronengases führt

somit nicht zu einer Kernbewegung und umgekehrt [74]. Eine Vielzahl an Energiedissipationsprozessen lässt sich in diesem Bild nicht verstehen und kann erst dann beschrieben werden, wenn man *nicht-adiabatische* Prozesse zulässt. Einige Beispiele aus der aktuellen Forschung sollen an dieser Stelle genannt werden:

- **Emission von Exo-Elektronen:** Bei der Adsorption eines Partikels wird ein Teil der Energie dazu verwendet, hochenergetische Elektronen auszusenden (z.B. O<sub>2</sub>/Cs [74, 75]).
- **Elektromagnetische Energieabstrahlung:** Begleitend zur Aussendung von Exo-Elektronen oder auch als eigenständiger Prozess kann es zur Chemilumineszenz kommen, einer Abstrahlung von Photonen aus dem Substrat [74].
- **Elektron-Loch-Paar-Erzeugung:** Während die beiden oben beschriebenen Reaktionen stark exotherm sind, treten nicht-adiabatische Prozesse auch bei weniger exothermen Reaktionen auf. Hier führt diese Form der Energiedissipation allerdings zumeist zur Erzeugung niederenergetischer Elektron-Loch-Paare (z.B. H/Cu oder H/Ag [76]).

## 2.6.2 Nicht-adiabatische Prozesse

Bei thermisch aktivierten Prozessen erfolgt die Reaktion durch die Anregung von Adsorbatschwingungen (vgl. Abschnitt 2.1). Im Gegensatz dazu findet die Chemie der in dieser Arbeit betrachteten Prozesse hauptsächlich im Feld der nicht-adiabatischen Zustandsänderungen statt [74, 75, 77]. Zur theoretischen Modellierung wurden zwei grundsätzlich zunächst verschiedene Ansätze entwickelt: die Beschreibung über elektronische Übergänge sowie die Herangehensweise über die elektronische Reibung. Beide Ansätze sollen an dieser Stelle kurz beschrieben werden, letztere erfährt insbesondere in Kapitel 4.2 detailliertere Behandlung.

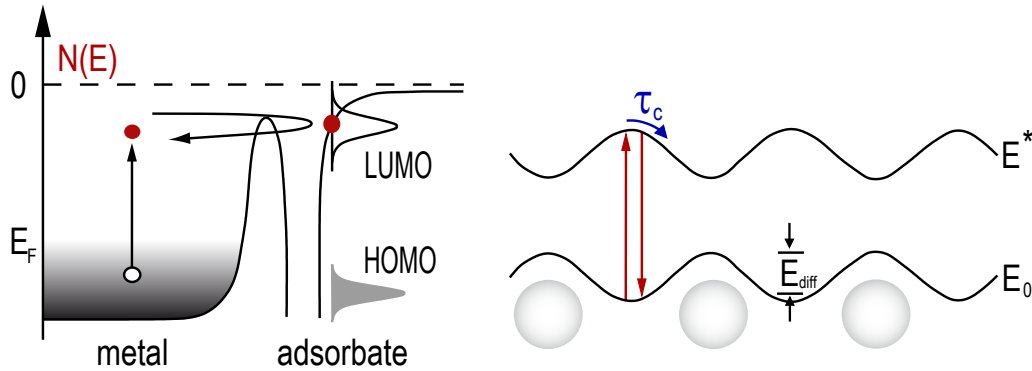
### Elektronische Zustandsänderungen: DIET und DIMET

Durch die Bindung eines Adsorbats an ein Substrat stehen dem Adsorbat Kanäle für Energiedissipation zur Verfügung, über die Ladung und Energie ausgetauscht werden können. Energieaustausch ist dabei z.B. als elektronische Reibung zu verstehen. Eine Möglichkeit der Beschreibung solcher Prozesse sind dabei die elektronisch induzierten Zustandsänderungen. Zur deren Beschreibung wurden zwei zunächst widersprüchlich scheinende Ansätze verwendet, die sich effektiv vor allem im gültigen Energiebereich unterscheiden: Eine Darstellung erfolgte bei Persson und Persson [18]; sie gilt für tief liegende Zustände und setzt sich mit der elektronischen Reibung als einer Kopplung von Elektron-Loch-Paaren und Adsorbatschwingungen auseinander. Diese wird

im nächsten Abschnitt genauer skizziert. Eine zweite Beschreibung für höher liegende Resonanzen erfolgte durch Misewich, Heinz und Newns im Sinne einer DIMET-Beschreibung [78] und gilt für energetisch höher liegende Zustände. Diese wird in diesem Abschnitt vertieft.

Der nun folgenden Betrachtung liegt die Tatsache zugrunde, dass den betrachteten Reaktionen eine elektronische Zustandsänderung dergestalt vorausgeht, dass das Elektronengas des Metalls durch kurze Laserpulse aufgeheizt wird. Die Anregungsdichte ist damit groß genug, dass über später genauer zu spezifizierende Kopplungsmechanismen einem Adsorbat diejenige Energie zur Verfügung gestellt wird, die zu einer Oberflächenreaktion führt. Die im Folgenden beschriebenen Modelle für elektronisch stimulierte Oberflächenreaktionen wurden ursprünglich für die Desorption („Elektronisch Stimulierte Desorption“, ESD) entwickelt, können aber unter Modifikation der PES auch auf die Diffusion übertragen werden. Im erstmals durch Menzel, Gomer und Redhead (MGR-Modell) [79, 80] für die Desorption beschriebenen Bild des DIET („Desorption Induced by Electronic Transitions“) führt ein einzelner Franck-Condon-Übergang für das angeregte Adsorbat aus dessen Grundzustand heraus bereits zur Desorption. Es wird dabei angenommen, dass der angeregte Zustand von ionischer oder anti-bindender Natur ist [81]. Die Grundzüge der DIMET-Beschreibung als Anregung einer Adsorbatresonanz über multiple elektronische Anregungen via Franck-Condon-Übergänge bei Misewich, Heinz und Newns [78] stellen somit eine Erweiterung der DIET-Beschreibung dar.

Die hier betrachteten Übergänge zwischen einzelnen PES-Kurven sind ebenfalls hochangeregter Natur, was sie von der später betrachteten Beschreibung der elektronischen Reibung klar abgrenzt (vgl. Abschnitt 2.8.1). Dies führt aufgrund starker Kopplung mit dem Substrat zu einer extremen Kurzlebigkeit der Prozesse. Die Anregung eines einzelnen Übergangs im DIET-Bild ist relativ ineffizient (das Adsorbat hält sich nur für sehr kurze Zeit in der angeregten PES auf, ein Zurückfallen in den Grundzustand ist der wahrscheinlichste Prozess). Dies wird durch die DIMET-Annahme vieler angeregter Übergänge, die durch die energetische Bandbreite des Pump-Lasers realisiert wird, verbessert. Ein Nachteil bei der Anwendung dieser Theorie ist das Faktum, dass in vielen Systemen parameterfreie Energieoberflächen (PES) fehlen, sodass sich mit dieser Methode keine quantitativen Vorhersagen treffen lassen können. Im Rahmen der Diffusion lässt sich die DIET-Situation leicht modifiziert beschreiben: Durch die erzeugten heißen Elektronen wird das Adsorbat aus seinem höchsten besetzten molekularen Orbital (HOMO) der Energie  $E_0$  heraus angeregt. Es vollführt auf einer angeregten Energiepotentialfläche  $E^*$  z.B. im niedrigsten unbesetzten molekularen Orbital (LUMO) für eine Zeit  $\tau$  eine Bewegung aus, die zur Diffusion des Adsorbats führen kann. Dieses Modell kann ebenfalls als DIET (durch elektronische Anregung induzierte Diffusion) bezeichnet werden und ist in Abb. 2.7 schematisch skizziert. Die kritische Verweilzeit  $\tau_c$ , die benötigt wird, um tatsächlich nach der Anregung die Diffusionsbarriere  $E_{\text{diff}}$  zu überwinden, ist in einem solchen angeregten Zustand



**Abb. 2.7:** Schema eines elektronisch angeregten Diffusionsprozesses (DIET) auf einer Metalloberfläche: Die auf die Oberfläche treffenden Pulse führen zur Bildung von heißen Elektronen (rot), die das Adsorbat auf ein höheres energetisches Level anregen, z.B. vom HOMO zum LUMO. Auf dieser angeregten PES führt es eine Bewegung aus, die zur Abregung des Adsorbats unter Emission von Photonen in den Grundzustand oder zum Platzwechsel führen.

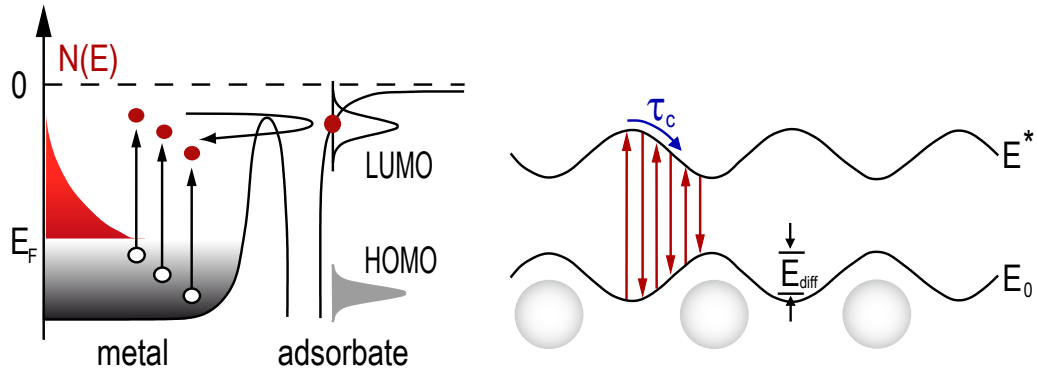
typischerweise kürzer als die Lebensdauer eines solchen Zustandes ( $\tau_c \ll \tau_e$ ). Dieser Prozess ist daher sehr ineffektiv, aber nachweisbar, wie etwa für das NO/Pd(111)-System [78] im Fall der Desorption von NO beschrieben. Für Zeiten größer als  $\tau_c$  gilt für die Reaktionswahrscheinlichkeit  $P$  eine exponentielle Abhängigkeit nach

$$P \propto e^{\tau/\tau_c}, \quad (2.15)$$

sodass die Quanteneffizienz einer solchen Reaktion typischerweise sehr gering ist. Verbessert wird diese, indem man mehrere Übergänge unterschiedlicher Energie in Betracht zieht (DIMET), wie sie durch einen gepulsten fs-Laser bezüglich der Anregungsdichte und energetischer Breite durchaus zur Verfügung gestellt werden können (vgl. Abb. 2.8). Diese Modellierung wurde erstmals von Misewich für die Desorption von NO/Pt(111) vorgenommen [78]. Hierbei führt eine Vielzahl elektronischer Übergänge der Anzahl  $n$  zu einer erhöhten Reaktionswahrscheinlichkeit, die näherungsweise mit

$$P \propto e^{n\tau/\tau_c} \quad (2.16)$$

angegeben wird [78] und somit eine sehr viel stärkere Effizienz als eine DIET-Anregung aufweist. Der Vergleich beider Ansätze lässt sich wie folgt zusammenfassen:



**Abb. 2.8:** Schema eines elektronisch angeregten Diffusionsprozesses durch multiple Anregung (DIMET) auf einer Metalloberfläche: Die Pulse führen zur Bildung von heißen Elektronen, die das Adsorbat mehrfach auf ein energetisch höher liegendes Niveau  $E^*$  anregen. Auf dieser angeregten PES führt es eine Bewegung aus, die zur Abregung des Adsorbats unter Photonenemission in den Grundzustand oder zum Platzwechsel des Adsorbats führen können.

- Die DIMET-Beschreibung überbrückt die Lücke zwischen klassisch rein thermisch gesteuerten und laser-induzierten Oberflächenreaktionen (DIET).
- Die Desorptionsraten für DIET und DIMET unterscheiden sich oft um mehrere Größenordnungen ( $P_{\text{DIMET}} \gg P_{\text{DIET}}$ ).
- Mit der Modellierung durch DIET und DIMET-Prozesse lassen sich elektronisch induzierte Prozesse qualitativ beschreiben und verstehen. Die Vorhersage quantitativ zuverlässiger Daten ist aufgrund vieler Parameter (realistische PES, Kopplung, Freiheitsgrade des Adsorbats) schwierig.
- Von ihrer elektronischen Natur her wird für DIMET-Prozesse eine kurze Energietransferzeit vorhergesagt, die in Zweipuls-Korrelationen für die Desorption bereits bestätigt wurde, vgl. z.B. Budde *et al.* [3].
- Übergreifendes Charakteristikum von DIMET-Anregungen ist eine nicht-lineare Abhängigkeit vom Laserfluss, wohingegen sich für DIET-Anregungen ein lineares Verhalten finden lässt [82].

Insbesondere der letzte Punkt ist von immenser Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit und wird an späterer Stelle nochmals vertieft, siehe Kapitel 4 sowie 6.

### Charakteristika des DIMET-Mechanismus

Die Schwingungsanregung eines Adsorbats durch den DIMET-Prozess steht in direkter Konkurrenz zum Prozess der Relaxation in den elektronischen Grundzustand. Die vollständige Schwingungsrelaxation dauert i.A. einige ps [83]. Damit eine Bewegung in einer Trajektorie im angeregten PES durch multiple elektronische Anregungsprozesse zumindest für einen kleinen Teil der Adsorbate stattfinden kann, um sich in angeregten Zuständen akkumulieren zu können, sind sehr hohe elektronische Anregungsdichten nötig. Diese – also ein Elektronengas aus heißen, thermalisierten Fermi-Dirac-Verteilungen – lassen sich in Metallen für einige ps durch die Absorption kurzer fs-Laserpulse generieren. In der vorliegenden Arbeit liegen typische Laserflüsse um einige  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  vor. Bei 1.55 eV Photonenenergie (800 nm) entspricht dies einer auf die Oberfläche treffenden Anzahl von 4 Photonen pro  $\text{\AA}^2$  während der Dauer eines Laserpulses (60 fs).

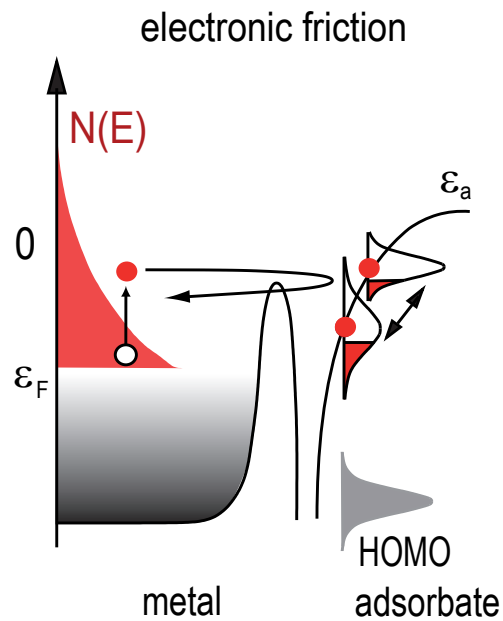
Nachfolgend sind einige Referenzen für Oberflächenreaktionen aufgeführt, in denen die Desorption zweiatomiger Moleküle (CO, NO, O<sub>2</sub>) mithilfe des DIMET-Mechanismus erfolgreich beschrieben wurden: [2–4, 6, 8–10, 78, 82, 84]. Alle Arbeiten haben mehrere grundlegende Befunde:

- (i) Eine nicht-lineare Abhängigkeit der Desorptionswahrscheinlichkeit  $P_{\text{des}}$  vom absorbierten Laserfluss  $F$  ( $P_{\text{des}} \propto F^n$ , wobei  $3 < n < 8$ ).
- (ii) Ein rapider Abfall der Desorptionswahrscheinlichkeit in Zweipuls-Korrelationsexperimenten mit einer typischen Halbwertsbreite im Bereich 0.3 – 2 ps [3, 8, 10].
- (iii) Eine starke interne Vibrationsanregung der desorbierten Moleküle [2, 10].
- (iv) Verzweigungsverhältnisse zwischen verschiedenen Reaktionspfaden, stark abweichend von denen herkömmlicher optischer Anregung (ns-Pulse, *cw*-Licht) [83–85].

Da jegliche anfängliche Kohärenz der Elektronen in DIMET-Prozessen verschwindet und die multiplen Anregungen ohnehin für genaue Modellierungen mittels Trajektorienberechnungen zu komplex sind, muss für eine Modellierung ein anderer Weg gegangen werden. Abhilfe schafft hier eine Beschreibung der Prozesse durch einen makroskopischen Energiefluss zwischen Substrat und Adsorbat wie in Reibungsmodellen, wie sie später in Kapitel 4.2 diskutiert werden.

### Einführung in Modelle der elektronischen Reibung

Die beiden Modelle für elektronisch induzierte Zustandsänderungen unterscheiden sich effektiv im gültigen Energiebereich: Der zuvor motivierte Ansatz der Modellierung im



**Abb. 2.9:** Illustration für den Ansatz der elektronischen Reibung: Für niederenergetische Level kann die Reibung über das Oszillieren des Adsorbatzustandes beschrieben werden. Die zeitliche Besetzungsvariation des Adsorbatzustandes führt dabei zur Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren im Metall, was einem Strom entspricht, der der Schwingung entgegenwirkt.

Sinne einer DIMET-Beschreibung lässt sich gut für energetisch hoch liegende Zustände anwenden und wenn nur sehr wenige Übergänge vorliegen. Er ist ebenfalls vorteilhaft, wenn sich das Adsorbat die meiste Zeit in einem Zustand der PES aufhält. Treten viele elektronische Übergänge auf, die verschiedenen Franck-Condon-Übergängen unterschiedlicher Energie entsprechen, führt dies zu einem effektiven Heizen des Adsorbats im Grundzustand. In diesem Bereich erreicht das DIMET-Modell die Grenze seiner Beschreibbarkeit und trifft auf das Modell der elektronischen Reibung, welches eine solche Situation besser klassifiziert. Diese Modellierung stammt von Persson und Persson [18] und behandelt die Reibung adiabatisch; sie ist eine sehr gute Beschreibung für tief liegende Zustände. Das Auftreten einer elektronischen Reibung kann auch als Dämpfungsprozess der Adsorbatschwingungen nach dem Newns-Anderson-Modell modelliert werden [86]. Konkret versteht man darunter das Einsetzen einer Dämpfung durch die zu einer effektiven elektronischen Reibung führenden Generation von Elektron-Loch-Paaren. Ein Schema ist in Abb. 2.9 dargestellt: Die Oszillation des Adsorbats im Oberflächenpotential führt über die zeitliche Veränderung der elektronischen Besetzung zur Anregung von Elektron-Loch-Paaren im Metall. Die elektronische Reibung kann somit als Strom verstanden werden, der dem Oszillieren eines Adsorbats entgegenwirkt. Der Prozess stellt somit die inverse Reaktion zur elek-

tronischen Anregung eines Adsorbats dar. Ein schematischer Vergleich dieser beiden Ansätze ist in den Abb. 2.8 und Abb. 2.9 zu finden.

## 2.7 Modellierung der Energietransferprozesse

In diesem Kapitel werden die Grundzüge der Modelle für die Modellierung mittels des Zwei- und Dreitemperaturmodells (2TM/3TM) vorgestellt, die später genauer auf das CO/Pt(111)-System übertragen werden sollen. Nach einer kurzen Motivation der grundlegenden Energietransferprozesse an einer Oberfläche unter Einstrahlung kurzer (fs-)Laserpulse wird daraus ein Modell für die laser-induzierte Diffusion entwickelt, wie es zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse aus Kapitel 4 und Kapitel 5 benötigt wird.

### 2.7.1 Beschreibung von Metallen unter optischer Anregung

An der Grenzfläche zwischen Metall und Vakuum kann eine auf das Substrat treffende elektromagnetische Welle gebrochen, reflektiert bzw. absorbiert werden; eine detaillierte Beschreibung findet sich in der klassischen Elektrodynamik. Diese makroskopischen Effekte beruhen auf mikroskopischen Reaktionen, die aus der elastischen und unelastischen Wechselwirkung (Streuung) der eingestrahnten Photonen mit den Elektronen des Metalls herrühren. Elementaranregungen sind Plasmonen (kollektive Anregung des Metalls) und Elektron-Loch-Paare (Exzitonen). Nach einer Anregung, wie sie durch die Absorption eines Photons entsteht, relaxiert das Metall durch Elektron-Elektron-Streuung, Elektron-Phonon-Streuung sowie ballistische und thermische Diffusion wieder ins thermische Gleichgewicht. Die relativ kompliziert miteinander wechselwirkenden Systeme lassen sich in der Terminologie des Zweitemperaturmodells unter später genauer spezifizierten Annahmen als die Interaktion zweier Wärmebäder (Phononen und Elektronen) phänomenologisch beschreiben und sind schematisch in Abb. 2.10 dargestellt.

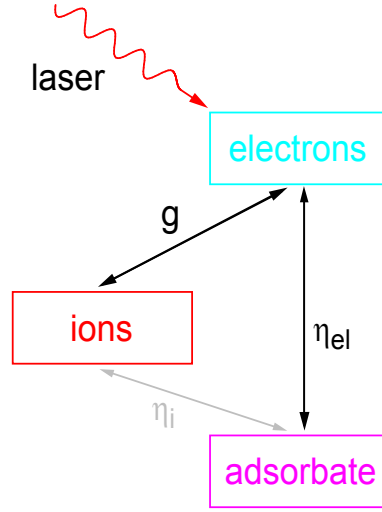
Namensgebend für das Zweitemperaturmodell ist die Tatsache, dass aus der statistischen Besetzung der Elektronen und Phononen (resp. der Ionenrümpfe) in den jeweiligen Bädern auf die möglichen energetischen Zustände des Systems dem Bad zu jedem möglichen Zeitpunkt eine Temperatur (Elektronentemperatur  $T_{el}$  bzw. Gittertemperatur  $T_i$ ) zugeschrieben wird. Die Energieverteilung für das Elektronensystem wird hierbei durch eine Fermi-Dirac-Statistik mit

$$f_{\mathbf{k}} = \left( e^{\frac{E_{\mathbf{k}} - E_F}{k_B T_{el}}} + 1 \right)^{-1}, \quad (2.17)$$

das phononische System über eine Bose-Einstein-Statistik mit

$$N_{\mathbf{k}} = \left( e^{\frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{k_B T_i}} - 1 \right)^{-1} \quad (2.18)$$





**Abb. 2.10:** Schema des erweiterten 2TM (sog. Dreitemperaturmodell, 3TM) auf einer Metalloberfläche unter Anregung mit kurzen Laserpulsen: Die in die Oberfläche eindringenden Pulse führen zur Bildung von Elektron-Loch-Paaren, das angeregte Elektronensystem der lokalen Temperatur  $T_{\text{el}}(z,t)$  wechselwirkt über Elektron-Phonon-Streuung ( $g$ ) mit dem Gitter und mit dem Adsorbat der Temperatur  $T_{\text{ads}}$  über die elektronische Reibung  $\eta_{\text{el}}$ . Das Phononensystem bildet die Temperatur  $T_{\text{i}}(z,t)$  aus und wechselwirkt ebenfalls mit dem Wärmebad des Adsorbats über  $\eta_{\text{i}}$ .

beschrieben. Die im Folgenden verwendete Beschreibung als zwei miteinander gekoppelte Diffusionsgleichungen für eine Dimension wurde schon in den 50er-Jahren von Anisimov [87] entwickelt und ist als 2TM bekannt:

$$C_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{el}} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{\text{el}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{el}} \right) - g(T_{\text{el}} - T_{\text{i}}) + S(z, t) \quad (2.19)$$

$$C_{\text{i}} \frac{\partial}{\partial t} T_{\text{i}} = \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_{\text{i}} \frac{\partial}{\partial z} T_{\text{i}} \right) + g(T_{\text{el}} - T_{\text{i}}) \quad (2.20)$$

Die gekoppelten Gleichungen für die beiden Temperaturbäder beschreiben in dieser Formulierung, dass sich Temperaturänderungen für die Elektronen und Phononen durch drei Effekte einstellen können: Die einzelnen Terme in den Gleichungen 2.19 und 2.20 sind in der Betrachtung der Energiebilanz des Gesamtsystems als zusammengesetzt aus thermischer Diffusion (1. Term), Elektron-Phonon-Kopplung (2. Term) und der Anregung durch das Laserfeld (Quellterm  $S(z, t)$ ) zu verstehen. Für das phononische Subsystem entfällt dieser letzte Term unter der Annahme, dass das anregende Feld nur an die Elektronen koppelt. Dies erklärt die Asymmetrie der beiden über den zweiten Term miteinander gekoppelten Differentialgleichungen. Des Weiteren ist eine Änderung im Vorzeichen für die Elektron-Phonon-Kopplung zu beachten: Energie wird dem Elektronensystem durch die Wechselwirkung entnommen (negatives Vorzeichen) und dem Phononensystem zugeführt (positives Vorzeichen).

Die Bedeutung der hierbei auftretenden Materialparameter, die Elektronen- (Index „el“) und Phononenbad (Index „i“) beschreiben (spezifische Wärmekapazität des Elektronengases  $C$ , Leitfähigkeit  $\kappa$  und Elektron-Phonon-Kopplungskonstante  $g$ ) soll im Folgenden herausgestellt werden. Die numerischen Werte der in diesem Satz gekoppelter Differentialgleichungen vorkommenden Materialkonstanten sind am Ende des nächsten Abschnitts (Tabelle 2.3) zu finden.

### Wärmekapazitäten und Leitfähigkeiten

Zur Beschreibung und Modellierung der elektronisch induzierten Diffusion im Zweitemperaturmodell spielen die Materialparameter eines Metallsubstrats eine entscheidende Rolle; daher soll in diesem Kapitel eine kurze Übersicht und kurze Diskussion beachtenswerter Zusammenhänge gegeben werden.

Die spezifische elektronische Wärmekapazität  $C_{\text{el}}(T_{\text{el}})$  ergibt sich mittels der elektronischen Wärmekapazität  $\gamma$  nach Referenz [88] zu

$$C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \gamma T_{\text{el}}. \quad (2.21)$$

Die elektronische Leitfähigkeit  $\kappa_{\text{el}}$  ist gegeben durch

$$\kappa_{\text{el}} = \frac{1}{3} v_{\text{F}}^2 C_{\text{el}}(T_{\text{el}}) \tau \quad (2.22)$$

mit der Fermigeschwindigkeit  $v_{\text{F}}$  und der Relaxationszeit  $\tau$  der Elektronen [88]. Generell kann die Streurrate  $\tau$  in zwei Anteile zerlegt werden, einen Elektron-Phonon-Anteil sowie einen Elektron-Elektron-Anteil:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{el-el}}} + \frac{1}{\tau_{\text{el-i}}} = AT_{\text{el}}^2 + BT_{\text{i}} \quad (2.23)$$

mit den Materialkonstanten  $A$  und  $B$  [89]. Unter der Annahme nicht zu extremer Anregungsbedingungen ist Letztere durch Phononenstreuung dominiert. Somit ergibt sich für die thermische (elektronische) Leitfähigkeit der Ausdruck

$$\kappa_{\text{el}} = \kappa_0 T_{\text{el}} / T_{\text{i}} \quad (2.24)$$

mit der empirischen Leitfähigkeit  $\kappa_0 = \frac{1}{3B} v_{\text{F}}^2 \gamma$ . Aufgrund des geringen Anteils werden in Metallen keine Beiträge zur phononischen Wärmekapazität berücksichtigt [88, 90, 91]. Dies verdeutlicht auch das Wiedemann-Franz-Gesetz, welches besagt, dass die Wärmeleitfähigkeit eines Metalls bei nicht zu tiefen Temperaturen mit der elektrischen Leitfähigkeit über den Ausdruck

$$\frac{\kappa}{\sigma} = LT \quad (2.25)$$

verknüpft ist [90].  $L = \pi^2 k_{\text{B}}^2 / (3e^2)$  ist in diesem Zusammenhang die sog. Lorentzzahl. Aus diesem Gesetz wird nochmals deutlich, dass die Wärmeleitfähigkeit im relevanten Bereich elektronischen Ursprungs ist und somit mit hinreichender Genauigkeit

durch den in Tabelle 2.3 angegebenen Wert ausgedrückt werden kann. Zu beachten ist allerdings die starke Temperaturabhängigkeit im Bereich  $T < 100$  K: Die elektronische Wärmeleitfähigkeit ist in diesem Bereich sehr stark durch die Elektron-Phonon-Streuung begrenzt und steigt mit abnehmender Gittertemperatur, bis sie im Fall von Platin bei 10 K ihr Maximum erreicht, um für noch kleinere Temperaturen wieder zu fallen [92]. Für beide Temperaturen wurde daher ein empirischer Zusammenhang implementiert und temperaturabhängige Werte für  $\kappa_0$  ermittelt.

Die phononische Wärmekapazität hingegen wird durch das Debyemodell mit

$$C_i(T_i) = 9nk_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T_i} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.26)$$

bestimmt. Dieser Ausdruck ist insbesondere von der Debyetemperatur  $\Theta_D$  und der Materialdichte  $n$  abhängig.

### Elektron-Phonon-Kopplung

Die Elektron-Phonon-Kopplung tritt auf, wenn man Effekte berücksichtigt, die aus Kristallverformungen herrühren: Im Modell des freien Elektronengases führt eine Deformation des Gitters etwa zur Ausbildung einer longitudinalen Gitterschwingung, die durch eine sich ähnlich verhaltende Elektronenverteilung abgeschirmt wird. Eine Beschreibung solcher zeitabhängiger Effekte führt zur inelastischen Kopplung von Elektronen und Gitterschwingungen, die durch die Störungstheorie berechnet werden können. Eine ausführlichere Darstellung findet man in der Literatur bei [93–95]. Nach [96, 97] ergibt sich für die Stärke  $H$  der Elektron-Phonon-Kopplung

$$H = f(T_{\text{el}}) + f(T_i) \quad (2.27)$$

mit

$$f(T) = 4g_\infty \Theta_D \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^5 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^4}{e^x - 1} dx. \quad (2.28)$$

Bei der in dieser Arbeit mit  $g$  bezeichneten Größe der Elektron-Phonon-Kopplung handelt es sich genauer um die in Gleichung 2.28 auftretende Größe  $g(T = \infty)$ , die definitionsgemäß einer thermischen Relaxationsrate entspricht und in den o.a. Referenzen als

$$g_\infty = \frac{6\hbar\gamma}{\pi k_B} \langle \omega^2 \rangle \int_0^\infty \frac{\alpha^2(\omega) D_i(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2.29)$$

beschrieben wird.  $\alpha(\omega)$  ist in diesem Fall die Elektron-Phonon-Kopplungsstärke,  $D_i$  die Zustandsdichte der Phononen der Frequenz  $\omega$ . Mit Gleichung 2.29 kann unter anderem ein experimenteller Zugang zu der z.B. auch in der Supraleitungstheorie wichtigen Größe  $g_\infty$  gefunden werden. Sie ermöglicht die Bestimmung der Konstanten für verschiedene Materialien für die vorliegende Arbeit aus experimentellen und theoretischen Studien. Unter der Annahme, dass die Phonontemperatur hinreichend

groß gegenüber der Debyetemperatur  $\Theta_D$  ist, erhält man aus Gleichung 2.27 die in der Literatur gebräuchliche und auch dieser Arbeit zugrunde liegende vereinfachte Formulierung

$$H = g_\infty(T_{\text{el}} - T_i). \quad (2.30)$$

### Eindringtiefe und Quellterm

Wie in Abschnitt 2.7.1 gezeigt, findet die Ankopplung des Laserfeldes an das System über den Quellterm  $S(x, t)$  statt. Wie dies im Einzelnen geschieht, wird hier kurz dargestellt: Die Absorption eines kurzen Laserpulses geschieht fast ausschließlich durch das Elektronengas und führt zur Anregung von Elektron-Loch-Paaren. Die Energieverteilung auf das Elektronengas an der Oberfläche geschieht jedoch nur bis zu einer charakteristischen optischen Tiefe, die als Eindringtiefe  $\delta$  bezeichnet wird und von der Wellenlänge des Lichts abhängt. Diese lässt sich wie folgt motivieren: In der klassischen Elektrodynamik ist die ebene Welle der Form

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\hat{k}\vec{x} - \omega t)} \quad (2.31)$$

die einfachste Lösung der Maxwellschen Wellengleichung, wobei  $\hat{n}$  der komplexe Brechungsindex ist, der auch in seiner Zerlegung als

$$\hat{n} = n(1 + i\kappa) = \frac{c}{\omega} \hat{k} \quad (2.32)$$

mit der Brechzahl  $n$  und dem Extinktionskoeffizienten  $\kappa$  geschrieben werden kann. Wird  $\hat{k}$  aus Gleichung 2.32 in Gleichung 2.31 eingesetzt, führt dies zu

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-\frac{\omega}{c} n \kappa \vec{x}} e^{i\omega \left( \frac{n}{c} \vec{x} - t \right)}. \quad (2.33)$$

Die Intensität der ebenen Welle der Wellenlänge  $\lambda = 2\pi c / \omega n$  wird im Kristall exponentiell gedämpft und ist proportional zu  $\vec{E}^2$ :

$$I \propto |E|^2 \propto e^{-2\frac{\omega}{c} n \kappa \vec{x}} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda_0} n \kappa \vec{x}} = e^{-\frac{4\pi}{\lambda} \kappa \vec{x}}, \quad (2.34)$$

wobei  $\lambda_0$  und  $\lambda$  die jeweiligen Wellenlängen im Vakuum und im Medium sind. Diejenige Entfernung, nach der die Intensität auf den Bruchteil  $1/e$  der anfänglichen Intensität gefallen ist, bezeichnet die Eindringtiefe [98]:

$$\delta = \frac{\lambda_0}{4\pi n \kappa} = \frac{\lambda}{4\pi \kappa}. \quad (2.35)$$

Für die Reflexion einer elektromagnetischen Welle, die unter dem Einfallswinkel  $\alpha$  in einem Medium mit dem Brechungsindex  $n_1 = 1$  an einem zweiten Medium mit dem (komplexen) Brechungsindex  $\hat{n}_2 = n'_2 - i\kappa_2$  unter dem Reflexionswinkel  $\beta$  reflektiert

wird, gilt für die Reflektivität  $R$  für s- und p-polarisiertes Licht nach den Fresnel-Formeln

$$R_s = \frac{n_1 \sin \alpha - n'_2 \sin \beta'}{n_1 \sin \alpha + n'_2 \sin \beta'} \quad (2.36)$$

$$R_p = \frac{n'_2 \sin \alpha - n_1 \sin \beta'}{n'_2 \sin \alpha + n_1 \sin \beta'}, \quad (2.37)$$

wobei  $\sin \beta' = \frac{n_1 \sin \alpha}{\sqrt{n_2'^2 - \kappa_2'^2 \sin^2 \alpha}}$  verwendet wird.  $\beta'$  bezeichnet hier den Brechungswinkel der Phasenfronten im absorbierenden Medium. Die Fresneffaktoren, wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet werden, lauten somit  $R_s = 0.7854$  und  $R_p = 0.6316$ .

