

Photoreaktionen an Metalloberflächen

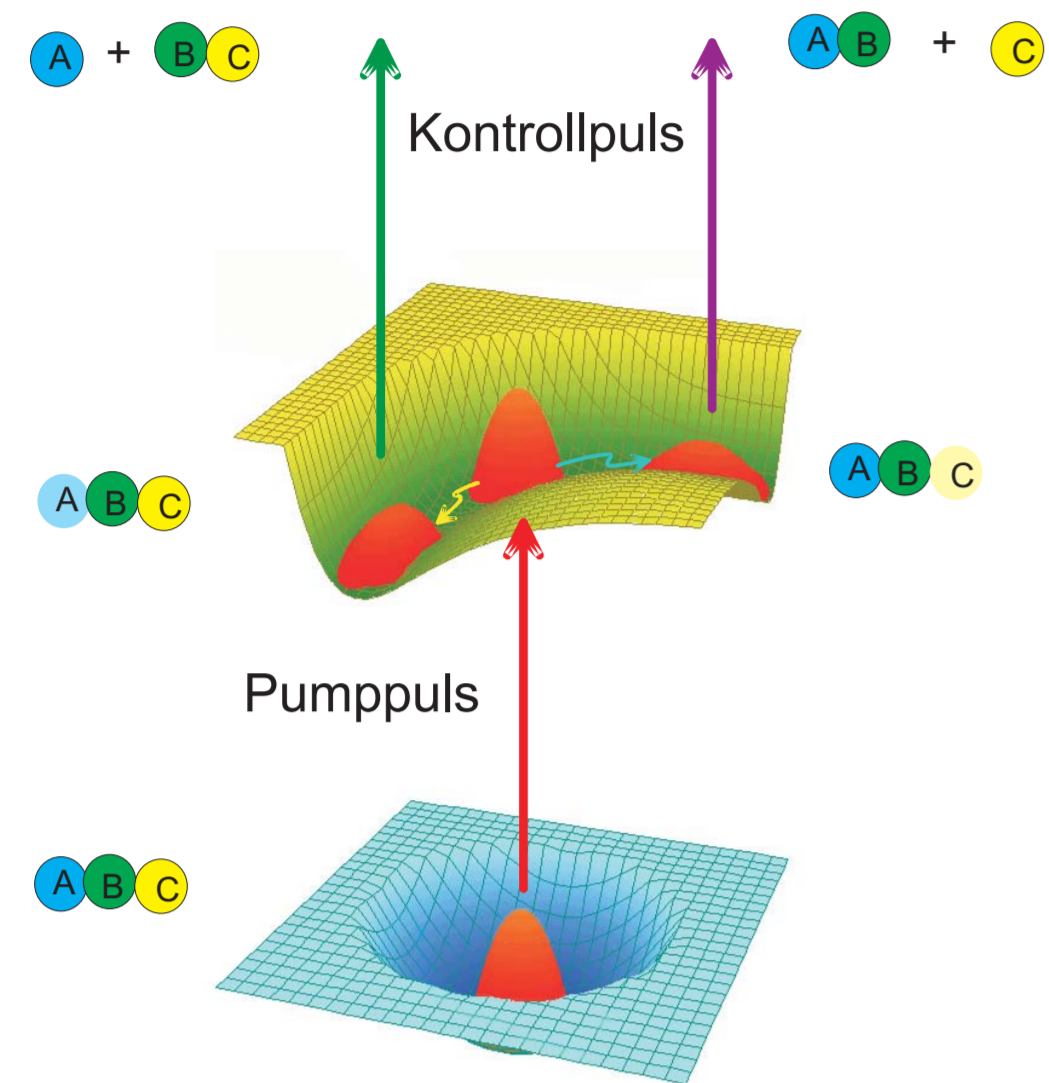
ZUSAMMENFASSUNG

Das Teilprojekt A6 im Sfb 450 beschäftigt sich mit der Analyse und Steuerung von ultraschnellen Photoreaktionen von Adsorbaten an Metalloberflächen. Meist laufen solche Reaktionen substratvermittelt ab. Die Kohärenz zum anregenden Lichtfeld geht in diesem Fall nach wenigen Femtosekunden durch Streuprozesse verloren. Eine Reaktionssteuerung durch direkte Beeinflussung der Wellenpakeldynamik im angeregten Zustand (wie in der Gasphase erfolgreich demonstriert) ist dann nicht möglich, wohl aber indirekte Steuerung durch Ausnutzen der unterschiedlichen Zeitskalen elektronisch bzw. phononisch vermittelter Reaktionskanäle.

Ein zentrales Ziel für die Förderperiode 2004-2007 ist es, erstmals Reaktionssteuerung von Adsorbaten an Metalloberflächen auch durch direkte Anregung mit optimierten Laserpulsen zu realisieren. Dies soll an gewachsenen Silberclustern auf dielektrischem Substrat geschehen, bei denen die Plasmonenresonanzen zu einer starken resonanten Feldüberhöhung an der Clusteroberfläche führen. Ein weiterer Schwerpunkt ist die Untersuchung von molekularen Bildungsreaktionen (z.B. von Wasser) an einkristallinen Übergangsmetallen. Dabei soll die Bildung der Zwischenprodukte durch zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie verfolgt werden. Als Alternative zur Steuerung durch Optimierung der reaktionsauslösenden Laserpulse soll schließlich versucht werden, die Reaktionsausbeute durch Schwingungs-Voranregung adsorbierter Moleküle bzw. Atome zu beeinflussen.

