

5.1 Allgemeine Angaben zum beendeten Teilprojekt A6

5.1.1 Titel:

Ultrakurzzeitdynamik photostimulierter Reaktionen an
Oberflächen: Analyse und Kontrolle
Ultrafast Dynamics of Photostimulated Reactions at
Surfaces: Analysis and Control

5.1.2 Fachgebiet und Arbeitsrichtung:

Oberflächenphysik, Femtochemie und zeitaufgelöste Elektronendynamik an
Oberflächen

5.1.3 Leiter

Prof. Dr. Martin Wolf

geb. 03.04.1961
Dienst- Fritz-Haber-Institut der MPG
anschrift Faradayweg 4-6
14195 Berlin
Telefon 030/ 8413 5102
FAX 030/ 8413 5106
E-Mail wolf@fhi-berlin.mpg.de

PD Dr. Christian Frischkorn

geb. 24.01.1966
Dienst- Institut für Experimentalphysik
anschrift Arnimallee 14
14195 Berlin
Telefon 030/ 838 56053
FAX 030/ 838 56059
E-Mail christian.frischkorn@physik.fu-berlin.de

Prof. Dr. Uwe Bovensiepen

geb. 14.05.1969
Dienst- Universität Duisburg Essen
anschrift Fakultät für Physik
Lotharstr. 1
47078 Duisburg
Telefon 0203 379 4566
FAX 0203 379 4555
E-Mail uwe.bovensiepen@uni-due.de

5.2 Bericht über die Entwicklung des Teilprojekts

5.2.1 Entwicklung des Teilprojektes und zentrale Ergebnisse

Das Teilprojekt A6 wurde in der zweiten Förderperiode in den Sfb aufgenommen und entstand in Zuge der Berufung von M. Wolf an die FU Berlin aus Teilprojekt A5 am Fritz-Haber-Institut (Teilprojektleiter Wolf/Eckart/Ertl). Beide Teilprojekte verfolgten das Ziel, ein grundlegendes Verständnis von Elementarprozessen in femtosekunden-laserinduzierten Oberflächenreaktionen zu erarbeiten und daraus Strategien für eine Reaktionskontrolle zu entwickeln. Hierdurch wurde das Spektrum des Sfb 450 um die Thematik der Oberflächen-Femtochemie kleiner Moleküle und der Ultrakurzzeitdynamik an Oberflächen erweitert. In diesem Bericht werden zunächst ausgewählte Ergebnisse des Teilprojektes aus der gesamten Laufzeit des Sfb dargestellt und anschließend die Ergebnisse der letzten Förderperiode zusammengefasst.

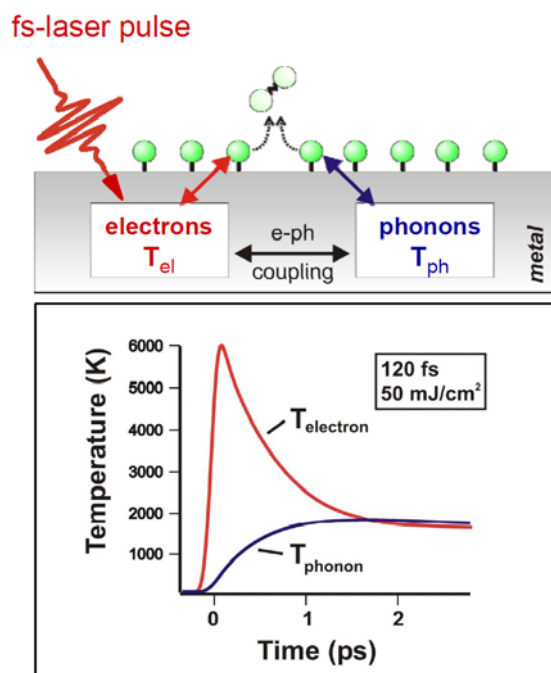


Abb. 1: Femtochemie an Metalloberflächen: (oben) Schematische Darstellung des Energieflusses nach einer Femtosekunden-Laseranregung. Die Anregung erfolgt zunächst im elektronischen System und equilibriert mit dem Gitter über Elektron-Phonon-Kopplung. Oberflächen-Reaktionen können entweder über nicht-adiabatische Kopplung an die photoangeregte heiße Elektronenverteilung mit Elektronentemperatur T_{el} ausgelöst werden oder durch Gitterschwingungen mit Phononentemperatur T_{ph} aktiviert werden. (unten) Temperaturtransienten von Elektronen und Phononen für ein Ru-Substrat (Laserparameter 120 fs, 800 nm, 50 mJ/cm²).

Die grundlegenden Prozesse bei femtosekunden-laserinduzierten Reaktionen an Metalloberflächen sind schematisch in Abb. 1 dargestellt. Dabei erfolgt in der Regel der primäre Anregungsschritt im Metallsubstrat, wobei zunächst im elektronischen System Elektronentemperaturen von einigen 1000 K erreicht werden. Dieser Prozess kann abhängig vom Adsorbat-Substrat-System über eine elektronisch nicht-adiabatische Kopplung an die Schwingungsfreiheitsgrade des Adsorbats direkt eine chemische Reaktion auslösen. Andererseits erfolgen durch Elektron-Phonon-Kopplung ein Energietransfer an die Phononen

auf einer Zeitskala von ca. 1 ps und ein Anstieg der Gittertemperatur. Dies kann ebenfalls zu einer Anregung des Adsorbats und damit zu einer Reaktion führen. Entscheidend ist, welcher Kopplungsmechanismus dominiert und wie diese Kopplung mikroskopisch vermittelt wird. Dies kann beispielsweise über Elektronentransferprozesse zwischen Metall und Adsorbat erfolgen. Aus diesem Grund wurden im Teilprojekt diejenigen Elementarprozesse und Mechanismen des Energietransfers, die photoinduzierte Oberflächenreaktion auslösen bzw. deren Verlauf bestimmen, mit verschiedenen Pump-Probe-Techniken analysiert. Die Untersuchungen reichen von dem Primärschritt der elektronischen Anregung, der Analyse der resultierenden Kernbewegungen, den Mechanismen der Femtochemie bis hin zur Dynamik der desorbierenden Reaktionsprodukte.

Zu den wesentlichen Ergebnissen und Erkenntnissen des Projekts gehört das Verständnis der Anregungsmechanismen und der Dynamik der Femtochemie an Metalloberflächen. Ausgewählte „Highlights“ aus diesem Gebiet sind:

- Die Kontrolle von elektronen- und phononen-vermittelten Reaktionspfaden in der femtosekunden-laserinduzierten Desorption und Oxidation von CO auf einer sauerstoffbedeckten Ru(001)-Oberfläche. Durch Anregung einer transienten heißen Elektronenverteilung im Metallsubstrat wird der Reaktionspfad der CO-Oxidation aktiviert, der im thermischen Gleichgewicht nicht zugänglich ist. Während die nicht-adiabatische Kopplung ans Elektronensystem auf einer sub-ps Zeitskala erfolgt, wird die CO-Desorption durch Kopplung an die Phononen auf einer ps Zeitskala ausgelöst [1].
- Die Dynamik der assoziativen Bildung von H₂ (D₂)-Molekülen aus chemisorbiertem (atomarem) Wasserstoff auf Ru(001). Durch zustandsaufgelöste Messungen konnte die Energieverteilung in die Translations-, Rotations- und Schwingungs-Freiheitsgrade der Reaktionsprodukte bestimmt werden und mit molekulardynamischen Rechnungen mit elektronischer Reibung verglichen werden. Hierdurch konnte erstmals ein wirklich umfassendes Bild einer femtochemischen Reaktion auf einer Metalloberfläche erarbeitet werden [2,3].

Zur Analyse der Struktur und Dynamik der molekularen Adsorbatschichten wurde (zeit-aufgelöste) Schwingungsspektroskopie mit Breitband-IR Summenfrequenzerzeugung (SFG) eingesetzt. Hervorzuheben sind hierbei insbesondere:

- Die Untersuchung der Dynamik und schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von CO/Ru(001) einschließlich der Anregung von Obertönen und der Analyse einer angeregten Adsorbatschicht während der laserinduzierten Desorption von CO [4].
- Die Untersuchung der strukturellen Eigenschaften verschiedener Formen von D₂O-Eis auf Ru(001) [5,6].

Im Teilprojekt wurde außerdem der primäre Anregungsmechanismus in der Femtochemie an Metalloberflächen untersucht. Hierzu konnte mittels zeitaufgelöster Photoemission die transiente Entwicklung der Elektronenverteilung im Metall verfolgt und mit Modellrechnungen verglichen werden. Bestimmt werden konnten die Zeitskalen für die Ausbildung einer thermalisierten Elektronenverteilung an der Oberfläche und für deren Abkühlung durch Energietransfer ans Gitter bzw. durch Transport ins Volumen [7].

Einen weiteren Schwerpunkt der Arbeiten des Teilprojekts bildete die Dynamik von Elektronentransferprozessen an Oberflächen als Primärschritt von Photoreaktionen an Oberflächen. Hierzu wurden umfangreiche Untersuchungen zur Dynamik der Elektronen-Solvatisierung und Lokalisation in Eisschichten als Modellsystem durchgeführt. Ausgewählte „Highlights“ aus diesem Gebiet sind:

- Die Dynamik von Elektronentransfer, Lokalisations- und Solvatisierungsprozessen in amorphen Eisschichten an Metalloberflächen. Die Elektronentransferrate in unbesetzte Zustände des Metalls ist strukturabhängig und durch die Konkurrenz zwischen dem Solvatisierungsprozess in der Adsorbatschicht und Tunnelprozesse ins Substrat bestimmt. Hierdurch ergeben sich verschiedene Regimes und Zeitskalen des Elektronentransfers [8].
- Die Beobachtung, Analyse und theoretische Beschreibung von extrem langlebigen Elektronen an der Oberfläche von kristallinen Eisschichten, die chemisch reaktiv sind und zu einer mehr ferroelektrischen Ordnung der Eischicht führen [9,10].

Diese Arbeiten haben zu erfolgreichen Kooperationen innerhalb des Sfb geführt, insbesondere mit dem Teilprojekt C7 (Saalfrank, Nest).