Mittels der Fresnel-Formeln und dem komplexen Brechungsindex kann man nun für das Metallsubstrat und die jeweiligen Laserstrahlen die tatsächlich absorbierte Leistung  $(1 - R)I(t)$  unter den Einfallswinkeln und der Polarisation (s oder p) bestimmen. Die optische Anregung sieht dann wie folgt aus:

$$S(x, t) = \frac{(1 - R)I(t)}{\delta} e^{-x/\delta} \quad (2.38)$$

und wird Quellterm genannt [91].

### Thermalisierungseffekte

Nach der direkten Anregung durch kurze Laserpulse mit Energien von mehreren eV sind die Elektronen nicht-thermalisiert, d.h. ihrer Verteilungsfunktion kann nicht in eindeutiger Weise eine Temperatur  $T_{\text{el}}$  zugeschrieben werden. Die Verteilung thermalisiert jedoch auf der Zeitskala weniger fs bis einiger ps durch Elektron-Elektron-Streuung und Loch-Zerfall je nach Metall und Anregungsdichte. Die charakteristische Streuzeit  $\tau_{\text{el-el}}$  und damit die Zeit der Thermalisierung hängt vom verfügbaren Phasenraum ab. Sie kann in Landaus Theorie der Fermi-Flüssigkeiten für hoch angeregte Elektronen ( $E - E_{\text{F}} \gg k_{\text{B}}T$ ) mit

$$\tau_{\text{el-el}} = a n^{5/6} \frac{1}{(E - E_{\text{F}})^2} \quad (2.39)$$

abgeschätzt werden, wobei  $a$  eine Konstante ist, hier gilt  $a = 16\pi^{1/6} 3^{5/6} \hbar^4 \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0}{e^2 m^3}}$  [99, 100]. Man entnimmt hieraus für wachsenden energetischen Abstand vom Fermi-niveau, dass die Streurrate abnimmt; charakteristische Größe ist hier z.B. im Fall von Silber (2 eV Anregung,  $n_{\text{Ag}} = 5.9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ) eine Streuzeit von  $\tau_{\text{el-el}} = 5 \text{ fs}$ . Bei größeren Laserflüssen nimmt die Relaxationszeit aufgrund dieses Effektes zu, sodass als Abschätzung für Pt mit den in dieser Arbeit verwendeten Flüssen von einigen  $\text{mJ/cm}^2$  Relaxationszeiten von 10 – 100 fs ausgegangen werden kann, wie auch von Lei *et al.* durch Messungen der Relaxationszeit an diesem System bestätigt wurde [101].

Materialkonstante	Symbol	Wert	[Einheit]
Elektron-Phonon-Kopplung	$g$	$6.76 \cdot 10^{17}$	W/m <sup>3</sup> K
Elektronische Wärmekapazität	$\gamma$	748	J/m <sup>3</sup> K <sup>2</sup>
thermische Leitfähigkeit (77 K)	$\kappa_0$	71.6	W/mK
thermische Leitfähigkeit (40 K)	$\kappa_0$	139.5	W/mK
Debyetemperatur	$\Theta_D$	240	K
Dichte	$n$	21450	kg/m <sup>3</sup>
Atommasse	$\mu$	195.08	g/mol
Eindringtiefe	$\delta$	12.55	nm
Einfallswinkel	$\theta$	42.5	°
Brechungsindex (800 nm)	$n$	2.92	
Extinktionskoeffizient (800 nm)	$\kappa$	5.07	

**Tab. 2.3:** Materialkonstanten von Platin nach [90, 92, 102, 103].

### Zusammenfassung

Für die in Tabelle 2.3 aufgeführten Größen  $g$ ,  $\gamma$  und  $\kappa_0$ , die grundsätzlich temperaturabhängig sind, wurden Literaturwerte für Stickstofftemperatur (77 K) verwendet, sowie eine vernachlässigbare Temperaturabhängigkeit für die Messungen bei 40 K für  $g$  und  $\gamma$  angenommen. Einzig die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa_0$  wurde hier berücksichtigt.

## 2.8 Modelle der elektronischen Reibung

Die Analyse der indirekten Anregung findet im Wesentlichen in zwei Stufen statt: Wie bereits erwähnt, wird dabei zunächst die Dynamik des heißen Elektronengases durch das bekannte 2TM (Gleichungen 2.19 und 2.20) modelliert. Die Beschreibung dieses Schritts war Thema des vorhergehenden Abschnitts. In einem zweiten Teil wird die Ankopplung an das Adsorbatsystem in Form des 3TM über die Verwendung der elektronischen Reibung vorgenommen. Mit diesem Schritt befasst sich das vorliegende Kapitel.

Zur Beschreibung des Energietransfers zwischen optischer Anregung des Elektronengases und der Adsorbatbewegung wurden, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, in der Literatur zwei Ansätze verwendet. Das für tief liegende Zustände gültige Modell wird das Modell der elektronischen Reibung genannt. Eine zweite Beschreibung für höher liegende Resonanzen erfolgt im Sinne einer DIMET-Beschreibung und modelliert den Energietransfer als multiple elektronische Übergänge zwischen PES-Kurven [78]. Dieses Modell wurde im vorhergehenden Abschnitt bereits beschrieben (Abschnitt 2.6). Beide Ansätze wurden in der Beschreibung durch ein 2TM ur-

sprünglich zur Modellierung von Desorptionsvorgängen von Adsorbaten unter Anregung durch kurze Laserpulse herangezogen und dienen z.B. der Beschreibung der Reaktionsausbeute.

Um die Anregung des (diffundierenden) Teilchens in die Modelle zu implementieren, wird zusätzlich ein Wärmebad der Temperatur  $T_{\text{ads}}$  angekoppelt, welches sowohl mit dem Wärmebad der Phononen als auch mit den Elektronen in Wechselwirkung steht (siehe Abb. 2.10) und aus dem 2TM ein Dreitemperaturmodell (3TM) macht. Da in der Beschreibung über DIMET parameterfreie PES-Kurven fehlen und man mit diesem Ansatz somit keine direkten Vorhersagen treffen kann, soll im Folgenden ein Weg ausgehend vom Modell der elektronischen Reibung besprochen werden, der auf das Modell der Reibung nach Brandbyge [104] führt. Es wird vorgestellt, dass unter spezifischen Näherungen beide Modelle (elektronische Reibung und DIMET) äquivalent sind und durch eine vereinheitlichte Beschreibung ersetzt werden können.

### 2.8.1 Empirisches Modell der elektronischen Reibung

Dieses Modell wurde ursprünglich für tief liegende angeregte Zustände entwickelt. Das Auftreten einer elektronischen Reibung im Fall eines angeregten Adsorbats in einem Schwingungszustand kann durch das Entstehen von Elektron-Loch-Paaren im Metall erklärt werden [18, 105], die einen zusätzlichen Kanal für elektronische Energiedissipation öffnen [18]. Diese Dissipation (sprich Dämpfung der Schwingung) kann als Reibung im Bezugssystem des Adsorbats verstanden werden, wobei formal Laugevin-Rauschen in Freiheitsgrade des Adsorbats umgewandelt wird [86, 106, 107]. Die Anregung des Adsorbats findet auf einer angeregten PES statt (adiabatischer Ansatz), seine Populationsentwicklung wird durch die Mastergleichung des Systems beschrieben [108, 109]. Das Adsorbat wird somit als ein System klassischer harmonischer Oszillatoren angenähert, deren Schwingungsniveaus  $h\nu_{\text{ads}}$  als Bose-Einstein-Verteilung über die entsprechende Temperatur festgelegt werden. Die mittlere Schwingungsenergie  $U_x$  ist hierbei nach [13, 108] gegeben durch

$$U_x = \frac{h\nu_{\text{ads}}}{e^{h\nu_{\text{ads}}/k_{\text{B}}T_{\text{ads}}} - 1}. \quad (2.40)$$

Da nur niederenergetische Level besetzt werden, kann die Annahme eines harmonischen Oszillators gerechtfertigt werden. Die Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  charakterisiert das Wärmebad des Adsorbats, elektronisches und phononisches System haben die Temperaturen  $T_{\text{el}}$  und  $T_i$ . Für den Energiefluss des Systems vom Elektronensystem über die Phononen zum Wärmebad des Adsorbats, der über die Reibungskoeffizienten  $\eta$  erfolgt, gilt nach [13, 108, 110]:

$$\frac{d}{dt}U_{\text{ads}} = \eta_{\text{el}}(U_{\text{el}} - U_{\text{ads}}) + \eta_i(U_i - U_{\text{ads}}). \quad (2.41)$$

Die im Folgenden wichtige Kopplungskonstante  $\eta_{\text{el}}$  verknüpft dabei die Elektronen des Substrats mit den reaktionsrelevanten Adsorbatschwingungen, selbiges geschieht

seitens der Phononen über  $\eta_i$  (siehe Abb. 2.10). Die Kopplungskonstanten sind über die in Gleichung 2.39 für den Fall der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bereits motivierten Streuzeiten als inverse Kopplungszeiten definiert:

$$\eta_{el} = 1/\tau_{el} \quad \text{und} \quad \eta_i = 1/\tau_i \quad (2.42)$$

und können auch als elektronische Reibungskoeffizienten verstanden werden. Sie liegen typischerweise im Bereich einiger inverser ps [5, 9, 21, 82, 109]. Nun kann wie folgt vorgegangen werden: Die ursächliche Anregung erfolgt über das externe Laserfeld und der Wechselwirkung mit den Substratelektronen über den Quellterm (vgl. Gleichung 2.19 und Gleichung 2.20). Durch deren Wechselwirkung über die Wärmebäder der Phononen und des Adsorbats bei bekannten Kopplungsparametern kann somit z.B. die Adsorbattemperatur  $T_{ads}(t)$  als Funktion der Laserparameter Leistung und Pulslänge modelliert werden. Aus der Adsorbattemperatur kann man in diesem Modell mit einem üblichen Arrheniusansatz für eine Reaktion n.Ordnung (vgl. Gleichung 2.13) direkt die Desorptionsrate  $R(t)$  ermitteln, indem man die Rate als Abnahme der Oberflächenbedeckung  $\theta$  identifiziert und somit

$$R(t) = -\frac{d}{dt}\theta = \theta^n k_0 e^{E_a/k_B T_{ads}} \quad (2.43)$$

erhält [111]. Bei  $E_a$  handelt es sich in diesem Fall um die Desorptionsbarriere.

Um dieses Modell auf die Diffusion zu übertragen, muss lediglich die Situation leicht modifiziert werden: Die Energielandschaft der Oberfläche sieht wie bereits in Abb. 2.6 dargestellt aus, ein korrigiertes Potential, in dem das Adsorbat bei entsprechender Energiezufuhr (hier eindimensionale) Translationen über unterschiedlich hohe Energiebarrieren vollführen kann, um Platzwechsel durchzuführen. Fasst man die Bedeckung  $\theta$  z.B. als Stufenbedeckung  $\theta_s$  auf, kann für diese Situation in eindeutiger Weise eine Entleerungsrate  $R_{diff}$  definiert werden, wobei dieser Prozess über die Diffusionsbarriere an den Stufen  $E_{diff}$  abläuft. Für die Hüpfraten gilt somit eine zu Gleichung 2.43 analoge Beschreibung. Diese Formulierung wird im Folgenden als sog. empirische Beschreibung bezeichnet.

## 2.8.2 Anwendungen des empirischen Modells

In Gleichung 2.43 wurde über einen empirischen Zugang bereits eine Definition einer Hüpfrate vollzogen, die aber durchaus noch erweitert werden kann: Im Folgenden wird ein Ansatz dargestellt, der für rein elektronisch vermittelte Energietransferprozesse herangezogen wird, wie es in dieser untersuchten Arbeit der Fall ist und für niederenergetische Niveaus gilt.

Wie in Gleichung 2.42 bereits definiert, kann der elektronische Reibungskoeffizient, der für die Kopplung zwischen Vibrationen des Adsorbats und Substratelektronen



sorgt, als inverse Energierelaxationszeit für die relevante Schwingung aufgefasst werden [108]. Die zugehörige Linienbreite ist dabei über

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_{\text{el}}} \quad (2.44)$$

gegeben [112]. Der genaue Ablauf eines durch Schwingungen angeregten Transfer von Aktivierungsenergie in diesem Fall wurde bereits in Abb. 2.9 vorgestellt: Die durch das Laserfeld erzeugten heißen Elektronen sorgen für eine Anregung von Adsorbatschwingungen. Diese oszilliert etwa im Ortsraum, was zu einem effektiven Ladungstransport und damit zur Erzeugung eines Stroms führt. Diesem wirkt seitens des Potentials des Substrats ein Widerstand entgegen, der zur Dämpfung über die Erzeugung von Elektron-Loch-Paaren führt. Die Linienbreite des angeregten Adsorbatszustands sinkt mit zunehmender Entfernung vom Metall, da die Tunnelbarriere anwächst, und führt somit zu einer steigenden Energierelaxationszeit.

Vergleichende Arbeiten zwischen Theorie und Experiment konnten die beobachteten Linienbreiten für einfache Systeme wie CO, H und einfache  $n$ -Alkane auf Metalloberflächen mittlerweile verifizieren [113, 114] bzw. es konnten bereits viele Prozesse beobachtet werden, die darauf hindeuten, dass Schwingungsrelaxation durch elektronische Reibung stattfindet [115]. Die nicht-adiabatische Kopplung des elektronischen Wärmebads mit der Kernbewegung eines Adsorbats wird dadurch weiter bestätigt.

### 2.8.3 Vereinheitlichte Beschreibung nach Brandbyge

Das in Abschnitt 2.6.2 eingeführte Modell der DIMET und das in Abschnitt 2.8.1 beschriebene Modell der empirischen Reibung lassen sich als zwei Grenzfälle eines allgemeinen Reibungsmodells der elektronisch induzierten Adsorbatanregung verstehen. Wie bereits motiviert, findet hierbei eine Kopplung elektronischer Freiheitsgrade an Kernbewegung statt. Tritt die Kopplung in niederenergetischen Zuständen auf, lässt sich dies durch elektronische Reibung modellieren, während für den Fall hochangeregter Zustände das DIMET-Bild eine adäquate Beschreibung liefert. Der DIMET-Fall ist eine adiabatische Theorie, die elektronische Reibung stellt eine diabatische Näherung dar: Das bedeutet, dass im Fall des DIMET die Bewegung auf nur einer festgelegten Trajektorie stattfindet, wohingegen die elektronische Reibung über einem Kontinuum von Zuständen stattfindet. Probleme beider Modelle sind die Gültigkeitsbereiche: Die DIMET-Näherung für hochangeregte Zustände kann zwar auch ionisierte Zustände beschreiben, ist aber eine Näherung, bei der die Adsorbat-Oberflächen-Wechselwirkung definitionsgemäß ausgeschaltet ist und somit keine elektronische Reibung beinhalten kann. Diese ist zwar im ersten Modell gültig, kann aber nur energetisch niedrige Zustände modellieren. Allerdings gehen die Modelle im Limes vieler Übergänge ineinander über, da eine vielfache Anregung des Adsorbats und dessen Relaxation zu einer effektiven Anregung von Schwingungsmoden im Grundzustand führt. Brandbyge *et al.* ist es 1995 gelungen, ein theoretisches Modell aufzustellen, dass sowohl beide

Grenzfälle umfasst als auch eine adäquate allgemeine Beschreibung für den Bereich zwischen den beiden Extremen derjenigen Energietransferprozesse liefert, die zu einer elektronisch induzierten Adsorbatbewegung führen. Eine vollständige Übersicht findet sich in Referenz [104], an dieser Stelle soll lediglich auf einige zur Modellierung und Interpretation wichtige Zusammenhänge aus dieser Arbeit verwiesen werden.

Grundlegende Annahme des Modells ist die Vereinfachung, dass die Anregung des Adsorbats nur in Form einer einzelnen Anregung in ein elektronisches Energielevel  $\epsilon_a$  (z.B. ein  $\pi^*$ -Orbital biatomarer Moleküle) stattfindet, wie in Abb. 2.9 dargestellt wurde. Das Adsorbatlevel wird durch die Wechselwirkung mit der Distribution heißer Elektronen oberhalb der Fermienergie angeregt und kann durch Tunnelprozesse wieder ins Kontinuum zerfallen, wodurch es sich verbreitern kann („lifetime broadening“  $\Gamma$ , siehe Gleichung 2.44). Bei der Annäherung eines elektronischen Affinitätslevels an das Kontinuum tritt außerdem eine energetische Absenkung ein. Dieser Effekt resultiert aus dem Auftreten einer Bildladungskraft („screening“-Effekt). Wechselwirkungen mit den Phononen des Gitters werden an dieser Stelle vernachlässigt. Bei der Wahl eines passenden elektronischen Reibungskoeffizienten ist diese endliche Lebensdauer neben der Tatsache zu beachten, dass der Reibungskoeffizient von der Lage des Adsorbatlevels und der elektronischen Struktur des Substrats abhängig sein sollte. Daher wurde die Laugevin-Näherung verwendet, bei dem das Laugevin-Rauschen  $G(t)$  des elektronischen Bades in einem Potential  $V$  mit der Kernbewegung des Adsorbats der Masse  $M$  über einen elektronischen Reibungskoeffizienten  $\eta$  gekoppelt wird:

$$M \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + V(x) + \eta(x, t) \frac{\partial x}{\partial t} = G(t), \quad (2.45)$$

wobei der Term  $G(t)$  auf der rechten Seite der Bewegungsgleichung das Fluktuations-Dissipationstheorem

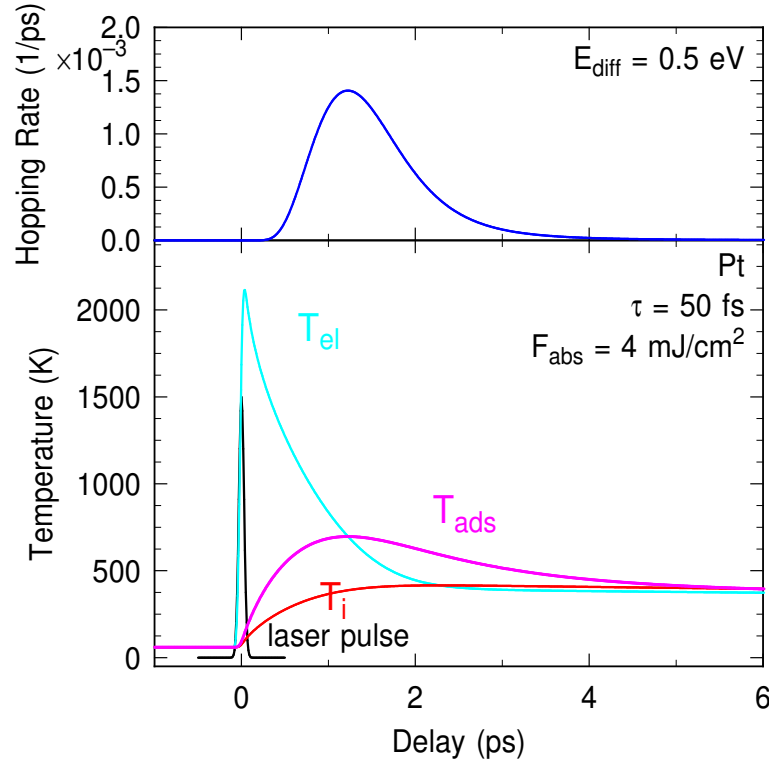
$$\langle G(t)G(t') \rangle = q\delta(t - t') \quad (2.46)$$

erfüllt. Hierbei beinhaltet  $q$  das weiße Rauschen im Ausdruck  $q = 2\eta k_B T_{el} M^{-1}$ . Dieser Ansatz über eine geschwindigkeitsabhängige Reibung beinhaltet somit über eine intrinsische Temperaturabhängigkeit des Reibungskoeffizienten unter anderem die aus der DIMET-Beschreibung bekannten Anforderungen auch für hoch liegende Adsorbatresonanzen. Es ist den Autoren hierbei gelungen, einen geschlossenen Ausdruck des Reibungskoeffizienten  $\eta(x, t)$  zu finden, der allen beschriebenen Anforderungen genügt.

Für den Grenzfall hoher Temperaturen ( $\hbar\omega/k_B T_{el} \gg 1$ ), wie es durch die Anregung heißer Elektronen gewährleistet ist, gilt die Beziehung für eine differentielle Änderung der Adsorbattemperatur nach

$$\frac{d}{dt} T_{ads} = \eta_{el}(T_{el} - T_{ads}) + \eta_i(U_i - U_{ads}). \quad (2.47)$$

Mit dieser Beziehung lässt sich unter Annahme eines Arrheniusverhaltens (vgl. Glei-



**Abb. 2.11:** Ergebnis der Modellierungen nach Brandbyge (3TM) unter Verwendung der in Tabelle 2.3 aufgelisteten Parameter für einen Laserfluss von  $F_{\text{abs}} = 4 \text{ mJ/cm}^2$ , einer Diffusionsbarriere von  $E_{\text{diff}} = 0.5 \text{ eV}$  sowie einer Kopplungskonstanten von  $\eta_{\text{el}} = 7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  (konstante Reibung). Im unteren Teil sind die Temperaturverläufe des angeregten Elektronensystems (cyan), des Gitters (rot) und des Adsorbatsystems (magenta) gezeigt, im oberen die sich daraus unter Verwendung von Gleichung 2.43 ergebende Diffusionsrate. Zusätzlich ist in schwarz die zeitliche Dauer des Pumplasers skizziert.

chung 2.43) für die Diffusionsrate diese mit

$$R(t) = E_a \frac{\eta_{\text{el}}}{T_{\text{ads}}(t)} e^{-E_{\text{diff}}/k_B T_{\text{ads}}(t)} \quad (2.48)$$

bestimmen.

Wie eine erfolgreiche Modellierung im Rahmen des Dreitemperaturmodells aussieht, ist in Abb. 2.11 für die in Tabelle 2.3 aufgelisteten Werte und einer Laserleistung von  $4 \text{ mJ/cm}^2$  bei einer Pulslänge von  $\tau = 50 \text{ fs}$  gezeigt. Dargestellt ist der modellierte Temperaturverlauf  $T_{\text{ads}}(t)$  für das Adsorbat, für das Elektronengas ( $T_{\text{el}}(t)$ ) und für das Substrat ( $T_i(t)$ ). Die beschriebenen Größen (Diffusionsbarriere  $E_{\text{diff}} = 0.5 \text{ eV}$ , Reibungskoeffizient  $\eta_{\text{el}} = 7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ ) entsprechen typischen Parametern, wie sie auch im Folgenden verwendet werden.

Man sieht deutlich, wie sich das Elektronengas bei der hier absorbierten Leistung von  $4 \text{ mJ/cm}^2$  binnen weniger fs auf über  $2000 \text{ K}$  erhitzt, dieses sich aber bereits

nach 2 ps mit dem viel langsamer ins thermische Gleichgewicht strebenden Bad der Phononen bei einer Temperatur von 500 K thermalisiert. Die Adsorbattemperatur folgt der Elektronentemperatur etwas verzögert auf der Zeitskala einiger hundert fs und thermalisiert ebenfalls bei 500 K. Hervorzuheben ist Folgendes: Wie aus dem oberen Teil der Abbildung deutlich wird, erstreckt sich der für die Diffusion relevante Zeitraum nur auf den Bereich von 2.5 – 3 ps, obgleich sich etwa zwischen 3 ps und 3.5 ps die Adsorbattemperatur nur um 10% verringert. Dieses extrem temperatursensitive Verhalten resultiert aus dem Arrheniusterm in Gleichung 2.48. In der Literatur wurde dieser Ansatz 1996 an Experimenten zur Desorption am System CO/Cu(001) durch Struck *et al.* erstmals bestätigt [10] und durch Funk *et al.* an CO/Ru(0001) fortgeführt [13]. Für das System O/Pt(111) wurde die Beschreibung erfolgreich durch Experimente in unserer Arbeitsgruppe insbesondere für die Verwendung eines temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten etabliert [15, 17].

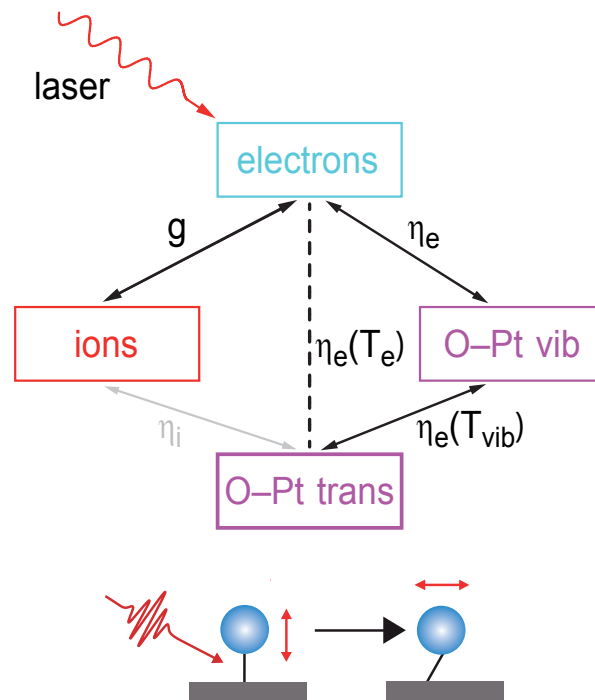
### Temperaturabhängigkeit der elektronischen Reibung nach Brandbyge

Bisherige Desorptionsexperimente ließen sich in der Regel durch das Reibungsmodell mit konstanter Kopplung beschreiben. Die Diffusion von O/Pt [15, 17] zeigt aber, dass diese Modellierung nicht immer ausreichend ist. Daher wurde in den Reibungskoeffizienten  $\eta$  eine zusätzliche, empirische Temperaturabhängigkeit eingeführt, die die Daten besser beschreiben kann. Die einfachste Annahme einer (empirischen) Temperaturabhängigkeit ist in Form eines Potenzgesetzes:

$$\eta_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \eta_{\text{el}}^0 T_{\text{el}}^a. \quad (2.49)$$

Ein solcher Ansatz berücksichtigt die Tatsache, dass für sehr kurze Zeiten ( $< \text{ps}$ ) nach der Anregung durch die dann vorliegenden hohen Anregungsdichten die elektronische Temperatur einen signifikant stärkeren Einfluss auf die Anregung des Adsorbats hat als zu späteren Zeiten [104]. Der durch die große Elektronentemperatur hoch angeregte elektronische Zustand kann in einem solchen Fall in der Regel effektiver an andere Zustände des Systems koppeln. In Gleichung 2.48 wird dadurch ein Konkurrenzbeide Terme generiert, das zu einer erheblich schmaleren elektronisch dominierten Hüpfate in der Zweipuls-Korrelation führt. Es soll an dieser Stelle vermerkt werden, dass in vielen Adsorbatsystemen molekularer Natur, die durch fs-Laser zu nicht-adiabatischen Reaktionen auf Metallen aktiviert wurden, dieses Phänomen mit einem konstanten Reibungskoeffizienten beschrieben werden konnte (O<sub>2</sub>/Pd(111) [6], CO/Cu(100)[10], CO/Ru(0001)[116] und H<sub>2</sub>/Ru(0001)[14]). Der hier verwendete Ansatz bedarf mikroskopischer Diskussion sowie theoretischer Untermauerung. Auf Letztere soll an dieser Stelle verzichtet werden, da diese nicht verfügbar ist, sondern es soll lediglich auf mögliche Quellen der  $\eta(T_{\text{el}})$ -Abhängigkeit eingegangen werden.

- Eine Erklärungsmöglichkeit ist bereits im 2TM enthalten [104] und liefert sozusagen eine natürliche Erklärung: Da ein schmales, unbesetztes Molekülorbi-



**Abb. 2.12:** Erweitertes Dreitemperaturmodell mit anharmonischer Kopplung zwischen Translations- und Rotationsmoden für das O-Pt(111)-System aus Arbeiten unserer Gruppe [16]. Die fs-Laseranregung induziert über das angeregte Elektronengas eine Aktivierung der O-Pt-Streckschwingung, die über eine anharmonische Kopplung in eine Translationsbewegung der Sauerstoffatome überführt werden kann und zur Diffusion des Adsorbats führt.

tal weit oberhalb des Fermi-niveaus bereits aufgrund seiner Lage nur von hoch angeregten Elektronen erreicht werden kann, führt dies automatisch zu einer Temperaturabhängigkeit.

- Eine zweite Erklärung resultiert aus der Möglichkeit, indirekt durch die heißen Elektronen mittels anharmonischer Kopplung mit dem Substrat z.B. die frustrierte Translationsmode anzuregen, wie etwa durch Arbeiten aus unserer Arbeitsgruppe im Fall von O/Pt(111) bereits vorgeschlagen [16, 23].

Für den zuletzt beschriebenen Erklärungsansatz lassen sich in der Literatur mehrere Arbeiten finden, in denen Gründe für die prinzipielle Möglichkeit des Auftretens einer anharmonischen Kopplung genannt werden:

(1) Zum einen eine Simulation von Tully [20], bei der die zeitliche Relaxation von möglichen Vibrationsmoden des Systems CO/Cu(111) betrachtet wurde. Im Rahmen der elektronischen Reibung im Bild einer stochastischen Molekulardynamik konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass die elektronische Kopplung der frustrierten Translation schwach im Vergleich zur internen CO-Streckschwingung ist.

(2) Zum anderen existieren zwei STM-Arbeiten von Komeda *et al.* [117] sowie Pascual *et al.* [118]. Für die hier untersuchten Moleküle CO/Pd(100) und NH<sub>3</sub>/Cu(110) konnte durch IETS (Inelastische Tunnel-Spektroskopie) eine Barriere für die Anregung der Oberflächendiffusion gefunden werden, die im Bereich einiger Zehntel eV liegt und somit mit den internen Streckenschwingungen der Moleküle zusammenfällt.

(3) IRAS-Messungen von Engström *et al.* [119] weisen auf eine starke anharmonische Kopplung der Moden für Translation und Rotation im Fall von O/Pt hin.

Ein modifiziertes Modell in dieser Beschreibung sieht etwa im Fall von O/Pt(111) vor, dass die Laseranregung zunächst an die O-Pt-Substratschwingungen angreift, selbige anregt und diese dann über anharmonische Kopplung an die frustrierten Translationsmoden wechselwirken. Aus der Besetzung der frustrierten Translationsmoden resultiert schließlich eine Diffusion des Adsorbats (vgl. Abb. 2.12).

## Kapitel 3

# Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel wird der Aufbau des Experiments beschrieben, wie er in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Das Kapitel gliedert sich in zwei Teile; zunächst wird die Ultrahochvakuum-Apparatur thematisiert (Abschnitt 3.1), besonderes Augenmerk wird in diesem Teil auf die Probenpräparation und die Bedeckung der Oberfläche mit molekularem CO gelegt. Anschließend folgt eine Beschreibung der zwei verwendeten Lasersysteme (Abschnitt 3.2).