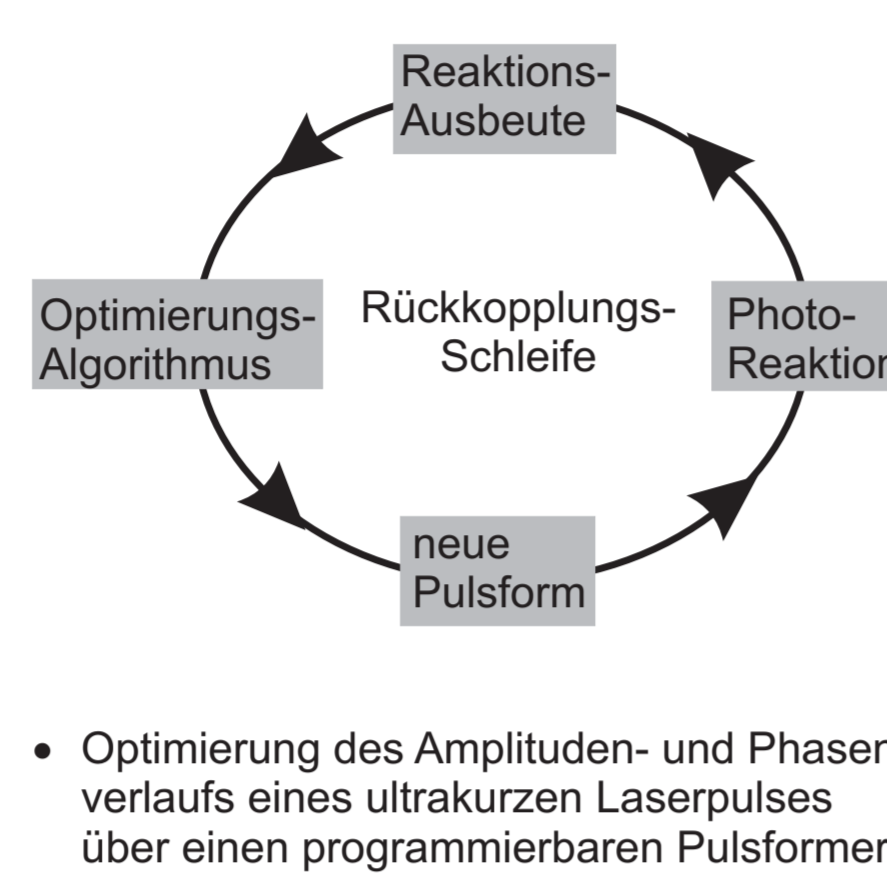
PHOTOREAKTIONEN IN DER GASPHASE

Pump-Kontroll-Szenario



- Direkte elektronische Anregung des Reaktanden.
- Kohärente Wellenpakeldynamik auf der Potentialfläche des angeregten Zustands.
- Steuerung der Wellenpaket-dynamik durch geeignete Laserpulsformen möglich.

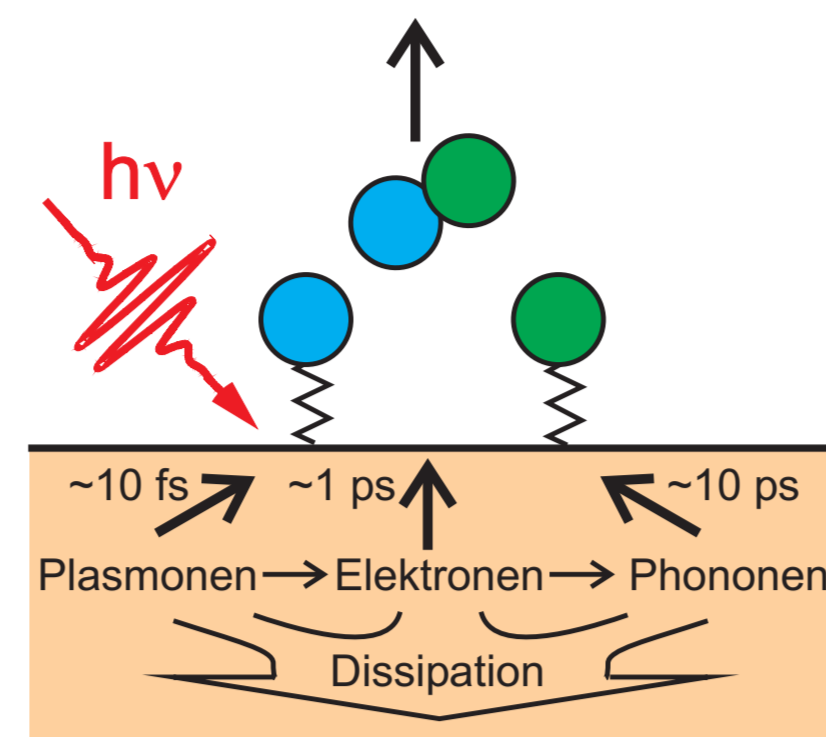
Reaktionssteuerung mit optimierten Laserpulsen



- Optimierung des Amplituden- und Phasenverlaufs eines ultrakurzen Laserpulses über einen programmierbaren Pulsformer.

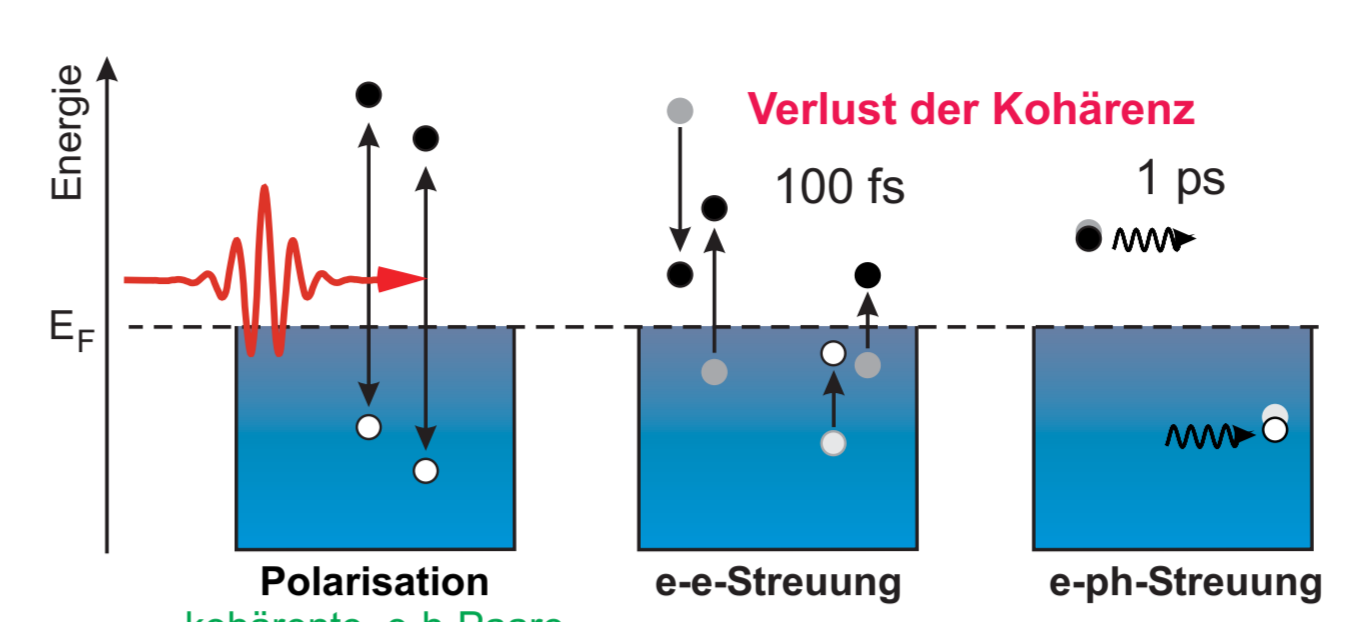
W. S. Warren, H. Rabitz und M. Dahleh, *Science* **259** (1993) 1581
 A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle und G. Gerber, *Science* **282** (1998) 919
 C. Daniel, J. Full, L. Gonzales, C. Lupulescu, J. Manz, A. Merli, S. Vajda und L. Wöste, *Science* **299** (2003) 536