- [1] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D.N. Denzler C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf and G. Ertl, *Phonon- versus electron-mediated desorption and oxidation of CO on Ru(0001)*, Science **285**, 1042 (1999)
- [2] S. Wagner, C. Frischkorn, M. Wolf, M. Rutkowski, H. Zacharias and A.C. Luntz, *Energy partitioning in the femtosecond-laser-induced associative D₂ desorption from Ru(001)*, Phys. Rev. B **72**, 205404 (2005)

- [3] A.C. Luntz, M. Persson, S. Wagner, C. Frischkorn and M. Wolf, *Femtosecond laser induced associative desorption of H₂ from Ru(0001): Comparison of "first principles" theory with experiment*, J. Chem. Phys. **124**, 244702 (2006)
- [4] M. Bonn, Ch. Hess, S. Funk, J. Miners, B.N.J. Persson, M. Wolf and G. Ertl, *Femtosecond Surface Vibrational Spectroscopy of CO on Ru(001) during Desorption*, Phys. Rev. Lett. **84**, 4653 (2000)
- [5] S. Meng, E. G. Wang, Ch. Frischkorn, M. Wolf and S. Gao, *Consistent picture for the wetting structure of water/Ru(0001)*, Chem. Phys. Lett. **402**, 384 (2005)
- [6] D.N. Denzler, Ch. Hess, R. Dudek, S. Wagner, Ch. Frischkorn, M. Wolf, and G. Ertl, *Interfacial structure of water on Ru(001) investigated by vibrational spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. **376**, 618 (2003)
- [7] M. Lisowski, P.A. Loukakos, U. Bovensiepen, J. Stähler, C. Gahl, and M. Wolf, *Ultrafast dynamics of electron thermalization, cooling and transport effects in Ru(001)*, Appl. Phys. A, **78**, 165 (2004)
- [8] J. Stähler, U. Bovensiepen, M. Meyer, and M. Wolf, *A Surface Science Approach To Ultrafast Electron Transfer and Solvation Dynamics at Interfaces*, Chem. Soc. Rev **37**, 2180 (2008)
- [9] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, M. Bockstedte, M. Meyer, F. Baletto, S. Scandolo, X.-Y. Zhu, A. Rubio, M. Wolf, *A dynamic landscape from femtoseconds to minutes for excess electrons at ice-metal interfaces*, J. Phys. Chem. C **113**, 979 (2009)
- [10] J. Bdžoch, M. Wolf, and C. Frischkorn, *Molecular vibrational response of ice layers after ultrashort-laser excitation of metal surfaces*, Ultrafast Phenomena XVII, Eds. D. Jonas, E. Riedle, and R.W. Schoenlein, Oxford University Press, (submitted, July 30, 2010)

5.2.2 Bericht über die letzte Förderperiode

Die Forschungsaktivitäten des Teilprojekts in der letzten Förderperiode lassen sich in vier Unterbereiche gruppieren, die im Folgenden anhand von Beispielen wichtiger Ergebnisse illustriert werden sollen. Dazu gehören

- die Femtochemie, d.h. die durch Femtosekundenlaser ausgelösten chemischen Reaktionen auf Oberflächen und deren *quantitative* Modellierung mittels elektronischer und phononischer Reibung zwischen laserangeregtem Substrat und den Reaktanden in der Adsorbatschicht,
- zeitaufgelöste Photoemissionsexperimente zur Lokalisierung und Stabilisierung von Elektronen und Alkali-Anionen in polaren Adsorbatschichten (Wasser bzw. Ammoniak),
- schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur Solvat-Antwort von Wassermolekülen auf Elektroneninjektion vom Metallsubstrat,
- die Gitterdynamik und die Möglichkeiten zu deren Kontrolle inklusive zeitaufgelöste THz-Messungen zu niederenergetischen elektronischen Anregungen sowie der Kopplung zwischen elektronischen und Gitterfreiheitsgraden.

Femtochemie auf Oberflächen und quantitative theoretische Modellierungen

Nach den umfangreichen und detaillierten Erkenntnissen zur assoziativen Desorption von Wasserstoff (H_2 , D_2) von der Ruthenium(001)-Oberfläche [FWH 07],[Fri 08] wurde in der vergangenenen Förderperiode die Ultrakurzzeitdynamik der assoziativen CO-Desorption untersucht. Hierbei wurde eine mit atomarem Kohlenstoff vorbelegte und mit atomarem Sauerstoff gesättigte Ru(001)-Oberfläche untersucht. Die Auswahl von $C+O \rightarrow CO$ als Oberflächenreaktion war dadurch motiviert, dass beide Reaktanden vergleichbar stark auf Ru(001) gebunden sind und damit keine homonukleare Desorption als effektiver Seitenreaktionspfad auftreten sollte. Des Weiteren ist die Bildung von CO auf Ru(001) aktiviert mit einer schwachen Chemisorptions-Potentialmulde im Desorptionsausgangskanal, was eine reichhaltige Reaktionsdynamik erwarten ließ. Experimentelle und theoretische Ergebnisse mit ns-Lasern zur assoziativen N_2 -Desorption (isoelektronisch zu CO) bieten darüber hinaus gute Vergleichsmöglichkeiten. Unsere Resulte zur Femtosekunden-laser-induzierten $C+O \rightarrow CO$ -Reaktion [WÖK 08] zeigen insbesondere, dass zwar Messungen der Fluenzabhängigkeit und Zwei-Puls-Korrelation der Reaktionsausbeute (siehe Abb. 2) essentiell für die Interpretation des mikroskopische Anregungsmechanismus und der Reaktionsdynamik sind, dass aber für eine eindeutige Aussage hinsichtlich Elektronen- bzw. Phononen-vermittelten Kopplungsmechanismus *quantitative* theoretische Modellierungen notwendig sind.

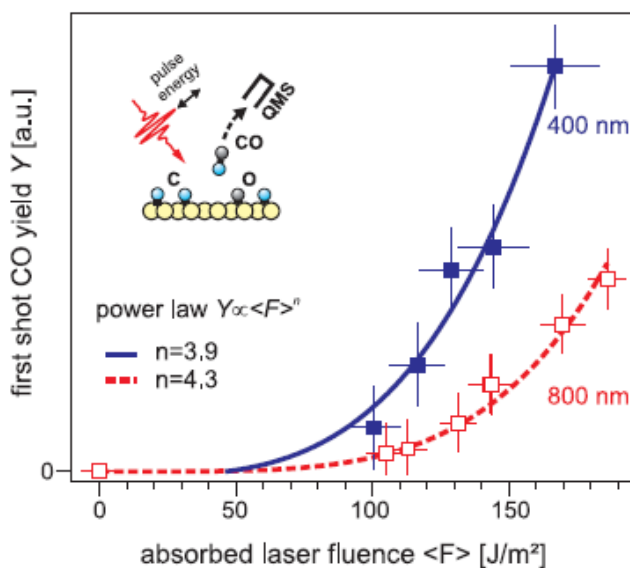


Abb. 2a: Femtochemie der assoziativen $C+O \rightarrow CO$ -Desorption von einer Ru(001)-Oberfläche:

Die Laserfluenz-Abhängigkeit zeigt eine starke Nichtlinearität in der Desorptionsausbeute. Man beachte, dass die offensichtliche Wellenlängenabhängigkeit in der Ausbeute für 400 nm und 800 nm kein Indiz für eine signifikante Rolle nicht-thermalisierter Elektronen ist, sondern auf die unterschiedliche Eindringtiefe der beiden Anregungswellenlängen und der damit verbundenen Oberflächentemperaturen für Elektronen und Phononen zurückzuführen ist [WÖK 08].

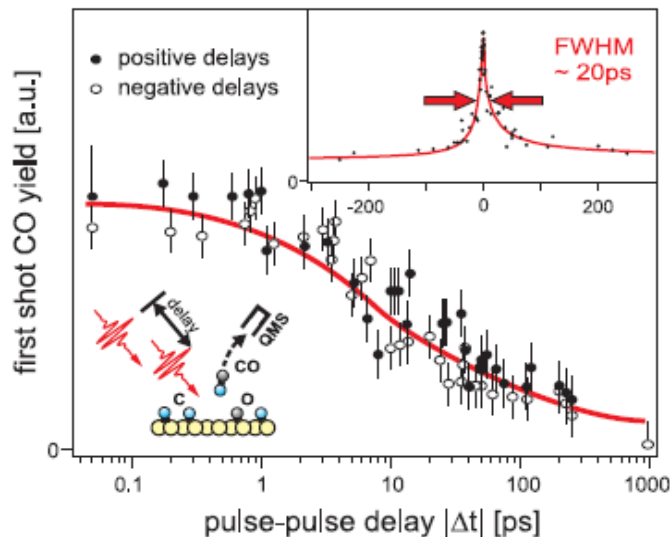


Abb. 2b: Die Zwei-Puls-Korrelation der CO-Desorptionsausbeute weist eine volle Halbwertsbreite (FWHM) von ca. 20 ps auf, was typischerweise einen reinen Phononen-vermittelten Reaktionsmechanismus vermuten lässt. Ein Vergleich der absoluten Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Femtosekunden-Laser-induzierten Desorptionsreaktion zeigt jedoch im low-friction-Limit nach Kramers, dass auch elektronische Beiträge zum Anregungsmechanismus zu berücksichtigen sind. Details finden sich in [WÖK 08].

Erstmals konnte nun für eine femtochemische Oberflächenreaktion im Falle der C+O-Assoziation anhand einer Betrachtung der absoluten Werte für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion eine Kombination von elektronischer und phononischer Reibung zwischen laserangeregtem Metallsubstrat und Adsorbat festgestellt werden. Darüber hinaus zeigte sich, dass eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit der Reaktionsausbeute nicht zwangsläufig auf nicht-thermalisierte Elektronen unmittelbar nach der Laseranregung zurückzuführen ist, sondern das Resultat von unterschiedlichen Eindringtiefen der verwendeten Anregungswellenlängen ist. Das Ziel, diese femtochemische Oberflächenreaktion mit zeitaufgelöster Schwingungsspektroskopie am sich bildenden CO-Molekül abzuschließen, konnte jedoch bis jetzt noch nicht verwirklicht werden.