### 3.1 UHV-System

Um die für die Experimente nötige Oberflächenreinheit auf atomarer Ebene zu gewährleisten, finden alle geschilderten Untersuchungen im Ultrahochvakuum (UHV) statt, d.h. unter Basisdrücken von  $\leq 10^{-10}$  mbar. Der Aufbau der UHV-Apparatur und die zur Probencharakterisierung verwendeten Komponenten sollen daher an dieser Stelle kurz erläutert werden (siehe Abb. 3.1). Das Kernstück der Anlage bildet die Probenaufhängung an einem in  $xyz$ -Richtung beweglichen Manipulator, an den hohe technische Anforderungen gestellt sind: Die Pt-Probe muss zum einen während der Präparation auf bis zu 1000 K geheizt werden. Dies wird durch Elektronenstoß-Heizen realisiert. Zudem muss die Probe auf sehr niedrige Temperaturen von 40 – 60 K während der Experimente gekühlt werden, was wahlweise mit flüssigem Helium (LHe) bzw. flüssigem Stickstoff (LN) geschieht. Die UHV-Anlage ist differenziell gepumpt und erreicht einen Basisdruck von unter  $5 \cdot 10^{-11}$  mbar. Um alle benötigten Gase (Sauerstoff, Argon, Kohlenmonoxid) in ausreichender Reinheit zur Verfügung zu stellen, ist die Anlage in zwei Teile gegliedert: Während sich die Probe in einer Präparations- und Analysekammer befindet, werden die zur Präparation benötigten Gase in Glasreservoirs in einem separat gepumpten Dosiersystem gelagert, welches bei Bedarf mit der Hauptkammer durch ein elektro-pneumatisches Ventil (EPV, Balzers EVA 040PC) verbunden werden kann. Die erste Pumpstufe beinhaltet zunächst eine Drehschieberpumpe (RP, Leybold Trivac D25B) mit Ölabscheidfilter (FT, Balzers URB 025) für das Grobvakuum. Sie generiert ein gemeinsames Vorvakuum für Dosier- und Hauptkammer. Beide Kammern und die übrigen Pumpen können durch ein 200 mm Plattenventil (GV, VAT 200) voneinander getrennt werden. Des Weiteren

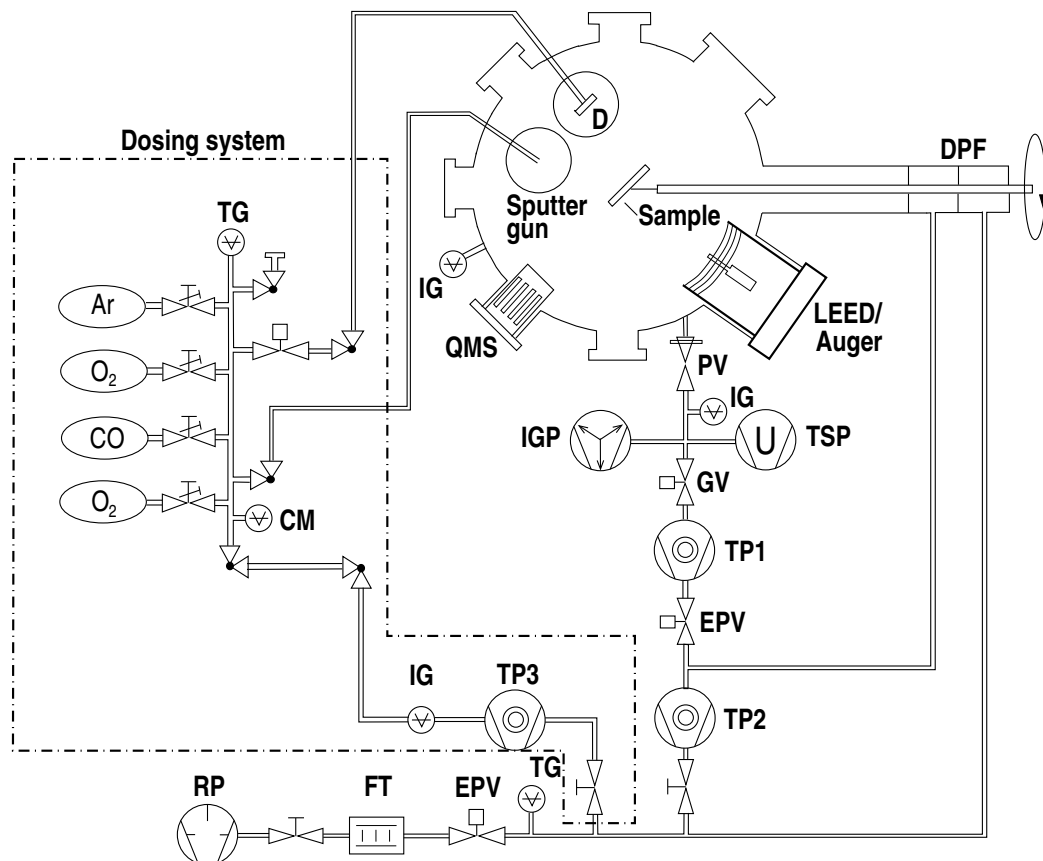
sind zwei Turbopumpen (TP1, Balzers TMU 260 bzw. 065), eine Ionengetterpumpe (IGP, Varian Star Cell 230 l/s) und eine Titansublimationspumpe (TSP, Balzers) zur Erzeugung der extrem niedrigen Drücke ins System integriert. Der Kammerdruck wird über eine Bayard-Alpert-Röhre (IG, Balzers IMR 132) aufgenommen. Für den Druck im Dosiersystem wird je nach Druckbereich eine Pirani-Röhre (TG, Leybold TR201, Drücke über  $10^{-3}$  mbar etwa während des Befüllens) bzw. ebenfalls eine Bayard-Alpert-Ionisationsmessröhre (IG, Leybold Ionivac IE211, Drücke unterhalb  $10^{-3}$  mbar) verwendet. Das Dosiersystem wird durch eine Turbopumpe (TP3, Balzers TPU 062) separat gepumpt. Zwei unterschiedliche Ventile verbinden die Kammer mit dem Dosiersystem und werden je nach Bedarf geöffnet: Ein manuelles Eckventil dient dem Einlass von Argon bei der Probenpräparation und führt direkt zur Sputterkanone. Ein durch Druckluft gesteuertes Einlassventil (elektro-pneumatisch betrieben) dient dem Einlass von CO oder O<sub>2</sub> zur Dosierung und wird über ein Baratron motorgesteuert, um wohldefinierte Gasmengen über die Gasdusche gleichmäßig auf die Probe zu geben.

Um die für die optischen Messungen benötigten Anforderungen zu gewährleisten, sind zahlreiche Bedingungen zu erfüllen: Zum einen muss die Probe im UHV positioniert werden können; dieser Anforderung wird durch einen differenziell gepumpten Manipulator Rechnung getragen, mit dem es möglich ist, die Probe in *xyz*-Richtung auf einige  $\mu\text{m}$  genau zu positionieren sowie um volle  $360^\circ$  zu drehen. Um den hohen thermischen Anforderungen an das Gesamtsystem gerecht zu werden, werden Manipulator und Probe, die in thermischem Kontakt mit einem gekühlten Kupferblock stehen, auch während des Heizens der Probe gegengekühlt. Während der eigentlichen Messungen werden standardmäßig durch das Kühlen mit LN und LHe die benötigten tiefen Temperaturen erreicht. Die Proben temperatur wird mit einem rückseitig angebrachten Chromel-Alumel-Thermoelement (Typ K) ermittelt.

Zur Qualitätskontrolle der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Probenpräparation wird auf thermisch programmierte Desorption (TPD) mittels eines Quadrupolmassenspektrometers (Balzers, QMS 125) und LEED/Augerspektroskopie (AES) (OMICRON, Spectaleed) zurückgegriffen. Das QMS trägt eine sogenannte „Feulnerkappe“, die aus einem Molybdentrichter besteht. Das gesamte Spektrometer kann mittels eines Verschiebes bis auf 3 mm vor die Probe bewegt werden. Der Trichter sorgt dafür, dass nur die aus dem gesamten Halbraum vor der Probe desorbierenden Teilchen detektiert werden [120, 121]. Mit dieser Methode können TPD-Spektren mit hoher Qualität reproduzierbar erhalten werden. Des Weiteren befindet sich in der Kammer eine Sputterkanone (VSW AS10), die zur Probenpräparation benötigt wird (siehe hierzu Abschnitt 3.1.1), sowie eine Gasdusche ( $\varnothing = 25$  mm,  $\varnothing$  der Poren =  $5 \mu\text{m}$ ), über den die jeweiligen Gase in der benötigten Menge aus dem Dosiersystem in die Apparatur eingelassen werden. Ein kalibriertes Baratron (MKS, Baratron, Model 615A) dient hierbei der Kontrolle des Gasflusses.

Wie in UHV-Apparaturen üblich, wird die gesamte Anlage vor dem Betrieb bei





**Abb. 3.1:** Schema der UHV-Kammer, unterteilt in Dosiersystem (linker markierter Bereich) und Hauptkammer (rechts)

Verwendete Abkürzungen:

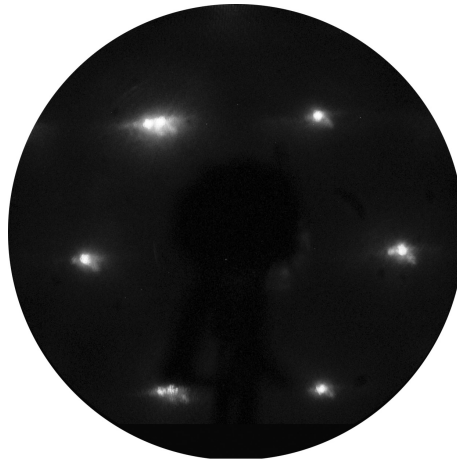
TP1, TP2, TP3	Turbomolekularpumpen (Balzers), 270 l/s, 60 l/s, 60 l/s
TSP	Titansublimationspumpe
IGP	Iongetterpumpe Star Cell (Varian) 220 l/s
PR, FT	Drehschieberpumpe, Ölabscheider
DPF	Differenziell gepumpte Drehdurchführung
IG, TG	Ionisationsmessröhre, Pirani-Röhre
CM	Baratron
GV, PV	Absperrventil CF200, Plattenventil CF200
EPV	Elektro-pneumatisches Ventil
D	Gasdusche, $\phi = 25 \text{ mm}$ , $\phi \text{ der Poren} = 5 \text{ }\mu\text{m}$

Temperaturen oberhalb der Desorptionstemperatur von Wasser (in diesem Fall bei 430 K) ausgeheizt, um Verunreinigungen zu minimieren. Nach dem Ausheizen werden Standarddrücke des UHV-Systems im  $10^{-11}$  mbar-Bereich für die Hauptkammer und im  $10^{-9}$  mbar-Bereich für das Dosiersystem erreicht. Während der eigentlichen Messungen, in denen mit LHe bzw. LN gekühlt wird, liegen durch die zusätzliche Adsorption an den gekühlten Flächen Drücke  $\leq 5 \cdot 10^{-11}$  mbar vor.

### 3.1.1 Probenpräparation

Da für die vorgestellten Messungen das Arbeiten an einer sauberen und wohldefinierten, geordneten Oberfläche entscheidend ist, soll in diesem Abschnitt die Prozedur vorgestellt werden, mit der die Platinprobe erstmalig bzw. für den Standardbetrieb gesäubert wurde; eine ausführliche Beschreibung findet sich in [17]. Die Pt-Probe selbst ist ein auf  $0.03 \mu\text{m}$  Oberflächenrauigkeit polierter Pt(11,12,10)-Kristall (Ma-Teck), der bezüglich der [111]-Richtung unter  $4^\circ$  in  $[\bar{1}1\bar{2}]$ -Richtung geschnitten wurde. Diese Behandlung führt zu der angegebenen Orientierung des Kristalls mit elf Einheitszellen breiten Terrassen und monoatomaren Stufen. Der 2 mm dicke, runde Kristall misst 12 mm im Durchmesser und weist eine 0.8 – 1 mm tiefe, 0.3 mm breite Nut auf, die der Fixierung dient. Zwischen einem rückseitig der Probe angebrachten Wolframfilament, welches bis auf 30 W geheizt werden kann, und der Probe selbst kann eine Hochspannung angelegt werden. So wird die Probe mittels Elektronenstoß-Heizen auf über 1000 K erhitzt. Außerdem dienen wiederholte Sputterzyklen unter einem Ar-Hintergrunddruck von  $1.5 \cdot 10^{-5}$  mbar in der Hauptkammer der Probenreinigung. Der gesamte Reinigungsprozess umfasst (a) wiederholte Sputterzyklen, bei dem die  $\text{Ar}^+$ -Ionen für 10 min bei 1 keV unter einem Sputterstrom von  $2.5 \mu\text{A}$  die Probe erreichen, (b) Ausheilen der Probe bei 1000 K für weitere 10 min und (c) Oxidation der Probe bei 720 K durch ein geringes Sauerstoffangebot ( $5 \cdot 10^{-8}$  mbar) für 30 min. (a) – (c) werden zur Probenreinigung zyklisch 20 – 25 mal durchlaufen, bis die zur Qualitätskontrolle eingesetzten Methoden (LEED, AES) keine Verunreinigungen mehr aufzeigen. Während des Ausheilens erreichen Kohlenstoffatome aus dem Festkörper die Oberfläche, die durch die Oxidation entfernt werden können. Schließlich wird durch kurzes Aufheizen des Kristalls auf 1000 K („Flash“) der Sauerstoff wieder entfernt. Eine ergänzende Kontrolle der Qualität der Oberflächenpräparation erfolgt durch TPD (Thermisch Programmierete Desorption) und SHG-Messungen. Nach anfänglicher Säuberung der Probe nach dem Ausheizen sind für den Routinebetrieb lediglich ein anfänglicher Flash vor sowie eine abschließende Bedeckung mit Sauerstoff nach den Messungen nötig, um die Sauberkeit der Probe zu gewährleisten. Diese Prozedur wird durch einen wöchentlichen Sputterzyklus ergänzt. Eine typische LEED-Aufnahme, die zur Charakterisierung der Probenoberfläche dient, ist in Abb. 3.2 gezeigt: Die Aufnahme zeigt scharfe Peaks in sechszähliger Anordnung, die der Pt(111)-Oberfläche zugeordnet werden können. Jeder zweite Peak ist aufgrund der Stufen aufgespalten.

Die Dosierung in der Apparatur erfolgt über eine Gasdusche, mit deren Hilfe ein gezielter Strahl CO-Gas auf die Probenoberfläche unter nahezu senkrechtem Einfall eingelassen wird. Auf diese Weise können zum Zeitpunkt der Dosierung Drücke von  $< 10^{-9}$  mbar eingestellt werden, eine gleichmäßige Dekoration der Oberfläche erreicht werden und der Basisdruck beim Beenden der Dosierung für die Messungen so gering gehalten werden, dass ein Nachadsorbieren weitestgehend unterdrückt wird. Über die



**Abb. 3.2:** LEED-Aufnahme der sauberen Pt(111)-Oberfläche. Die Peaks zeigen eine sechszählige Symmetrie und aufgrund der regulären Stufen auf der Oberfläche eine Aufspaltung für jeden zweiten Peak.

sorgfältige Kontrolle des Gasflusses während der Dosierung über ein Baratron können reproduzierbare Gasströme im Dosiersystem realisiert werden.

## 3.2 Lasersystem

Die Oberflächendynamik der in dieser Arbeit untersuchten Prozesse findet auf sehr kurzen Zeitskalen statt; daher ist für die Durchführung der in den nächsten Kapiteln beschriebenen Experimente ein Femtosekundenlasersystem unabdingbar. Da zwei verschiedene Lasersysteme für die vorliegende Arbeit eingesetzt wurden, wird zunächst auf den optischen Aufbau zur Pump-Probe-Detektion der Oberflächendiffusion eingegangen. Dieser ist grundsätzlich in Abb. 3.3 gezeigt: Es wird ein modifizierter Pump-Probe-Aufbau verwendet, bei dem das SH-Signal des Probelasers schwacher Intensität während der gesamten Dauer eines Experiments den jeweiligen Zustand der Stufe protokolliert und der Pumplaser die eigentliche Diffusion induziert.

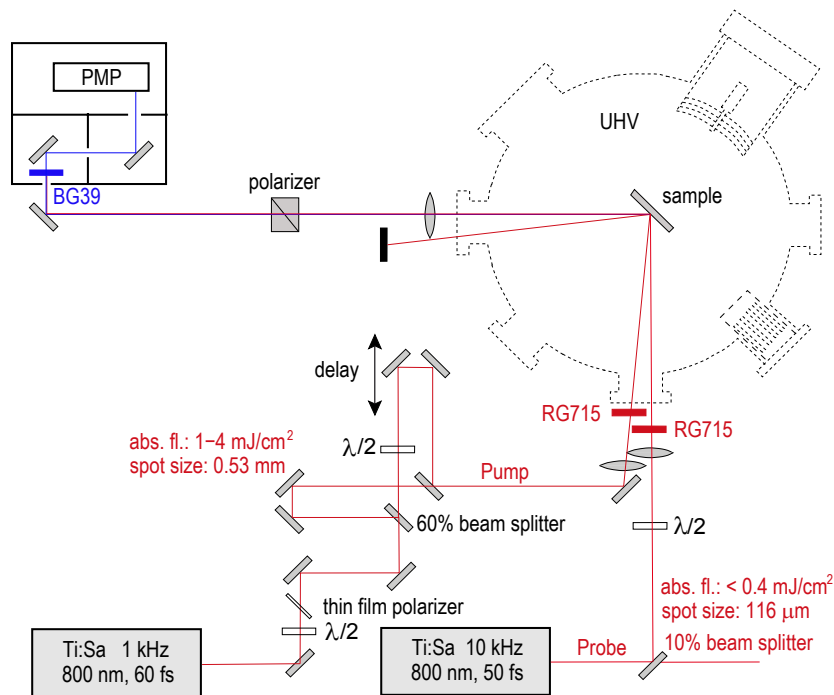
### 3.2.1 Optischer Strahlengang

#### Optischer Strahlengang des SHG-Experiments

Nachfolgend werden Probe- und Pumplaser separat genauer beschrieben.

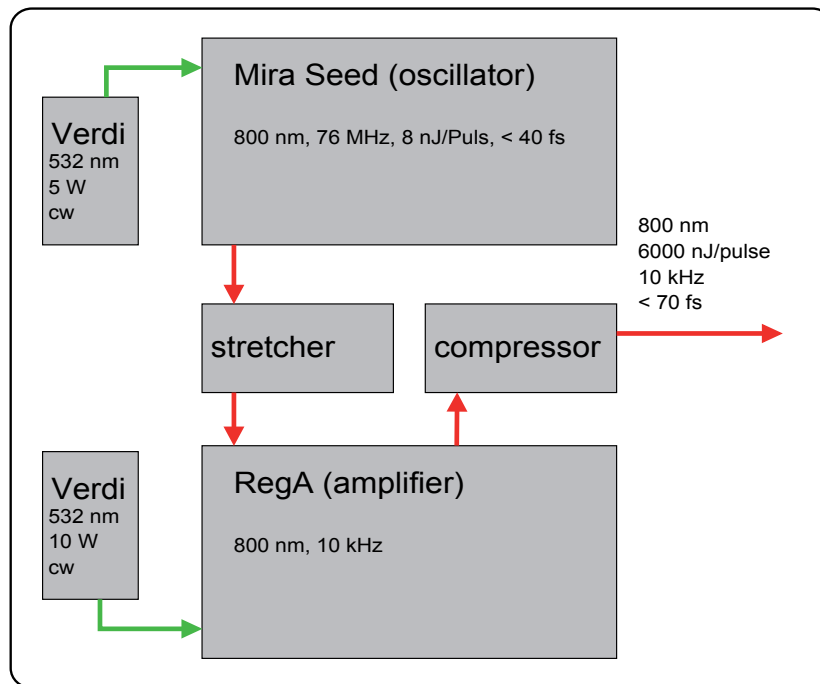
#### Probestrahl

Kurze Laserpulse ( $< 70$  fs) werden für die Detektion („Probestrahl“) von einem kommerziellen Laser-Verstärkersystem (Coherent) um eine Zentralwellenlänge von 800 nm



**Abb. 3.3:** Gesamter optischer Aufbau des Experiments. Nähere Einzelheiten siehe Text.

mit einer Repetitionsrate von 10 kHz zur Verfügung gestellt. Wie der Strahl im Einzelnen geformt wird, zeigt Abb. 3.4: Ein mit kontinuierlicher Leistung bei 532 nm Wellenlänge laufender Nd:YVO<sub>4</sub>-Festkörperlaser (Verdi-V5, Coherent) pumpt einen Oszillator (Mira Seed Laser, Coherent), der als Quelle kurzer Pulse für ein zweites, als regenerativer Verstärker fungierendes Lasersystem (RegA, Coherent) dient. Aus den anfänglichen kurzen Pulsen bei hoher Repetitionsrate (76 MHz) werden durch den ebenfalls Verdi (V-10) gepumpten Verstärker kurze Pulse mit erheblich größerer Leistung um eine Zentralwellenlänge von 800 nm bei einer Repetitionsrate von 10 kHz erzeugt. Ein kleiner Teil des Strahls wird ausgekoppelt und bezüglich der Leistung charakterisiert. Der p-polarisierte Strahl trifft unter 45°-Einfallswinkel auf die Probe, wo er durch eine Linse fokussiert wird (fused silica, Brennweite  $f = 250$  mm): Dadurch entsteht eine Spotgröße von  $116 \mu\text{m}$ ; die absorbierte Leistung des Lasers liegt unter  $F_{\text{probe}} = 0.4 \text{ mJ/cm}^2$  und ist so dimensioniert, dass hierdurch allein keine Adsorbatdiffusion generiert wird. Um das bereits während der Generation der Pulse durch direkte Photoreaktion entstehende SH-Licht zu eliminieren, durchläuft der Strahl vor Eintritt in die Kammer einen Rotfilter (RG715). Das an der Grenzfläche des Kristalls entstehende, extrem oberflächensensitive Signal der Zweiten Harmonischen (wie in Abschnitt 2.3 beschrieben) wird nun durch das Umlenken mit 400 nm dielektrischen Spiegeln sowie das Passieren eines Farbfilters (BG39) von der Fundamentalen separiert und kann polarisationsabhängig (Glan-Taylor Prisma) mit einem

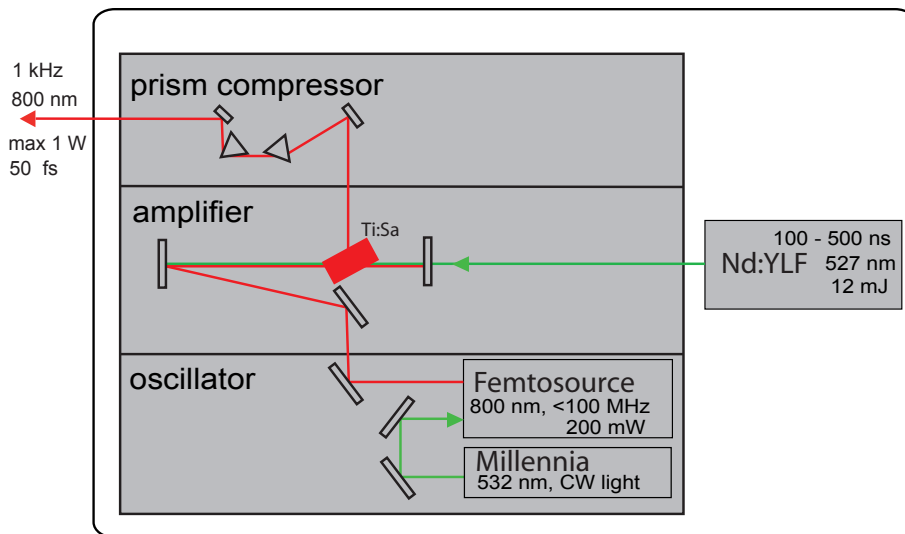


**Abb. 3.4:** Schema des SHG-(Probe)-Lasers.

Photomultiplier (PMP, Hamamatsu R4220) detektiert werden. Zum Nachweis wird das verstärkte Signal des Photomultipliers (300 MHz Vorverstärker, Stanford Research System, SR 445A) durch einen Boxcar-Aufbau nachgewiesen (Stanford Research System, SR200).

### Pumpstrahl

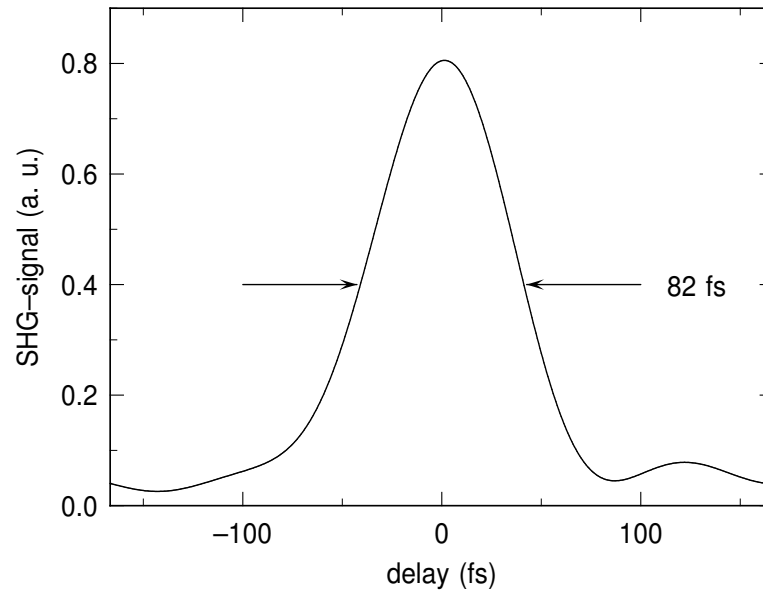
Ein zweites TiSa-Lasersystem mit 1 kHz Repetitionsrate, einer Zentralwellenlänge von 800 nm und bis zu 1 mJ starken Pulsen bei 1 kHz Repetitionsrate dient als Pumpstrahl für das Experiment. Hierbei wird also ein Lasersystem mit höheren Leistungen als der Probestrahl verwendet. Die zur Diffusion benötigten Flüsse liegen bei  $F_{\text{pump}} = 1 - 4 \text{ mJ/cm}^2$ , so dass die maximale Leistung des Systems nicht ausgeschöpft werden muss, sondern im Gegenteil mithilfe eines  $\lambda/2$ -Plättchens und eines Dünnschichtpolarisators auf die benötigte Leistung reduziert wird. Es handelt sich um ein Femtopower PRO-System (Femtolasers Produktions GmbH, Österreich). Der Aufbau im Einzelnen ist in Abb. 3.5 dargestellt: Das Femtopower PRO-System ist ein Multipass-System, welches eine vielfache Verstärkung der Pulse durch „Chirped Pulse Amplification“ CPA [122] ausnutzt. Hierbei wird das eigentliche Verstärkersystem (amplifier) durch die fs-Laserpulse eines Ti:Sa-Breitband-Oszillators (oscillator) mit einer Bandbreite von mehr als 100 nm gespeist, der wiederum von einem Nd:YVO<sub>4</sub> Laser des Typs Coherent Verdi V-5 gepumpt wird. Einzelne Ausgangspulse des Oszillators werden im Verstärkersystem mithilfe eines Nd:YLF-Lasers so verstärkt, dass Pulse mit we-



**Abb. 3.5:** Schema des Pump-Lasers (FEMTOPOWER PRO-System).

niger als 30 fs Länge bei einer Repetitionsrate von 1 kHz geliefert werden können. Die Pulsenergie beträgt hierbei  $900 - 1100 \mu\text{J}$ , damit man 1 mJ Pulsenergie hinter dem Kompressor erhält. Die verstärkten Pulse werden in einem nachgeschalteten Prismenkompressor (prism compressor) geformt und verlassen für das hier beschriebene Experiment als 60 fs kurze Pulse den in einer kompakten Box mit drei Kammern befindlichen Aufbau. Der durch ein RG715-Plättchen gefilterte Strahl wird ebenfalls auf die Probenoberfläche gelenkt und bei einem Einfallswinkel von  $43.5^\circ$  durch eine Linse leicht fokussiert (fused silica,  $f = 400 \text{ mm}$ ). Die Intensität des Pumpstrahls wird nach dem Durchlaufen einer Kombination, die aus einem Dünnschichtpolarisator und einem  $\lambda/2$ -Plättchen 0. Ordnung besteht, gemessen und fixiert. Für die zeitabhängigen Messungen wird der Strahl mithilfe eines Strahlteilers (60%) in zwei Teile aufgeteilt und auf der Probe wieder in zeitlichen Überlapp gebracht (sog. Mach-Zehnder-Interferometer). Beide optischen Teilstrecken können mittels eines Verschiebetisches („delay stage“, Aerotech, Accudex Zeta-drive), der mit einem Controller betrieben wird (Aerotech Unidex 1), variiert werden. Somit lassen sich beide Strahlen von wenigen fs bis zu einigen hundert ps gegeneinander verschieben; diese Möglichkeit wird bei den zeitaufgelösten Messungen benutzt. Außerdem kann die Polarisation durch das Passieren einer  $\lambda/2$ -Platte 0. Ordnung in einem Arm des Interferometers eingestellt werden.

Der zeitliche Überlapp der beiden Strahlen auf der Probe kann durch die im Nahfeld und außerhalb der Kammer im Fernfeld deutlich sichtbaren Interferenzmuster



**Abb. 3.6:** Intensitäts-Autokorrelationsmessung für den Pumplaser. Dargestellt ist die Einhüllende der Autokorrelation. Aus der Breite der Verteilung (FWHM = 82 fs) resultiert eine Pulslänge von 60 fs.

(sog. „Fringes“) zweier p-polarisierter Strahlen erfolgen. Während der Messungen wird ein orthogonal polarisierter Aufbau verwendet. Die Intensitäten in den jeweiligen Armen betragen 40% (p-pol.) und 60% (s-pol.) der Gesamtleistung. Die absorbierten Laserflüsse werden unter Berücksichtigung der Fresnel-Faktoren für Platin [102] und unter Zuhilfenahme eines Referenzaufbaus, um den durch die UHV-Fenster absorbierten Anteil zu bestimmen, ermittelt und gehen von konstanter Absorption aus, wie bei Her verifiziert [11]. Unter Berücksichtigung möglicher Unsicherheiten in der Bestimmung der Laserleistung kann ein größtmöglicher absoluter Fehler von 30% angegeben werden, wohingegen das Verhältnis zweier Laserflüsse zueinander sehr genau zu bestimmen ist (relative Genauigkeit 2%). Dieser Punkt ist insbesondere in Kapitel 4.2 von Bedeutung, wenn die Extraktion der Sprungraten thematisiert wird.

Die beiden Strahlengänge werden auf der Probenoberfläche zunächst in räumlichen Überlapp gebracht, wobei die Strahlen mit einer im Nah-IR sensitiven CCD-Kamera (CSB-465C, Pacific Corp.) mit Makro-Objektiv (Makro Video Zoom Linse, 18-108 F/2.5, OPTEM) beobachtet werden können. Hierbei wird die Tatsache ausgenutzt, dass das Strahlprofil des Pumplasers (Durchmesser des Spots 0.53 mm FWHM) über der mit dem Probe-Laser ausgeleuchteten Fläche (Durchmesser des Spots 116  $\mu\text{m}$  FWHM) nahezu homogen ist. Die Pulslänge des Pumplasers wurde mittels Autokorrelation vermessen, ein Beispiel der Einhüllenden der Intensitäts-Autokorrelation ist in Abb. 3.6 gezeigt. Bei einer Autokorrelation wird der zu messende Puls zunächst durch den bereits zuvor beschriebenen interferometrischen Aufbau in zwei identische Pulse aufgespalten, die auf der Oberfläche zeitlich und räumlich wieder überlagert werden.

Das entstehende SHG-Signal wird als Funktion der Zeitverzögerung detektiert und stellt die sog. Intensitäts-Autokorrelation zweiter Ordnung dar:

$$A_I(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' I(t-t')I(t). \quad (3.1)$$

An Gleichung 3.1 ist erkennbar, dass die so definierte Autokorrelationsfunktion  $A_I$  bezüglich der Zeit  $t$  symmetrisch ist. Wegen dieser Symmetrie ist nur eine begrenzte Schlussfolgerung auf die Pulsform möglich, da mehrere Pulsformen die gleiche Autokorrelation ergeben können. Somit muss eine Form des Laserpulses (z.B. Gaussform oder *sech*<sup>2</sup>) angesetzt werden, um die Dauer des Pulses aus seiner Autokorrelation bestimmen zu können. Die Pulslänge  $t_P$  kann dann durch das bekannte Verhältnis von gemessener Halbwertsbreite der Autokorrelation (FWHM =  $t_A$ ) und der des Pulses bestimmt werden. Unter Annahme eines gaussförmigen Pulses und mit dem Zusammenhang

$$t_P = \sqrt{2}/2 t_A \quad (3.2)$$

kann die Pulslänge des Pumpasers zu  $t_P = 58$  fs bestimmt werden. Dies ist wegen der unkompenzierten Dispersion in den optischen Komponenten zwar deutlich länger als die Pulslänge direkt hinter dem Verstärker ( $< 30$  fs), jedoch immer noch eine Größenordnung kürzer als die beobachtete Dynamik des Energietransfers. Daher wird auf eine weitere Verkürzung der Pulslänge verzichtet.