PHOTOREAKTIONEN AN METALLOBERFLÄCHEN



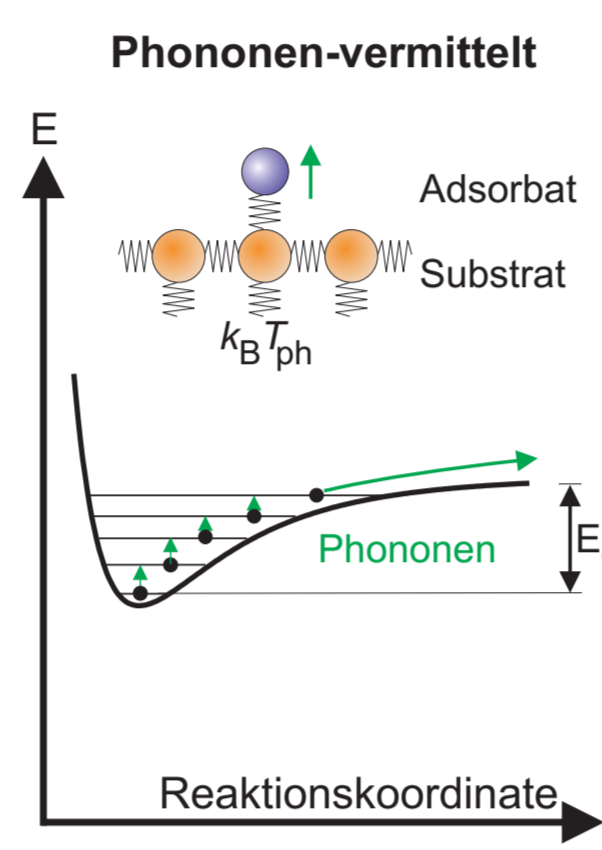
- Primärer Schritt ist in der Regel die Anregung der Substrat-Elektronen.
- Ultrakurze Lebensdauern (1-100 fs) angeregter Adsorbatzustände.
- Überwiegend substratvermittelte Photoreaktionen
- Kohärenzverlust durch Dissipation

Ankopplung des Lichts an Substratanregungen

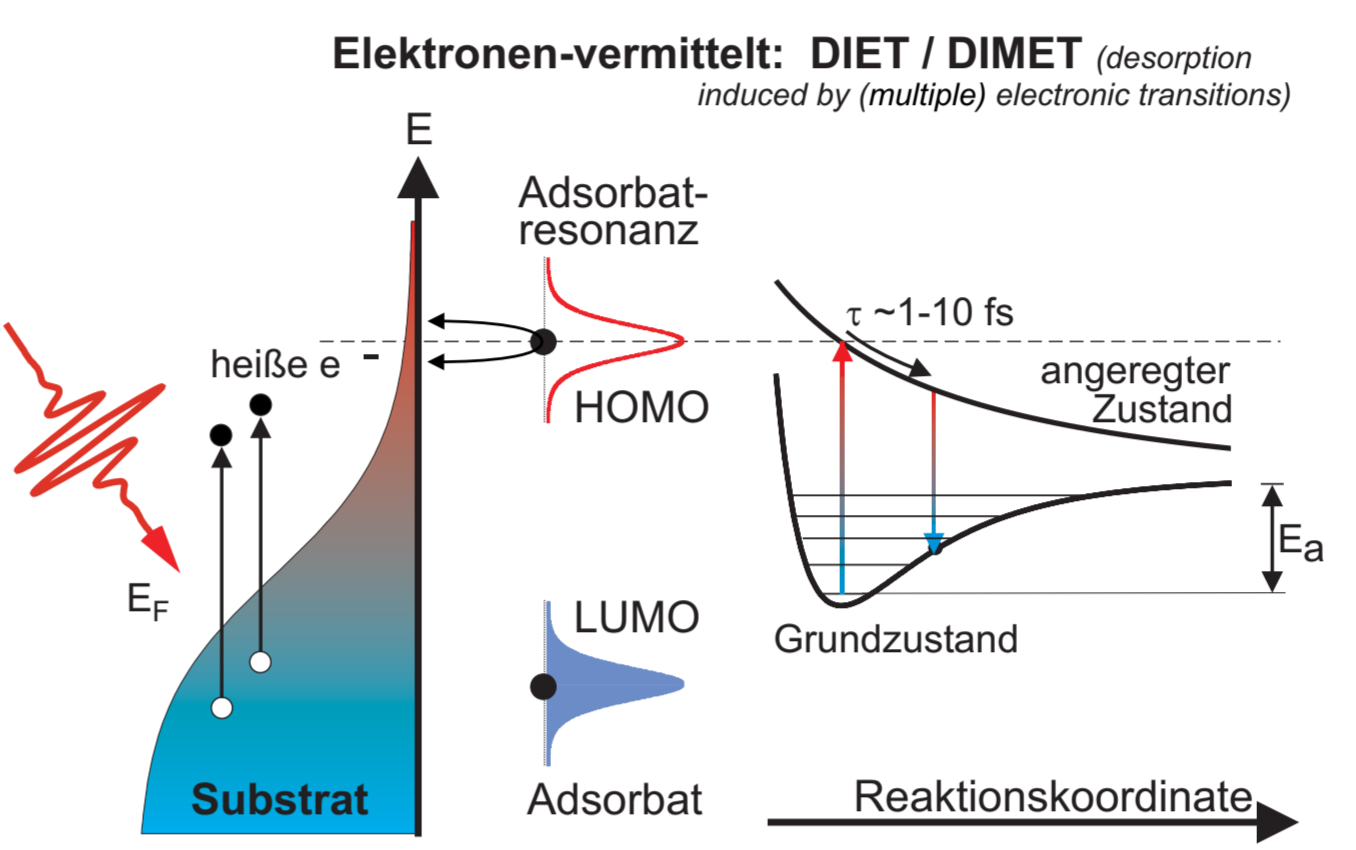


- Photogenerierte e-h-Paare streuen auf einer Zeitskala von ~10-100 fs an anderen Metallelektronen.
- Verlust der Kohärenz durch e-e Streuung, Ausbildung einer elektronischen Temperatur.
- Abkühlung des Elektronensystems: Durch Elektron-Phonon-Kopplung gleichen sich elektronische und Gittertemperatur auf einer Zeitskala von 1 ps aneinander an.