Ultraschnelle Elektronentransferdynamik an Molekül-Metall-Grenzflächen

Aufbauend auf Vorarbeiten zur Elektronensolvatisierungsdynamik in amorphen dünnen Eisschichten lag in der vergangenen Förderperiode der Fokus auf einer Vertiefung der zu Grunde liegenden mikroskopischen Prozesse (siehe Übersichtsartikel [SBM 08],[SBW 10]). Hierzu wurden kristalline Eisstrukturen untersucht und die Arbeiten auf Ammoniaksschichten erweitert. Weiterhin konnten durch solvatisierte Elektronen ausgelöste chemische Reaktionen von koadsorbiertem Freon verfolgt werden. Seit kurzem werden Experimente auf koadsorbierte Alkaliatome ausgedehnt. Hierzu liegen erste Ergebnisse vor.

Als wesentliche Ergebnisse, die weiter unten dargestellt werden, sind festzuhalten:

1. In kristallinen Eisstrukturen wird eine um viele Größenordnungen verlängerte Verweildauer solvatisierter Elektronen von bis zu Minuten verglichen mit

Pikosekunden in amorphen Schichten beobachtet. Dies wird durch die enorm effiziente Abschirmung der Überschussladung in Reorientierungsdefekten an der Eisoberfläche erklärt [BGS 09].

2. Solche photoangeregten Elektronen können zur Dissoziation koadsorbiertes Moleküle führen, wie exemplarisch für CFCl_3 demonstriert werden konnte [BMS 09].
3. Koadsorption von Alkaliatomen führt zu einer neuen Spezies solvatisierter Elektronen, die als transienter Kation-Elektron-Komplex gekoppelt an reorientierte Dipole der Wassermoleküle zu beschreiben ist [MBB 10].
4. In amorphen Ammoniak-Schichten findet die Elektronensolvatisierung immer an der Grenzfläche zum Vakuum statt. Als Funktion der Schichtdicke konnten Details der für den Elektronentransfer ins Metallsubstrat verantwortlichen Potentialbarriere bestimmt werden [SMK 08].

Weitere Ergebnisse, auf die hier nicht im Detail eingegangen werden kann, behandeln den Ort der transienten, solvatisierten Elektronen in amorphen Eisschichten [MSK 08], die Analyse der Solvatisierungsdynamik abhängig von der Struktur und Morphologie der amorphen Eisstrukturen [SMB 07] und den Einfluss thermischer Anregungen [SMZ 07].

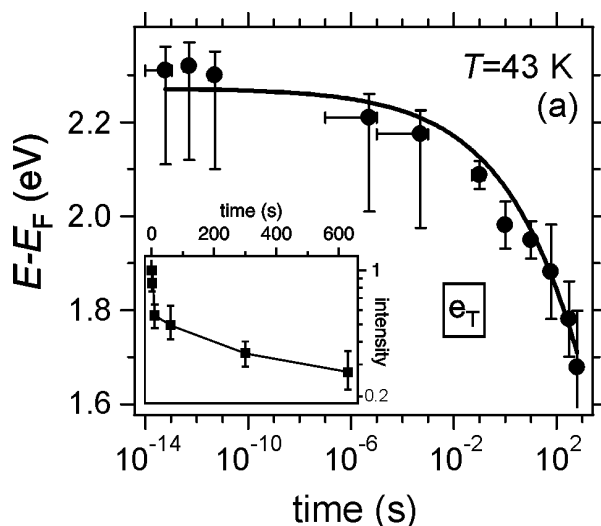


Abb. 3: Zeitabhängige Bindungsenergie der Überschusselektronen an Oberflächen von kristallinen Eisstrukturen $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$. Über 17 Größenordnungen konnte die zunehmende transiente Bindungsenergie in einer Kombination von Femtosekunden-zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission (2PPE) und 2PPE eines photostationären Zustands verfolgt werden. Die durchgezogene Linie zeigt eine Beschreibung mit Hilfe eines Verlaufs eines stretched exponentials. Das eingesetzte Bild zeigt den Intensitätszerfall innerhalb von 10 Minuten; aus Ref. [BGS 09].

Zu Punkt 1: Durch gezieltes Tempern der amorphen Eisschichten $\text{D}_2\text{O}/\text{Ru}(0001)$ können kristalline Strukturen präpariert werden, bei denen sich auf einer benetzenden Lage kristalline Inseln ausbilden. Auf der Oberfläche dieser Inseln können durch Photoanregung bei Photonenenergien >3.1 eV langlebige Zustände von Überschusselektronen besetzt werden. Diese elektronische Spezies hat charakteristische Aufenthaltsdauern von bis zu Minuten im Abstand

<2 nm zur Metalloberfläche [BGS 09]. Da auf diesen Zeitskalen die Bindungsenergie dieser Spezies kontinuierlich zunimmt, sind Reorientierungsprozesse der umgebenen Dipole, d.h. Elektronensolvatisierung für die zunehmende Abschirmung vom Metallsubstrat verantwortlich. Abb. 3 zeigt die zeitabhängige Bindungsenergie, die mit Hilfe zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemissions-Spektroskopie von Femtosekunden- bis Minutenzeitskalen bestimmt werden konnte. Wir erklären dieses deutlich ausgeprägtere Solvatisierungsverhalten im Vergleich zu den amorphen Eisschichten, das sich sowohl in stärkerer Stabilisierungsenergie als auch in längeren Verweildauern der Überschusselektronen äußert, durch eine ausgesprochen gute Abschirmung dieser transienten Elektronenspezies vom Metallsubstrat.

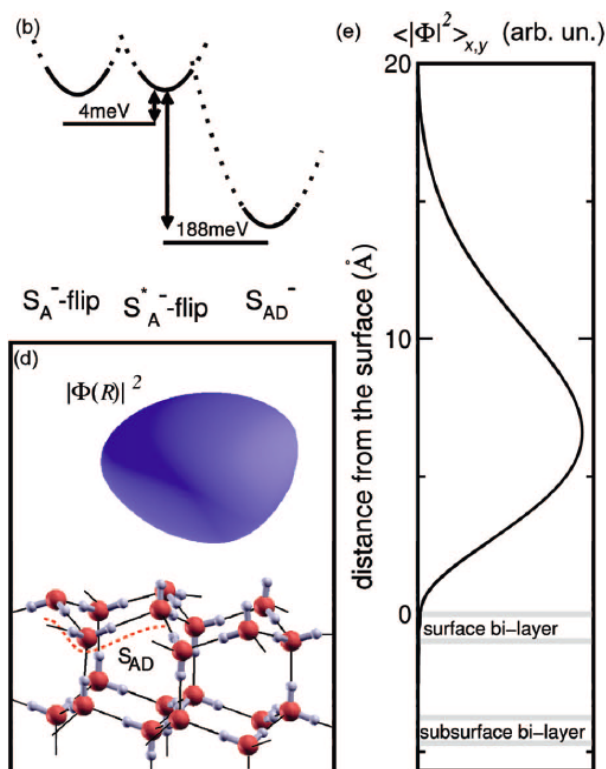


Abb. 4: Ergebnisse von DFT-Rechnungen von M. Bockstedte und A. Rubio aus Ref. [BGS 09]. (d) zeigt das Betragsquadrat der Wellenfunktion des an einem Reorientierungsdefekt S_{AD} lokalisierten Überschusselektrons. In (e) ist die Abstandsabhängigkeit des Wellenfunktionsquadrats vor der Eisoberfläche entlang der Oberflächennormale dargestellt. Deutlich ist zu erkennen, dass sich die Wellenfunktion im Wesentlichen vor der Eisoberfläche befindet. Das erklärt die langen Lebensdauern und damit die starke Stabilisierung, die während der Verweildauer des Elektrons in diesem Zustand auftreten kann. In (b) wird die Sequenz verschiedener Bindungsenergien einiger relevanter Reorientierungsdefekte in Bezug auf die Bildung der langlebigen Zustände diskutiert, Details sind in Ref. [BGS 09] dargestellt.

Diese Erklärung beruht auf Ergebnissen theoretischer Untersuchungen, die von M. Bockstedte (Erlangen) und A. Rubio (San Sebastian) durchgeführt wurden. Wie in Abb. 4 gezeigt, befindet sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der langlebigen Spezies annähernd vollständig vor der Eisoberfläche und ist dadurch von der Metalloberfläche ausgesprochen gut abgeschirmt. Temperaturabhängige Experimente legen nahe, dass die Rückrelaxation ins Metall thermisch vermittelt wird. Die elektronisch besetzten Reorientierungsdefekte sind gegenüber optischer Anregung im mittleren Infraroten instabil, da derartige Photonen zu einer quasi-instantanen Rückrelaxation der Überschusselektronen führt.

Zu Punkt 2: Ausgehend vom Verständnis dieser langlebigen Elektronenspezies an kristallinen Eisoberflächen ist es gelungen, durch diese Elektronen Dissoziation in koadsorbierten Reaktanden auszulösen und nachzuweisen. Hierzu wurde CFCl_3 in Submonolagenbedeckungen auf die kristallinen Strukturen adsorbiert und der Einfluss dieser Adsorption auf das 2PPE-Spektrum als Funktion der Bedeckung untersucht. Wie in Abb. 5 gezeigt, führt diese Koadsorption bereits bei einer Bedeckung von wenigen 10^{-3} Monolagen (ML) zum Verschwinden der 2PPE-Signatur der langlebigen Elektronen. Simultan nimmt die Austrittsarbeit deutlich zu. Wir erklären dieses Verhalten durch elektronisch vermittelte Dissoziation zu CFCl_2 und Cl^- . Hierbei erklärt der Verbleib von Cl^- auf der Oberfläche die beobachtete Zunahme der Austrittsarbeit mit der CFCl_3 -Bedeckung. Die parallele Abnahme der 2PPE-Intensität legt eine Deaktivierung der reaktiven Reorientierungsdefekte nahe. Temperexperimente weisen darauf hin, dass das Verhalten dieser Inaktivierung temperaturabhängig ist und entsprechende Beiträge von diffundierenden Reaktionsprodukten zu berücksichtigen sind [BMS 09]. Für die Zukunft ist geplant, diese Experimente für weitere Koadsorbat systematisch anzugehen. Ein entsprechender Antrag auf Sachmittelbeihilfe wurde bereits bei der DFG eingereicht.