### Methodik der Diffusionsmessungen und der Zweipuls-Korrelation

In diesem Abschnitt werden die Diffusionsmessungen und der experimentelle Aufbau insbesondere für die Zweipuls-Korrelation beschrieben, wie er in Modifikation herkömmlicher Pump-Probe-Aufbauten verwendet wird. Wie in Abb. 3.4 und Abschnitt 3.5 bereits gezeigt, handelt es sich bei dem Experiment um einen modifizierten Pump-Probe-Aufbau, bei dem das SHG-Signal des schwachen Probestrahls zeitlich verfolgt wird und bei dem die durch den Pumpstrahl getriggerte Besetzungsänderung der Stufenplätze auf der Pt-Oberfläche nachgewiesen wird. Eine Messung der Diffusion als Funktion laserempfindlicher Parameter wie zum Beispiel des Laserflusses ist so in vergleichsweise einfacher Weise möglich, indem zunächst nur die Leistung des Pumpstrahls modifiziert wird und entsprechende Signalverläufe mittels SHG dokumentiert werden. Aus den Signaländerungen können Diffusionsraten extrahiert werden, wie im Folgenden genauer spezifiziert wird (vgl. Kapitel 4 und 5). Da die festgestellte Flussabhängigkeit stark nicht-linear ausfällt und eine hohe Datenqualität erzielt wird, kann der Aufbau um die Technik der Zweipuls-Korrelationsmessungen erweitert werden, die an dieser Stelle kurz vorgestellt wird: Der Pumpstrahl wird, wie in Abb. 3.5 gezeigt, über ein Mach-Zehnder-Interferometer in zwei Anteile zerlegt. Über die Variation einer optischen Verzögerungsstrecke („Delay“) im nm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich können beide Pulse wenige fs bis zu einigen ps gegeneinander verzögert werden. Bei



zeitlichem Überlapp (Delay 0 fs) wird die Gesamtleistung beider Pulse  $F_1 + F_2$  in das System deponiert. Die Intensitäten der Einzelpulse sind dabei so gewählt, dass sie die Diffusion nur in geringem Maße induzieren. Erst eine genügende zeitliche Nähe beider Pulse führt zu einer Aktivierung des Systems durch Korrelationseffekte. Bei zeitlicher Verzögerung der beiden Pulse gegeneinander trifft die Anregung des zweiten (späteren) Pulses auf eine Anregungssituation auf der Oberfläche, die durch den ersten Puls generiert wird und die je nach Länge der Verzögerung bereits unterschiedlich stark relaxiert sein kann. Man hat die Möglichkeit, mit symmetrischen ( $F_1 = F_2$ ) und asymmetrischen ( $F_1 \neq F_2$ ) Pulsen unterschiedliche Anregungsbedingungen zu untersuchen. Letztere Situation wird in dieser Arbeit verwendet. Verzögert man nun die beiden Pulse immer weiter gegeneinander, wobei sowohl positive als auch negative Verzögerung eingestellt werden kann, kann man bei geeigneter Wahl der Größenordnung der Verzögerungszeit eine aussagekräftige Verteilung der Reaktionsrate finden. Im Fall der Desorption eines Adsorbats wurden Messungen für eine Reihe von Systemen durchgeführt [3, 4, 10, 14, 78, 116]).

Aus der Breite der Verteilung kann mit dieser Technik eine Zeit entnommen werden, die eine bezeichnende Größe für den Energietransfer darstellt. Mit dieser Technik der Zweipuls-Korrelation kann also untersucht werden, wie schnell ein System auf Anregung reagiert. Die Verwendung dieser Technik stellt eine der bereits beschriebenen Besonderheiten dieser Arbeit dar: Mit ihrer Hilfe können mit SHG zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden, die das System bezüglich einer weiteren Größe neben dem Anregungsschema – nämlich des Energietransfers der untersuchten Reaktion – beschreiben.



## Kapitel 4

# Laser-induzierte Stufendiffusion von CO/Pt(111)

Für die Messung von Diffusion stehen in der Oberflächenphysik verschiedene Methoden zur Verfügung. Fundamentale Aspekte der Untersuchungsmöglichkeiten von Oberflächen durch SHG sind – wie in Kapitel 2 beschrieben – durch die Arbeiten von Shen [35] ermöglicht worden. Mittlerweile wurde die Oberflächensensitivität auf viele Systeme übertragen und die Methode weiterentwickelt. An dieser Stelle sei besonders auf Untersuchungen anderer Adsorbat-Metall-Systeme hingewiesen, in denen diese Methode auf die Diffusion angewandt wurde, etwa durch die Arbeiten in unserer Gruppe im Fall von H/Si(001) [34] und O/Pt(111) [17].

Dieses Kapitel beschreibt die Messungen der laser-induzierten Diffusion von molekularem CO, welches selektiv an den Stufenplätzen der gestuften Pt(111)-Oberfläche präpariert wurde. Dieser Diffusionsprozess wird im Folgenden als Stufendiffusion bezeichnet. Es werden die Methoden der Präparation verdeutlicht, die zu einer solchen Startkonfiguration führen, sowie die Signalaufnahme und Verarbeitung demonstriert (Abschnitt 4.1). Insbesondere der Punkt, wie aus dem makroskopischen optischen Signal Rückschlüsse auf die mikroskopische Situation gezogen werden können, erfährt nähere Diskussion. Es wird außerdem verifiziert, dass es sich bei dem vermessenen Effekt um Diffusion handelt, und der Prozess als Funktion der Laserleistung näher charakterisiert (Abschnitt 4.1.2). Das Modell zur Extraktion der Raten wird im selben Abschnitt eingeführt. Wegen der starken Nichtlinearität der Hüpfraten bezüglich der Leistung des Pumplasers können Zweipuls-Korrelationsmessungen durchgeführt werden (Abschnitt 4.1.3). Aus diesen Messungen können Informationen über den Energietransfermechanismus des zugrunde liegenden Prozesses, bei dem Anregungsenergie in Adsorbatbewegung übertragen wird, entnommen werden. Im zweiten Teil des Kapitels werden Modellierungen mittels der in Kapitel 2 bereits eingeführten Ansätze der elektronischen Reibung vorgestellt (Abschnitt 4.2).

## 4.1 Messung der Stufendiffusion

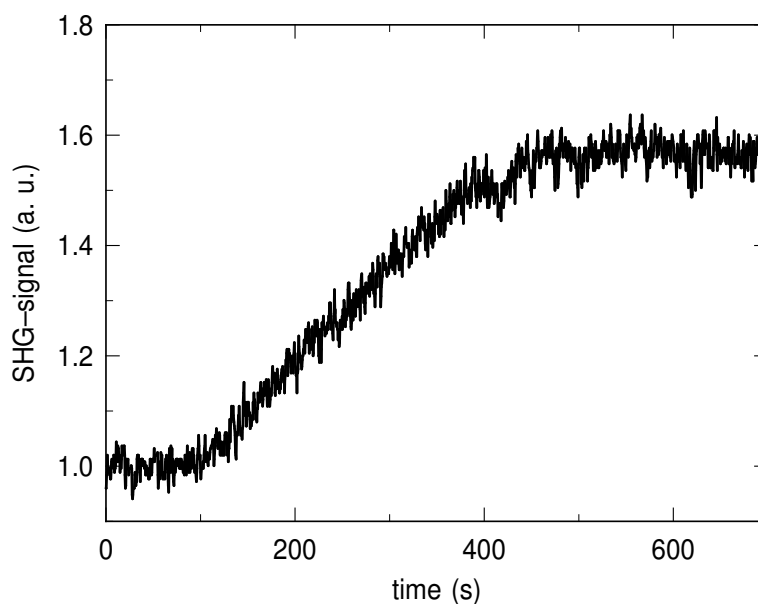
In diesem Teil der Arbeit soll das Augenmerk auf die Diffusion von CO-Molekülen von den Stufenplätzen einer Pt(111)-Oberfläche auf die Terrassen gerichtet sein. Zur Messung der Stufendiffusion wird der in Abschnitt 3 beschriebene Laseraufbau verwendet. Dieser wird abweichend von standardmäßig verwendeten Pump-Probe-Experimenten nicht dahingehend eingesetzt, dass etwa die durch den Pumplaser veränderte elektronische Struktur an der Oberfläche als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Puls detektiert wird, wie es z.B. bei [4] für die Desorption von CO/Cu(111) beschrieben wird. Vielmehr wird das SHG-Signal des Probelasers als kontinuierliches Signal der Besetzung auf der Oberfläche aufgenommen und die durch den Pumplaser getriggerte Reaktion dokumentiert. Hierdurch wird eine exzellente Oberflächenempfindlichkeit im Prozentbereich erst ermöglicht. Zudem erlaubt diese Herangehensweise zeitaufgelöste Messungen, wie über die Methodik der Zweipulskorrelation bereits beschrieben wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1).

Das SHG-Signal ist, wie in Kapitel 2 dargestellt, zwar grundsätzlich stufensensitiv, doch werden zur Charakterisierung des Systems zunächst polarisationsabhängige Messungen bezüglich Einfall- und Ausfallkanal durchgeführt, um diejenige Kombination zu finden, die einen möglichst großen relativen Stufenanteil besitzt.

Ausgangspunkt eines Experiments ist die Präparation CO-bedeckter Stufen und unbedeckter Terrassen, wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben. Via thermisch programmierter Desorption (TPD) wird hier gezeigt, dass die Präparation besetzter Stufenplätze und freier Terrassen bei Substrattemperaturen  $T_{\text{subs}} \geq 430$  K möglich ist.

### 4.1.1 Charakterisierung der Probe mit TPD

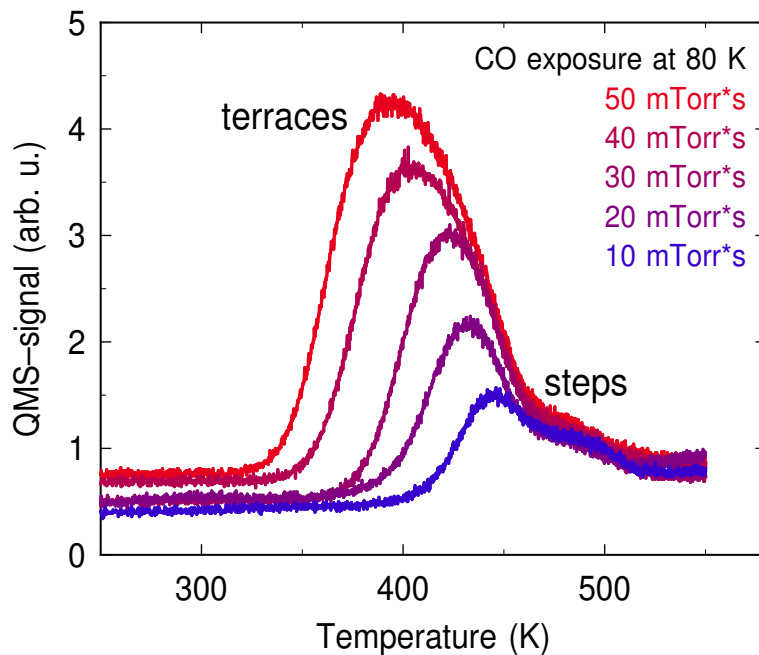
Aus dem Signalverhältnis der Referenzlevel von sauberer und bedeckter Probe können Rückschlüsse auf die Bedeckung gezogen werden. Wie dies in den Rohdaten aussieht, zeigt Abb. 4.1: Das normierte Signal verhält sich bei zunehmender CO-Dosierung etwa bei 80 K monoton wachsend bis zur Sättigung bei einem Gasfluss im Dosiersystem von etwa 50 mTorr s. Diese wie auch alle weiteren Angaben des CO-Angebots beziehen sich jeweils auf den über das Baratron ermittelten Gasfluss im Dosiersystem und sind daher nicht direkt auf Bedeckungen anderer Arbeiten übertragbar. Zum Absättigen der Probe mit CO dienen typischerweise Flüsse im Bereich von 4 – 100 mTorr s. Um die Daten dennoch besser zu quantifizieren, werden später über eine direkte Auswertung des SH-Signals Bedeckungen ermittelt. Diese können mit TPD unter Verwendung eines auf Masse 28 eingestellten Quadrupolmassenspektrometers (QMS) näher charakterisiert werden. Dabei wird als Funktion der Substrattemperatur das QMS-Signal aufgenommen, wobei zwei deutlich separierte Strukturen sichtbar werden (siehe Abb. 4.2): Eine bei 400 K auftretende, mit höherer Dosierung wachsende Struktur kann der Bindung von CO an die Terrassenplätze zugeordnet werden, wohingegen eine bei 480 K liegen-



**Abb. 4.1:** SHG-Signal der Dosierung von CO-Molekülen an den Terrassen und den Stufenplätzen. Bei der eingestellten Dosierung sättigt das Signal nach 400 s, was einer vollständigen Absättigung der Oberfläche (1 ML CO) entspricht.

de, vergleichsweise weniger stark bedeckungsabhängige Struktur in eindeutiger Weise der Stufenadsorption zugeschrieben werden kann. Entscheidend hierbei ist der große Bindungsenergieunterschied der beiden Adsorptionsplätze von etwa 0.2 eV (vgl. Referenzen [24, 26, 43]). Das maximale Verhältnis der beiden Strukturen zueinander von 1:10 spiegelt das tatsächliche Verhältnis von Stufen- zu Terrassenplätzen gut wider.

Da eine Absättigung der gesamten Oberfläche (Stufen- und Terrassenplätze) aber nicht erwünscht ist, erfolgt für die Diffusionsexperimente eine Dosierung bei höherer Temperatur ( $T_{\text{subs}} \approx 435$  K): Die erhöhte Substrattemperatur äußert sich in verstärkter CO-Terrassendiffusion und -desorption sowie einer effektiven Anreicherung von CO-Molekülen selektiv an den Stufenplätzen. Dies kann in den zugehörigen TPD-Spektren durch das eindeutige Fehlen einer Struktur bei einer Temperatur von 400 K identifiziert werden (vgl. Abb. 4.3). Die Stufenplätze dienen hierbei als Fallen für die auf den Terrassen bei dieser Temperatur stark diffundierenden CO-Moleküle, wie bei Reutt-Robey *et al.* [24, 25] und Jänsch *et al.* bereits verwendet [26]. Für die Diffusionsexperimente wird die Probe nach erfolgreicher Präparation auf 60 K gekühlt, wodurch die präparierte Situation aufgrund der Unterdrückung thermischer Diffusion eingefroren wird. Dies kann quantitativ verdeutlicht werden, wenn man eine Versuchsfrequenz von  $\nu = 10^{13} \text{ s}^{-1}$  und eine Diffusionsbarriere von 0.5 eV annimmt (siehe Gleichung 2.5). Die zugehörige thermische Diffusionsrate  $R$  kann mit dieser Näherung zu  $R = 10^{-29} \text{ s}^{-1}$  bestimmt werden und ist somit vernachlässigbar. Eine nachweisbare thermische Diffusion mit Raten um  $R = 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  setzt erst im Bereich  $T_{\text{subs}} = 140$  K,

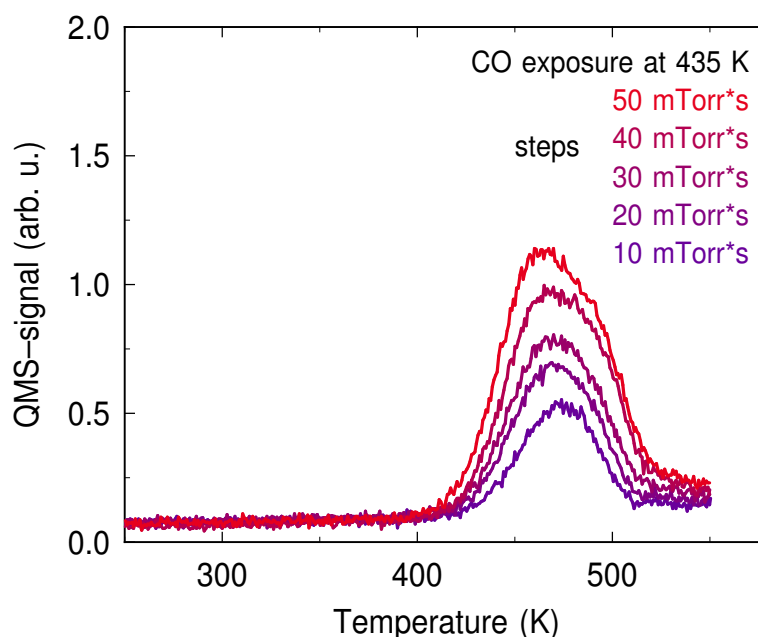


**Abb. 4.2:** Dosierungsabhängige TPD-Spektren nach einem Angebot von gasförmigem CO an Terrassen- und Stufenplätzen auf Pt(111). Das maximale Verhältnis der beiden Strukturen von etwa 1:10 spiegelt die Stufendichte des Kristalls anschaulich wider.

also außerhalb des im Experiment verwendeten Temperaturbereichs, ein.

Somit kann eine vorteilhafte lokale Nichtgleichgewichtsverteilung erzielt werden: Eine wohldefinierte Anfangssituation, die Möglichkeit der Konzentration auf einen Diffusionspfad, die Untersuchung der Rückdiffusion z.B. durch konventionelles Heizen sowie das Extrahieren mikroskopischer Information aus einem makroskopischen optischen Signal.

Im Folgenden wird das SH-Signal bei höheren Temperaturen während des Dosierens aufgenommen und *in situ* verfolgt. Der augenfällige Unterschied in Abb. 4.1 und späteren Abbildungen wie Abb. 4.4, dass letztere Daten stärkeres Rauschen enthalten, stellt keinesfalls einen Qualitätsunterschied dar, sondern resultiert einzig aus dem geringeren Signaleinbruch des Stufenanteils und dem damit höheren relativen Anteil an Hintergrundrauschen. Die auch hier gemessenen TPD-Spektren zeigen klar, dass die zur Sättigung erforderlichen Dosen erheblich niedriger ausfallen können. Bereits ab 20 mTorr s gibt es kaum noch einen Anstieg in der Bedeckung. Mit einer derart präparierten Oberfläche ist es nun möglich, das SHG-Signal als Referenz so zu kalibrieren, dass die laser-induzierte Diffusion in Echtzeit verfolgt werden kann. Dies wird im folgenden Abschnitt verdeutlicht.



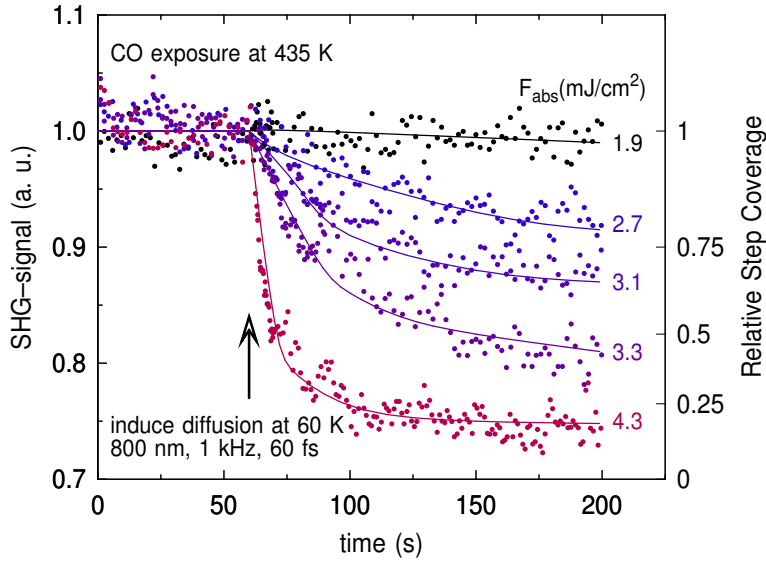
**Abb. 4.3:** Dosierungsabhängige TPD-Spektren nach CO-Angebot an Terrassen- und Stufenplätzen an Pt(111) bei einer Substrattemperatur von 435 K. Deutlich ist das alleinige Auftreten einer Struktur um 480 K zu sehen, die das selektive Absättigen der Stufenplätze mit CO widerspiegelt.

#### 4.1.2 Abhängigkeit der Diffusion vom Laserfluss

Es werden nun SHG-Messungen dergestalt vorgestellt, dass nach dem Präparieren der Probe bei erhöhter Temperatur unter selektivem Sättigen der Stufenplätze eine wohldefinierte Anfangssituation generiert wurde. Diese wird ab einem bestimmten Zeitpunkt ( $t = 60$  s) zusätzlich dem Pumplaserstrahl ausgesetzt, um die Diffusion der CO-Moleküle von den Stufenplätzen zu induzieren. Da das SH-Signal so gewählt wurde, dass es sich proportional zur Anzahl der besetzten Stufenplätze verhält, lässt sich aus einem Abfall des Signals auf eine Entleerung der Stufenplätze schließen. Das SHG-Signal bricht hierbei in der gewählten Polarisationskombination auf charakteristische Weise ein, was einem Entleeren der Stufenplätze entspricht. In Abb. 4.4 ist dieser Einbruch für verschiedene Pumpflüsse dargestellt. Es werden hierbei mittlere Laserleistungen im Bereich  $F = 2 - 4.5$  mJ/cm<sup>2</sup> verwendet, wobei experimentell gewährleistet wurde, dass die Probentemperatur von 60 K maximal um 1% steigt.

Aus den Signaleinbrüchen können Hüpfwahrscheinlichkeiten  $p_{\text{diff}}$  extrahiert werden, indem man annimmt, dass sich die nicht-lineare Suszeptibilität aus einem Term der bedeckungsabhängigen Stufendekoration und einem (bedeckungsunabhängigen) Terrassenterm zusammensetzt:

$$\chi^{(2)}(\theta(x)) = \chi_{\text{step}}^{(2)} \alpha_{\text{step}} \theta_{\text{step}} + \chi_{\text{NR}}^{(2)}. \quad (4.1)$$



**Abb. 4.4:** Für gestufte Pt(111)-Oberflächen, deren Stufenplätze mit CO-Molekülen gesättigt wurden, wurde das stufensensitive SHG-Signal als Funktion der Zeit aufgenommen. Zum Zeitpunkt  $t = 60$  s wurde zusätzlich mit dem 1 kHz-getriggerten Pumpstrahl auf die Probenoberfläche eingestrahlt. Der Signaleinbruch spiegelt das Entleeren der Stufenplätze wider und fällt je nach absorbiertem Laserfluss  $F = 2 - 4.5$  mJ/cm<sup>2</sup> unterschiedlich stark aus. Während der Messungen beträgt die Proben temperatur 60 K.

Das Einbrechen des Signals kann somit in eindeutiger Weise dem Freiwerden von Stufenplätzen zugeordnet werden, was unter der Wahl einer geeigneten Polarisationskombination von Eingangskanal und Ausgangskanal die Sensitivität der Methode verdeutlicht. Über eine entsprechende SH-Messung während der CO-Dosierung kann eine Kalibrierung der Bedeckung erfolgen (siehe Abb. 4.4), sodass hiermit auch quantitative Aussagen über die Bedeckung der Stufenplätze getroffen werden können. An dieser Stelle soll nochmals betont werden, dass es möglich ist, durch geeignete Wahl einer Polarisationskombination Diffusionsraten auf atomarer Skala zu messen, wobei die Methode über viele individuelle Hüpfprozesse mittelt. Da sich das SHG-Signal proportional zum Quadrat der Suszeptibilität verhält, kann dies in

$$I^{SHG}(\theta) \propto |\chi_{\text{step}}^{(2)}|^2 \alpha^2 \theta_{\text{step}}^2 + 2 |\chi_{\text{step}}^{(2)}| |\chi_{\text{NR}}^{(2)}| (\alpha \theta_{\text{step}}) + |\chi_{\text{terr}}^{(2)}|^2 \quad (4.2)$$

umgeformt werden. Gleichung 4.2 erlaubt die Bestimmung der (reellen) Suszeptibilitäten sowie die der Hüpfraten  $R_{\text{diff}}$ : Über die Verknüpfung der Steigung der Signaländerung in linearer Extrapolation mit einer Änderung der Bedeckung  $d\theta/dt$  entsprechen die Hüpfraten somit anfänglichen Steigungen.

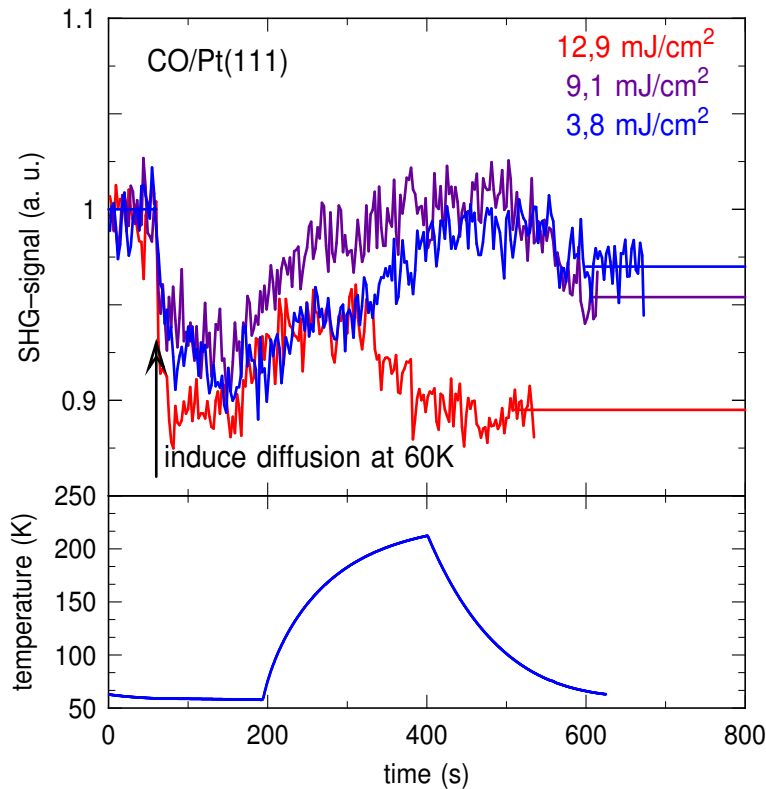
Es wird angenommen, dass der Imaginärteil der komplexen Suszeptibilität hinreichend klein ist, eine Annahme, die sich leicht durch eine Abschätzung mit reellen Suszeptibilitäten verifizieren lässt. Diese Vereinfachung erleichtert die weitere Aus-



wertung erheblich, mit einer linearen Approximation kann die Steigung somit direkt aus dem Signalabfall (Quadrat der Suszeptibilität) oder der Wurzel des Signalabfalls ab dem Zeitpunkt der Einstrahlung des Pumplasers extrahiert werden. Die typische Größenordnung der Hüpfzeiten (Diffusionswahrscheinlichkeit pro Laserschuss) dieses Prozesses liegt im Bereich  $p_{\text{diff}} \approx 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ .

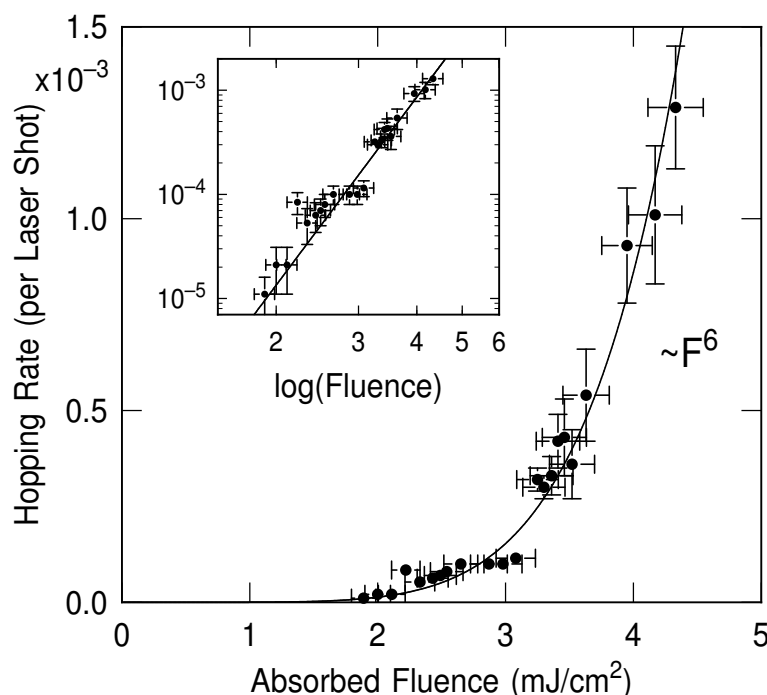
Es besteht jetzt das Problem, die gemessenen Daten grundsätzlich als Diffusion zu identifizieren. Hierzu wird eine Gegenprobe des Experiments durchgeführt, die nochmals das Potential der Methode verdeutlicht: Die Entleerung der Stufenplätze wird in empfindlicher Weise durch die Laserleistung modifiziert. Es wurden bereits Messungen vorgestellt, bei denen das SH-Signal die Diffusion dokumentiert (vgl. Abb. 4.4). Prinzipiell ist aber auch eine Desorption von CO von den Stufen- oder Terrassenplätzen möglich, die ebenfalls laser-induziert angeregt werden kann. Um einen solchen Effekt auszuschließen, werden Messungen mit erhöhtem Laserfluss durchgeführt ( $> 4 \text{ mJ/cm}^2$ ) und das Signal dokumentiert. Darauf folgend wurde durch thermisches Heizen der Oberfläche das CO an die Stufenplätze zurückdiffundiert. Zu beachten ist hierbei, dass das SHG-Signal grundsätzlich leicht temperaturabhängig ist, sodass nur die Anfangs- und Endniveaus bei einer Substrattemperatur von 60 K diskutiert werden können. Es wird hierbei motiviert, wie der Bereich, in dem Diffusion erfolgt, von CO-Desorption abgegrenzt werden kann. Das Resultat der Messungen wird in Abb. 4.5 gezeigt: Man kann die verschiedenen Level des SHG-Signals nach der thermischen Rückdiffusion miteinander vergleichen und stellt fest, dass sie unterschiedlich groß sind. Wird etwa ein Laserfluss verwendet, der dreimal so groß ist wie ein typischer Fluss für die Diffusion  $F = 13 \text{ mJ/cm}^2$  (rot), so kann durch thermische Aktivierung des Kristalls (200 s lang Heizen auf 200 K) das Signal nicht regeneriert werden. Das SH-Signal erreicht nach der thermischen Aktivierung das gleiche Level wie direkt nach der laser-induzierten Diffusion. Mit einer solchen Laserleistung werden die CO-Moleküle desorbiert, wobei sie die Oberfläche entweder direkt von den Stufenplätzen verlassen oder nachdem sie auf die Terrasse diffundiert sind. Sie können somit nicht mehr thermisch an die Stufenplätze zurück getrieben werden. Das SH-Signal fällt auf das gleiche Level wie direkt nach der Anregung und entspricht somit einer Situation fast vollständig entleerter Stufenplätze. Bei einem Fluss von  $9 \text{ mJ/cm}^2$  findet eine teilweise Regeneration des Signals statt (in violett dargestellt), wohingegen das Signal bei den verwendeten Laserflüssen unterhalb einer Schwelle von  $F_s = 4.5 \text{ mJ/cm}^2$  fast vollständig das Ausgangslevel erreicht (in blau), was tatsächlich auf eine Diffusion der CO-Moleküle auf die Terrassen schließen lässt. Desorption findet nur zu einem vernachlässigbaren Bruchteil ( $< 5\%$ ) statt. Zur Untersuchung der Stufendiffusion werden für die Untersuchung ausschließlich Laserflüsse unterhalb von  $F_s$  (Regime der Diffusion) verwendet. Nachdem verifiziert wurde, dass es sich bei dem Prozess um Stufendiffusion handelt, kann näher auf die gewonnenen Daten bezüglich des Verhaltens für variablen Fluss eingegangen werden.

Das experimentelle Vorgehen, wie es schematisch in Abb. 1.1 gezeigt wurde, ge-



**Abb. 4.5:** Untersuchung der thermischen Rückdiffusion für drei verschiedene Laserleistungen für CO auf den Stufen der Pt(111)-Oberfläche. Zum Zeitpunkt  $t = 60$  s wird das System mit verschiedenen Pumplaserintensitäten angeregt, was zu dem bereits diskutierten Signaleinbruch führt (siehe Abb. 4.4) und einer Entleerung der Stufenplätze entspricht. Unter einer anschließenden thermischen Aktivierung ( $T_{\text{subs}} = 200$  K, unteres Feld) findet bei typischen Flüssen unter  $5 \text{ mJ/cm}^2$  eine Regeneration des Signals statt, wohingegen dies bei zu großen Flüssen nicht auftritt, was als die CO-Desorption identifiziert wird.

staltet sich dabei wie folgt: Zunächst wird, wie in Abschnitt 4.1.1 erläutert, eine gesättigte Probe präpariert. Zusätzlich zur Dokumentation des Signals während der gesamten Dauer des Experiments wird die Probe ab  $t = 60$  s mit dem Pumplaser illuminiert, dieser bezüglich seiner Leistung charakterisiert und der SH-Signaleinbruch des Probelasers festgehalten. Das Experiment wird für verschiedene Laserleistungen wiederholt. Dabei wird ausgenutzt, dass eine einmalig präparierte Probe durch Verschiebung der Probe in  $x$ - und  $y$ -Richtung für eine Serie mehrerer Messzyklen verwendet werden kann. Möglich wird dies durch zwei begünstigende Faktoren: Zum einen sorgen ein ausreichend geringer Hintergrunddruck und ein niedriges Gesamtangebot an CO während der Dosierung dafür, dass die Probe auf der Zeitskala der Experimente bei einer Substrattemperatur von 60 K hinreichend kontaminationsfrei bleibt, wie an Blindexperimenten ohne Pumpstrahl gezeigt werden kann. Zum anderen kann verifiziert werden, dass die einmalig präparierte Situation bei 60 K thermisch eingefroren

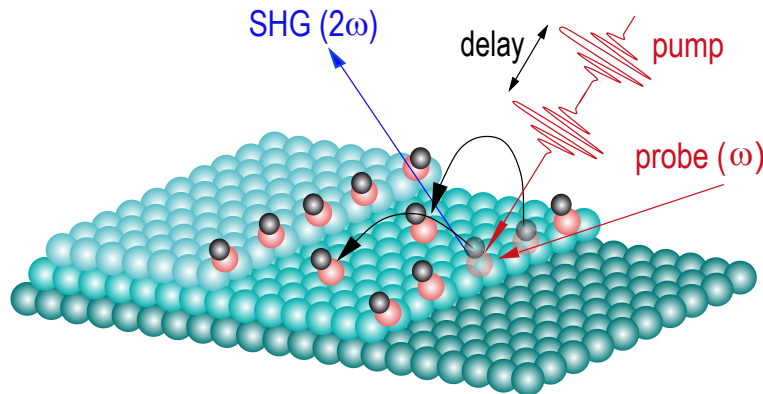


**Abb. 4.6:** Nicht-lineares Verhalten der extrahierten Hüpfwahrscheinlichkeiten pro Laser-schuss für CO/Pt(111) in einfacher und doppelt logarithmischer Auftragung.

ist (vgl. Abschnitt 4.1.1). Aus dem Signalabfall und der Auswertung der anfänglichen Steigungen können Hüpfraten für die unterschiedlichen Flüsse ermittelt werden. Für die extrahierten Raten kann man – wie in Abb. 4.6 ersichtlich – ein nicht-lineares Verhalten feststellen. Der Exponent von sechs dieses Verhaltens lässt auf einen physikalisch ähnlichen Prozess, wie er in Desorptionsexperimenten gezeigt wurde, schließen [2, 6, 8, 84, 123].