Substratvermittelte Anregungsmechanismen von Oberflächenreaktionen



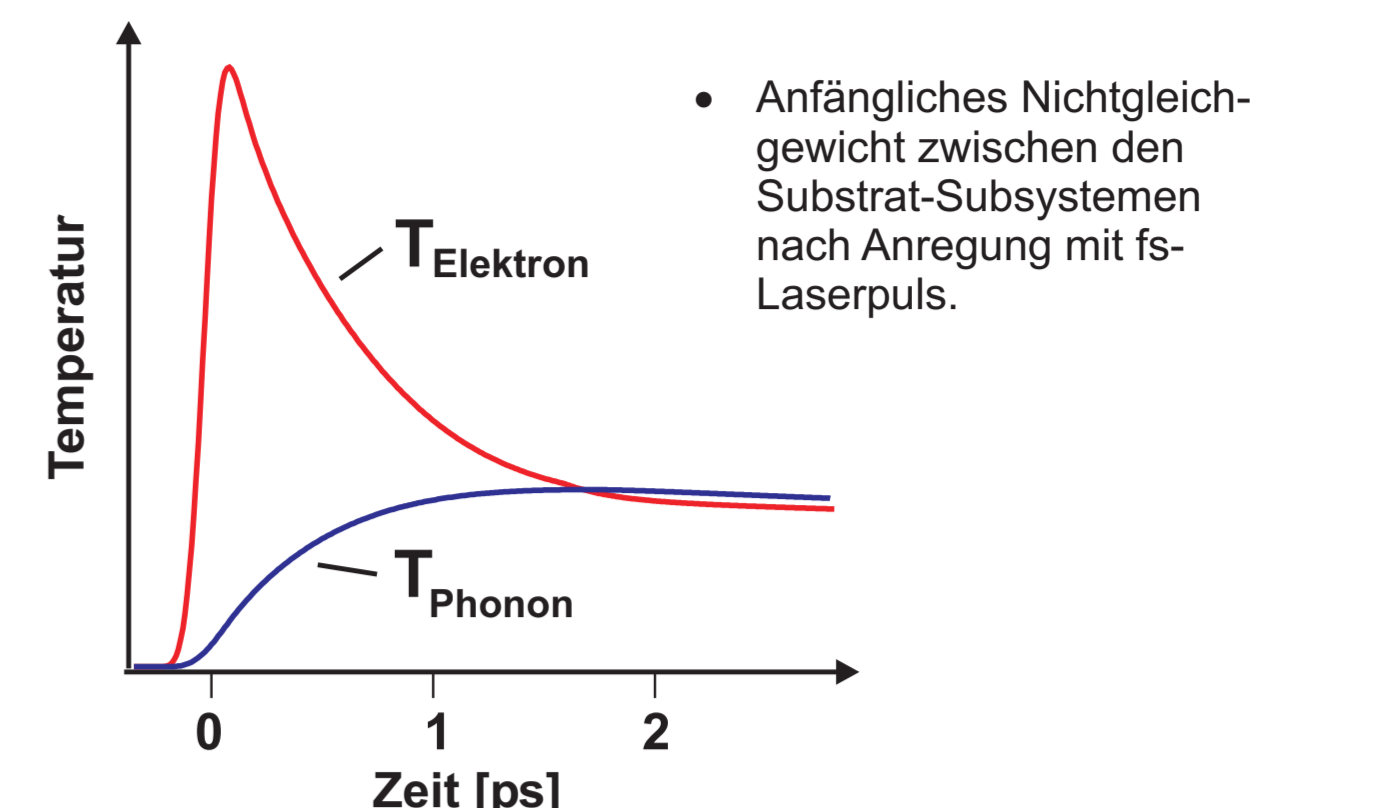
- Energieaufnahme der Reaktionskoordinaten-Mode durch wiederholte Streuung mit Phononen.



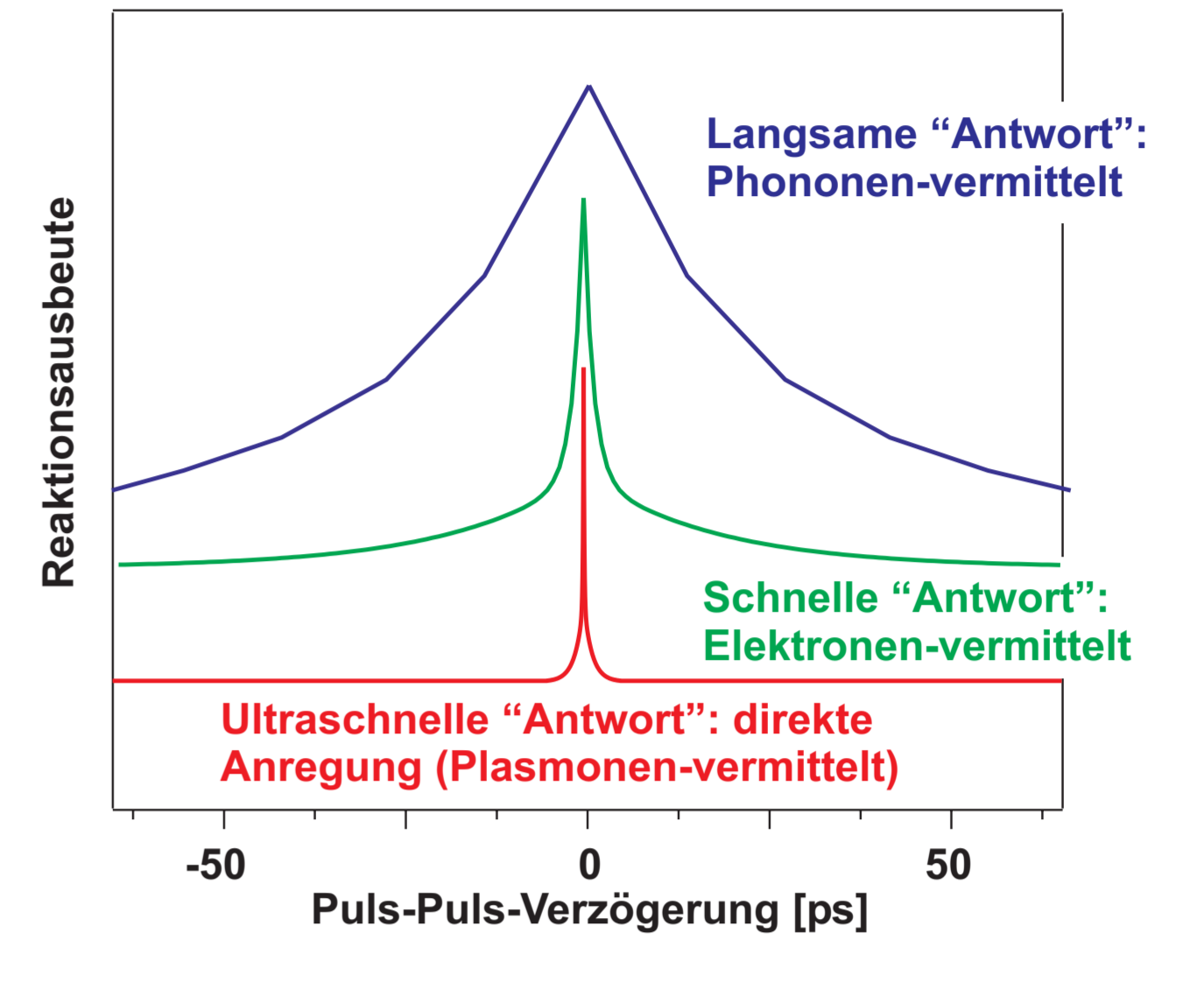
- Energieaufnahme durch (wiederholten) Übergang auf elektronisch angeregte Potentialfläche.