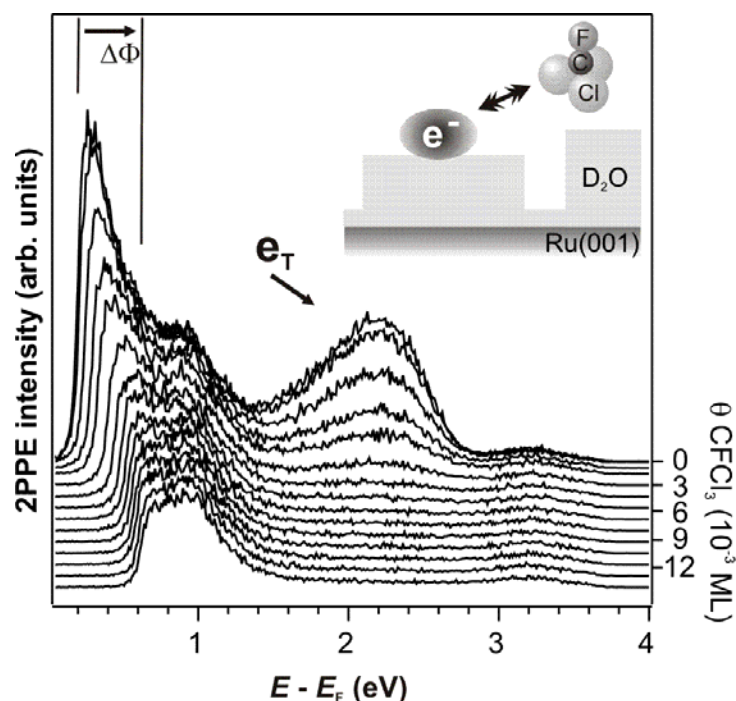


Abb. 5: 2PPE-Spektren für verschiedene CFCl_3 -Bedeckungen in 10^{-3} Monolagen. Mit zunehmender Adsorption verschwindet zum einen die Signatur der langlebigen Überschusselektronen und zum anderen nimmt die Austrittsarbeit um $\Delta\Phi$ zu. Diese Beobachtung wird durch elektronenvermittelte Dissoziation zu CFCl_2 und Cl^- erklärt [BMS 09].

Zu Punkt 3: Ausgehend von den Ergebnissen zur Elektronendynamik an amorphen Eis-Metall-Grenzflächen [SBM 08] wurden Experimente zum Einfluss von Alkali-Koadsorbat durchgeführt. Im Folgenden werden Ergebnisse für $\text{Na}/\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ vorgestellt. Auf der

Basis von 2PPE-Spektroskopie wurden Austrittsenergieänderungen als Funktion der Na-Bedeckung bestimmt. Die beobachtete Abnahme in der Austrittsenergie weist auf eine Akkumulation von positiver Ladung an der Oberfläche und damit auf eine mit der Adsorption neutraler Na-Atome verbundene Ionisation zu Na^+ hin. Photoanregung dieser Systeme zeigt, ähnlich wie für reine amorphe Schichten $\text{D}_2\text{O}/\text{Cu}(111)$ in zeitaufgelöster 2PPE, eine Photoemissionslinie, die auf eine sich mit der Pump-Probe-Verzögerungszeit zunehmende Bindungsenergie und Elektronensolvatisierung hinweist. Jedoch werden in der Stabilisierungs- und der Elektronentransferrate deutliche Abweichungen zu reinen Eisoberflächen festgestellt. In der Gegenwart von Na^+ zeigen die Überschusselektronen nämlich längere Lebensdauern und stabilisieren schneller als ohne Na^+ . Bei den verwendeten Probertemperaturen verbleiben die Na-Ionen an der Eisoberfläche; bei den untersuchten Eisschichtdicken sind die solvatisierten Elektronen aber an der Eis-Metallgrenzfläche bzw. im Volumenanteil der Eisschicht lokalisiert [MSK 08]. Daher ist die Konkurrenz von Volumensolvatisierung im Eis und Na-vermittelte präferentielle Oberflächensolvatisierung von Überschusselektronen zu diskutieren. Details hierzu sind in [MBB 10] zu finden.

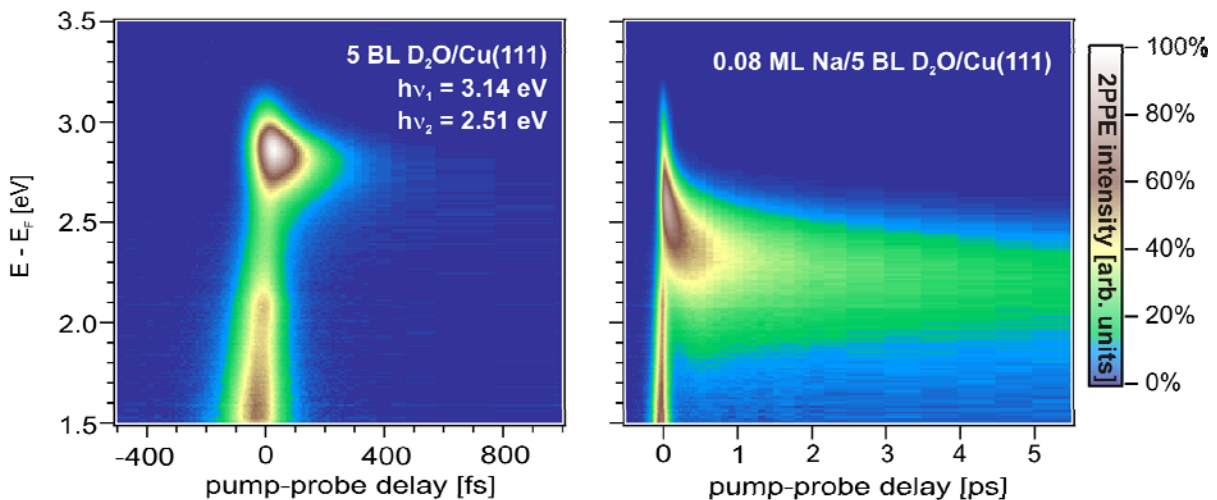


Abb. 6: 2PPE-Intensität als Funktion der Energie oberhalb von E_F und der Pump-Probe-Verzögerungszeit für eine geschlossene amorphe Eisschicht mit einer Dicke von 5 molekularen Lagen (BL) (links) und nach Adsorption von 8% einer Monolage Na. Während für die reinen Eisschichten eine schwache Abnahme der Energie innerhalb von 400 fs zu erkennen ist, wird nach Na-Adsorption ein deutlich längerer Verbleib der Überschusselektronen und eine ausgeprägtere Energieänderung beobachtet; aus Ref. [MBB 10].

Wir stellen fest, dass eine Separation der beiden konkurrierenden Spezies bei der Solvatisierung in der Spektraldomäne nicht möglich ist. Wir vermuten hier, dass die anfänglichen Bindungsenergien der solvatisierten Elektronen im Volumen der Eisschicht und in der Nähe von Na^+ vergleichbar sind. In der Zeitdomäne lässt sich jedoch mit zunehmender

Na⁺-Bedeckung deutlich die zweite, langsamer relaxierende Komponente erkennen, wie in Abb. 7 zu sehen ist. Diese Komponente wächst mit zunehmender Na-Bedeckung, weist aber eine Zeitabhängigkeit auf, die unabhängig von der Na-Bedeckung ist. Wir ordnen daher diese der Elektronen/Na⁺-Wasser Spezies zu.

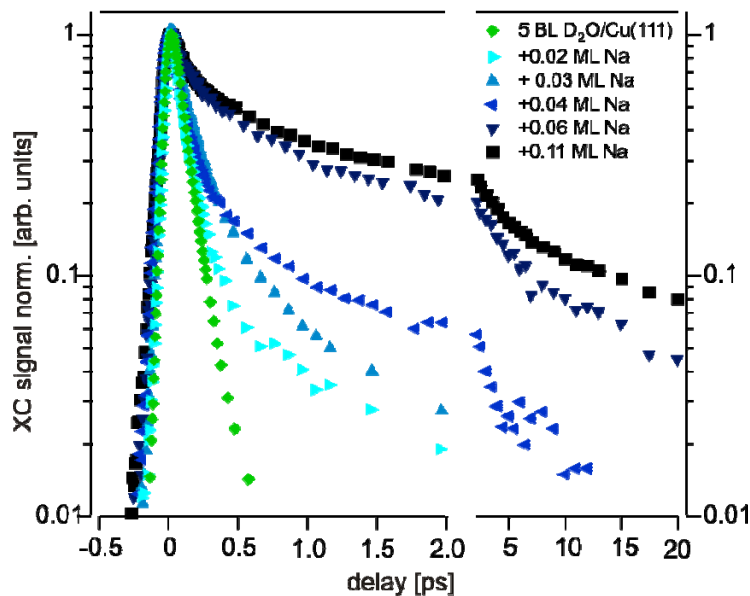


Abb. 7: 2PPE-Intensität als Funktion der Pump-Probe-Verzögerungszeit für 5 BL D₂O/Cu(111) und zunehmende Na-Bedeckung bis zu ca. 10% einer Monolage. Zu beachten ist die unterschiedliche Teilung der Zeitachse. Mit zunehmender Alkali-bedeckung wird bei Verzögerungszeiten > 1 ps die an die Na-Ionen gebundene Spezies sichtbar [MBB 10].

Zu Punkt 4: Durch Ausdehnung der Untersuchungen auf NH₃-Adsorbate konnte weitgehend etabliert werden, dass die vielfältigen, an den Eis-Metall-Grenzflächen beobachteten dynamischen Phänomene weniger auf das Wassermolekül an sich, sondern vielmehr mit der Gegenwart eines molekularen Dipolmoments verknüpft sind. Dies schließt den großen Einflusses der Struktur des Solvents (kristallin versus amorph) auf die Verweilzeiten der optisch angeregten Elektronen in der Molekülschicht ein. Auf das Molekül zurückzuführende, spezifische Änderungen erlauben jedoch zum Teil interessante, weitere Einblicke in das Problem der Elektronendynamik an Molekül-Metall-Grenzflächen. So stellt die Tatsache, dass in amorphen Ammoniaksschichten auf Cu(111) für alle untersuchten Bedeckungen bis zu einer Schichtdicke von 32 Å das Überschusselektron an der NH₃-Vakuum-Grenzfläche gebunden wird, eine vielversprechende Ausgangssituation dar, um die Transferdynamik durch eine Molekülschicht veränderlicher Dicke zu studieren (siehe Abb. 8).