Der Vergleich dieses Exponenten mit vorhergehenden Arbeiten aus unserer Gruppe zeigt außerdem auf, dass sich beide Systeme in diesem Punkt beträchtlich unterscheiden: Es wurde bereits ausgeführt, dass Arbeiten am O/Pt(111)-System bezüglich elektronisch angeregter Diffusion durchgeführt wurden. Das Verhalten der Anregung bezüglich des Laserflusses konnte ähnlicher Weise mit SHG untersucht werden [16, 17]. Der in diesem System gefundene Exponent von 15 allerdings weist auf einen anderen Mechanismus des Energieübertrags hin als den in dieser Arbeit beschriebenen. Dieser Punkt wird später näher ausgeführt.

An dieser Stelle ist zu bemerken, dass mit dieser Methode der kontinuierlichen Signaldetektion aufgrund der guten Statistik und der guten Reproduzierbarkeit trotz kleiner absoluter Signaländerungen im Prozentbereich einer Monolage ein Diffusionsverhalten detektiert werden kann, was genauer ist als viele Desorptionsexperimente. Dieser Befund eröffnet die Möglichkeit einer weiteren Untersuchung, der zeitaufgelösten Spektroskopie.



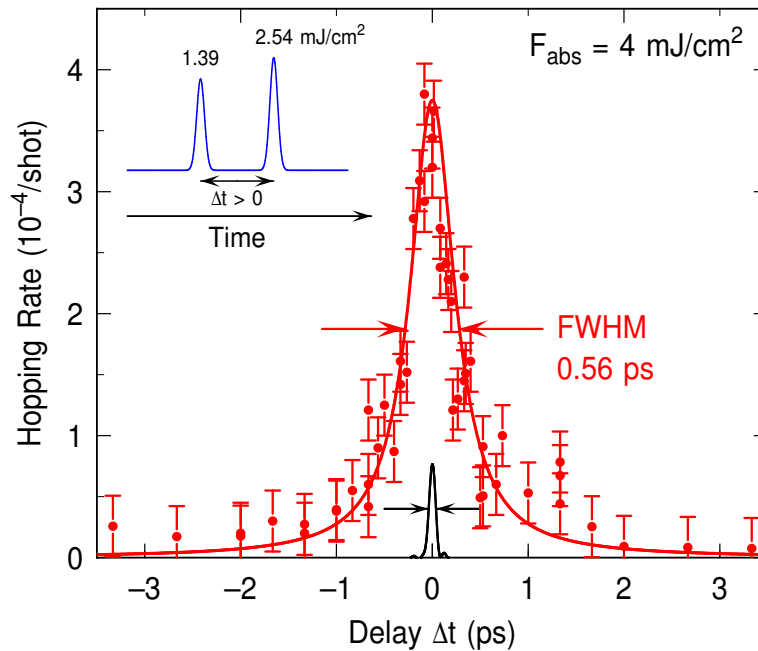
**Abb. 4.7:** Schematischer Aufbau des Experiments. Stufenplätze der Pt(111)-Oberfläche sind selektiv mit CO abgesättigt. Unter Aktivierung mit einem starken fs-Pumplaser wird das Adsorbat angeregt und kann auf die freien Terrassenplätze diffundieren. Hierbei besteht die Anregung aus zwei separaten Laserpulsen mit zeitlicher Verzögerung, die durch ein Mach-Zehnder-Interferometer einstellbar ist. Die Bedeckung der Stufenplätze wird mit dem stufensensitiven Signal der Zweiten Harmonischen des Probelasers verfolgt.

### 4.1.3 Zeitaufgelöste Messungen

Wie Abschnitt 4.1.2 verdeutlicht, weisen die erhaltenen Raten eine sehr ausgeprägte Nicht-Linearität auf. Aufgrund der guten Datenqualität eröffnet sich dadurch die Möglichkeit, eine weitere Klasse an Experimenten durchzuführen, i.e. zeitaufgelöste Messungen („Delay“-Abhängigkeit). Eine solche Vorgehensweise wurde erstmals durch Budde *et al.* für die Desorption von NO/Pd(111) etabliert und in weiteren Arbeiten auf viele molekulare und atomare Adsorbatsysteme auf Metalloberflächen angewendet [3, 6, 9, 10, 14, 116].

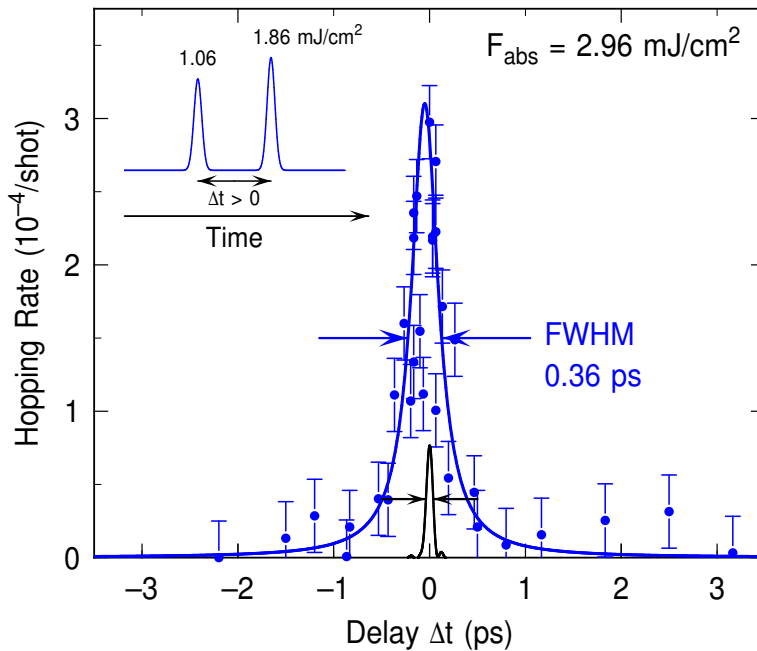
Für diese Art Messungen wird der Pumpimpuls durch den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Aufbau in zwei Teile geteilt, die auf der Probe wieder in räumlichen Überlapp mit dem Probestrahl gebracht werden (siehe Abb. 3.3). Eine zeitliche Verzögerung der beiden Pulse gegeneinander auf fs- bis ps-Zeitskala findet über eine optische Verzögerungsstrecke statt. Dieser Aufbau ist in Abb. 4.7 skizziert. Messsignal ist wiederum das SH-Signal des Probestrahls, das die zeitliche Änderung der Besetzungsverhältnisse an der Stufe dokumentiert.

Es werden nun Messungen der Hüpfraten bei fixen Laserflüssen von  $F_1 = 4 \text{ mJ/cm}^2$  resp.  $F_2 = 3 \text{ mJ/cm}^2$  durchgeführt, wie Abb. 4.8 und Abb. 4.9 verdeutlichen. Das Vorgehen hierzu ist wie folgt: Für jede Messreihe bei festgehaltenem Laserfluss wird eine Serie an Messungen durchgeführt. Zunächst wird dabei eine Oberfläche präpariert, bei der die Stufen selektiv mit CO gesättigt sind (siehe Abschnitt 4.1.1). Die Dosierung



**Abb. 4.8:** Zweipuls-Korrelationsmessungen für das CO/Pt(111)-System. Für einen festen Laserfluss von  $F_1 = 4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ , der auf zwei gegeneinander verzögerte Pulse unterschiedlicher Flüsse verteilt ist, resultieren die ermittelten Hüpfwahrscheinlichkeiten (rot) in einer schmalen Verteilung. Die Breite der Verteilung wird üblicherweise mit der Energietransferzeit des Systems assoziiert. Aus der kurzen Transferzeit (Breite der Verteilung) von 560 fs kann ein klares Anzeichen für einen elektronisch induzierten Diffusionsprozess entnommen werden. Die Verteilung ist deutlich breiter als die ebenfalls eingezeichnete Intensitätsautokorrelation der beiden Pulse (schwarz). Die durchgezogene Linie (rot) beschreibt eine Lorentzkurve, die die Daten besser visualisiert.

wird hierbei mit dem SHG-Signal verfolgt, um die Reproduzierbarkeit des Verfahrens zu dokumentieren. Nachdem ein bestimmtes zeitliches Delay beider Pumpstrahlen eingestellt ist, werden die bis dahin geblockten Pumpstrahlen auf die Probe eingestrahlt und die Bedeckungsänderung als Funktion der Zeit mit dem Probestrahl protokolliert. Aus der Steigung des abfallenden Signals unter der Verwendung der Bedeckungskalibrierung kann nun wiederum wie im Fall der Flussabhängigkeit für das eingestellte Delay die zugehörige Hüpftrate ermittelt werden. Zu jeder eingestellten Verzögerung kann somit eine Rate bestimmt werden. Eine Verteilung dieser Hüpfraten für  $F_1 = 4 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  ist in Abb. 4.8 zu sehen. Es ist in unserem Aufbau aufgrund der geringen Hintergrundkontamination möglich, bei dieser Temperatur dieselbe Dosierung für mehrere aufeinanderfolgende Experimente mit unterschiedlichen Verzögerungszeiten zu nutzen, indem verschiedene Stellen auf der Oberfläche verwendet werden. Hieraus resultiert die Möglichkeit, mit einer Dosierung viele unterschiedliche Hüpfraten zu bestimmen, bevor eine erneute Reinigung der Probe und eine erneute Präparation



**Abb. 4.9:** Zweipuls-Korrelationsmessungen für das CO/Pt(111)-System bei festem Laserfluss von  $F_2 = 3 \text{ mJ/cm}^2$ . Hier kann eine Energietransferzeit von 360 fs ermittelt werden, was nochmals kleiner ist als bei Messungen mit größerem Fluss (vgl. Abb. 4.8). Die Breite der Verteilung hängt somit vom Fluss ab, eine Erklärung hierfür kann in den später beschriebenen Modellen geliefert werden. Die Verteilung ist deutlich breiter als die ebenfalls eingezeichnete Autokorrelation (schwarz) der beiden Pulse, die durchgezogene Linie (blau) stellt eine Lorentzkurve zur besseren Visualisierung der Daten dar.

erfolgen muss.

Bei diesen Daten ist Folgendes zu beobachten: Erwartungsgemäß sind die extrahierten Hüpfraten ohne Verzögerung (Delay  $d = 0 \text{ fs}$ ) am größten und für lange Verzögerungszeiten klein. Die Daten spiegeln einen starken Kontrast zwischen beiden Regionen wider. Physikalisch interessant ist die Region um 0 fs zwischen diesen beiden Extremfällen: Aus der Distribution der Hüpfraten können Informationen über den Energietransfer gewonnen werden. Dass die Hüpfraten für große Verzögerungen klein sind, lässt sich einfach verstehen: In einem solchen Fall ist die Aktivierung durch den ersten Puls nahezu abgeklungen, wenn der zweite Puls die Oberfläche erreicht. Die einzelnen Pulse reichen von der Leistung nicht aus, das System effizient anzuregen. Die entsprechenden Raten liegen im Bereich von  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  pro Puls. Dies ändert sich drastisch, wenn sich die Pulse zeitlich näher sind: In einem Fall von einer Verzögerung weniger fs erreichen die Raten mehr als das 40-fache des zuvor genannten Wertes.

Des Weiteren tritt in diesen Daten ein Nebeneffekt auf. Wie man sieht, zeigen die beiden Flanken der Verteilung leicht unterschiedliches Verhalten bezüglich ihres Sättigungswertes für große Delays: Die rechte Seite der Flanke liegt leicht höher

als die linke Seite. Dieser Effekt, der ansatzweise zu beobachten ist, hier aber nicht weiter vertieft werden soll, beruht auf den unterschiedlichen Intensitäten der beiden Pumppulse und wurde in Desorptionsexperimenten bereits ausgenutzt (vergleiche Referenzen [3, 4, 10, 14, 82, 116]). Im verwendeten Aufbau trifft der stärkere Pumpuls bei positivem Delay zuerst ein und generiert somit eine stärkere Reaktion (Hüpfate) als im umgekehrten Fall.

Die Breite der Verteilung wird üblicherweise mit der Energietransferzeit des Systems assoziiert. Dieses Vorgehen beruht auf der Tatsache, dass nur dann eine Aktivierung des Systems durch zwei Pulse geringer Intensität erfolgen kann, wenn die Anregung des ersten Pulses noch nicht abgeklungen ist, wenn der zweite eintrifft, und sich die Aktivierung beider addieren kann. Aus der Breite des Bereichs, in dem dies der Fall ist, kann somit die Transferzeit der Energierelaxation abgelesen werden. Es zeigt sich, dass etwa für den fixen Fluss von  $F_1 = 4 \text{ mJ/cm}^2$  eine zeitliche Information über den Energietransfer (FWHM der Hüpfatenverteilung) mit  $W = 560 \text{ fs}$  den Daten entnommen werden kann. Diese ist zwar länger als die ebenfalls eingezeichnete Autokorrelation (FWHM der Laserpulse,  $60 \text{ fs}$ ), aber deutlich kürzer als die für einen phononischen Prozess, der auf einer Zeitskala einiger ps auflaufen würde. Dies ist ein klares Indiz für einen elektronisch induzierten Diffusionsprozess.

Um den Prozess näher zu untersuchen, werden Zweipuls-Korrelationen bei einem niedrigeren Laserfluss von  $F_2 = 3 \text{ mJ/cm}^2$  durchgeführt. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 4.9 gezeigt. Hierbei wird analog zu den zuvor beschriebenen Messungen vorgegangen. Wiederum erhält man eine schmale Verteilung der Hüpfaten mit einem hohen Kontrast. Betrachtet man die entsprechende Messung allerdings genauer, bemerkt man ein Sinken der Breite auf  $W = 360 \text{ fs}$ . Der Energietransfer ist somit vom Laserfluss abhängig, eine Feststellung, die zunächst überrascht und nach einer Begründung sucht. Eine Erklärung dieses verblüffenden Befunds kann erst im Rahmen der Modellierung erfolgen (siehe Kapitel 4.2). Es soll an dieser Stelle betont werden, dass eine solche Beobachtung bisher einzigartig ist und in vergleichbaren Messungen für Desorption noch nicht beobachtet wurde. Ermöglicht wird dies durch die hohe Datenqualität der zeitaufgelösten Messungen auch bei niedrigen Flüssen.

## 4.2 Modellierung der Stufendiffusion

Aus dem vorangehenden Abschnitt wird ersichtlich, dass die erhaltenen Daten aus zwei Gründen der näheren Untersuchung bedürfen: Zum einen wurde eine stark nicht-lineare Abhängigkeit der Hüpfwahrscheinlichkeiten von der Laserleistung des Pumpasers gefunden, wie sie auch bei der Desorption anderer Adsorbate von Metalloberflächen beobachtet wird [2, 6, 8, 84, 123]. Zum anderen sprechen die extrem kurzen Transferzeiten der Zweipuls-Korrelationsmessungen dafür, dass der zugrundeliegende physikalische Prozess des Energieübertrags von der optischen Anregung auf die

Adsorbatbewegung nicht auf klassische Weise phononisch aktiviert sein kann. Aus diesem Grund wird eine Modellierung der Daten im Rahmen des sog. Dreitemperaturmodells unter Berücksichtigung der elektronischen Reibung nach Brandbyge [104] vorgenommen, das im Folgenden vorgestellt wird.

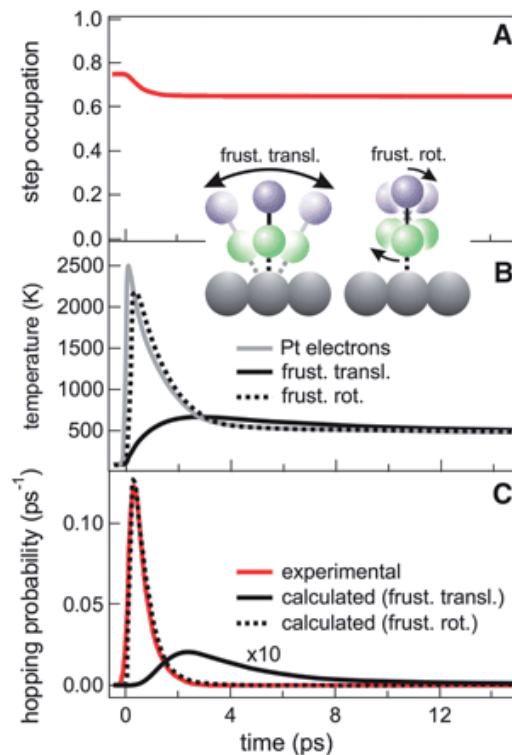
### 4.2.1 Modellierung der Diffusion

An dieser Stelle werden die Modellierungen für die im vorherigen Abschnitt 4 vorgestellten Messungen der fluss- und delayabhängigen Hüpfraten unter Bezugnahme auf die in Abschnitt 2.7 diskutierten Modelle vorgenommen.

#### Modellierung mit empirischer Reibung

Der erste in diesem Kapitel vorgestellte Ansatz der Beschreibung der experimentellen Daten beruht auf der Anwendung des empirischen Modells der elektronischen Reibung mit einem konstanten Reibungskoeffizienten  $\eta$ . Diese Herangehensweise ist durch Arbeiten in der Gruppe Bonn (Leiden bzw. Amsterdam, Niederlande) motiviert, in der die Stufendiffusion des CO/Pt(533)-Systems mit zeitaufgelöster Summenfrequenzerzeugung (SFG) beobachtet wurde [21, 124]. In ihrer Arbeit wurde SFG benutzt, um die Diffusion des an den Stufen adsorbierten CO-Moleküls anhand der zeitlichen Entwicklung bestimmter Schwingungsmoden zu verfolgen. Die Ergebnisse dieses Experiments sind in Abb. 6.5 zusammengefasst. Als Anregungsmechanismus wurde der Energieübertrag in die Mode der frustrierten Rotation identifiziert, die nach Referenz [55] bei  $\nu = 411 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Im Unterschied zum in dieser Arbeit beschriebenen Experiment wird dabei ein erheblich größerer Laserfluss von  $6 \text{ mJ/cm}^2$  eingesetzt. Die Arbeiten unterscheiden sich außerdem darin, dass die genannte Studie nur bei einem festen Laserfluss stattfindet, was im Folgenden wichtig wird. Die Ergebnisse der Arbeit wurden im Rahmen des empirischen Reibungsmodells mit folgenden Parametern beschrieben: Eine konstante elektronische Kopplung von  $\eta_{el} = 10 \text{ ps}^{-1}$ , eine Versuchsfrequenz von  $\nu_{ads} = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  und eine Diffusionsbarriere von  $0.4 \text{ eV}$ . Diese Modellierung wird im Folgenden als Modell A1 bezeichnet. Dargestellt in Abb. 4.11 sind die entsprechenden Daten dieser Arbeit für die Abhängigkeiten für den Laserfluss (links) und Zeitverzögerung (rechts) bei einem festen Laserfluss von  $4 \text{ mJ/cm}^2$ , wie sie in Abschnitt 4.1 dargestellt wurden. Das Ergebnis der Modellierung A1, welches als „Modell Backus“ gekennzeichnet ist, zeigt deutlich, dass eine direkte Übertragung des Modells nicht möglich ist: Weder die Flussabhängigkeit noch die zeitaufgelösten Messungen können wiedergegeben werden. Die modellierten Flüsse sind um Größenordnungen zu groß, die scharfe Verteilung der Hüpfraten der delayabhängigen Messungen kann nur angedeutet werden. Dargestellt ist außerdem zu Vergleichszwecken als einzelner Messpunkt in der Flussabhängigkeit die Hüpfrate aus dem bereits genannten SFG-Experiment der Gruppe Bonn. Wie auch schon für die laser-induzierte

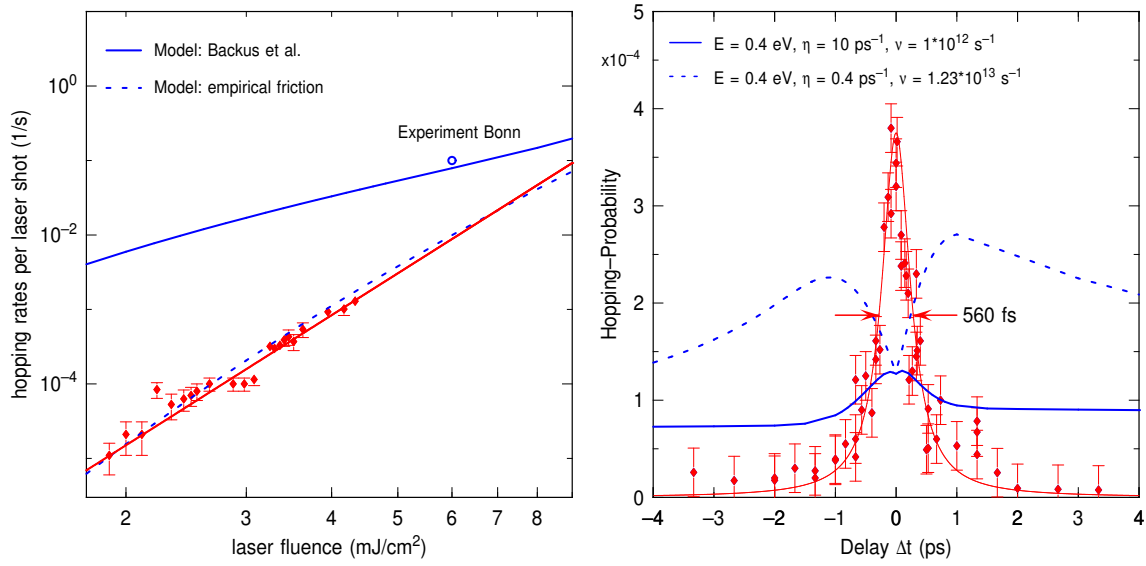




**Abb. 4.10:** Schema des Anregungsmechanismus für die CO-Diffusion an der Pt(533)-Oberfläche aus der Arbeit von Backus *et al.* [21] bei Anregung mit kurzen fs-Laserpulsen. Die Bewegung des Moleküls wird durch SFG dokumentiert, die auf die Schwingungsfrequenzen des CO-Moleküls sensitiv ist. Aus der Änderung der Besetzungen der Moden können die Populationen von Stufen- und Terrassenplätzen ermittelt werden, woraus eine Diffusionsrate für die Stufendiffusion abgeleitet werden kann. Inset: Die zeitliche Entwicklung der Hüpftrate lässt sich mit einem Energietransfer in die Mode der frustrierten Rotation (rot) in Übereinstimmung bringen, nicht mit der frustrierten Translation (schwarz).

Diffusion von O/Pt(111) durch Arbeiten in unserer Gruppe gezeigt wurde, können die Daten mit konstanter Reibung nicht ausreichend modelliert werden (vgl. [15, 17]). Weiterführende Modifikationen sind also nötig, um die Daten zu beschreiben.

Eine Verbesserung der beschriebenen Modellierung bezüglich der Flussabhängigkeit ergibt sich unter einer leichten Modifikation der Parameter: Es wird im Folgenden eine an das CO-System genauer angepasste Versuchsfrequenz (exponentieller Vorfaktor) von  $\nu = 1.23 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$  verwendet. Diese spiegelt die Schwingungsmoden der frustrierten Rotation wider. Außerdem wird ein elektronischer Reibungskoeffizient von  $0.4 \text{ ps}^{-1}$  im Rahmen des empirischen Reibungsmodells benutzt. In diesem als A2 bezeichneten Modell wird weiterhin konstante Reibung verwendet. Mit einem solchen Parametersatz lässt sich der für die Modellierung wichtige Parameter der Energiebarriere mit  $E_{\text{diff}} = 0.4 \text{ eV}$  beibehalten und wie in Abb. 4.11 gezeigt (gestrichelte



**Abb. 4.11:** Überblick über die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Daten für Fluss- und Delay-abhängigkeit der Hüpfraten. Eine Modellierung mittels des empirischen Reibungsmodells mit Parametern nach Backus *et al.* ist eingetragen (blau) und weist keine gute Übereinstimmung mit den Daten auf (Modell A1). Die Anregungsbedingungen des Experiments der Gruppe Bonn sind als einzelner Datenpunkt eingetragen. Eine zweite Modellierung mittels empirischer, ebenfalls konstanter Reibung zeigt leichte Verbesserungen in der Beschreibung, kann aber den großen Kontrast und die schmale Verteilung der zeitabhängigen Messungen nicht wiedergeben.

Linie) eine gute Übereinstimmung der ermittelten Flussabhängigkeit erzielen. Hier wird – wie auch im Folgenden – angenommen, dass die für den Energieübertrag wichtige Mode die Anregung der frustrierten Rotation ( $\nu = 411 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $\hbar\Omega = 50 \text{ meV}$ ) ist. Die Situation unterscheidet sich allerdings in den zeitabhängigen Messungen so stark von der scharfen Distribution der Daten, dass mit diesem Ansatz, in dem eine konstante Reibung angenommen wird, die Modellierung immer noch nicht ausreichend ist: Wie man im rechten Teil der Abb. 4.11 deutlich sieht, ist es nicht möglich, gleichzeitig die schmale Verteilung der Daten und den großen Kontrast der experimentellen Daten zwischen kleinen und großen Verzögerungen wiederzugeben.

## 4.2.2 Modellierung mit temperaturabhängiger Reibung

Eine starke Verbesserung der Modellierung kann erreicht werden, wenn man einen temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten annimmt, wie er bereits motiviert wurde (vgl. Abschnitt 2.8.3). Modelliert werden Reibungskoeffizienten der empirischen Form

$$\eta_{el}(T_{el}) = \eta_0 T_{el}^2 \quad \text{bzw.} \quad \eta_{el}(T_{el}) = \eta_0 T_{el}^{3/2}, \quad (4.3)$$

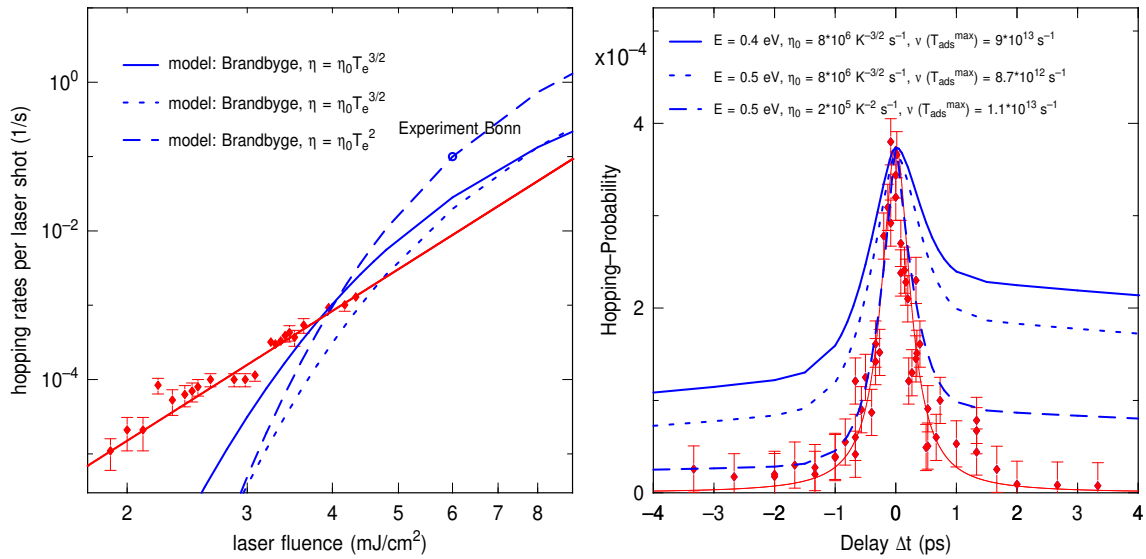
wobei  $\eta_0$  dem Exponenten der Temperatur angepasst wird. In die Modellierung der temperaturabhängigen Reibung geht die Vorstellung ein, dass bei den vom fs-Laser zur Verfügung gestellten Leistungen derart hohe Anregungsdichten vorherrschen, dass die Reibung selbst ebenfalls temperaturabhängig wird [104]. Das Ergebnis dreier Modellierungen ist in Abb. 4.12 zu sehen. Hierbei werden drei Fälle unterschieden, für die einheitlich das Brandbyge-Modell der temperaturabhängigen Reibung benutzt wird, aber unterschiedliche Sätze an Parametern verwendet werden:

1. Die erste Modellierung (B1) ist an den von Backus *et al.* verwendeten Satz von Parametern angelehnt, allerdings wird eine elektronische Reibung vom Typ  $\eta_{\text{el}}(T_{\text{el}}) = \eta_0 T_{\text{el}}^{3/2}$  benutzt (durchgezogene Linie in Abb. 4.12).
2. Nach Ma *et al.* muss für die Stufendiffusion die Schwoebelbarriere berücksichtigt werden [64], sodass daran angelehnt eine modifizierte Diffusionsbarriere von  $E_{\text{diff}} = 0.5$  eV verwendet wird. Die Temperaturabhängigkeit fußt ebenfalls auf einem Temperaturexponenten von 1.5 (gestrichelte Linie, Modell B2).
3. Die Modellierung B3 verwendet eine Diffusionsbarriere von  $E_{\text{diff}} = 0.5$  eV und eine quadratische Abhängigkeit der elektronischen Temperatur (gepunktete Linie) sowie einen entsprechend der Temperaturabhängigkeit angepassten Reibungskoeffizienten.

Die jeweiligen Vorfaktoren  $\nu(T_{\text{ads}}^{\text{max}})$ , die über Gleichung 2.48 sowohl von der elektronischen Temperatur  $T_{\text{el}}$  als auch von der Adsorbattemperatur  $T_{\text{ads}}$  abhängen, sind als die zur maximalen Adsorbattemperatur zugehörigen Werte zu Vergleichszwecken angegeben.

Wie man sieht, können die Daten parallel für Delay- und Flussabhängigkeit mit diesem Modell in deutlich bessere Übereinstimmung gebracht werden als im Fall der konstanten Reibung. Die zur Modellierung erfolgreichen Parameter enthalten im Bild der temperaturabhängigen Reibung Koeffizienten  $\eta$ , die in der Größenordnung 1/ps liegen, was im Einklang mit den in der Literatur vertretenen Werte liegt (vgl. [5, 9, 21, 82, 109]). Die drei zuvor genannten besonders herausgehobenen Modellierungen sollen an dieser Stelle nochmals eine genauere Diskussion erfahren.

1. Die Modellierung B1 stellt durch die Implementierung der temperaturabhängigen Reibung eine offensichtliche Verbesserung der Beschreibung zu A1 (Modell mit konstanter Reibung) dar. Die leichte Verschlechterung der Anpassung der Daten an die Flussabhängigkeiten im Vergleich zu A1 wird durch die verbesserte Modellierung der zeitaufgelösten Messungen überkompensiert. Es findet eine bessere Simulation der schmalen Breite statt, die in diesem Modell allerdings mit etwa 2 ps immer noch um einen Faktor vier zu breit wiedergegeben wird. An diesem Modell ist vor allem der Effekt sichtbar, der auf den unterschiedlichen Intensitäten der absorbierten Laserpulse beruht und der in diesem Modell am

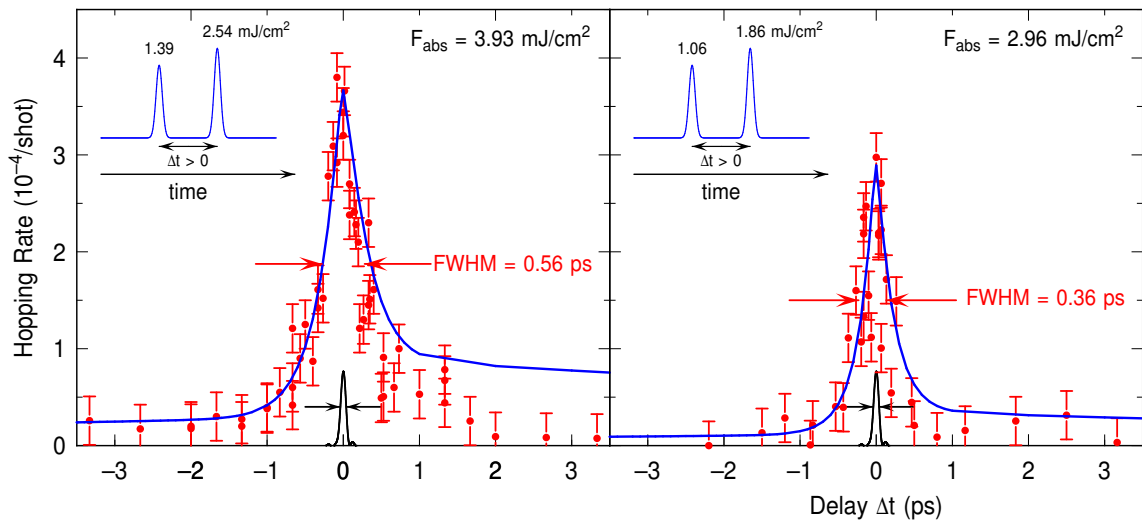


**Abb. 4.12:** Überblick der flu- und delayabhängigen Hüpfraten. Gezeigt sind drei Modellierungen der Abhängigkeiten im Rahmen des Brandbyge-Modells (B1 – B3), nähere Beschreibung siehe Text. Die Anregungsbedingungen des Experiments der Gruppe Bonn sind als einzelner Datenpunkt eingetragen.

stärksten durch das Auftreten zweier unterschiedlich hoher Flanken zu sehen ist. Der Ursprung dieses Effekts wurde bereits erläutert.