STEUERUNG AN OBERFLÄCHEN

Zweitemperatur-Modell der Photoanregung



Zweipuls-Korrelation der Reaktionsausbeute

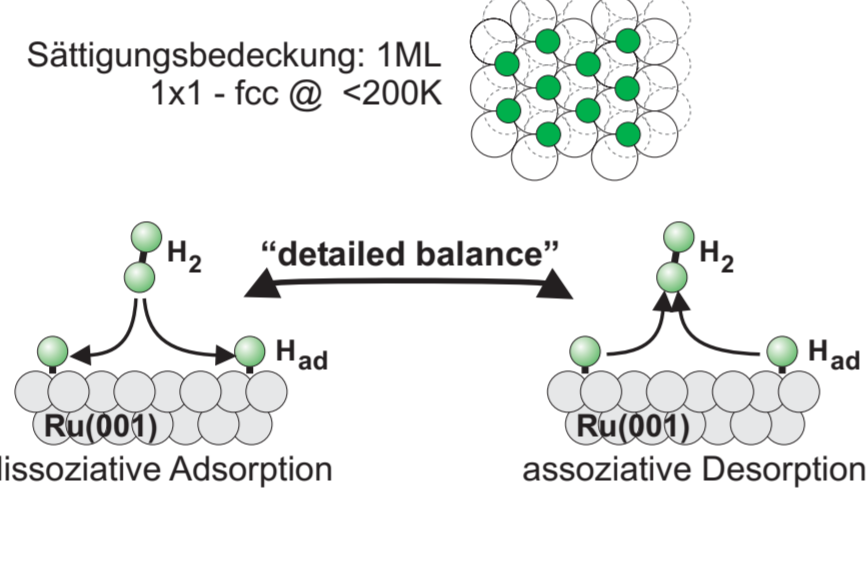


- Steuerung möglich durch Ausnutzung - des anfänglichen Nichtgleichgewichts nach der Anregung - der unterschiedlichen Zeitskalen.
- Beeinflussung des Verzweungsverhältnisses zwischen elektronisch und phononisch vermittelten Reaktionskanälen über mehrere Größenordnungen.

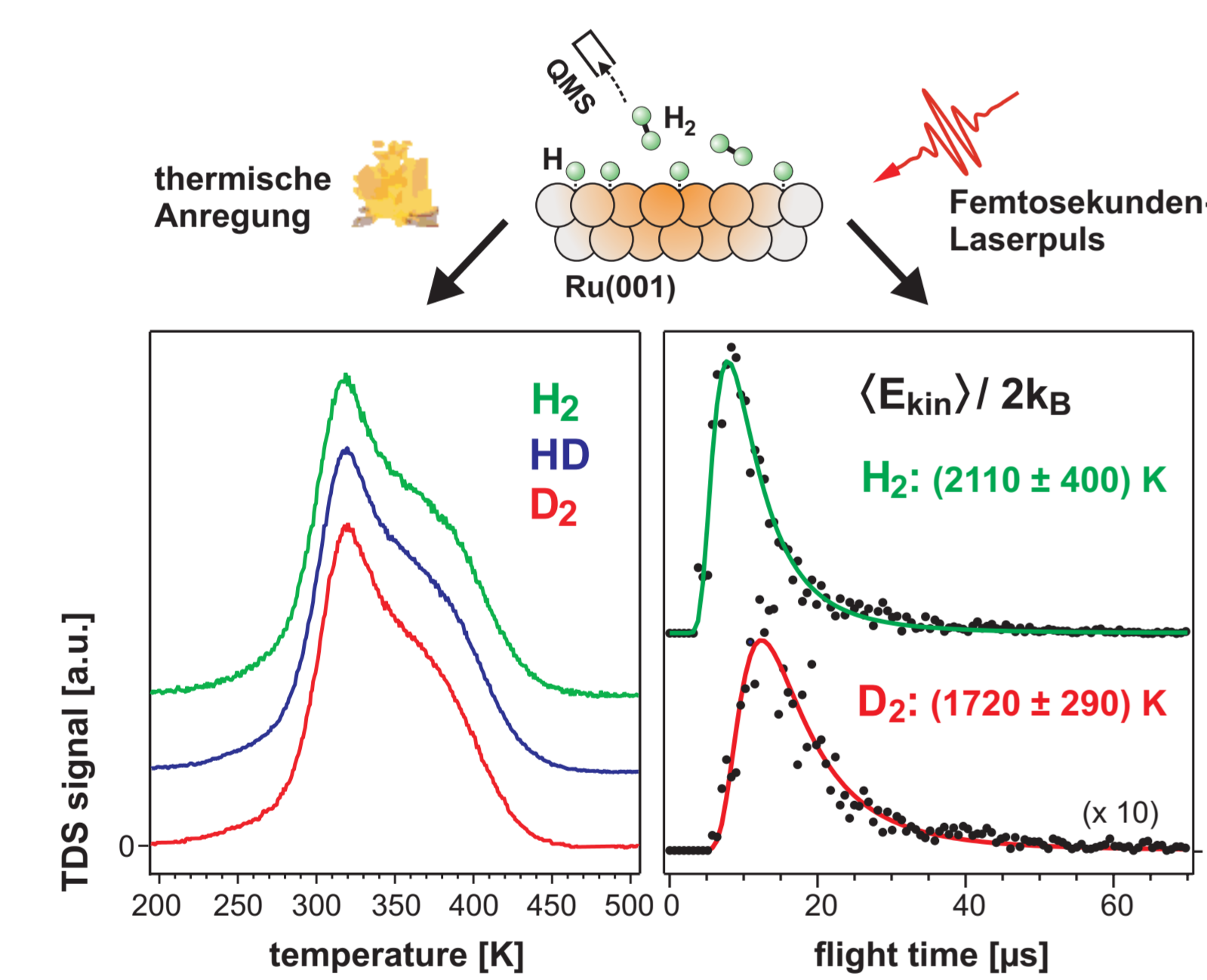
VORARBEITEN: FEMTOCHEMIE AUF EINKRISTALLEN - H₂ DESORPTION VON RU(001)

WASSERSTOFF AUF RUTHENIUM: H / Ru(001)