Die Ergebnisse sind in Ref. [SMK 08] zu finden. Als wesentliches Ergebnis soll auf die Analyse der transienten Entwicklung der für den Elektronentransfer verantwortlichen Tunnelbarriere hingewiesen werden. Die Annahme eines parabolischen Modellpotentials als Funktion der Grenzflächennormale ermöglicht die Extraktion von Potentialparametern für verschiedene Zeitfenster und dadurch die Beschreibung der Zeitentwicklung des Tunnel-

potentials auf Grund zunehmender Elektronensolvatisierung. Als zentrales Ergebnis finden wir, dass die maximale Höhe der Potentialbarriere sich etwa dreimal schneller als die durch die Solvatisierung hervorgerufene Stabilisierung entwickelt.

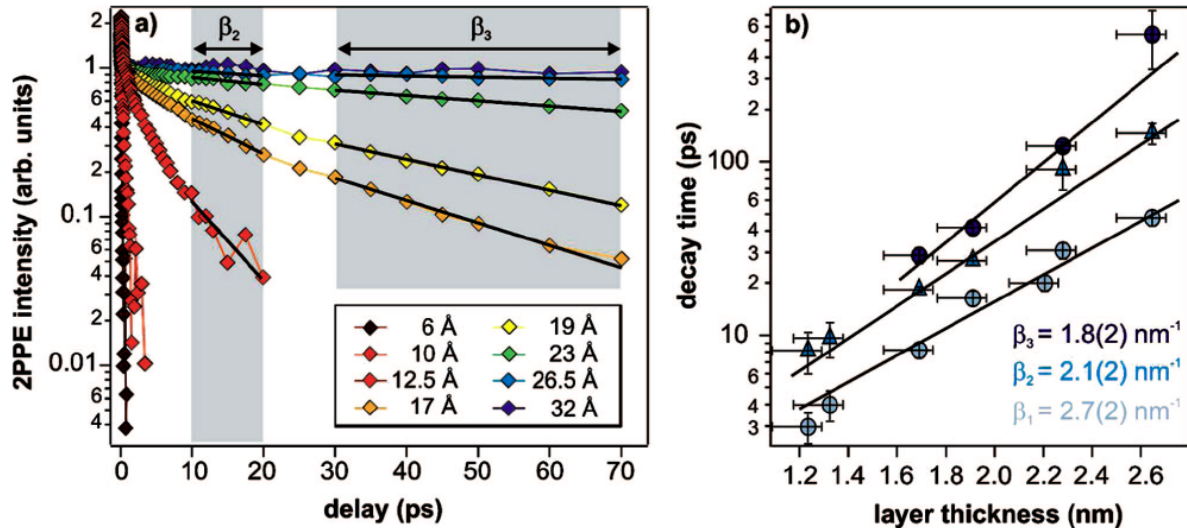


Abb. 8: Links: Zeitabhängige 2PPE-Intensität für verschiedene NH₃-Bedeckungen; rechts ist die extrahierte Zerfallszeit als Funktion der Schichtdicke gezeigt. Es wird für spezifische Zeitintervalle (links, β_i) ein mittels Durchtunneln der Molekülschicht beschriebener Zerfallsprozess angenommen und durch die transiente Entwicklung der β -Parameter des Elektronentransfer charakterisiert; aus Ref. [SMK 08].

Schwingungsantwort einer polaren Adsorbatschicht

Während im vorhergehenden Abschnitt mittels Photoemission die Lokalisierung und Stabilisierung einer Überschussladung das Elektron selbst hinsichtlich seiner Bindungsenergie spektroskopiert wird, aber über die Antwort der solvatisierenden Moleküle nur indirekt Schlüsse gezogen werden können, entstand die Motivation, mit Schwingungsspektroskopie den Reorganisationsprozess der Lösungsmoleküle direkt zeitaufgelöst zu verfolgen. Summenfrequenzerzeugung (SFG) bietet als nichtlineare Spektroskopie zweiter Ordnung die nötige Grenz- bzw. Oberflächensensitivität, wobei die Breitband-IR-VIS-SFG-Methode eingesetzt wurde, die Schwingungsantwort von D₂O in kristallinen Eislagen nach Elektroneninjektion aus einem Ru-Substrat mittels UV-Pumpenanregung zu untersuchen [BWF 10]. Abb. 9 zeigt, welche drastischen Veränderungen in den SFG-Spektren auftreten, wenn mit einem UV(4.65 eV)-Pumppuls 8 Bilagen D₂O auf Ru(001) angeregt werden. Neben einer Rotverschiebung und Verringerung der Resonanzbreite erkennt man im Bereich der Wasserstoffbrücken-gebundenen OD-Oszillatoren eine SFG-Signalverstärkung von z.T. mehr als drei Größenordnungen. Eine konsistente Erklärung dazu liefert ein durch stabilisierte Elektronen erzeugter

Phasenübergang in der D₂O-Eisschicht von hexagonalem zu ferroelektrischem Eis (Eis I_h → Eis XI). Diese Protonen-Ordnung, die zu einem Netto-Dipolmoment der Eisschicht führt, hat zur Folge, dass auch die inneren kristallinen D₂O-Lagen zum SFG-Prozess beitragen, da ferroelektrisches Eis keine Zentrosymmetrie mehr aufweist. Dies wiederum hat die beobachteten SFG-Verstärkungsfaktoren von mehr als 10³ zur Folge (Abb. 9).

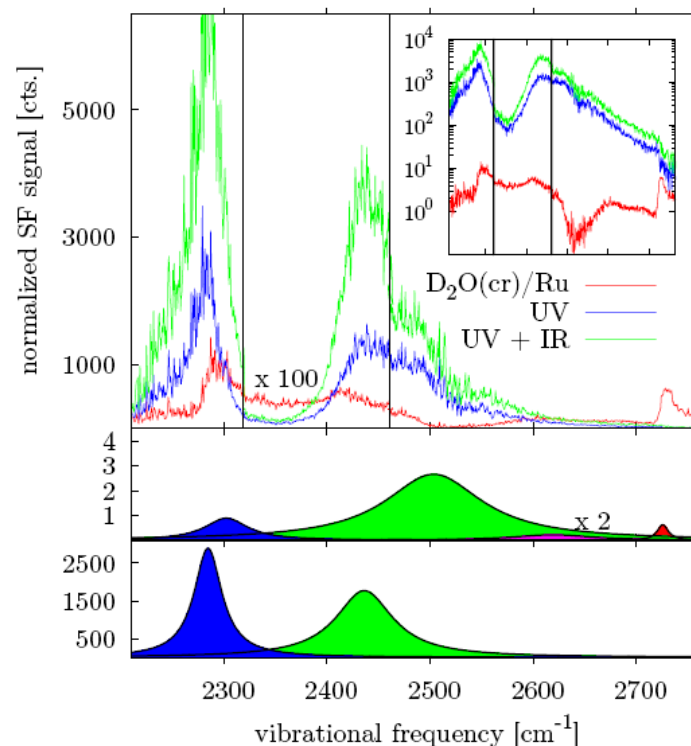


Abb. 9: SFG-Schwingungsspektren von kristallinen D₂O-Eis auf Ru(001) im Frequenzbereich der OD-Streckschwingung. Dargestellt sind Rohdaten linear und halb-logarithmisch, sowie Betragsquadrat der gefitteten Resonanzamplitude. Insbesondere werden Resonanzen der freien OD-Schwingung bei ~2730 cm⁻¹ und der wasserstoffbrücken-gebundenen Oszillatoren (bei 2300 cm⁻¹ und 2500 cm⁻¹) detektiert. Nach UV-Anregung, die Substratelektronen in die Eisschicht injiziert, kommt es bei den wasserstoffbrücken-gebundenen D₂O-Spezies zu einer drastischen Intensitätssteigerung ($\times 10^3$) begleitet von einer Rotverschiebung und einer Resonanzverschmälerung.

Konsistent zu dieser Interpretation lässt sich eine Vielzahl von weiteren experimentellen Beobachtungen einordnen:

- Wird die Entwicklung des Signalverstärkungsaufbaus über mehrere 10 min hinweg frequenz aufgelöst, d.h. getrennt für partiell und vollständig koordinierte OD-Oszillatoren (siehe Abb. 10), erkennt man einen früheren Intensitätsanstieg der höherfrequenten Komponente. Dies wird durch geringere Änderungen in der Wasserstoffbrücken-Struktur für die D₂O-Spezies, die sich nahe der Adsorbat-

Vakuum-Grenzschicht bzw. an Störstellen/Defekten befinden und eine damit verbundene partielle Koordination erklärt.

- Die SFG-Verstärkung nimmt für H₂O-Eis deutlich schneller zu als für Eis des schwereren Isotops (Abb. 11 (oben)). Dies veranschaulicht, dass höchstwahrscheinlich das Umklappen (Flip) der OH- bzw. OD-Oszillatoren im Stabilisierungsprozess die wesentliche Reorganisationsbewegung der Solvatmoleküle beschreibt.