2. In diesem Modell (B2), in das ebenfalls das in B1 bereits erwähnte Manko bezüglich der Flussabhängigkeiten eingeht, treten vergleichbare Flussabhängigkeiten wie bei B1 auf. Interessanter ist auch hier die Delayabhängigkeit: Aufgrund der modifizierten Energiebarriere unter Beibehaltung des gleichen Reibungskoeffizienten wird die Modellierung schmaler und ist somit besser zur Beschreibung der Daten geeignet. Auch hier zeigt sich der bereits beschriebene Effekt zweier unterschiedlich hoher Flanken recht deutlich. Quantitativ wird allerdings diese Beschreibung durch das letzte Modell verbessert:
3. Unter Verwendung von  $E_{\text{diff}} = 0.5 \text{ eV}$  und einer stärkeren (quadratischen) Abhängigkeit von der elektronischen Temperatur ist der optimale Fit der Daten gezeigt (B3). Hier wird sowohl das Kontrastverhältnis der Flanken als auch die extrem schmale Breite der Raten bei einer vertretbaren Flussabhängigkeit wiedergegeben und die Daten nahezu ideal modelliert.

Die somit selbstkonsistenten Modellierungen lassen eine weitreichende Zusammenfassung an dieser Stelle zu: Es kann im Rahmen des Modells für das System eine Formulierung der Modellierung (Modell B3) gefunden werden, die die Daten mit stimmigen Parametern beschreibt. Durch die zwei verschiedenen Charakterisierungen wird das



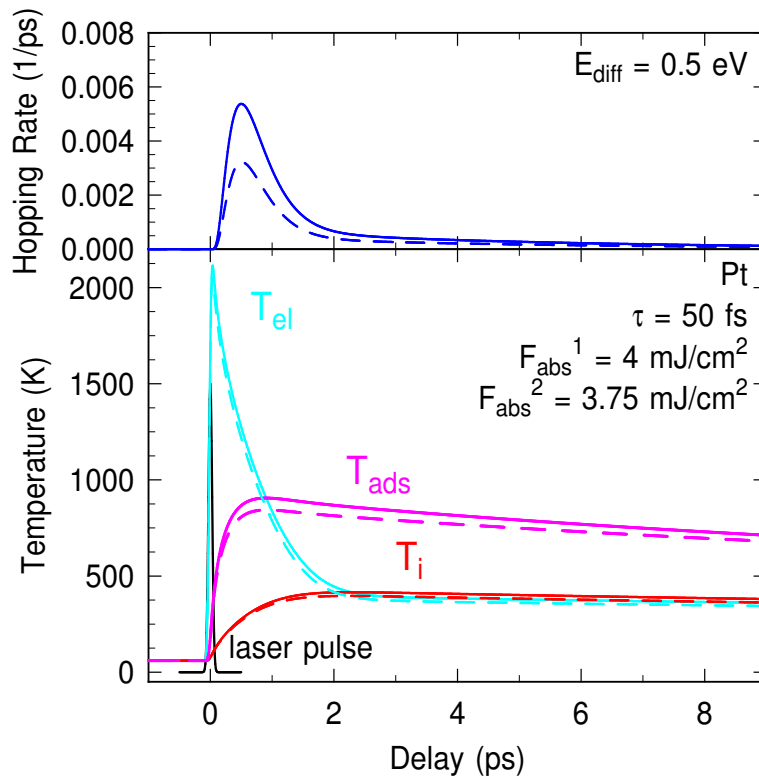
**Abb. 4.13:** Überblick über die zuvor beschriebenen Zweipuls-Korrelationsmessungen bei zwei verschiedenen Laserflüssen. Gegenübergestellt sind die Daten bei höherem (linker Teil) und niedrigerem festgehaltenen Fluss (rechts). Ersichtlich daraus ist die Flussabhängigkeit der zeitaufgelösten Verteilung der Hüpfraten. Eingetragen ist die erfolgreichste Modellierung in blau (B3, Einzelheiten des Modells siehe Text). Deutlich zu sehen: Bei kleinerem Laserfluss ist die Breite der Verteilung schmaler und schrumpft von 560 fs auf 360 fs.

System bezüglich zweier Laserparameter (Fluss und Delay) vermessen, woraus weiter reichende Schlüsse etwa bezüglich des Energietransfers gezogen werden können als mit vergleichbaren Methoden in der Literatur. So liefert das Modell eine umfangreiche konsistente Beschreibung, die über die Arbeit von Backus *et al.* und damit über das Modell der konstanten Reibung (A1) hinausgeht, wenn eine Reibung angenommen wird, die von der Elektronentemperatur abhängt. Eine weitere Bestätigung des Modells B3 ist gegeben, wenn man beachtet, dass sich sogar die bei einem festen (höheren) Laserfluss gemessene Rate bei  $6 \text{ mJ/cm}^2$  im Einklang mit der Modellierung befindet (vgl. Abb. 4.12). In der Abbildung ist deutlich zu sehen, dass beide Flussbereiche mit derselben Modellierung beschrieben werden können.

Zusammenfassend soll an dieser Stelle besonders hervorgehoben werden, dass es möglich ist, die experimentell erhaltenen Daten mit einem Satz von Parametern, der gleichzeitig für Fluss- und Delayabhängigkeit gültig ist, zu beschreiben. Dies wird erreicht, indem eine Modellierung im Rahmen des Brandbyge-Modells mit temperaturabhängiger Reibung gewählt wurde.

### 4.2.3 Flussabhängigkeit der zeitaufgelösten Messungen

Wie in Abschnitt 4.1 bereits vorgestellt, konnten für verschiedene feste Laserflüsse zeitaufgelöste Messungen der Hüpfwahrscheinlichkeit durchgeführt werden. Diese führen zu einer Abhängigkeit der Breite der entsprechenden Distribution dergestalt, dass



**Abb. 4.14:** Vergleich der Modellierungen mit temperaturabhängiger Reibung (3TM nach Brandbyge) unter Verwendung der in Tabelle 2.3 aufgelisteten Parameter für zwei Laserflüsse von  $F_{\text{abs}} = 4 \text{ mJ/cm}^2$  (durchgezogene Linien) und einem leicht reduzierten Fluss von  $F_{\text{abs}} = 3.75 \text{ mJ/cm}^2$  (gestrichelte Linien) im Modell B2 (Einzelheiten siehe Text). Verwendet wird des Weiteren eine Diffusionsbarriere von 0.5 eV und eine Kopplungskonstante von  $\eta_{\text{el}} = 7 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ . Im unteren Teil sind die Temperaturverläufe des angeregten Elektronensystems (cyan), Gitter (rot) und Adsorbatsystem (magenta) gezeigt, im oberen die sich daraus unter Verwendung von Gleichung 2.48 ergebende Diffusionsrate. Zusätzlich ist die zeitliche Dauer des Pumplasers skizziert (schwarz). Deutlich wird, dass der effektive Bereich für die Diffusionsrate bei kleinerem Fluss abnimmt.

bei abnehmenden Laserflüssen die Verteilung schmaler wird. Ermöglicht wurde dies durch die gute Statistik der einzelnen SHG-Messungen. Die flussabhängig aufgenommenen Daten der Zweipuls-Korrelationen liefern darüberhinaus weitere Informationen über den Energietransfer, die über das Potential einer einzelnen Serie hinausgehen. So konnte gezeigt werden, dass mit dem gleichen Satz an Parametern unter Variation des absorbierten Flusses beide Datensätze mit gleich guter Qualität modelliert werden können und dies zu einem einheitlichen Bild führt, die die Vertrauenswürdigkeit der Messungen nochmals unterstreicht. Der Vergleich beider Messungen ist in Abb. 4.13 dargestellt. Deutlich in den Daten zu sehen sind die bereits diskutierten Merkmale wie Kontrast und Breite der Verteilung. Beides kann bei den Modellierun-

gen für beide Flüsse mit gleichbleibend optimaler Annäherung wiedergeben werden. Dieses experimentell gefundene Ergebnis wurde bisher in keiner anderen Arbeit beschrieben. Denkbar wäre dies in Desorptionsexperimenten, allerdings wurden in allen anderen Arbeiten Zweipuls-Korrelationen auch stets nur bei (einem) festen Fluss gemessen. Eine Modellierung für verschiedene Flüsse ist im Rahmen des 3TM relativ problemlos möglich, daher werden entsprechende Modellierungen durchgeführt. Das Ergebnis der Simulationen im Sinne des Brandbyge-Modells mit einem empirischen Reibungskoeffizienten ist in Abb. 4.14 gezeigt.

Dargestellt sind zwei Temperaturverläufe der Elektronen-, Phononen- und Adsorbattemperatur nach der Anregung mit einem 50 fs kurzen Laserpuls. Wie man deutlich sieht, verlaufen die Temperaturen für beide Laserflüsse recht ähnlich, der entsprechend energetisch niedrigere führt in allen drei Subsystemen zu einer kleineren Temperatur. Im Fall der Gitter- und der Elektronentemperatur ist ein Unterschied kaum erkennbar. Lediglich die Adsorbattemperatur ist für den schwächeren Fluss deutlich verschieden.

Der auf den ersten Blick etwas überraschende Befund der kürzeren Transferzeit klärt sich somit in der Modellierung auf. Er äußert sich hier in einem geringeren effektiven Bereich für die Diffusion, wie im oberen Teil von Abb. 4.14 erkennbar. Qualitativ lässt sich der Zusammenhang verstehen, wenn man das Zusammenspiel der zwei Terme in Gleichung 2.43 beachtet: Das Produkt aus dem Arrheniusterm und der direkten Temperaturabhängigkeit über ein Potenzgesetz lässt bei kleinerem Fluss und damit niedrigerer Elektronentemperatur den effektiven Bereich für die Diffusion schrumpfen.

In der Simulation wird außerdem zweierlei deutlich: zum einen sinkt die absolute Hüpftrate, wie man es aus der Flussabhängigkeit erwarten würde und auch in den Messungen sieht. Zum anderen wird für die Diffusionsrate  $R$  der effektive Bereich bereits für einen um nur 6% verminderten Fluss deutlich schmaler, obgleich sich die absoluten Temperaturen kaum verändern, womit sich der oben beschriebene Befund sehr gut verstehen lässt.





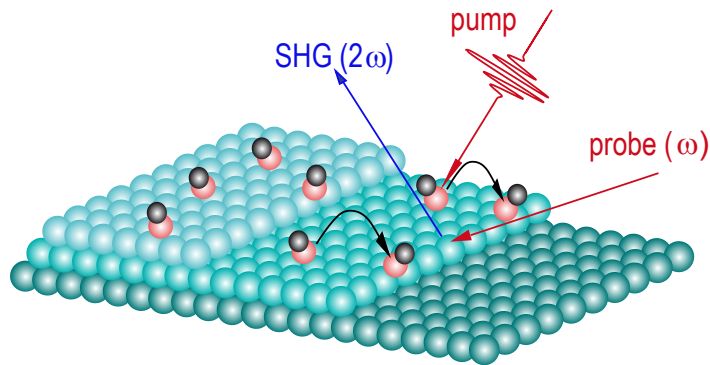
## Kapitel 5

# Laser-induzierte Terrassendiffusion von CO/Pt(111)

Wie aus der thermischen Diffusion bereits bekannt, findet die Anregung der auf den Pt-Terrassen gebundenen CO-Moleküle mit erheblich kleinerer Aktivierungsbarriere als auf den Stufen statt. Dies resultiert aus der Tatsache, dass die CO-Moleküle auf den Stufenplätzen erheblich stärker gebunden sind [24, 48, 50–52]. Ausgehend von der Idee elektronisch aktivierter Prozesse sollte es prinzipiell möglich sein, Diffusion – ähnlich wie im Vorhergehenden für die Stufenplätze beschrieben – auch für diesen Diffusionspfad mit dem gleichen fs-Lasersystem zu induzieren. Der Aufbau und die Idee des Experiments ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt. Für das Experiment sollen zufällig auf der Terrasse verteilte CO-Moleküle durch die kurzen fs-Laserpulse aktiviert werden, bis sie durch Diffusion an eine Stufenkante gelangen, von der aus sie nicht weiter diffundieren können, diese fungieren als Fallen. Die relevante Messgröße ist wiederum das stufensensitive Signal der Zweiten Harmonischen des Probelasers. Es wird im Folgenden dargestellt, wie dieser Diffusionspfad angeregt werden kann. Dazu werden zunächst Experimente beschrieben, die diesen Prozess genauer charakterisieren. Bei diesen Studien wird eine modifizierte Ausgangssituation dahingehend präpariert, dass CO in kleiner Besetzung auf Stufen- und Terrassenplätzen statistisch verteilt adsorbiert (etwa 10% einer ML) und geringere Laserflüsse verwendet werden. Die Identifikation und Charakterisierung des Prozesses ist erster Bestandteil des Kapitels, bevor auch hier auf eine Modellierung im Rahmen des 3TM eingegangen wird.

## 5.1 Abhängigkeit der Terrassendiffusion vom Laserfluss

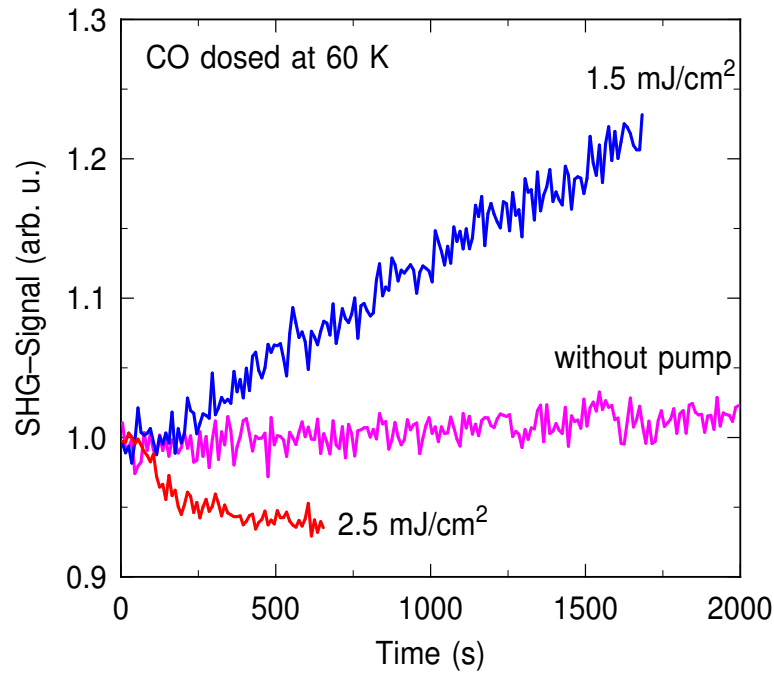
Um eine geeignete Startkonfiguration für die zu untersuchende Terrassendiffusion zu generieren, wird zunächst die Präparation modifiziert: Aus den TPD-Messungen für das CO/Pt(111)-System bei einer Substrattemperatur von 80 K ist das für eine Bedeckung benötigte Angebot bekannt, mit der eine vollständige Absättigung aller



**Abb. 5.1:** Schematischer Aufbau des Experiments. CO-Moleküle werden auf Terrassenplätzen der Pt(111)-Oberfläche adsorbiert und mit dem fs-Laser zu elektronisch induzierter Diffusion angeregt, bis sie auf den Stufenplätzen, die aufgrund der erhöhten Bindungsenergie als Fallen dienen, eingefangen werden. Mit dem stufensensitiven Signal der Zweiten Harmonischen des Probelasers kann die Diffusion als Bedeckungsänderung der Stufenplätze verfolgt werden.

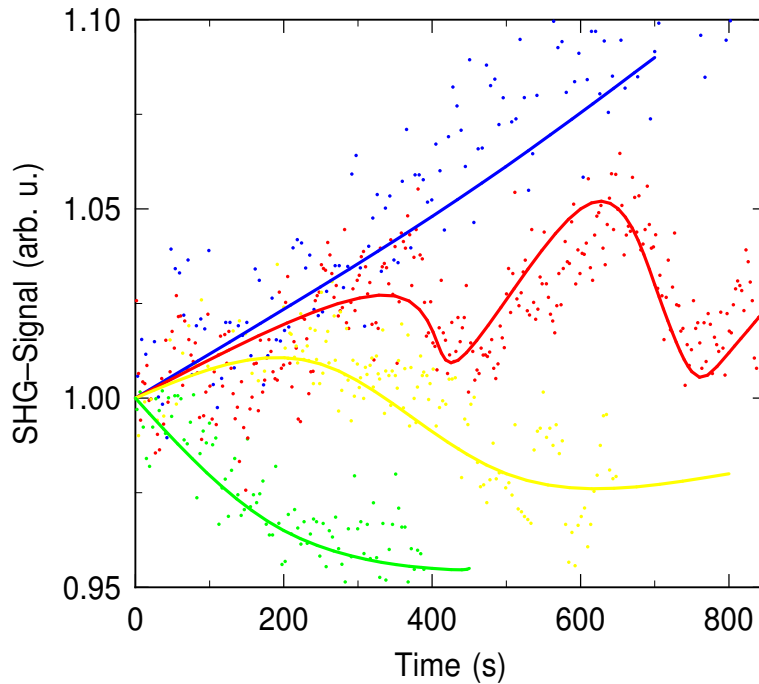
Plätze (1 ML) realisiert werden kann (siehe Abb. 4.1). Für die Terrassendiffusion muss nun ein Kompromiss eingegangen werden: Um eine genügend große Anzahl an freien Stufen- und Terrassenplätzen zu gewährleisten, sollte die Bedeckung möglichst gering sein. Allerdings muss ein ausreichend starkes Signal detektierbar sein, was für das Wählen einer nicht zu kleinen Bedeckung spricht. Aus der Erwägung beider sich widersprechender Anforderungen wird unter Berücksichtigung der Tatsache, dass ein Bedecken der Terrassenplätze nur unter gleichzeitiger Absättigung der Stufenplätze erfolgt, eine Startsituation gewählt, bei der 10% der Stufen- und Terrassenplätze besetzt sind. So bleiben einerseits genügend Stufenplätze frei, deren Besetzungsänderung (Bevölkerung/Entleerung) noch detektiert werden kann, andererseits ist das zugehörige Signal stark genug.

Des Weiteren soll ein physikalisch sinnvolles Regime für die Laserleistung (Fluss des Pumplasers) gefunden werden. Um diese in das bisherige Bild einzuordnen, werden zunächst wieder SHG-Messungen vorgestellt, die für die Detektion der Terrassendiffusion aufgenommen werden (Abb. 5.2). Wie im Fall der Stufendiffusion werden dazu flussabhängige Messungen durchgeführt. Das Vorgehen gestaltet sich dabei wie folgt: Nach (erfolgreicher) Präparation wird die Probe ab einem definierten Zeitpunkt dem Pumpstrahl ausgesetzt. Aufeinanderfolgende SHG-Messungen des Signals des Probelasers unter Variation der Laserleistung des Pumplasers werden dann dokumentiert. Auch hier können mit einer Präparation unter Verwendung unterschiedlicher Stellen auf der Oberfläche durchaus mehrere Messungen durchgeführt werden. Es kann



**Abb. 5.2:** Vergleich des laser-induzierten Diffusionsverhaltens bei 60 K für kleine CO-Bedeckungen (10% ML) auf Pt(111) an Stufen und Terrassen: Bei kleinen Pumpflüssen setzt eine Diffusion von den Terrassen auf die Stufenplätze ein (ansteigendes SH-Signal). Bei höheren Flüssen ( $> 2.2 \text{ mJ/cm}^2$ ) setzt Stufen-Terrassendiffusion ein.

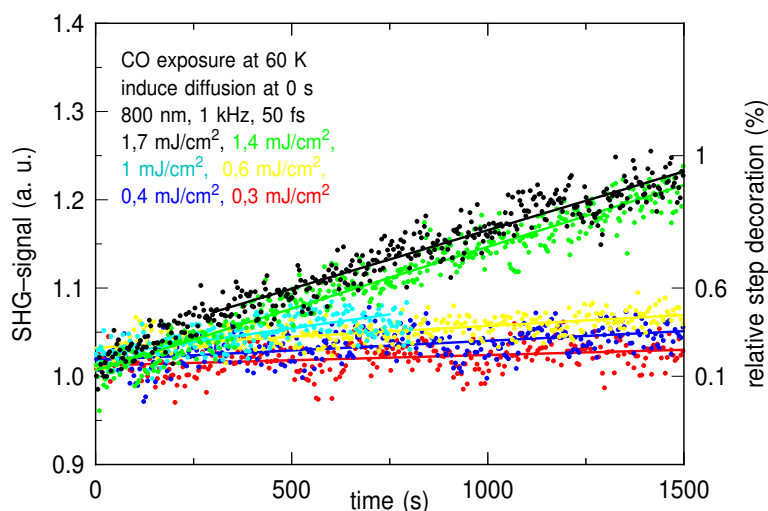
zunächst verifiziert werden, dass tatsächlich eine Diffusion von den Terrassenplätzen auf die Stufenplätze stattfindet, da ein Ansteigen des Signals detektiert werden kann (blaue Kurve). Dies resultiert aus den einfachen Modellen, die im vorhergehenden Kapitel 4 beschrieben wurden. Bei fehlender Anregung durch den Pumplaser wird darauf geachtet, dass keine Anregung des Systems durch den Probelaser allein erfolgt, was in diesem Regime durchaus möglich wäre: Das Signal bleibt ohne Pumpuls auf der Zeitskala des Experiments nahezu konstant (magenta). Zu bemerken ist lediglich eine leichte Abhängigkeit des SH-Signals vom (CO)-Hintergrunddruck. Wird der Laserfluss des Pumplasers erhöht, kehrt sich die Situation um, und eine Signalabnahme ist festzustellen (rote Kurve in Abb. 5.2). Letzteres Verhalten ist bereits aus der Stufendiffusion bekannt und kann der Entleerung der Stufenplätze zugeschrieben werden. Das ansteigende SH-Signalverhalten findet somit im hier beobachteten Regime der Terrassendiffusion statt und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen. Das unter fs-Laseraktivierung ansteigende Signal kann somit als Bevölkering der Stufenplätze verstanden und verifiziert werden. Die in diesen Prozess eingebrachte Energie reicht allerdings bei weitem nicht aus, um die CO-Moleküle wieder von den Stufenplätzen zu befreien: Ähnlich dem Experiment von Jänsch *et al.* [26] im Fall thermischer Migration dienen die Stufenplätze als Fallen für die Moleküle.



**Abb. 5.3:** Vergleich des laser-induzierten Diffusionsverhaltens bei 60 K für kleine CO-Bedeckungen (10% ML) auf Pt(111): Bei kleinen Pumpflüssen setzt eine Diffusion von den Terrassen auf die Stufenplätze ein (ansteigendes SHG-Signal). Bei höheren Flüssen ( $> 2.2 \text{ mJ/cm}^2$ ) setzt Stufen-Terrassendiffusion ein. Die Diffusion kann mehrmals in verschiedene Richtungen durch variierenden Laserfluss ober- und unterhalb von  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  gelenkt werden (rote und gelbe Datenpunkte).

Die Terrassendiffusion wird genauer untersucht, um das Ergebnis der vorherigen Studien weiter zu vertiefen: Messungen der laser-induzierten Diffusion für den Bereich ober- und unterhalb eines Laserflusses von  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  sind in Abb. 5.3 gezeigt. Unter Verwendung derselben Polarisationskombination von ein- und ausfallendem Strahl wie für die Stufendiffusion entspricht die Signalzunahme in der verwendeten Geometrie einem Besetzen von Stufenplätzen (blau), die Abnahme einem Entleeren (grün). Bemerkenswert ist, dass über zwei Anregungsmechanismen in unterschiedlichen Flussregimen die Diffusion in verschiedene Richtungen gelenkt werden kann.

Eine weitere Untermauerung dieses Befundes ist ebenfalls in Abb. 5.3 aufgeführt. Es kann demonstriert werden, dass durch eine geeignete Wahl des Laserflusses als alleiniger Parameter die Diffusion auch wiederholt in verschiedene Richtungen gesteuert werden kann: Bei einer Wahl des Laserflusses abwechselnd größer und kleiner als  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  findet reproduzierbar Stufen-Terrassendiffusion sowie der umgekehrte Prozess statt (rote und gelbe Datenpunkte). Es kann also eindrucksvoll gezeigt werden, dass über den Laserparameter Fluss eine gezielte Anregung des CO/Pt(111)-Systems erfolgen kann. Beide Bereiche des Pump Laserflusses unterscheiden sich hierbei

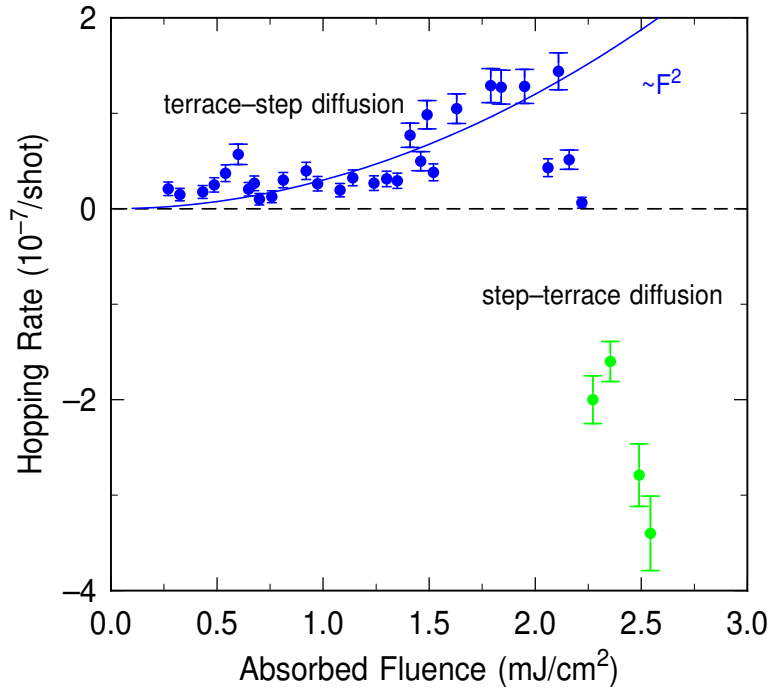


**Abb. 5.4:** Rohdaten der Flussabhängigkeit des laser-induzierten Diffusionsverhaltens von CO auf den Terrassenplätzen der Pt(/111)-Oberfläche für kleine CO-Bedeckungen (10% ML): Bei kleinen Pumpflüssen findet eine Diffusion von den Terrassen auf die Stufenplätze statt, was an einem ansteigenden SHG-Signal erkennbar ist.

lediglich um einen Faktor zwei voneinander.

Die Steigungen des SH-Signals  $d\theta/dt$  entsprechen als Bedeckungsänderung  $d\theta/dt$  einer Hüpfrate für die Terrassendiffusion. Diese sind für den Bereich unterhalb eines Laserflusses von  $F = 2.2 \text{ mJ/cm}^2$  nochmals als Rohdaten in Abb. 5.4 dargestellt. Das Signal kann bei bekanntem Ausgangs- und Sättigungszustand bezüglich der Bedeckung kalibriert werden (rechte Achse). Das Vorgehen zur Auswertung ist aus der Diskussion der Stufendiffusion bereits bekannt und kann auf die Terrassendiffusion analog angewandt werden. Unter Verwendung der Zeitskala, auf der die Diffusion stattfindet, kann abgeschätzt werden, dass Hüpfraten unterhalb  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  mit dieser Methode bestimmt werden können. Es sind mehrere Besonderheiten in diesem Experiment auffällig, die näherer Diskussion bedürfen.

Zunächst wird das im Folgenden verwendete Regime der Diffusion nochmals quantitativ abgegrenzt: Eine genauere Untersuchung der Raten, die auf ähnliche Weise zu dem in Kapitel 4 charakterisierten Verfahren extrahiert wurden, ist in Abb. 5.5 zu sehen. Dargestellt sind die Hüpfraten als Funktion des absorbierten Laserflusses in linearer Auftragung. Hierbei kann eine schwächere Flussabhängigkeit für den Bereich unterhalb  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  beobachtet werden (blaue Datenpunkte), oberhalb dessen die bereits beobachtete Stufen-Terrassendiffusion einsetzt (grün). Zu beobachten ist für diesen letztgenannten Bereich ein ähnliches Verhalten wie für die Stufendiffusion aus Kapitel 4.2, wobei die Bedeckung der Stufenplätze aufgrund der Präparation kleiner als in den zuvor beschriebenen Messreihen ist und dadurch Abweichungen in den Raten auftreten können. Dieser Effekt wird an dieser Stelle nicht weiter verfolgt.



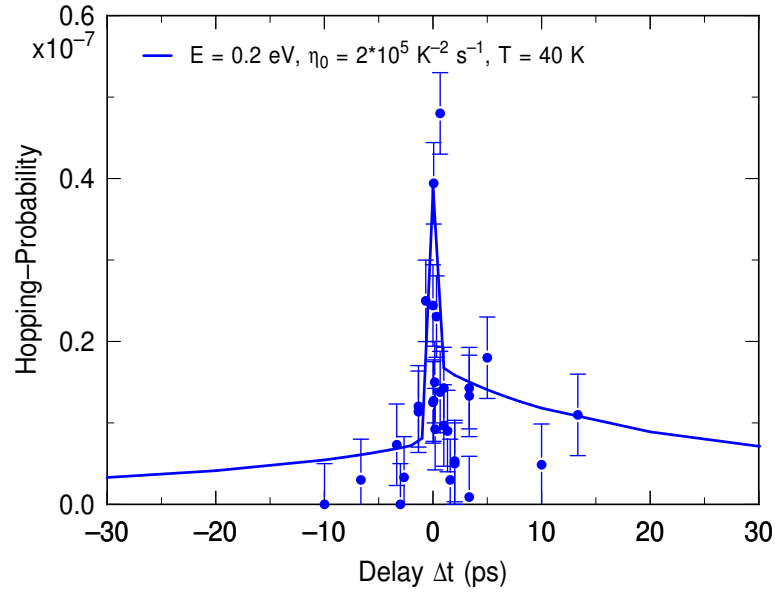
**Abb. 5.5:** Flussabhängigkeit des laser-induzierten Diffusionsverhaltens bei 60 K für kleine CO-Bedeckungen (10% ML) auf Pt(111) an Stufen und Terrassen: Bei kleinen Pumpflüssen findet eine Diffusion von den Terrassen auf die Stufenplätze mit einer Flussabhängigkeit von  $R \propto F^2$  statt (ansteigendes SHG-Signal und zugehöriger Fit in blau). Bei höheren Flüssen ( $> 2.2 \text{ mJ/cm}^2$ ) setzt Stufen-Terrassendiffusion ein (abfallendes Signal in grün).

Des Weiteren kann für die Terrassendiffusion aus der Abbildung eine nicht-lineare Abhängigkeit der Hüpfraten vom Laserfluss beobachtet werden, die als Fit in Form eines quadratischen Potenzgesetzes mit  $F^2$  eingetragen ist. Diese Abhängigkeit fällt deutlich schwächer aus als die der Stufendiffusion, was auf einen erheblich leichter zu aktivierenden Prozess und einen anderen Mechanismus bezüglich des Energietransfers hinweist. Um Einsicht in den Energietransfer zu bekommen, werden wiederum zeitaufgelöste Messungen an diesem System vorgenommen.

## 5.2 Zeitaufgelöste Messungen

### 5.2.1 Zweipuls-Korrelationsmessungen bei 40 K

Wie schon im Fall der Stufendiffusion gezeigt, ist es in dieser Herangehensweise ebenfalls möglich, aufgrund der nicht-linearen Abhängigkeit der Hüpfraten vom Laserfluss Kreuzkorrelationsmessungen durchzuführen. Eine typische Zweipuls-Korrelation ist in Abb. 5.6 dargestellt. Hier wird für die Substrattemperatur von 40 K eine Messreihe vorgestellt, die wiederum das Ergebnis vieler Einzelmessungen repräsentiert. Diese



**Abb. 5.6:** Ergebnis der Zweipuls-Korrelationsmessung für eine Substrattemperatur von  $T = 40$  K. Die Messung der Hüpfraten als Funktion der Verzögerungszeit resultiert in einer relativ schmalen Korrelation mit einer Breite von 1.8 ps (FWHM). Die Verteilung ist bei einem festen Pumpfluss von  $F_1 = 1.2$  mJ/cm<sup>2</sup> aufgenommen.

werden in ähnlicher Weise wie die zuvor geschilderten Experimente zur Stufendiffusion aufgenommen (vgl. Kapitel 4): Nachdem eine Oberfläche präpariert wurde, dient das SHG-Signal als Dokumentation der Stufendekoration. Ab einem definierten Zeitpunkt wird die Diffusion der CO-Moleküle auf der Probe bei fester Zeitverzögerung zweier Pumppulse und fix gehaltenem Fluss induziert. Diese Messung wird für verschiedene Verzögerungen wiederholt. Die Laserflüsse der zwei zeitlich gegeneinander verzögerten Pumppulse betragen hierbei  $F_{\text{abs}}^1 = 0.9$  mJ/cm<sup>2</sup> sowie  $F_{\text{abs}}^2 = 0.3$  mJ/cm<sup>2</sup>. Auch hier wird ein orthogonal polarisierter Aufbau für beide Pumpstrahlen verwendet.