- H/Ru(001) ist besonders einfaches Adsorbatsystem
- H + H → H₂ Reaktion: Im Gegensatz zur CO Oxidation auf Ru(001) [Bonn et al., *Science* **285**, 1042 (1999)] ist die H₂-Bildung auch bei thermischer Anregung möglich.
- Im thermischen Gleichgewicht: "detailed balance" zwischen Adsorption und Desorption

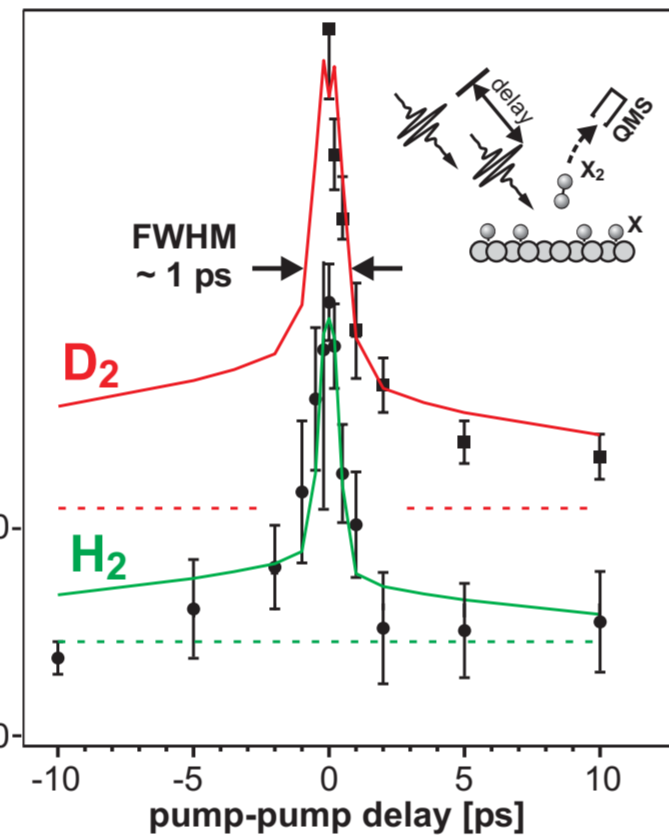


Reaktionsmechanismus bei fs-Laseranregung?



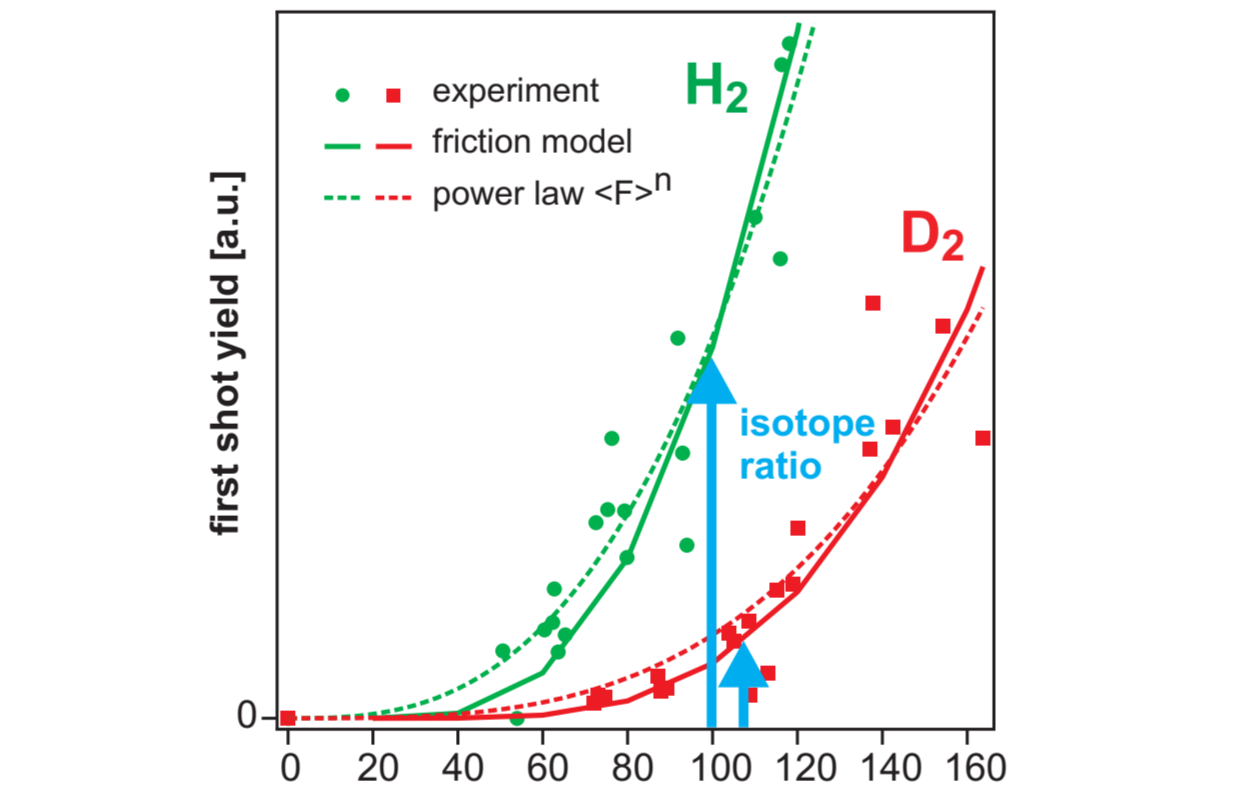
- Anregung mit:
 - Hohe Translationstemperatur der desorbierenden Moleküle
 - Im Vergleich zur thermischen Anregung verschiedener Reaktionsmechanismus?