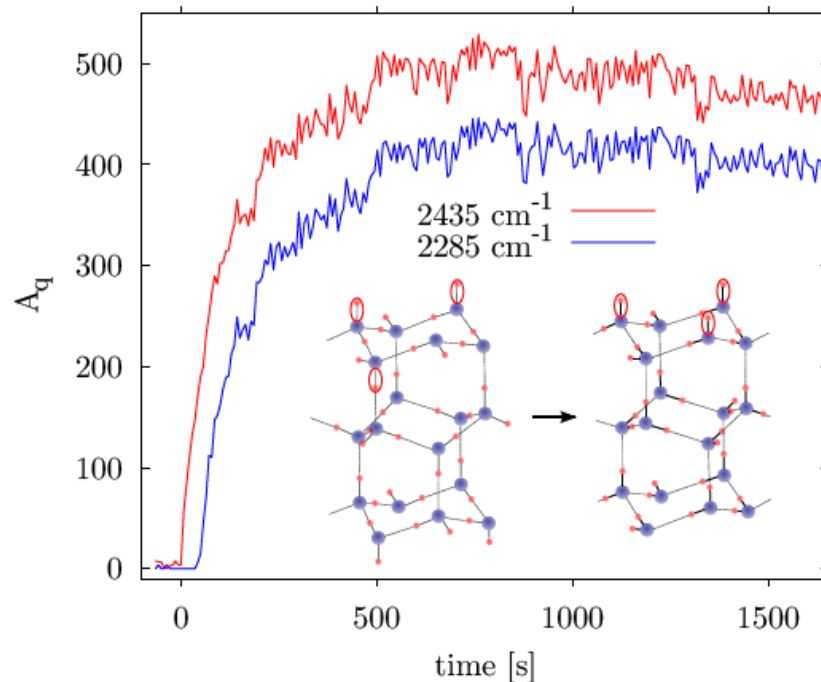


Abb. 10: Zeitliche Entwicklung auf Minuten-bis-Stunden-Basis des SFG-Signalaufbaus bei der Bestrahlung einer kristallinen D₂O-Schicht (ca. 8 Bilagen dick) mit 4.65 eV-Photonen. Die Solvat-Antwort der D₂O-Moleküle involviert (zumindest partielle) Protonen-Ordnung (Ferroelektrizität), wobei Flips von OD-Oszillatoren auftreten, um die Überschussladung zu stabilisieren (siehe Inset). Konsistent dazu startet die Verstärkung der Resonanz (2435 cm^{-1}) der partiell koordinierten D₂O-Moleküle deutlich früher (quasi-instantan) im Vergleich zur Resonanz bei 2285 cm^{-1} , bei der OD-Flips vollständig koordinierte Moleküle Träger auf die veränderte Ladungsverteilung reagieren.

Ob eine Steuerung der Protonen-Ordnung mittels gezielter IR-Anregung einer prozess-relevanten Mode möglich ist, konnte mit der momentan verfügbaren experimentellen Zeitauflösung von ca. 100 fs – 120 fs nicht geklärt werden. Wie Abb. 11 (unten) zeigt, gibt es zwar in der Tat eine zusätzliche Verstärkung des SFG-Signals um etwa eine Größenordnung (siehe auch Abb. 9), wenn UV-Puls und IR-Puls als Teil der SFG-Abfrage zeitlich überlappen. Eine alternative Erklärung für das beobachtete Verhalten könnte das IR-induzierte Heizen der Probe sein, so dass mehr Elektronen den Phasenübergang zur Ferroelektrozität veranlassen. Insgesamt stellt unsere Femtosekundenlaser-induzierte Protonen-Ordnung eine

rein optische Methode dar, ferroelektrisches Eis zu erzeugen im Gegensatz zu denjenigen, die externe DC-Felder oder molekulare Kontaminierungen in der Eisschicht verwenden.

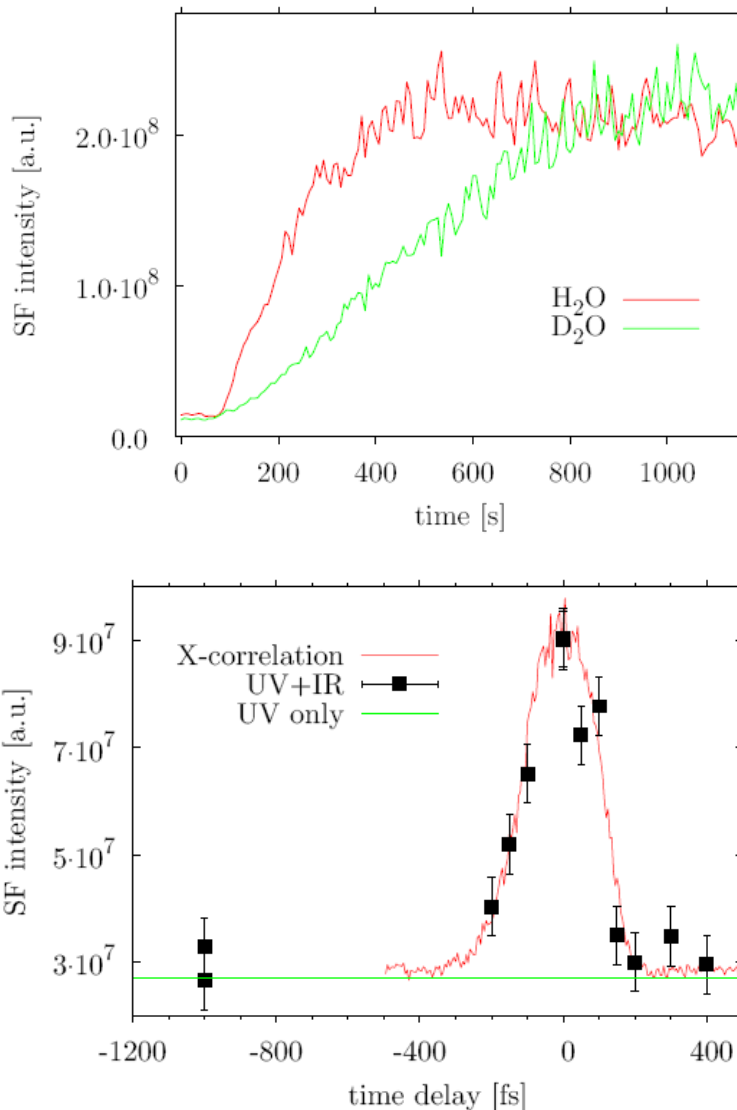


Abb. 11: (oben): Isotopeneffekt in der Solvatantwort in der Eisschicht auf Ru(001) induziert durch UV-Anregung: Während der Massenunterschied zwischen H_2O und D_2O bei einer Schwerpunktsbewegung gering ist (18:20), ist dieser bei einer Protonen-Flip-Bewegung hin zur Ferroelektrizität maximal. Dies kann den auffällig großen Unterschied in der zeitlichen Entwicklung der SFG-Signalverstärkung erklären.

(unten): Abhängigkeit der SFG-Signalverstärkung vom zeitlichen Überlapp des anregenden UV-Pulses mit dem IR-Puls als Teil der der SFG-Abfrage von solvatisierten Elektronen in D_2O auf Ru(001): Während eine Voranregung bestimmter, dem Protonen-Flip förderlichen Schwingungsmoden mit der gegebenen experimentellen Zeitauflösung nicht auszuschließen ist, sind durch den IR-Puls angeregte „heiße“ Substratelektronen eine alternative Erklärung für die beobachtete zusätzliche SFG-Signalverstärkung von circa einer Größenordnung bei gleichzeitigem Einstrahlen von UV- und IR-Puls.

Gitterdynamik von kristallinen Festkörpern nach Ultrakurzpulslaser-Anregung und kohärente Anregungskontrolle

Ziel dieses Projektbereichs war es, den Anregungsmechanismus kohärenter Gitterschwingungen in diversen Festkörpermaterialien im Detail zu verstehen und die entsprechend angeregten Phononenmoden mit geformten Pulsen und Pulssequenzen kohärent zu kontrollieren. So konnten anhand kohärenter Phononen in α -Quarz (siehe Abb. 12), was als Testsystem für die Ultrakurzzeitdynamik solcher Phononenmoden diente und gute

Vergleichsmöglichkeiten mit nicht-zeitaufgelösten Experimenten ermöglichte, folgende entscheidenden Informationen auf mikroskopischer Ebene gewonnen werden [VKK 09]:

- Sowohl die Messungen der transienten Transmission als auch der Elliptizität zeigen eine lineare Fluenzabhängigkeit der Phononenamplitude, was bei einem *wide-band gap*-Isolator wie α -Quarz mit einer Bandlücke von 8.9 eV klar einen Raman-Anregungsprozess (ISRS – *impulsive stimulated Raman scattering*) bedeutet.
- Da darüber hinaus die Resonanzbreite der Phononenmoden und damit deren Streuraten keine Fluenzabhängigkeit aufweisen, können Elektron-Loch-Paar-Erzeugungen keinen signifikanten Beitrag zum Zerfall der kohärenten Gitterschwingungen liefern.
- Alle angeregten Gitterschwingungen zeigen eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Schwingungsamplitude und Dämpfung (Abb. 12), was zum einen auf Gitterversteifung mit abnehmender Temperatur hinweist. Zum anderen heißt dies, dass Phonon-Phonon-Wechselwirkungen in Form von Zerfällen in zwei oder sogar mehrere niederenergetische Moden der dominante Relaxationskanal der kohärenten Phononen sind.

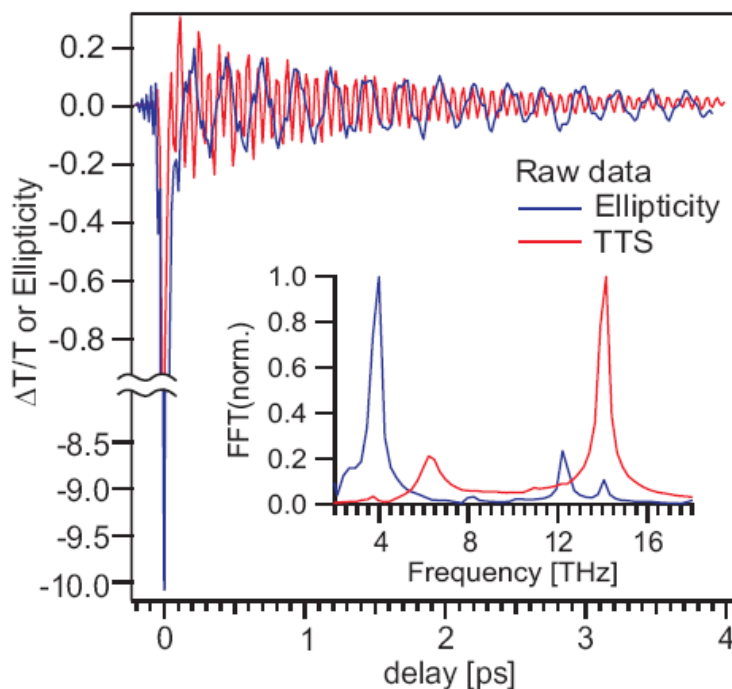


Abb. 12: Kohärente Phononen in α -Quarz nach Anregung mit einem 20 fs-Laserpuls: Sowohl die transiente Transmission (TTS) als auch die Elliptizität des Abfragepulses weisen markante Oszillationen auf. Entsprechend ihrer Symmetrie werden diverse Phononenmoden über einen stimulierten Raman-Prozess angeregt, wobei insbesondere die vollkommen symmetrischen A_1 -Moden keine Doppelbrechung induzieren und damit weitgehend nur in der Transmissionsmodulation sichtbar werden.