Es kann eine relativ schmale Verteilung der Hüpfraten mit einer Breite der Kreuzkorrelation von 1.8 ps beobachtet werden. Eine solche Verteilung weist klar auf einen elektronisch induzierten Prozess hin. Die Breite der Zweipuls-Korrelation für diesen Prozess ist jedoch deutlich größer als bei der Beobachtung der Stufendiffusion. Um diese Daten zu modellieren, wird hier ebenfalls auf das 3TM der elektronischen Reibung zurückgegriffen. Unter Verwendung des bereits beschriebenen Brandbygemodells mit einem temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten können die Daten gut modelliert werden. Dabei wird wiederum der als Modell B3 beschriebene Satz an Parametern verwendet. Zu beachten ist allerdings, dass die Terrassendiffusion mit einer reduzierten Diffusionsbarriere von 0.2 eV implementiert werden muss (vgl. Abschnitt 2.5). Mit einem Reibungskoeffizienten von  $\eta_0 = 2 \cdot 10^5$  K<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup> kann die gemessene schmale Verteilung von 1.8 ps Energietransferzeit weitgehend reproduziert werden. Zu bemer-

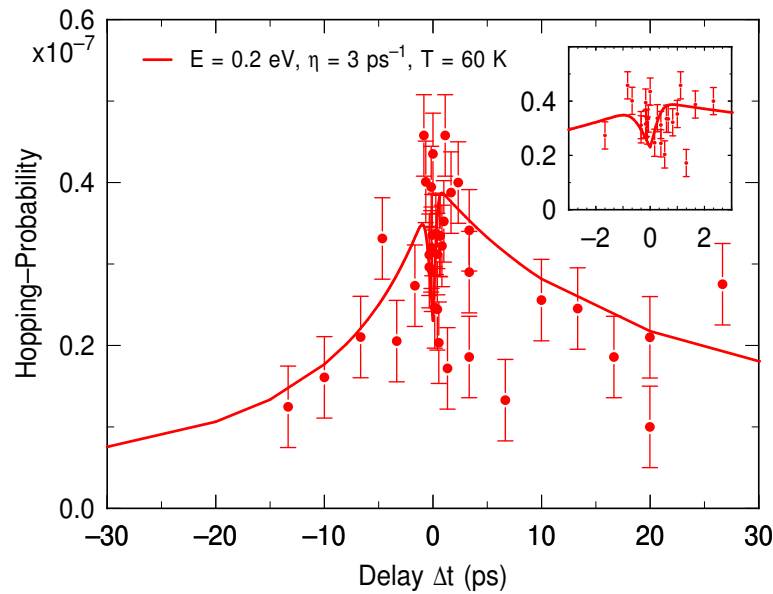
ken ist, dass auch hier eine empirische Abhängigkeit des Reibungskoeffizienten in der Form  $\eta_{\text{el}} = \eta_0 \cdot T^2$  verwendet wird, wie er im Fall der Stufendiffusion bereits etabliert wurde (vgl. Kapitel 4.2). Zu berücksichtigen ist des Weiteren auch die intrinsische Temperaturabhängigkeit der verwendeten Materialparameter. Wie bereits diskutiert, wird ein besonderes Augenmerk auf die starke Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Temperatur gelegt und ein entsprechend korrigierter Parameter verwendet. Die thermische Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung  $g$  sowie der elektronischen Wärmekapazität  $\gamma$  wurde zunächst implementiert, da aber keine nennenswerten Änderungen auftreten, wurde auf eine Modifikation verzichtet. Bemerkenswert ist, dass der Prozess mit einer elektronischen Reibung, die derjenigen der Stufendiffusion gleicht, erfolgreich beschrieben werden kann. Lediglich die Energiebarriere des Prozesses wurde angepasst. Dieser Satz an Parametern entspricht somit genau der im Fall der Stufendiffusion beschriebenen Situation.

### 5.2.2 Zweipuls-Korrelationsmessungen bei 60 K

Da die Aktivierung der CO-Terrassendiffusion bei 40 K als rein elektronischer Natur identifiziert wurde, sich aber bereits bei relativ kleinen Laserflüssen induzieren lässt, werden die Messungen der Zweipuls-Korrelation bei einer erhöhten Substrattemperatur wiederholt. Dabei kann das Auftreten möglicher thermischer Effekte studiert werden. Das Ergebnis dieser Untersuchung zeigt Abb. 5.7, in der eine Messreihe bei einer Substrattemperatur von 60 K dargestellt ist. Deutlich zu sehen ist, dass die vormals schmale Verteilung der Hüpfraten (vgl. Abb. 5.6) in eine relativ breite Distribution übergeht. Des Weiteren kann deutlich beobachtet werden, dass es zwei unterschiedliche Flanken der Verteilung gibt, die ähnlich zu den bei der Stufendiffusion ermittelten Daten unterschiedlich stark abfallen. Dieser Effekt ist für die tiefere Substrattemperatur von 40 K allerdings auch auszumachen. Zurückzuführen ist dies auf die unterschiedlichen Laserflüsse in beiden Verzögerungsstrecken. In diesem Fall sollte die Rate bei unverändertem Aufbau stärker sein, wenn der intensivere Puls vor dem schwächeren Puls eintrifft, sodass die Flanke mit positiver Verzögerung weniger stark einbricht als im umgekehrten Fall. Ein solches Verhalten ist in den Daten bei niedrigerer Temperatur deutlich zu erkennen, sodass die bereits betonte Sicherheit bezüglich relativer Flussänderungen von 2 % selbst bei kleinen absoluten Flüssen nochmals bestätigt wird.

Aus der viel größeren Breite der Zweipuls-Korrelation lässt sich schließen, dass die Erhöhung der Substrattemperatur zum Auftreten eines zweiten – thermisch induzierten – Prozesses, also dem phononisch angetriebenen Heizen des Adsorbats über Gitterschwingungen, führt. Je stärker die Temperatur erhöht wird, desto deutlicher können beide Prozesse beobachtet werden. Eine Simulation der Hüpfraten wird mit dem 3TM berechnet, indem lediglich eine Kopplung der Adsorbattemperatur an das Gitter unter Verwendung konstanter Reibung vorgenommen wird. Diese Modellierung





**Abb. 5.7:** Ergebnis der Zweipuls-Korrelationsmessung für eine Substrattemperatur von  $T = 60$  K. Die Messung der Hüpferten resultiert in einer relativ breiten Korrelation, beinhaltet aber unterschiedliche Effekte: Die Breite der Verteilung weist auf einen starken Anteil phononischer Prozesse hin, die die Korrelation bei dieser Temperatur dominieren. Die Verteilung ist bei einem festen Pumpfluss von  $F_1 = 1.2$  mJ/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Der Breite kann eine Energietransferzeit von 25 ps entnommen werden, was auf eine phononisch induzierte Diffusion hinweist.

ist als rote Kurve in Abb. 5.7 eingetragen, wobei eine Diffusionsbarriere für die Diffusion von 0.2 eV und eine Reibungskonstante von  $\eta = 0.3$  ps<sup>-1</sup> verwendet wird. Die Breite der Verteilung kann mit 25 ps quantifiziert werden. Diese Interpretation der Situation bestätigt die Vermutung eines rein thermischen Prozesses und lässt auf einen zusätzlichen phononisch getriebenen Diffusionsprozess schließen, der dem elektronisch getriebenen Diffusionsprozess überlagert ist.

Des Weiteren ist im Inset von Abb. 5.7 das beobachtete Verhalten der Hüpferten für kurze Verzögerungen gezeigt. Im Bereich zwischen -2 ps und 2 ps kann beobachtet werden, dass die Hüpferten leicht einbrechen und ihr Maximum nicht bei 0 ps erreichen, sondern dass zwei lokale Maxima bei  $\pm 0.75$  ps auftreten, wie der Fit wiedergibt. Ein solches Verhalten für kurze Verzögerungszeiten (sog. „Dip“) wurde an Metallfilmen bereits mit zeitaufgelösten Reflektionsmessungen systematisch untersucht [125]. Dabei wurde verifiziert, dass es sich hierbei keinesfalls um ein Artefakt handelt. Vielmehr resultiert der Effekt aus der Konkurrenz der Elektron-Phonon-Kopplung und dem ballistischen Transport heißer Elektronen. Zunächst erscheint es widersprüchlich, dass sich eine höhere Anregung durch zwei zeitgleich auftreffende Pulse in einer niedrigeren Aktivierung des Systems äußert als bei größerer zeitlicher Entfernung der Pulse. Dies erklärt sich allerdings daraus, dass die erhöhte Anregung zu einem stärkeren

Gradienten der Elektronentemperatur in die Tiefe des Metallsubstrats und damit zu einem effektiveren Energieverlust durch Wärmediffusion in das Substrat führt.

### 5.3 Zusammenfassung

Für die CO-Terrassendiffusion wurden einige interessante Aspekte ermittelt, die im Folgenden zusammengefasst sind.

Zunächst konnte verifiziert werden, dass es möglich ist, den Prozess der Aktivierung der auf der Terrasse vergleichsweise schwach gebundenen CO-Moleküle (verglichen mit den Stufen) erfolgreich mit SHG zu dokumentieren. Es wurde hierbei auch für diese Diffusionsrichtung die mikroskopische Diffusion durch die Beobachtung der Besetzung der Stufenkanten mit SHG nachgewiesen. Nicht selbstverständlich war in diesem Fall, dass der Effekt, der durch extrem kleine Laserflüsse von unter  $F_{\text{abs}} = 2 \text{ mJ/cm}^2$  aktiviert wird, auf lange Zeit stabil getriggert werden kann. Unter Ausnutzung eines niedrigen Kammerdrucks bei tiefer Temperatur und des großen Vorteils der SHG, dass bei längerer Datenaufnahme eine gute Mittelung erfolgen kann, konnten selbst Hüpfraten im Bereich unter  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  verlässlich bestimmt werden. Es konnte des Weiteren demonstriert werden, dass die Terrassendiffusion im Bereich bis zu einem Laserfluss von etwa  $2.2 \text{ mJ/cm}^2$  durch den Laser aktiviert werden kann, um dann in das Regime der bereits charakterisierten Stufendiffusion überzugehen. Beide Diffusionspfade konnten somit unter alleiniger Variation des Laserflusses im selben Experiment beobachtet werden. Für die Abhängigkeit der reinen Terrassendiffusion vom Fluss wurde ein schwacher nicht-linearer Zusammenhang mit  $F^2$  ermittelt, was die schwache Bindung des CO auf den Terrassen widerspiegelt.

Um den Energietransfer von der optischen Anregung zur Adsorbatdiffusion zu untersuchen, wurden wiederum Zweipuls-Korrelationsmessungen durchgeführt. Es soll hervorgehoben werden, dass noch mit einem vergleichsweise schwachen Signal unter Ausnutzung der Langzeitstabilität des Systems trotz der bewusst niedrig gehaltenen Laserleistung zeitaufgelöste Messungen durchgeführt werden konnten. Die hierbei erzielten Resultate sind in der Tat interessant: Bereits bei 60 K dominieren phononische Effekte, die in einer Messreihe bei 40 K noch entkoppelt sind. Die vergleichsweise breite Struktur mit 25 ps Halbwertsbreite bei 60 K macht einer schmalen Verteilung mit 1.8 ps Breite bei 40 K Platz. Dies lässt sich mit einem elektronisch induzierten Anregungsmechanismus verstehen, dem ein phononischer Anregungsprozess überlagert ist, der bei sehr kleinen Laserflüssen und Gleichgewichtstemperaturen nahe der Diffusionsbarriere ( $kT \approx E_{\text{diff}}$ ) dominiert. Interessanterweise lässt sich mit denselben Parametern, wie sie im Fall der Stufendiffusion verwendet wurden, mit der Energiebarriere von 0.2 eV (nach [25, 62]) eine gute Übereinstimmung von Modell und Experiment finden. Der verwendete Satz an Parametern gleicht somit dem im Fall der Stufendiffusion beschriebenen und unterstreicht die Übertragbarkeit der gewählten Beschreibung:

Nicht nur für den Prozess der Stufendiffusion lässt sich hiermit eine zusammenhängende Modellierung finden, sondern vielmehr geht die Modellierung soweit, dass mit den gleichen Parametern auch unterschiedliche Anregungssituationen wie hier die Terrassendiffusion parallel beschrieben werden können. Dieser Gesichtspunkt weist auf einen ähnlichen Kopplungsprozess im Energietransfer mit einer schwächeren Anregungscharakteristik von  $R \propto F^2$  hin. Beide Punkte bekräftigen erneut die Tragweite und Übertragbarkeit der gewählten Modellierung: Das Modell weist also eine große Gültigkeit für die Diffusion des Moleküls auf.

Die Breite der Distribution, die unter Verwendung der zeitaufgelösten Spektroskopie für die Terrassendiffusion gefunden wurde, verweist auf einen elektronisch induzierten Mechanismus mit längerer Energietransferzeit als für die Stufendiffusion. Solch ein Faktor drei zwischen Prozessen an Stufe und Terrasse wurde auch bei den bei Backus *et al.* untersuchten Systemen NO und CO/Pt für die Desorption der Adsorbate gefunden [22]. Dieses Ergebnis befindet sich in guter Übereinstimmung mit dem hier beschriebenen Experiment: Vergleicht man das Verhältnis beider Breiten in diesem Experiment (Energietransferzeiten von 500 fs und 1.8 ps) miteinander, so stellt auch hier einen Faktor von etwas mehr als drei fest. Abschließend lässt sich feststellen, dass eine schwache elektronische Anregung durch das Laserfeld ausreicht, um den CO-Diffusionsprozess mit einer verlängerten Transferzeit (bezüglich der Stufendiffusion) zu induzieren.



## Kapitel 6

# Diskussion

Wie in den beiden vorhergehenden Kapiteln beschrieben, konnten Stufen- und Terrassendiffusion von CO auf gestuften Pt(111)-Oberflächen gemessen, charakterisiert und im Rahmen des 3TM mit einer 1-D Beschreibung in Einklang gebracht werden. An dieser Stelle werden die experimentellen Befunde nochmals aufgegriffen und diskutiert. Es wird besonderer Wert darauf gelegt, eine vielfältige Einordnung vorzunehmen und sechs besonders wichtige Aspekte herauszugreifen: Zunächst wird der Prozess der elektronisch induzierten CO-Desorption untersucht, der auch in anderen Arbeiten gefunden wurde (Abschnitt 6.1). Neben einem Vergleich der Energietransferzeiten in Abschnitt 6.2 wird diese Arbeit mit Studien der Diffusion an O/Pt(111) aus unserer Gruppe verglichen (Abschnitt 6.3) sowie mögliche Ursprünge des temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten aus der Modellierung diskutiert (Abschnitt 6.4). Ein zusammenfassender Vergleich mit einer Arbeit der Gruppe Bonn zur laser-induzierten CO-Diffusion an den Stufen der Pt(533)-Oberfläche (Abschnitt 6.5) sowie eine gemeinsame Diskussion der CO-Terrassen- und Stufendiffusion (Abschnitt 6.6) und ein Ausblick schließen das Kapitel ab.

### 6.1 Desorption von CO/Pt(111)

Zunächst wird überprüft, ob sich die experimentellen Ergebnisse bezüglich der Desorption im Einklang mit Arbeiten in der Literatur befinden. Dazu bietet sich zunächst eine Diskussion der in anderen Gruppen verwendeten Laserflüsse bezüglich der Desorption an, um zu verifizieren, dass sich die in dieser Arbeit ermittelten Flüsse im Bereich einiger  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  im Rahmen der bereits diskutierten Fehlergrenzen (siehe Abschnitt 3.2.1) vergleichen lassen.

In der Literatur sind unter anderem die Studien von Cai *et al.* zu finden, die sich mit der laser-induzierten Desorption von CO/Pt(111) beschäftigen [123]. In dieser Arbeit wird die Pulslänge des Pumpasers von 125 fs bis 1.5 ps variiert und in einem Bereich von 2 – 6  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  absorbierter Fluenz bei einer Wellenlänge von 800 nm die Desorption von CO von der Einkristalloberfläche Pt(111) detektiert. Bei einer Pulslänge von 125 fs setzt detektierbare Terrassendesorption etwa ab 3  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  ein. CO-Terrassendiffusion, die in dieser Arbeit unterhalb von 2  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  untersucht wurde,

lässt sich somit zunächst in gute Übereinstimmung bringen. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Bereich für die Flüsse ist im Rahmen der Unsicherheiten bezüglich der Laserleistung vertretbar, bestätigt allerdings auch, dass die CO-Desorption von den Terrassen durchaus in Betracht gezogen werden sollte, wie auch in Abschnitt 4.1.2 gezeigt wurde. Allerdings wurde der Anteil desorbierter Teilchen nach der Stufendiffusion durch thermische Rückdiffusion in unserem Experiment bestimmt und für Flüsse unterhalb von  $4.5 \text{ mJ/cm}^2$  ein vernachlässigbarer Anteil von  $< 5\%$  ermittelt. Obgleich der in Referenz [123] angegebene Bereich für detektierbare Terrassendesorption etwas niedriger ausfällt als für diese Arbeit festgestellt, lassen sich beide Arbeiten dennoch in gute Übereinstimmung bringen. Zu beachten ist hierbei, dass grundsätzlich größere Unsicherheiten bei der Bestimmung der absorbierten Flüsse über das gaußsche Strahlprofil auftreten können, die Übereinstimmung ist hierfür noch relativ gut.

Für das verwandte System CO/Ru(0001) wurde für 130 fs lange Pulse bei 800 nm Zentralwellenlänge ein Bereich von  $10 - 38 \text{ mJ/cm}^2$  absorbiertes Fluss für die Desorption angegeben [13], der um eine Größenordnung größer als der hier ermittelte Flussbereich ist. Eine andere Arbeit, ebenfalls aus der Gruppe Bonn [126, 127], gibt als typischen Fluss für die Anregung der CO-Streckschwingung, die in dieser Arbeit zur Desorption des Moleküls von der Ru(0001)-Oberfläche führt, einen Wert von  $5.5 \text{ mJ/cm}^2$  an.

Alle drei Arbeiten markieren die Spannweite der Flüsse und bestätigen, dass sich der hier ermittelte Bereich der Terrassendiffusion, die in dieser Arbeit unterhalb von  $2 \text{ mJ/cm}^2$  untersucht wurde, in gute Übereinstimmung mit Arbeiten aus der Literatur bringen lässt. Für die Stufendiffusion wurde ein Bereich von  $2 - 4.5 \text{ mJ/cm}^2$  ermittelt, in dem elektronisch induzierte Diffusion gefunden wurde. Da die Bindungsenergie der CO-Moleküle auf den Stufen mit  $0.5 \text{ eV}$  größer ist als auf den Terrassen, ist hierfür eine direkte Desorption zu vernachlässigen. Dies lässt sich nicht zuletzt auch in der mehrfach zitierten Arbeit von Backus [21] wiederfinden, in der für die CO-Diffusion von den Stufenplätzen der Pt(533)-Oberfläche ein Pumpfluss von  $6 \text{ mJ/cm}^2$  verwendet wird.

## 6.2 Energietransferzeiten

Typische Energietransferzeiten für den Energieübertrag von optischer Anregung auf eine Adsorbatbewegung für fs-laser-induzierte Reaktionen auf Metalloberflächen liegen typischerweise im Bereich weniger ps bzw. im sub-ps-Bereich. Es lassen sich daher für einen Vergleich viele Arbeiten heranziehen, eine Auswahl aus an früherer Stelle bereits zitierten Arbeiten ist in Tabelle 6.1 zusammengestellt, in der auch die früheren Arbeiten aus unserer Gruppe eingeordnet sind. Deutlich ist zu sehen, dass die in dieser Arbeit gefundene Energietransferzeit eine der kürzesten ist, die je beschrieben wurde. Die angegebene Spanne drückt die zusätzliche Abhängigkeit der Transferzei-

System	Transferzeit (ps)		Referenz
NO/Pd(111)	0.6	Desorption	[3]
O <sub>2</sub> /Pd(111)	~ 1	Desorption	[6]
O <sub>2</sub> /CO/Pt(111)	1.8	Desorption	[8]
O <sub>2</sub> /Pt(111)	0.85	Desorption	[9]
CO/Cu(100)	3	Desorption	[10]
CO/Ru(0001)	20	Desorption	[13]
H <sub>2</sub> /Ru(0001)	1.1	Desorption	[14]
CO/O/Ru(0001)	3	Oxidation	[116]
CO/Pt(533)	0.5	Diffusion	[21]
O/Pt(111)	1.45	Diffusion	[16]
CO/Pt(111)	0.36 - 0.5	Diffusion	diese Arbeit

**Tab. 6.1:** Übersicht über die Energietransferzeiten einiger Oberflächenreaktionen für ausgewählte Systeme.

ten vom Pumpfluss aus. Beide Befunde lassen sich im Rahmen der elektronischen Reibung nur dann verstehen, wenn man, wie bereits vorgestellt, einen empirischen, temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten annimmt (vgl. Abschnitt 4.2) und auf konstante Reibung verzichtet. Dieser Punkt wird an späterer Stelle nochmals aufgegriffen (Abschnitt 6.4).

### 6.3 Vergleich mit dem O/Pt(111)-System

Das CO/Pt-System bezüglich der laser-induzierten Stufendiffusion zu charakterisieren, eignet sich in besonderer Weise, da ausgehend von einer Untersuchung des O/Pt-Systems in unserer Arbeitsgruppe [15–17] die Möglichkeit besteht, die an diesem System etablierten Resultate zu vergleichen. Auch in diesen Arbeiten wurde die Stufendiffusion bestimmt, die somit direkt verglichen werden kann. Im Unterschied zu diesem bereits charakterisierten System ist das CO-Molekül auf der Oberfläche sowohl auf der Terrasse als auch auf der Stufe weniger stark gebunden. Dadurch weist das CO-Experiment einige grundlegende Unterschiede zum O/Pt-System auf:

- Niedrigere Flüsse zwischen 2 und 4.5 mJ/cm<sup>2</sup> reichen aus, um die Stufendiffusion zu induzieren.
- Die Flussabhängigkeit erweist sich als stark ( $R \propto F^6$ ), was als Anzeichen auf einen DIMET-Prozess gewertet werden kann, aber als deutlich schwächer als im O/Pt-System, wo eine Abhängigkeit der Hüpfraten von ( $R \propto F^{15}$ ) gefunden wurde. Somit entspricht das hier charakterisierte System einem „klassischen“ DIMET-Prozess.

- Die Energietransferzeit des Diffusionsprozesses (500 fs) des CO/Pt-Systems ist um einen Faktor drei kleiner als die entsprechende Zeit im O/Pt-System (1.5 ps). Diese Tatsache weist den Prozess zum einen als klar elektronisch induziert aus und spricht zum anderen für eine effizientere Kopplung.

Der erste Befund lässt sich sofort auf den Unterschied in der Bindungsenergie zurückführen: Für das schwächer gebundene Molekül ist die Diffusion leichter zu induzieren. Für die zwei anderen Punkte müssen Besonderheiten des Molekülsystems berücksichtigt werden: Wie bereits durch die Arbeiten in unserer Gruppe gezeigt, ist die elektronische Anregung eines Adsorbats auf einer Oberfläche ein komplexer Prozess, in den mehr als eine Kopplung involviert sein kann. Im Fall des O/Pt(111)-Systems konnte ein Modell vorgeschlagen werden, in dem die Anregung der Diffusion von den Stufen- auf die Terrassenplätze der Oberfläche über anharmonische Kopplung mehrerer Moden erfolgt. Für dieses atomare System, das abweichende (stärkere) Bindungsenergien im Vergleich zu CO/Pt(111) aufweist, konnte modelliert werden, dass die Anregung durch den fs-Laser über die heißen Elektronen zunächst die Pt-O-Streckschwingungsmode populiert, die dann über anharmonische Kopplung Schwingungsenergie in die frustrierte Translation des Adsorbats überführt, was zur Diffusion des Adsorbats führt (vgl. Referenz [17] bzw. Abb. 2.12).

In dieser Arbeit ist die Situation eine andere, da durch den Molekülcharakter zusätzliche Freiheitsgrade ins Spiel kommen. Als ursächlich für die Diffusion kann hier eine Anregung der Mode der frustrierten Rotation angenommen werden, die durch das Auftreten der extrem kurzen Transferzeit auch in anderen Arbeiten bestätigt wird [21]. Dieser Punkt wird im Folgenden nochmals aufgegriffen und genauer diskutiert (vgl. Abschnitt 6.5). Eine zusammenhängende Modellierung für Fluss- und Delayabhängigkeit, in der die o.a. Befunde enthalten sind, konnte unter Verwendung eines temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten erfolgen (vgl. Abschnitt 4.2). Ein solches Vorgehen wurde auch im Falle des O/Pt(111) bereits erfolgreich angewandt. Hier führte das Auftreten einer weniger extremen Nicht-Linearität des Flusses sogar zu einer problemloseren Implementierung in das Modell der elektronischen Reibung als im Falle von O/Pt.

Neben den Unterschieden können aber auch einige Gemeinsamkeiten angeführt werden: Es ist in dieser Arbeit gelungen, die grundsätzliche Übertragung des bestehenden Aufbaus unter Verwendung der bereits etablierten laserspektroskopischen Methoden erfolgreich durchzuführen. Des Weiteren ließ sich demonstrieren, dass die Technik der Zweipuls-Korrelation sich auch hier in eindrucksvoller Weise eignet, Energietransferprozesse aufzuklären, ähnlich wie im Fall von O/Pt(111) geschehen. Nicht zuletzt bestätigt diese Arbeit die Gültigkeit der bisher entwickelten Modelle zur Beschreibung der untersuchten Diffusionsprozesse.



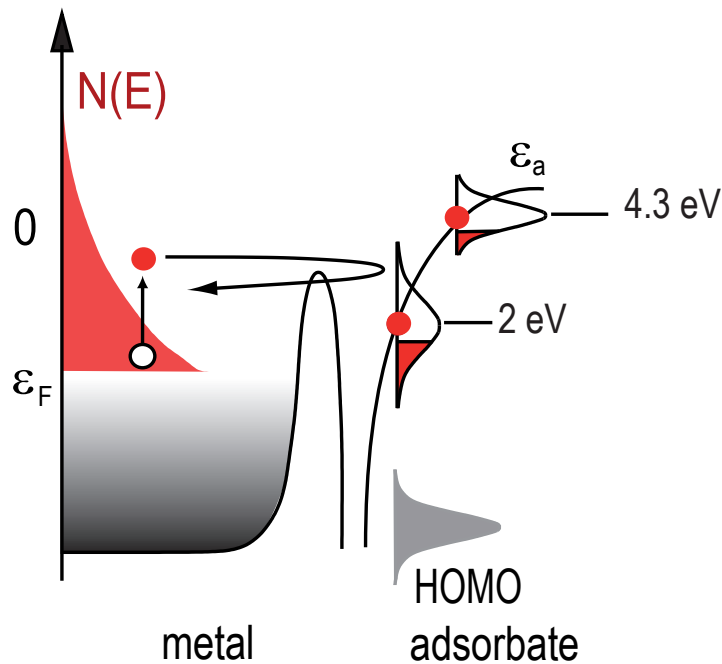
## 6.4 Diskussion des temperaturabhängigen Reibungskoeffizienten

Wie gezeigt, lassen sich die stark nicht-lineare Flussabhängigkeit sowie die extrem kurze Energietransferzeit des Systems für die Stufendiffusion gut mit einem elektronisch induzierten Anregungsschema und einem Reibungskoeffizienten, der von der Elektronentemperatur abhängt, verstehen. Eine klassische konstante Reibung hingegen kann die Resultate nicht zusammenhängend modellieren, wie ausführlich in Kapitel 4 dargestellt. Eine genauere Diskussion des möglichen Ursprungs der Temperaturabhängigkeit kann unter anderem aus der Lage des Adsorbatniveaus und der Ankopplung an Freiheitsgrade des Adsorbats erfolgen.

Aus der Literatur ist bekannt, dass es für das CO/Pt(111)-System zusätzlich zu den bei etwa 4.3 eV Bindungsenergie über dem Fermi-niveau befindlichen  $2\pi^*$  Molekülorbitalen [128] niederenergetische Zustände bei 1.75 – 2.5 eV gibt. Die Existenz solcher antibindender, extrem kurzlebiger  $\Psi$ -Zustände wurde erstmals durch Jennison *et al.* [129] vorhergesagt und konnte durch Messungen mit laser-induzierter Desorption bestätigt werden [130]. Eine schematische Abbildung dieser Zustände ist in Abb. 6.1 dargestellt. Diese könnten etwa durch DIMET-Prozesse auf sub-ps-Zeitskalen gefüllt werden [130]. Da es sich bei der hier beschriebenen Diffusion – wie durch die Flussabhängigkeit mit einem Potenzgesetz von  $R \propto F^6$  bestätigt – durchaus um einen klassischen DIMET-Prozess handelt, bietet sich eine solche Diskussion im Bild der empirischen Reibung an. Das Auftreten solcher Zustände eröffnet somit die Möglichkeit, dass diese durch heiße Elektronen besetzt werden können. Dadurch kann die Diffusion mittels eines Reibungskoeffizienten, der von der Elektronentemperatur abhängt, verstanden werden. Die erfolgreiche Verwendung der beschriebenen Modelle bekräftigt diese Annahme. Eine genauere Diskussion der genannten Ankopplung z.B. durch die Möglichkeit der Rotation wird im nächsten Abschnitt ausgeführt.

## 6.5 Vergleich mit CO/Pt(533)

Der Vergleich mit anderen Arbeiten aus der Literatur lässt unter anderem schließen, dass einige Aspekte der Diffusion durchaus übertragen werden können. So kann etwa die extrem kurze Energietransferzeit von 500 fs, wie sie von Backus *et al.* [21] gefunden wurde, durch eine Ankopplung an die Mode der frustrierten Rotation modelliert und mit den hier vorgestellten Messungen zunächst in Einklang gebracht werden. Andere Aspekte können allerdings mit diesem einfachen Modell nicht erklärt werden. So können die extrem kurzzeitigen Zweipuls-Korrelationen und die Flussabhängigkeit nicht mit dem gleichen Satz an Parametern mit konstanter Reibung wiedergegeben werden. Die Flussabhängigkeit der zeitaufgelösten Messungen kann durch dieses Modell ebenfalls nicht ausreichend erklärt werden. Sie lassen sich allerdings durch die



**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung (nicht maßstabsgetreu) der Molekülorbitale für 4.3 eV und 2 eV. Die Existenz von Zuständen um 2 eV kann als Bestätigung für DIMET-Prozesse angesehen werden.

vertiefenden Untersuchungen dieser Arbeit bezüglich der Modellierung plausibel machen, wenn Besonderheiten des 3TM in Betracht gezogen werden. Unter Verwendung einer temperaturabhängigen Reibung wird verständlich, warum diese besteht und wie beide Experimente modelliert werden können.

Bezüglich der extrem kurzen Energietransferzeit bietet sich ein etwas genauerer Vergleich der Messungen mit dem Experiment von Backus *et al.* an [21]: Hier wurde eine makroskopische Vermessung der Population der Schwingungsmoden des Systems CO/Pt(533) an Stufen- und Terrassenplätzen mit SFG (Summenfrequenzerzeugung) vorgenommen, die sich unter Illumination mit einem fs-Laser zeitlich ändern, wie an anderer Stelle bereits beschrieben (Kapitel 4.2.1). Die Ergebnisse können dahingehend modelliert werden, dass eine mikroskopische CO-Diffusion von Stufen- auf Terrassenplätze unter hauptsächlichlicher Anregung der frustrierten CO-Rotationsmode ( $411\text{ cm}^{-1}$ ) erfolgt; die frustrierte Translation ( $37\text{ cm}^{-1}$ ) wird kaum angeregt. Die Zeitskala dieser Anregung liegt bei  $500\text{ fs} \pm 150\text{ fs}$  und somit exakt im Bereich der durch die Zweipuls-Korrelationen dieser Arbeit erhaltenen Werte. Es wurde außerdem darauf hingewiesen, dass im Fall zweier untersuchter Systeme (NO und CO/Pt(111)) zwischen den Stufenplätzen und den Terrassenplätzen für die entsprechenden Energietransferzeiten von

optischer Anregung zur Adsorbatbewegung ein Faktor drei steht [22]. In der zitierten Arbeit bezieht sich die Untersuchung allerdings auf den Prozess der Desorption. Das hier ermittelte Auftreten einer derart kurzen Transferzeit für die Stufendiffusion erfährt somit weitere Bestätigung.

Die Interpretation der Arbeit von Backus *et al.* zeigt unter anderem das Auftreten und die Notwendigkeit komplizierter Elementarschritte einer solchen Bewegung als „rocking mode“ [124] auf. Allerdings wird von Backus *et al.* konstante Reibung angenommen.

In den hier verwendeten Modellierungen wurde dieser Befund an entsprechender Stelle berücksichtigt (Modell A1, vgl. Kapitel 4). Da sich mit dieser Modellierung, wie bereits gezeigt, keine gleichzeitige Übereinstimmung von fluss- und delayabhängigen Messungen erzielen ließ, wurde das Modell um die temperaturabhängige Reibung erweitert. Hiermit ließ sich als erstes Resultat eine gute Übereinstimmung der Modellierung mit den experimentellen Daten zeigen. Insbesondere konnte die Flussabhängigkeit der Energietransferzeiten erfolgreich mit dem Modell verstanden werden (vgl. Abschnitt 4.2.3 und 6.2). Darüber hinaus wurde allerdings deutlich, dass zu unserem Modell der Datensatz aus der Arbeit von Backus [21] keinesfalls im Widerspruch stehen muss, sondern – in die Flussabhängigkeit aufgenommen – ebenfalls durch unser Modell beschrieben werden kann. Die eingangs erwähnte Möglichkeit der Ankopplung an Freiheitsgrade des Adsorbats findet im hier etablierten Modell also über den Parameter der elektronischen Reibung und weniger über eine explizite Mode statt. Die erfolgreiche Modellierung grenzt beide Arbeiten am stärksten voneinander ab.