Zwei-Puls-Korrelation



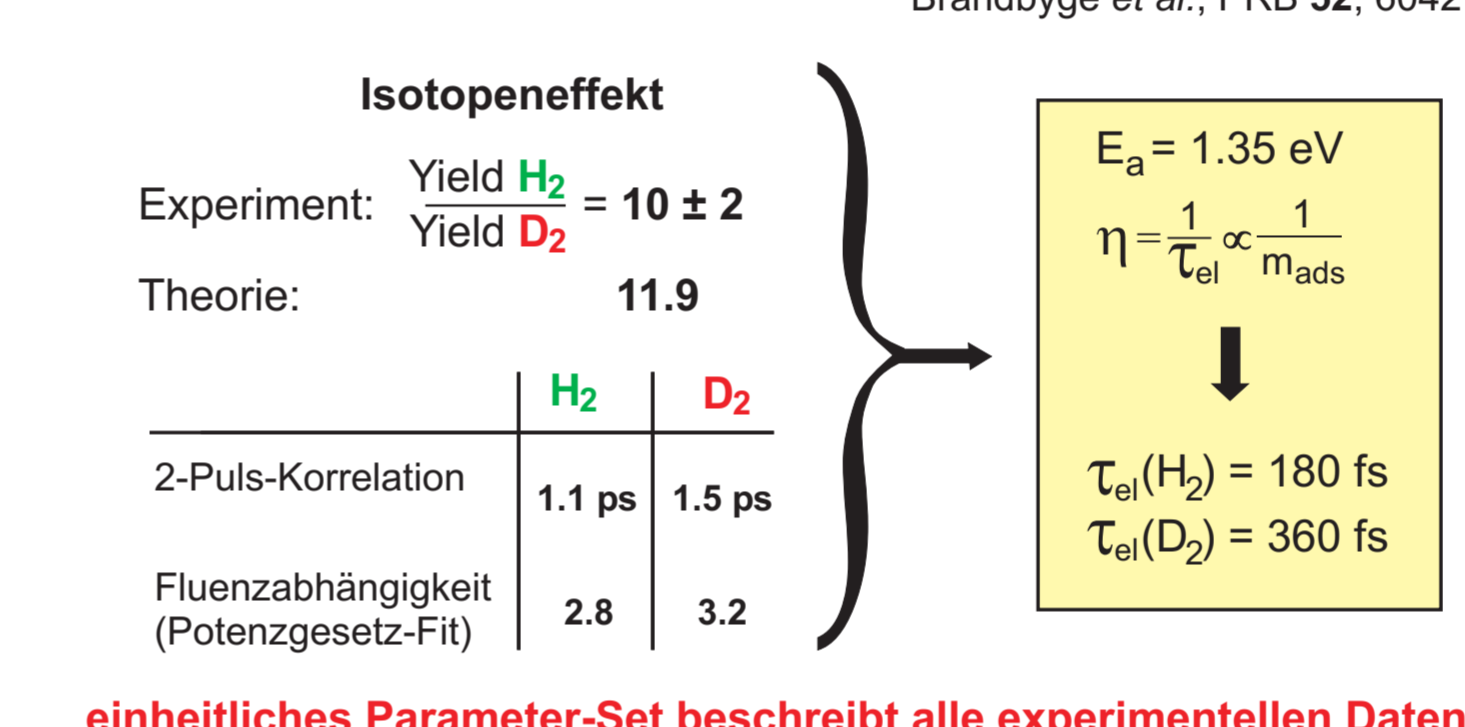
Modifiziertes elektronisches Reibungsmodell: $E_a = 1.35$ eV, $\tau_e = 180$ (360) fs for H₂ (D₂)

Fluenzabhängigkeit der Reaktionsausbeute



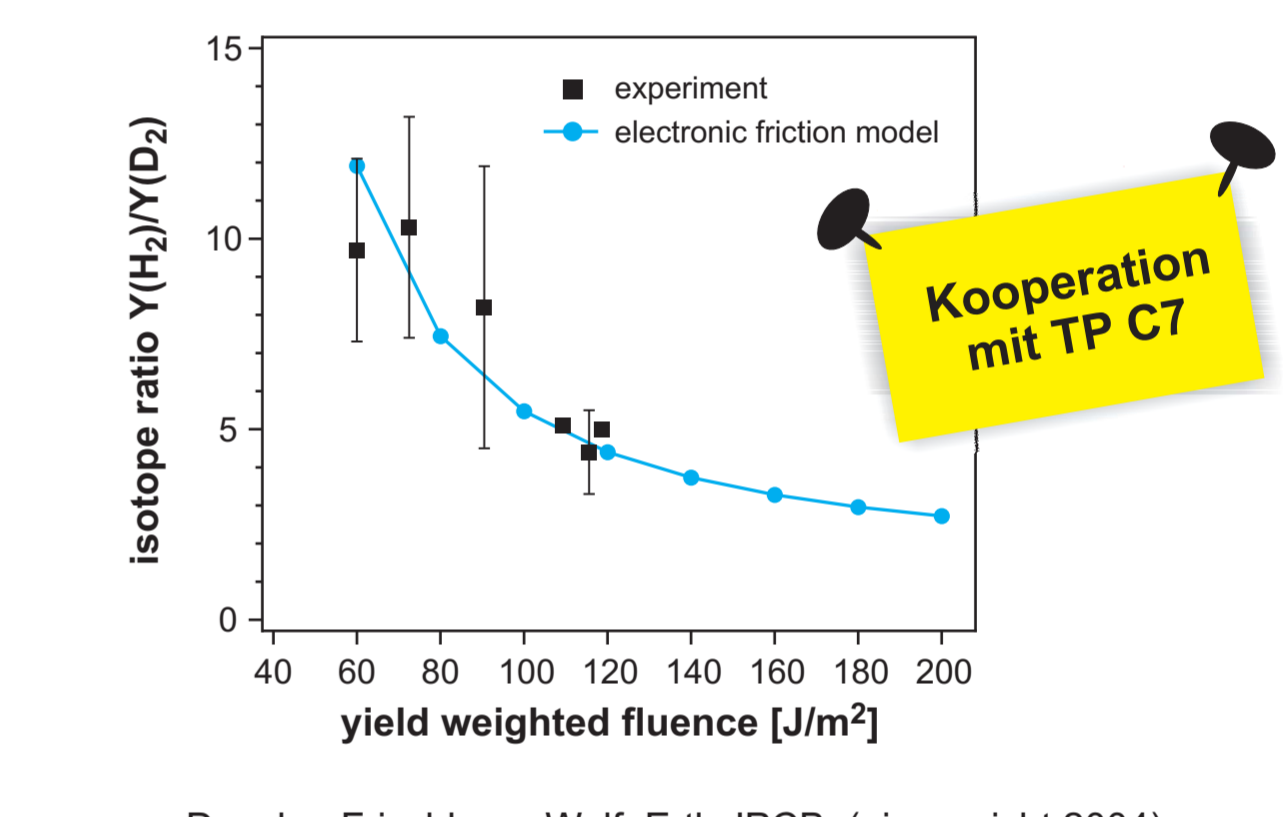
Parameters: $Y(H_2) \sim \langle F \rangle^{2.8}$ and $Y(D_2) \sim \langle F \rangle^{3.2}$
 Denzler, Frischkorn, Wolf, Ertl, JPC B, (eingereicht 2004)
 Funk, Bonn, Denzler, Hess, Wolf, Ertl, JCP **112**, 9888 (2000)