Insbesondere eröffnet das letztere Resultat der temperaturabhängigen Dämpfung reichhaltige Kontrollmöglichkeiten in der Gitterdynamik des Testsystems α -Quarz, da der Gradient dieser Temperaturabhängigkeit Moden-spezifisch ist.

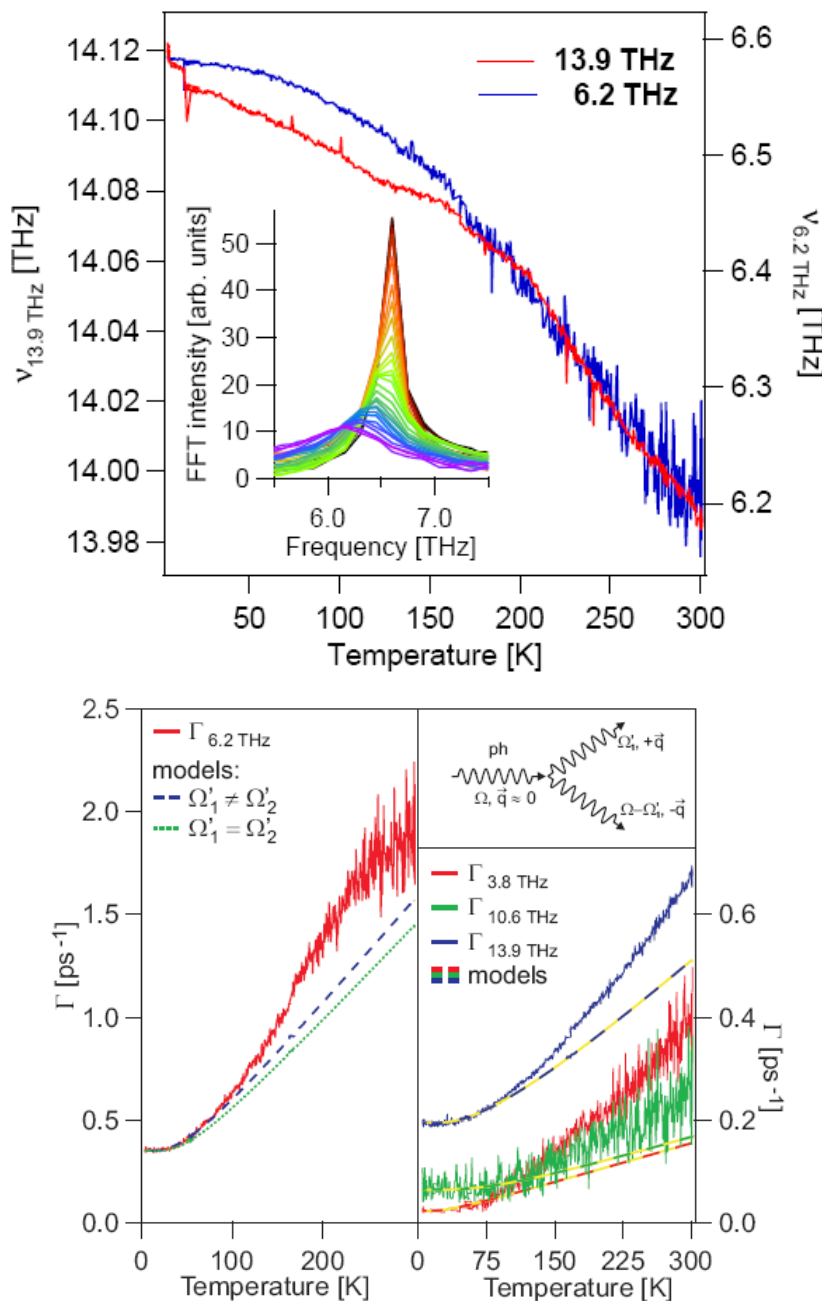


Abb. 13: Temperaturabhängigkeit der beiden stärksten Phononenmoden ($\nu = 13.9$ THz und 6.2 THz) bei den transienten Transmissionsmessungen in α -Quarz. (oben): Beide Moden zeigen mit abfallender Temperatur eine Blauverschiebung der Phononenfrequenz, was mit einer zunehmenden Gitterversteifung bei niedrigen Temperaturen zu erklären ist. (unten): Zusätzlich tritt eine temperaturabhängige Dämpfung der Phononenmoden auf. Bei höheren Temperaturen wird der 2- (z.T. auch 3)-Phononenzerfall immer wahrscheinlicher, sodass die Dämpfung zunimmt. Modellierungen geben den Trend qualitativ richtig wieder (gestrichelte Kurven). Details siehe [VKK 09].

Hinsichtlich der Kontrolle der Gitterschwingungsdynamik in dünnen Festkörperproben konnten in der vergangenen Förderperiode erste Ergebnisse mit dem neu aufgebauten und implementierten SLM-Pulsformer erzielt werden. Ausgehend von einem Fourier-limitierten Pumpimpuls, der die kohärenten Phononen erzeugt, erhielten wir in der modulierten Transmission von α -Quarz für die zwei stärksten Moden eine Zunahme des Amplitudenverhältnisses (genauer: $I_2 \cdot I_2 / (I_1 + I_2)$), um die verfälschende Singularität bei einem einfachen

I_2/I_1 -Verhältnis zu vermeiden). Die dreifache Pulssequenz liefert als zeitlichen Abstand der Subpulse (siehe Abb. 14) die Oszillationsperiode der Mode 2 (hier: $\nu = 13.9$ THz).

Darauf aufbauend werden momentan Mehrfarben-Experimente (UV, VIS aber auch im THz-Spektralbereich) durchgeführt, bei denen mit mehreren Pumpimpulsen unterschiedlicher Wellenlänge der Einfluss verschiedener physikalischer Prozesse (Elektron-Phonon-Kopplung photoangeregter freier Ladungsträger bzw. Phononenanregung direkt im THz-Bereich) sowie daraus neue Kontrollmöglichkeiten untersucht werden sollen.

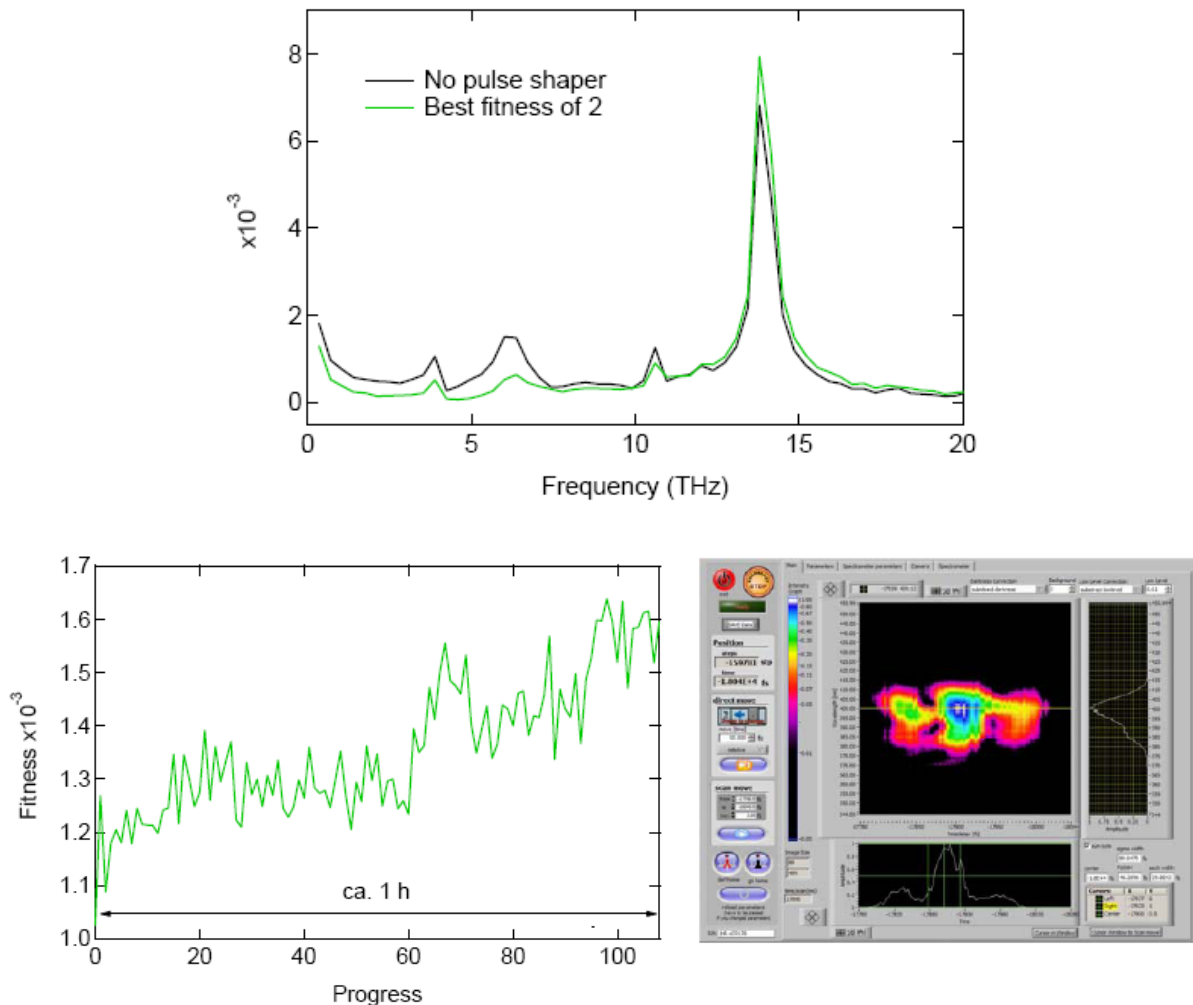


Abb. 14: Mittels evolutionärem Feedback-Algorithmus vergrößertes Amplitudenverhältnis zweier kohärenter Phononenmoden in α -Quarz ($\nu = 13.9$ THz versus 6.2 THz): Die Pulsanalyse des optimierten Anregungspulses zeigt eine Dreifach-Struktur mit Pulsabständen (siehe FROG-Bild unten rechts), die der Periodendauer der stärkeren Phononenmode entspricht. Die neuesten Modellierungen der Phononenantwort zeigen, dass die maximale Amplitude einer jeden Mode mit einem Fourierlimitierten Puls erreicht wird, sodass eine Anregung mittels Pulssequenz, d.h. die konstruktive Überlagerung mehrere Einzelpulse, keine Verstärkung, wohl aber eine reduzierte Anregung der Moden mit nicht-passender Frequenz erzielt.