## 6.6 Vergleich der CO-Diffusionspfade

Ein interessanter Punkt, der abschließend hervorgehoben werden soll, ist der Vergleich der laser-induzierten Stufen- und Terrassendiffusion der CO-Moleküle, welche in den beiden vorangegangenen Kapiteln erläutert wurde. Wie bereits gezeigt wurde, lassen sich beide Diffusionspfade unter geeigneten experimentellen Bedingungen sogar im selben Aufbau beobachten (vgl. Abschnitt 5.1). Es wurde in den Experimenten demonstriert, dass beide Diffusionspfade in unterschiedlichen Regimen des Laserflusses angeregt und die Diffusion damit gezielt beeinflusst werden kann (vgl. Abb. 5.3). Die Stufendiffusion ist der höherenergetische Prozess und wird durch Laserflüsse zwischen 2 und 4.5 mJ/cm<sup>2</sup> aktiviert, wohingegen für die Terrassendiffusion bereits niedrigere Flüsse im Bereich 1 mJ/cm<sup>2</sup> ausreichen, um eine Diffusion anzuregen. Dieser quantitative Unterschied kann eindeutig auf die unterschiedlichen Diffusionsbarrieren für das CO-Molekül auf den Stufen- bzw. Terrassenplätzen der Oberfläche zurückgeführt werden (0.5 eV bzw. 0.2 eV). Darüber hinaus wurde eine stark unterschiedliche Anregungscharakteristik der beiden Prozesse gefunden. Die Stufendiffusion lässt sich mit einem klassischen Anregungsschema für DIMET-Prozesse mit einer Flussabhängigkeit

von  $F^6$  beschreiben. Die Stufendiffusion dagegen weist eine schwächere Abhängigkeit mit  $F^2$  auf, was sich durch die flachere PES motivieren lässt: Wenige elektronische Anregungsprozesse können hier offensichtlich ausreichen, um die Adsorbatbewegung zu aktivieren.

Für die Energietransferzeiten der elektronisch induzierten Diffusionsprozesse auf beiden Pfaden wurden 0.5 ps (Stufe) und 1.8 ps (Terrasse) durch die Auswertung der Zweipuls-Korrelation ermittelt. Die Zeitskalen des Energietransfers von der optischen Anregung auf die tatsächliche Bewegung des Adsorbats an Stufe und auf den Terrassen unterscheiden sich somit um einen Faktor von drei in guter Übereinstimmung mit anderen Arbeiten in der Literatur [22]. Besonders bemerkenswert ist schließlich, dass sich beide Prozesse trotz Unterschieden in der Anregungscharakteristik mit dem gleichen Satz an Parametern modellieren lassen. Dieser Befund bestätigt die Tragfähigkeit der verwendeten Beschreibung.

## 6.7 Ausblick

Die Methode der SHG hat in der hier beschriebenen Ausführung viele Vorteile: Zum einen können Experimente durchgeführt werden, bei denen aufgrund der Platzselektivität trotz Verwendung einer makroskopischen optischen Methode dem Signal mikroskopische Informationen entnommen werden können. Die Auswertung erfolgt allein durch die Mittelung des Signals und unter Berücksichtigung einfacher Modelle. Hierbei wird vor allem ausgenutzt, dass das Probesignal während der gesamten Dauer des Experiments die Bedeckung auf der Oberfläche detektiert und somit die durch den Pumpstrahl getriggerte Reaktion festhält. Über die Möglichkeit der Zweipuls-Korrelationen können somit zeitliche Informationen der Methode im sub-ps-Bereich vermessen werden, die mit anderen Methoden nur schwer zu erreichen sind. Es zeigt aber auch die Limitation der verwendeten Methode: Nur mit dem Verfahren der selektiven Besetzung der Stufenplätze konnte mikroskopische Information über die Hüpfstufen bzw. die zeitliche Information über den Energietransfer extrahiert werden.

Für noch genauere Informationen über Diffusionspfade oder auch nur die Richtung der Diffusion kann leider naturgemäß aus diesem Experiment keinerlei Anhaltspunkt geliefert werden. Hierfür bietet sich eine Kombination des Experiments mit Rastertunnelmikroskopie (STM) an. Erste Studien mit STM für fs-laser-induzierte Prozesse wurden am CO/Cu(100)-System bereits von Bartels *et al.* durchgeführt [131]. Da die zeitlich aufgelöste Charakterisierung der CO-Diffusion über die Zweipuls-Korrelationsmessungen gelungen ist, wäre eine genauere atomare Auflösung der Verteilung der Adsorptionsplätze nach der Diffusion eine interessante Studie. Der Einbau und Transfer einer identisch strukturierten Pt(111)-Probe neben ersten Probenpräparationen und entsprechenden optischen Aufbauten sind bereits erfolgt und werden fortgesetzt. Idee dieses Experiments ist die *In-situ*-Präparation und Charakterisierung

der Bedeckung der Probe mittels SHG in einer Präparationskammer, um die Kompatibilität mit bereits gemessenen Daten herzustellen. Die nähere Untersuchung einer mit einem fs-Laser illuminierten Probe erfolgt nach dem Transfer in ein STM (OMICRON V1), wo der Nachweis der CO-Diffusion und damit genauere mikroskopische Information über die Adsorbatverteilung nach Laserbeschuss extrahiert werden kann. Aufgrund der angewandten Präparationstechnik sollte es prinzipiell auch hier möglich sein, zum einen die Verlässlichkeit der Methode zu bestätigen und zum anderen von einer wohldefinierten Anfangssituation aus sehr viele Diffusionsereignisse untersuchen zu können. Bei erfolgreicher Durchführung von Zweipuls-Korrelationsmessungen an diesem System könnten die Kapazitäten von atomarer Auflösung des STM mit der zeitlichen Information aus ultra-schnellen Energietransferprozessen zusammengeführt werden.



## Kapitel 7

# Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Dynamik von CO-Molekülen auf einer gestuften Pt(111)-Oberfläche unter Anregung mit einem fs-Laser bei tiefen Temperaturen mit laserspektroskopischen Methoden untersucht. Ausgenutzt wurde dabei die Sensitivität der optischen Methode der Frequenzverdopplung (SHG) auf Bedeckungsänderungen an den Stufenplätzen der Pt-Oberfläche.

Es wurde gezeigt, dass die laser-induzierte Diffusion am CO/Pt(111)-System für die Anregung der Stufendiffusion erfolgreich durchgeführt und modelliert werden konnte. Die Experimente verdeutlichen, dass nicht nur die Reaktionsausbeute (Flussabhängigkeit) auf der einen Seite gesteuert werden konnte, sondern auf der anderen Seite aus dem Durchführen zeitaufgelöster Messungen (Zweipuls-Korrelation) an diesem System eine Entschlüsselung der Energietransferprozesse geschehen konnte. Die gute Statistik der Daten hat dabei diese zeitaufgelöste Untersuchung, mit der Einsicht in den Energietransferprozess von der optischen Anregung zur Adsorbatbewegung genommen werden konnte, ermöglicht. Somit konnte das Potential der Methode voll ausgeschöpft werden und Transferzeiten im sub-ps-Bereich ermittelt werden.

Zunächst wurde die Diffusion von CO-Molekülen von den Stufen- zu den Terrassenplätzen der Oberfläche untersucht. Mit der SHG an Oberflächen konnte das System, welches für viele Metall-Adsorbatsysteme als Modell gilt, dahingehend charakterisiert werden, dass mikroskopische Information über diesen speziellen Diffusionspfad extrahiert werden konnte. Es konnte gezeigt werden, dass durch das Dosieren bei erhöhter Substrattemperatur CO selektiv auf den Stufenplätzen adsorbiert werden kann, so dass durch die Auswertung eines für diese Plätze sensitiven SHG-Signals direkt eine Stufenentleerrate als Funktion sensitiver Laserparameter bestimmt werden konnte. Hierüber konnte eine Abhängigkeit etwa vom Laserfluss mit einem Exponenten von sechs bei Laserflüssen im Bereich einiger  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , wie es in DIMET-Prozessen üblich ist, festgestellt werden.

Die empfindliche Abhängigkeit der Hüpftrate vom Laserfluss eröffnete die Möglichkeit für Zweipuls-Korrelationsmessungen, die sich in einer für elektronisch induzierte Prozesse charakteristischen schmalen Verteilung manifestierten. Die experimentell gefundene extrem kurze Energietransferzeit von 500 fs für diesen Prozess untermauert die Vermutung, dass der Prozess tatsächlich elektronisch induziert ist. Interpretiert

werden konnte diese Transferzeit als Ankopplung an die Mode der frustrierten Rotation. An diesem Punkt wurde insbesondere der Molekülcharakter des Adsorbats deutlich. Die zusätzlichen Freiheitsgrade des CO-Moleküls, die bei der Diffusion involviert werden können, wurden an dieser Stelle diskutiert und erweitern bisherige Studien aus unserer Arbeitsgruppe an elektronisch induzierter Diffusion atomarer Adsorbate.

Im Folgenden wurde dargestellt, wie die experimentellen Ergebnisse modelliert wurden. Ein klassisches Modell mit konstanter Reibung reicht nicht aus, um die schmale Breite der Zweipuls-Korrelation zu beschreiben. Der schnelle Energietransfer, der aus diesen Messungen abgeleitet wurde, konnte erst im Rahmen des 3TM mit elektronischer, temperaturabhängiger Reibung modelliert und komplett verstanden werden. Der Prozess der Stufendiffusion konnte als klar elektronisch aktivierter Prozess mit einer Transferzeit von etwa 500 fs, die kürzer ist als alle vergleichbaren Desorptions- und Diffusionsexperimente, beschrieben werden. Dies erstaunt umso mehr, als dass die Flussabhängigkeit von  $F^6$  durchaus vergleichbar mit typischen Desorptionsexperimenten ausfällt. Schlüssig modelliert wurde dies – wobei für Flussabhängigkeit und zeitaufgelöste Messungen parallel der gleiche Satz an Parametern verwendet wurde – unter Verwendung eines Reibungskoeffizienten, der von der Elektronentemperatur abhängt. Die Anwendung einer weiterführenden Studie stellt ebenfalls eine Besonderheit dieser Arbeit dar: Es wurde zur genaueren Untersuchung des Energietransfers Zweipuls-Korrelationen bei zwei verschiedenen Laserflüssen durchgeführt, bei denen sich zeigt, dass die Energietransferzeit zudem flussabhängig ist. Auch diese interessante Beobachtung konnte im Rahmen des Modells verstanden werden.

Des Weiteren wurde die Analyse um die CO-Terrassendiffusion erweitert. CO wurde dabei in kleinen Bedeckungen auf den Terrassen adsorbiert und die Diffusion als zeitliche Veränderung an den als Fallen dienenden Stufenplätzen detektiert. Für diesen niederenergetischen Prozess reichten Laserflüsse um  $1 \text{ mJ/cm}^2$  aus, um eine Anregung der Moleküle auf den Terrassen zu induzieren. Des Weiteren wurde ein schwächeres Anregungsschema mit einer quadratischen Abhängigkeit vom Laserfluss ermittelt.

Die auch hier durchgeführte Zweipuls-Korrelation weist ebenfalls auf einen elektronisch induzierten Prozess hin. Bei einer Substrattemperatur von 40 K spricht die Kreuzkorrelation, aus der eine Energietransferzeit von 1.8 ps ermittelt wurde, für einen elektronisch induzierten Energietransfer. Es wurden hier Diffusionsexperimente bei verschiedenen Substrattemperaturen durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass bereits bei 60 K zusätzlich phononische Prozesse auftreten, für diese Temperatur wurde eine viel breitere Struktur mit 25 ps Breite ermittelt. Abschließend lässt sich auch für diesen Diffusionspfad eine Besonderheit hervorheben: Mittels einer Beschreibung der Daten im Rahmen des 3TM konnten auch diese experimentellen Ergebnisse mit Modellierungen in Einklang gebracht werden, die dem im Fall der Stufendiffusion verwendeten Satz an Parametern mit modifizierter Energiebarriere entsprechen. Anhand dieser Simulationen im Rahmen der elektronischen Reibung, welche die Möglichkeit einer einfachen Modellierung multidimensionaler Phänomene bieten, wurden somit alle beobachteten Befunde in einer einheitlichen Beschreibung zusammengefasst.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. Gomer, Rep. Prog. Phys. **53**, 917 (1990).
- [2] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy, and J. H. Glowina, Phys. Rev. Lett. **64**, 1537 (1990).
- [3] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, F. de Rougemont, and H. Zacharias, Phys. Rev. Lett. **66**, 3024 (1991).
- [4] J. A. Prybyla, H. W. K. Tom, and G. D. Aumiller, Phys. Rev. Lett. **68**, 503 (1992).
- [5] F. J. Kao, D. G. Busch, D. Cohen, D. G. da Costa, and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **71**, 2094 (1993).
- [6] J. A. Misewich, A. Kalamarides, T. F. Heinz, U. Höfer, and M. M. T. Loy, J. Chem. Phys. **100**, 736 (1994).
- [7] R. R. Cavanagh, E. J. Heilweil, and J. C. Stephenson, Surf. Sci. **299-300**, 643 (1994).
- [8] S. Deliwala, R. J. Finlay, J. R. Goldman, T. H. Her, W. D. Mieher, and E. Mazur, Chem. Phys. Lett. **242**, 617 (1995).
- [9] D. G. Busch, S. W. Gao, R. A. Pelak, M. F. Booth, and W. Ho, Phys. Rev. Lett. **75**, 673 (1995).
- [10] L. M. Struck, L. J. Richter, S. A. Buntin, R. R. Cavanagh, and J. C. Stephenson, Phys. Rev. Lett. **77**, 4576 (1996).
- [11] T. H. Her, R. J. Finlay, C. Wu, and E. Mazur, J. Chem. Phys. **108**, 8595 (1998).
- [12] G. Eichhorn, M. Richter, K. Al-Shamery, and H. Zacharias, J. Chem. Phys. **111**, 386 (1999).
- [13] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, C. Hess, M. Wolf, and G. Ertl, J. Chem. Phys. **112**, 9888 (2000).
- [14] D. N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf, and G. Ertl, Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (2003).

- [15] V. S. Stepanyuk, A. N. Baranov, D. V. Tsvilin, W. Hergert, P. Bruno, N. Knorr, M. A. Schneider, and K. Kern, *Phys. Rev. B* **68**, 205410 (2003).
- [16] K. Stépán, J. Güdde, and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 236103 (2005).
- [17] K. Stépán, M. Dürr, J. Güdde, and U. Höfer, *Surf. Sci.* **593**, 54 (2005).
- [18] B. N. J. Persson and M. Persson, *Solid State Commun.* **36**, 175 (1980).
- [19] M. Morin, N. J. Levinos, and A. L. Harris, *J. Chem. Phys.* **96**, 3950 (1992).
- [20] J. C. Tully, M. Gomez, and M. Head-Gordon, *J. Vac. Sci. Tech. A* **11**, 1914 (1993).
- [21] E. H. G. Backus, A. Eichler, A. W. Kleyn, and M. Bonn, *Science* **310**, 1790 (2005).
- [22] E. H. G. Backus, M. Forsblom, M. Persson, and M. Bonn, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6149 (2007).
- [23] J. Güdde and U. Höfer, *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, S1409 (2006).
- [24] J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal, and S. B. Christman, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2778 (1988).
- [25] J. E. Reutt-Robey, D. J. Doren, Y. J. Chabal, and S. B. Christman, *J. Chem. Phys.* **93**, 9113 (1990).
- [26] H. J. Jänsch, J. Z. Xu, and J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **99**, 721 (1993).
- [27] J. V. Barth, *Surf. Sci. Rep.* **40**, 75 (2000).
- [28] V. P. Zhdanov, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 183 (1991).
- [29] S. Chandrasekhar, *Rev. Mod. Phys.* **15**, 1 (1943).
- [30] M. Lawrenz, Diplomarbeit, Philipps-Universität Marburg, 2003.
- [31] G. A. Reider, U. Höfer, and T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1994 (1991).
- [32] X. D. Zhu, T. Rasing, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2883 (1988).
- [33] P. Kratzer, E. Pehlke, M. Scheffler, M. B. Raschke, and U. Höfer, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5596 (1998).
- [34] M. B. Raschke and U. Höfer, *Phys. Rev. B* **59**, 2783 (1999).
- [35] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics*, 1st ed. (John Wiley and Sons, New York, 1984).

- [36] Y. R. Shen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **40**, 327 (1989).
- [37] T. F. Heinz, in *Nonlinear Surface Electromagnetic Phenomena*, edited by H.-E. Ponath and G. I. Stegeman (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- [38] Y. R. Shen, *Surf. Sci.* **299-300**, 551 (1994).
- [39] G. A. Reider and T. F. Heinz, in *Photonic Probes of Surfaces*, edited by P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995), pp. 3–66.
- [40] G. Lüpke, D. J. Bottomley, and H. M. van Driel, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 33 (1994).
- [41] J. E. Sipe, D. J. Moss, and H. M. van Driel, *Phys. Rev. B* **35**, 1129 (1987).
- [42] J. E. Sipe, *J. Opt. Soc. Am. B* **4**, 481 (1987).
- [43] H. Steininger, S. Lehwald, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **123**, 264 (1982).
- [44] W. D. Mieder and W. Ho, *J. Chem. Phys.* **91**, 2755 (1989).
- [45] E. Schweizer, B. N. J. Persson, M. Tüshaus, D. Hoge, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **213**, 49 (1989).
- [46] A. M. Lahee, J. P. Toennies, and C. Wöll, *Surf. Sci.* **177**, 371 (1986).
- [47] G. Hähner, J. P. Toennies, and C. Wöll, *Appl. Phys. A* **51**, 208 (1990).
- [48] J. S. Luo, R. G. Tobin, D. K. Lambert, G. B. Fisher, and C. L. DiMaggio, *Surf. Sci.* **274**, 53 (1992).
- [49] M. A. Henderson, A. Szabó, and J. J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **91**, 7245 (1989).
- [50] B. E. Hayden, K. Kretzschmar, A. M. Bradshaw, and R. G. Greenler, *Surf. Sci.* **149**, 394 (1985).
- [51] J. Z. Xu, P. N. Henriksen, and J. T. Yates, *Langmuir* **10**, 3663 (1994).
- [52] B. Hammer, O. H. Nielsen, and J. K. Nørskov, *Cat. Lett.* **46**, 31 (1997).
- [53] J. Z. Xu, P. Henriksen, and J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **97**, 5250 (1992).
- [54] H. Ogasawara, J. Yoshinobu, and M. Kawai, *J. Chem. Phys.* **111**, 7003 (1999).
- [55] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, and R. R. Cavanagh, *J. Chem. Phys.* **98**, 9986 (1993).
- [56] R. Lewis and R. Gomer, *Nuovo Cimento Suppl.* **5**, 506 (1967).

- [57] B. Poelsema, L. K. Verheij, and G. Comsa, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1731 (1982).
- [58] V. J. Kwasniewski and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **274**, 329 (1992).
- [59] J. Yoshinobu, N. Tsukahara, F. Yasui, K. Mukai, and Y. Yamashita, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 248301 (2003).
- [60] T. Takaoka and T. Komeda, *Surf. Sci.* **601**, 1090 (2007).
- [61] H. Froitzheim and M. Schulze, *Surf. Sci.* **320**, 85 (1994).
- [62] J. W. Ma, X. D. Xiao, N. J. DiNardo, and M. M. T. Loy, *Phys. Rev. B* **58**, 4977 (1998).
- [63] J. W. Ma, X. D. Xiao, and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **423**, 85 (1999).
- [64] J. W. Ma, L. Cai, X. D. Xiao, and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **425**, 131 (1999).
- [65] J. W. Ma, X. D. Xiao, and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **436**, L661 (1999).
- [66] G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **44**, 1039 (1966).
- [67] R. L. Schwoebel, *J. Appl. Phys.* **40**, 614 (1969).
- [68] E. G. Seebauer, A. C. F. Kong, and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **176**, 134 (1986).
- [69] M. Croci, C. Félix, G. Vandoni, W. Harbich, and R. Monot, *Surf. Sci.* **290**, L667 (1993).
- [70] J. V. Nekrylova and I. Harrison, *Chem. Phys.* **205**, 37 (1996).
- [71] C. Frischkorn, *Surf. Sci.* **593**, 67 (2005).
- [72] P. Atkins, *Physikalische Chemie* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [73] K. J. Laidler, *Chemical Kinetics* (Harper & Row, New York, 1987).
- [74] H. Nienhaus, *Surf. Sci. Rep.* **45**, 3 (2002).
- [75] T. Greber, *Surf. Sci. Rep.* **28**, 1 (1997).
- [76] H. Nienhaus, H. S. Bergh, B. Gergen, A. Majumdar, W. H. Weinberg, and E. W. McFarland, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 446 (1999).
- [77] C. Frischkorn and M. Wolf, *Chem. Rev.* **106**, 4207 (2006).
- [78] J. A. Misewich, T. F. Heinz, and D. M. Newns, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3737 (1992).
- [79] D. Menzel and R. Gomer, *J. Chem. Phys.* **41**, 3311 (1964).

- [80] P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
- [81] R. D. Ramsier and J. T. Yates, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 246 (1991).
- [82] D. G. Busch and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1338 (1996).
- [83] H. W. Tom and J. A. Prybyla, in *Laser Spectroscopy and Photo-Chemistry on Metal Surfaces Part Ii*, edited by H. L. Dai and W. Ho (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 827–96.
- [84] F. J. Kao, D. G. Busch, D. Cohen, D. G. da Costa, and W. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2094 (1993).
- [85] J. A. Misewich, T. F. Heinz, P. Weigand, and A. Kalamarides, in *Laser Spectroscopy and Photo-Chemistry on Metal Surfaces Part Ii*, edited by H. L. Dai and W. Ho (World Scientific, Singapore, 1996), pp. 764–826.
- [86] D. M. Newns, T. F. Heinz, and J. A. Misewich, *Progress in Theoretical Physics Supplement* **106**, 411 (1991).
- [87] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, *Sov. Phys. JETP* **39**, 375 (1974).
- [88] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Holt, Rinehart and Winston, New York, 1976).
- [89] X. Y. Wang, D. M. Riffe, Y. S. Lee, and M. C. Downer, *Phys. Rev. B* **50**, 8016 (1994).
- [90] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1996).
- [91] D. N. Denzler, Dissertation, Freien Universität Berlin, 2003.
- [92] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 74. ed. (CRC Press, Boca Raton, 1994).
- [93] J. H. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford University Press, Oxford, 1960).
- [94] G. Grimvall, *The Electron-Phonon Interaction in Metals* (E. P. Wohlfahrt, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1981).
- [95] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
- [96] M. I. Kaganov, I. M. Lifshitz, and L. V. Tanatarov, *Sov. Phys. JETP* **4**, 173 (1957).
- [97] R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).

- [98] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1999).
- [99] D. Pines and P. Nozières, *The theory of quantum liquids* (Benjamin, New York, 1966).
- [100] M. Wolf and M. Aeschlimann, *Phys. Bl.* **54**, 145 (1998).
- [101] C. Lei, M. Bauer, K. Read, R. Tobey, Y. Liu, T. Popmintchev, M. M. Murnane, and H. C. Kapteyn, *Phys. Rev. B* **66**, 245420 (2002).
- [102] *Handbook of Optical Constants of Solids*, edited by E. D. Palik (Academic Press, San Diego, 1998).
- [103] *Handbook of thermophysical properties of solid materials*, edited by A. Goldsmith, T. E. Waterman, and H. J. Hirschhorn (The Macmillan Comp., New York, 1961).
- [104] M. Brandbyge, P. Hedegård, T. F. Heinz, J. A. Misewich, and D. M. Newns, *Phys. Rev. B* **52**, 6042 (1995).
- [105] B. N. J. Persson and R. Ryberg, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2119 (1985).
- [106] M. Head-Gordon and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **103**, 10137 (1995).
- [107] C. Springer and M. Head-Gordon, *Chem. Phys.* **205**, 73 (1996).
- [108] F. Budde, T. F. Heinz, A. Kalamarides, M. M. T. Loy, and J. A. Misewich, *Surf. Sci.* **283**, 143 (1993).
- [109] J. A. Misewich, S. Nakabayashi, P. Weigand, M. Wolf, and T. F. Heinz, *Surf. Sci.* **363**, 204 (1996).
- [110] T. A. Germer, J. C. Stephenson, E. J. Heilweil, and R. R. Cavanagh, *J. Chem. Phys.* **101**, 1704 (1994).
- [111] K. Christmann, *Introduction to surface physical chemistry* (Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1991).
- [112] R. Loudon, *The quantum theory of light*, 2nd ed. (Oxford University Press, New York, 1983).
- [113] B. N. J. Persson, *Phys. Rev. B* **44**, 3277 (1991).
- [114] B. N. J. Persson, E. Tosatti, D. Fuhrmann, G. Witte, and C. Wöll, *Phys. Rev. B* **59**, 11777 (1999).

- [115] B. N. J. Persson, *Sliding Friction: Physical Principles and Applications*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1998).
- [116] M. Bonn, S. Funk, C. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, and G. Ertl, *Science* **285**, 1042 (1999).
- [117] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, and H. Ueba, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [118] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, and H. P. Rust, *Nature* **423**, 525 (2003).
- [119] U. Engström and R. Ryberg, *J. Chem. Phys.* **112**, 1959 (2000).
- [120] P. Feulner and D. Menzel, *J. Vac. Sci. Tech.* **17**, 662 (1980).
- [121] H. Schlichting and D. Menzel, *Surf. Sci.* **285**, 209 (1993).
- [122] D. Strickland and G. Mourou, *Opt. Commun.* **56**, 219 (1985).
- [123] L. Cai, X. D. Xiao, and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **464**, L727 (2000).
- [124] H. Ueba and M. Wolf, *Science* **310**, 1774 (2005).
- [125] M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S. S. Wellershoff, and J. Hohlfeld, *Phys. Rev. B* **61**, 1101 (2000).
- [126] C. Hess, M. Bonn, S. Funk, and M. Wolf, *J. Chem. Phys.* **325**, 139 (2000).
- [127] M. Bonn, C. Hess, S. Funk, J. H. Miners, B. N. J. Persson, M. Wolf, and G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4653 (2000).
- [128] V. Dose, J. Rogozik, A. M. Bradshaw, and K. C. Prince, *Surf. Sci.* **179**, 90 (1987).
- [129] D. R. Jennison, E. B. Stechel, and A. R. Burns, *J. El. Spec. Relat. Phenom.* **72**, 9 (1995).
- [130] L. Cai, X. D. Xiao, and M. M. T. Loy, *Surf. Sci.* **492**, L688 (2001).
- [131] L. Bartels, F. Wang, D. Möller, E. Knoesel, and T. F. Heinz, *Science* **305**, 648 (2004).
- [132] *Die deutsche Rechtschreibung*, edited by Wahrig (Wissen Media Verlag GmbH, Gütersloh/München, 2006).





# Publikationen

M. Lawrenz, P. Kratzer, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer  
*Diffusion pathways of hydrogen across the steps of a vicinal Si(001) surface*  
Phys. Rev. B **75** 125424 (2007)

## Beiträge zu internationalen Konferenzen und Workshops

M. Lawrenz, K. Stépán, J. Gütde und U. Höfer  
*Femtosecond laser induced diffusion of CO on vicinal Pt(111) surfaces*  
Vortrag auf der DPG-Frühjahrstagung  
(März 2007, Regensburg)

M. Lawrenz, P. Kratzer, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer  
*Hydrogen Diffusion across the Steps of a Vicinal Si(001) Surface*  
Poster auf der ECOSS 24  
(Oktober 2006, Paris, Frankreich)

M. Lawrenz, K. Stépán, J. Gütde und U. Höfer  
*Fs-laser induced diffusion of CO/Pt(111)*  
Vortrag im Seminar des Europäischen Graduiertenkollegs  
'Electron-Electron Interactions in Solids'  
(September 2006, Riezlern, Österreich)

M. Lawrenz, K. Stépán, J. Gütde und U. Höfer  
*Electronically and Thermally Induced Rearrangements of Adsorbates on Stepped Surfaces*  
Poster im Assessment Colloquium der International Research Training Group 790  
(April 2006, Ráckeve, Ungarn)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer  
*Thermally induced diffusion of H/Si(001)*  
Vortrag im Seminar des Europäischen Graduiertenkollegs  
'Electron-Electron Interactions in Solids'  
(September 2005, Riezlern, Österreich)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer

*STM investigations of hydrogen diffusion pathways on vicinal Si(001)-surfaces*

Vortrag im Doktorandenseminar 'Dynamics of Electron Transfer Processes at Interfaces/SPP 1093'

(September 2004, Juist)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer

*Diffusion pathways of hydrogen across Si(001) double-height steps*

Poster auf der DPG-Frühjahrstagung

(März 2004, Regensburg)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer

*Atomically resolved diffusion pathways of hydrogen at step sites of vicinal Si(001)-surfaces*

Vortrag im Diffusions-Workshop der ECOSS 22

(September 2003, Třešt, Tchechische Republik)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer

*STM investigations of hydrogen diffusion on stepped Si(001) surfaces*

Vortrag im Seminar des Europäischen Graduiertenkollegs

'Electron-Electron Interactions in Solids'

(September 2003, Riezlern, Österreich)

M. Lawrenz, C. H. Schwalb, M. Dürr und U. Höfer

*STM investigation of hydrogen diffusion on vicinal Si(001) surfaces*

Vortrag bei der DPG-Frühjahrstagung

(März 2003, Dresden)

M. Lawrenz, M. Dürr und U. Höfer

*Hydrogen diffusion on silicon surfaces measured by STM*

Vortrag im Seminar des Europäischen Graduiertenkollegs

'Electron-Electron Interactions in Solids'

(August/September 2002, Ráckeve, Ungarn)

# Curriculum Vitae

- 20.12.1976            Geboren in Heide/Holst.
- 1987 – 1996           Besuch des Gymnasiums Heide-Ost mit Abschluss Abitur
- 1996 – 1997           Zivildienst in der Madjera-Stiftung in Heide
- 1997 – 2003           Physikstudium an der Philipps-Universität Marburg  
Diplomarbeit bei Prof. Dr. U. Höfer in der Arbeitsgruppe  
Oberflächendynamik:  
*„Rastertunnelmikroskopie der Wasserstoffdiffusion  
auf gestuften Si(001)-Oberflächen“*
- 2003 – 2007           Doktorand bei Prof. Dr. U. Höfer in der Arbeitsgruppe  
Oberflächendynamik



# Danksagung

An dieser Stelle danke ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt an erster Stelle meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Höfer; nur durch die hervorragenden experimentellen Rahmenbedingungen in den Marburger Labors und der fruchtbaren Verbindung aus einer interessanten Aufgabenstellung und seiner Anleitung konnte diese Arbeit dem erfolgreichen Gelingen zugeführt werden.

Ich bedanke mich außerdem bei Dr. habil. Wolfgang Stolz für das langjährige Interesse an meiner Arbeit und für die Erstellung des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Karl-Michael Weitzel und Prof. Dr. Florian Gebhard danke ich ebenfalls für die thematische Auseinandersetzung mit meiner Arbeit.

Dr. habil. Jens Güdde gilt ein herzlicher Dank für die Unterstützung während der Diskussionen der experimentellen und theoretischen Hintergründe. Meinen beiden Kollegen Krisztina und Kai Schubert gilt besonderer Dank für die Einarbeitung in die UHV-Apparatur sowie in das Lasersystem. Ich möchte des Weiteren meiner gesamten Arbeitsgruppe und besonders meinen Kollegen Marcus Rohleder, Chris Schwalb und Matthias Graudenz danken, die eine gute Arbeitsatmosphäre geschaffen haben. Inmitten ihrer hessischen Charaktere blieb aber auch genügend Raum für meinen manchmal nur mithilfe von viel Kaffee zu ertragenden nordischen Humor.

Große Unterstützung im Laborbetrieb habe ich durch Manfred Preis, die mechanische Werkstatt des Fachbereichs und das  $\overline{\text{E}\Phi\text{MR}}$ -Team erhalten.

Eine erfolgreiche Arbeit kann nur wachsen, wenn der familiäre Rahmen stimmt. Ein großes Dankeschön gebührt meinen Eltern Margret und Hans-Georg Lawrenz sowie meiner ganzen Familie, die mir mein Studium und die Promotion ermöglicht haben. Für ihr Zutrauen über viele Kilometer hinweg in eine Arbeit, deren Höhen und Tiefen manchmal nicht richtig vermittelbar sind, bin ich sehr dankbar.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Freundin Toni Gunner aus tiefstem Herzen einen Dank für ihr Vertrauen in meine Arbeit aussprechen. Es ist sicherlich nicht immer leicht, mit einem Physiker zusammen zu sein, dessen Begeisterung sich manchmal samstags auf den Erwerb eines (unverständlich erscheinenden) „letzten“ Datenpunkts in einer Abbildung mit unklaren Achsen fokussiert. Ich danke ihr für die Bereitschaft, auch solche Erlebnisse mit mir zu teilen.

Abschließend ein zarter Hinweis an meine Korrekturleser, denen ich zu tiefem Dank verpflichtet bin: „Mit dem Semikolon drückt man einen höheren Grad der Abgrenzung aus als mit dem Komma und einen geringeren Grad der Abgrenzung als mit einem Punkt“ [132].