5.2.3 Liste der aus dem Teilprojekt seit der letzten Antragstellung entstandenen Publikationen (einschließlich wichtiger Publikationen aus vorangegangenen Jahren)

- [FWH 07] C. Frischkorn, M. Wolf, U. Höfer, J. Güdde, P. Saalfrank, M. Nest, T. Klamroth, F. Willig, R. Ernstorfer, L. Gundlach, V. May, L. Wang, W.R. Duncan, and O.V. Prezhdo
Ultrafast dynamics of photoinduced processes at surfaces and interfaces
p. 387-484 in Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions, Eds. O. Kühn and L. Wöste (Springer, 2007)
- [KPV 07] T. Kampfrath, L. Perfetti, K. von Volkmann, C.M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, C. Frischkorn, and M. Wolf
Optical response of single-wall carbon nanotube sheets in the far-infrared spectral range from 1 to 40 THz
phys. stat. sol. (b) **244**, 3950 (2007)
- [PKW 07] L. Perfetti, T. Kampfrath, M. Wolf, and C. Frischkorn
Ultrafast charge-carrier dynamics in low-dimensional solids
p. 612-614 in Ultrafast Phenomena XV, Eds. R.J.D. Miller, A.M. Weiner, P.B. Corkum, and D.M Jonas (Springer, 2007)
- [SMB 07] J. Stähler, M. Mehlhorn, U. Bovensiepen, M. Meyer, D. Kuzmirek, K. Morgenstern, M. Wolf
Impact of Ice Structure on Ultrafast Electron Dynamics in D₂O Clusters on Cu(111)
Phys. Rev. Lett. **98**, 206105 (2007)
- [SMZ 07] J. Stähler, M. Meyer, X.-Y. Zhu, U. Bovensiepen, and M. Wolf
Dynamics of electron transfer at polar molecule-metal interfaces: the role of thermally activated □alvation
New J. Phys. **9**, 394 (2007)
- [FWH 07] C. Frischkorn, M. Wolf, U. Höfer, J. Güdde, P. Saalfrank, M. Nest, T. Klamroth, F. Willig, R. Ernstorfer, L. Gundlach, V. May, L. Wang, W.R. Duncan, and O.V. Prezhdo
Ultrafast dynamics of photoinduced processes at surfaces and interfaces
p. 387-484 in Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions, Eds. O. Kühn and L. Wöste (Springer, 2007)
- [PTW 07] L. Perfetti, T. Kampfrath, M. Wolf, and C. Frischkorn
Ultrafast charge-carrier dynamics in low-dimensional solids
p. 612-614 in Ultrafast Phenomena XV, Eds. R.J.D. Miller, A.M. Weiner, P.B. Corkum, and D.M Jonas (Springer, 2007)
- [FKV 08] C. Frischkorn, T. Kampfrath, K. von Volkmann, L. Perfetti, and M. Wolf
Ultrafast changes in the far-infrared conductivity of carbon nanotubes
IEEE Digest: 33rd Intl. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves IRMMW-THz, p. 185 (2008)

- [Fri 08] C. Frischkorn
Ultrafast reaction dynamics of the associative hydrogen desorption from Ru(001)
J. Phys.: Condens. Matter **20**, 313002 (2008)
- [FKV 08] C. Frischkorn, T. Kampfrath, K. von Volkmann, L. Perfetti, and M. Wolf
Ultrafast changes in the far-infrared conductivity of carbon nanotubes
IEEE Digest: 33rd Intl. Conf. on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves
IRMMW-THz, p. 185 (2008)
- [KVA 08] T. Kampfrath, K. von Volkmann, C.M. Aguirre, P. Desjardins, R. Martel, M. Krenz, C. Frischkorn, M. Wolf, and L. Perfetti
Mechanism of the far-infrared absorption of carbon-nanotube films
Phys. Rev. Lett. **101**, 267403 (2008)
- [MSK 08] M. Meyer, J. Stähler, D. O. Kusmirek, M. Wolf, U. Bovensiepen
Determination of the electron's solvation site on D₂O/Cu(111) using Xe overlayers and femtosecond photoelectron spectroscopy
Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4932 (2008)
- [SBM 08] J. Stähler, U. Bovensiepen, M. Meyer, M. Wolf,
"A Surface Science Approach to Ultrafast Electron Transfer and Solvation Dynamics at Interfaces", Chem. Soc. Rev **37**, 2180 (2008)
- [SMK 08] J. Stähler, M. Meyer, D. O. Kusmirek, U. Bovensiepen, M. Wolf
Ultrafast electron transfer dynamics at NH₃/Cu(111) interfaces: Determination of the transient tunneling barrier
J. Am. Chem. Soc. **130**, 8797 (2008)
- [WÖK 08] S. Wagner, H. Öström, A. Kaebe, M. Krenz, M. Wolf, A.C. Luntz, and C. Frischkorn
Activated associative desorption of C + O → CO from Ru(001) induced by femtosecond laser pulses
New J. Phys. **10**, 125031 (2008)
- [BGS 09] U. Bovensiepen, C. Gahl, J. Stähler, M. Bockstedte, M. Meyer, F. Baletto, S. Scandolo, X.-Y. Zhu, A. Rubio, M. Wolf, *A dynamic landscape from femtoseconds to minutes for excess electrons at ice-metal interfaces*, J. Phys. Chem. C **113**, 979 (2009)
- [BMS 09] M. Bertin, M. Meyer, J. Stähler, C. Gahl, M. Wolf, and U. Bovensiepen,
Reactivity of water-electron complexes on crystalline ice surfaces, Faraday Discuss. **141**, 293 (2009)
- [FKP 09] C. Frischkorn, T. Kampfrath, L. Perfetti, K. von Volkmann, and M. Wolf
Ultrafast far-infrared optics of carbon nanotubes
SPIE proceedings **7214**, 72140A (2009)

- [VKK 09] K. von Volkmann, T. Kampfrath, M. Krenz, M. Wolf, and C. Frischkorn
Ultrafast dynamics of coherent optical phonons in α -quartz
p. 235-237 in *Ultrafast Phenomena XVI*, Eds. P.B. Corkum, S. De Silvestri, K.A. Nelson, E. Riedle, and R.W. Schoenlein (Springer, 2009)
- [MBB 10] M. Meyer, M. Bertin, U. Bovensiepen, D. Wegkamp, M. Krenz, M. Wolf,
”*Electron alkali-ion complex solvation dynamics in amorphous water ice*”, J.
Phys. Chem. C (submitted, Aug. 4, 2010).
- [SBW 10] J. Stähler, U. Bovensiepen, and M. Wolf, “*Electron dynamics at polar molecule – metal interfaces: Competition of localization, solvation, and transfer* in
“*Dynamics at Solid State Surfaces and Interfaces*”, Bd. 1, Wiley-VCH, 2010,
herausgegeben von U. Bovensiepen, H. Petek and M. Wolf
- [ÖHM 10] H. Öström, M. Hortamani, I. Mertig, M. Scheffler, M. Krenz, U. Bovensiepen, M. Wolf, and C. Frischkorn
Coupling of spin and vibrational degrees of freedom of adsorbates at metal surfaces
Phys. Rev. Lett. (submitted, July 8, 2010)
- [BWF 10] J. Bdžoch, M. Wolf, and C. Frischkorn
Molecular vibrational response of ice layers after ultrashort-laser excitation of metal surfaces
Ultrafast Phenomena XVII, Eds. D. Jonas, E. Riedle, and R.W. Schoenlein,
Oxford University Press, (submitted, July 30, 2010)

5.3 Bewilligte Mittel für die laufende Förderperiode

Das Teilprojekt wurde im Sonderforschungsbereich von 07/2001 bis 06/2010 gefördert.

Haushalts-jahr	Personalmittel	Sachmittel	Investitionsmittel	Gesamt
2007/2	58.8	11.0	33.0	102.8
2008	117.6	26.8	0.	144.4
2009	117.6	15.5	0.	133.1
2010/1	58.8	3.5	0.	62.3
Summe	352.8	56.8	33.0	442.6

(Alle Angaben in Tausend EUR)

5.3.1 Personal im Teilprojekt

	Name, akad. Grad,Dienststellung	engeres Fach des Mitarbeiters	Institut der Hochschule oder der außeruniv. Einrichtung	im SFB tätig von (Monat / Jahr) bis (Monat / Jahr)	Entgelt- gruppe
Grundausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	1. Wolf, Martin, Prof. Dr. 2. Frischkorn, Christian, PD Dr., wiss. Mitarbeiter 3. Bovensiepen, Uwe, PD Dr., wiss. Mitarbeiter 4. Bdžoch, Juraj, Doktorand 5. West, Peter, Dr., akademischer Rat 6. Lipowski, Uwe, Dipl.-Ing., techn. Angest.	Oberfl. Physik Oberfl. Physik Oberfl. Physik Oberfl. Physik Oberfl. Physik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/1998 – 06/2010 07/2001 – 06/2010 07/2007 – 06/2010 07/2006 – 06/2010 07/2001 – 06/2010	
nichtwissenschaftl. Personal				07/2004 – 06/2010	
Ergänzungsausrüstung					
wissenschaftl. Personal (einschl. Hilfskräfte)	7. Krenz, Marcel, Doktorand 8. v. Volkmann, Konrad, Doktorand 9. Meyer, Michael, Doktorand	Oberfl. Physik Oberfl. Physik Oberfl. Physik	Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB Inst. f. Exp.-Phys. FUB	07/2005 – 06/2010 07/2006 – 06/2010 08/2007 – 06/2010	BAT IIa1/1 BAT IIa2/3 BAT IIa2/3