MODELLIERUNG MIT ELEKTRONISCHEM REIBUNGSMODELL*

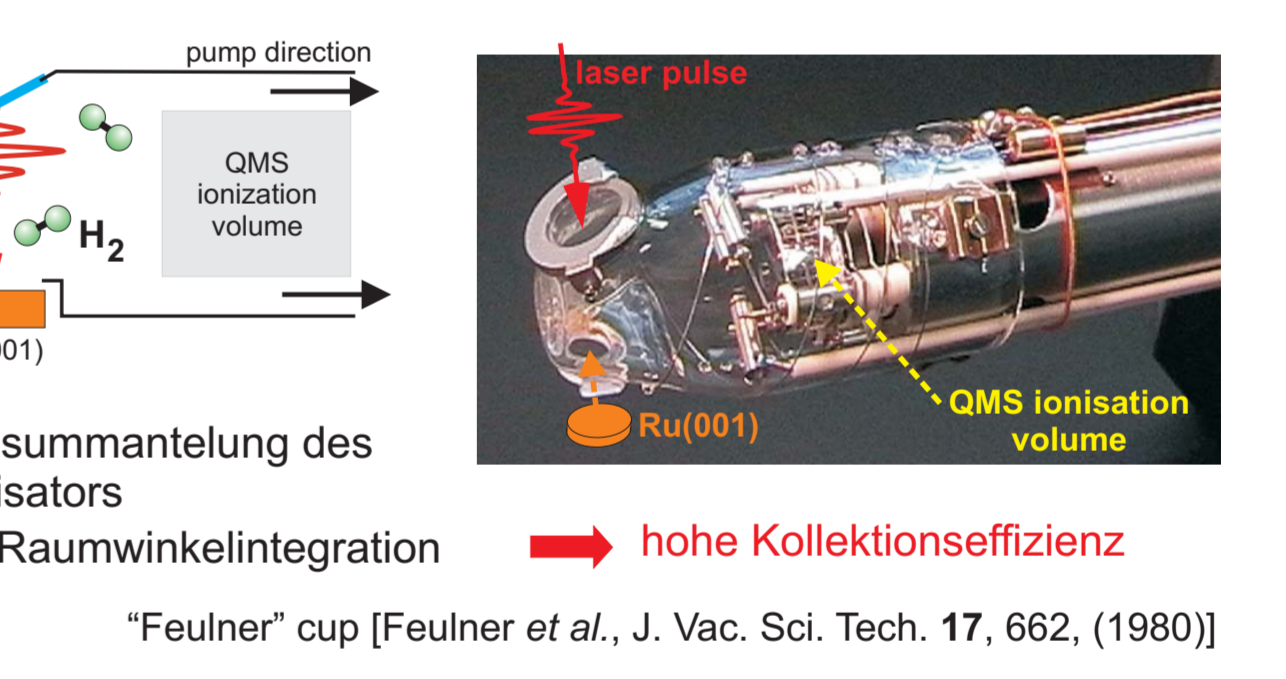


einheitliches Parameter-Set beschreibt alle experimentellen Daten!
 siehe durchgezogene Kurven in der 2-Puls-Korrelation, Fluenzabhängigkeit der Reaktionsausbeute ("first-shot yield") und des Isotopeneffekts
 Denzler, Frischkorn, Hess, Wolf, Ertl, Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (1995)

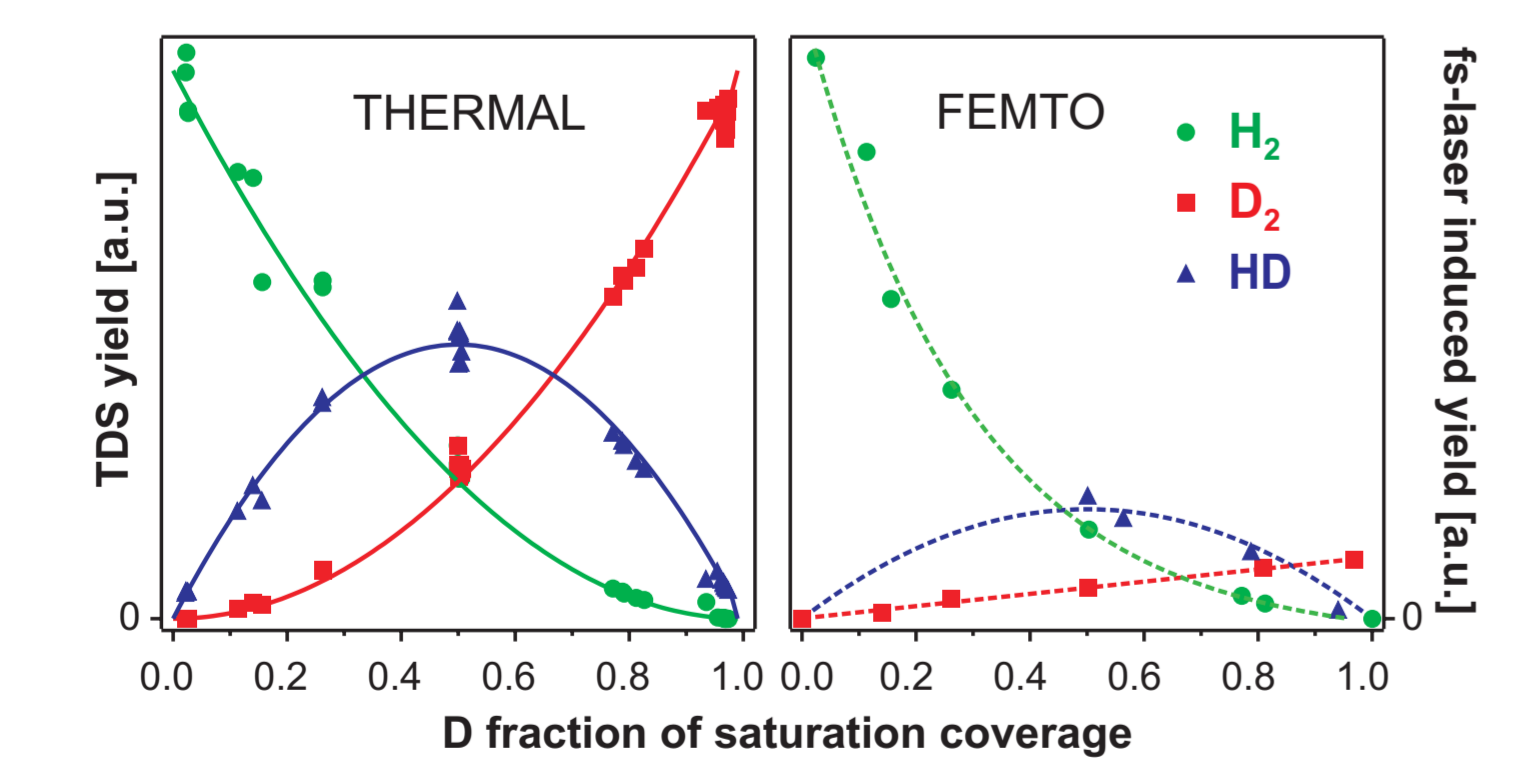
Fluenzabhängigkeit des Isotopeneffekts



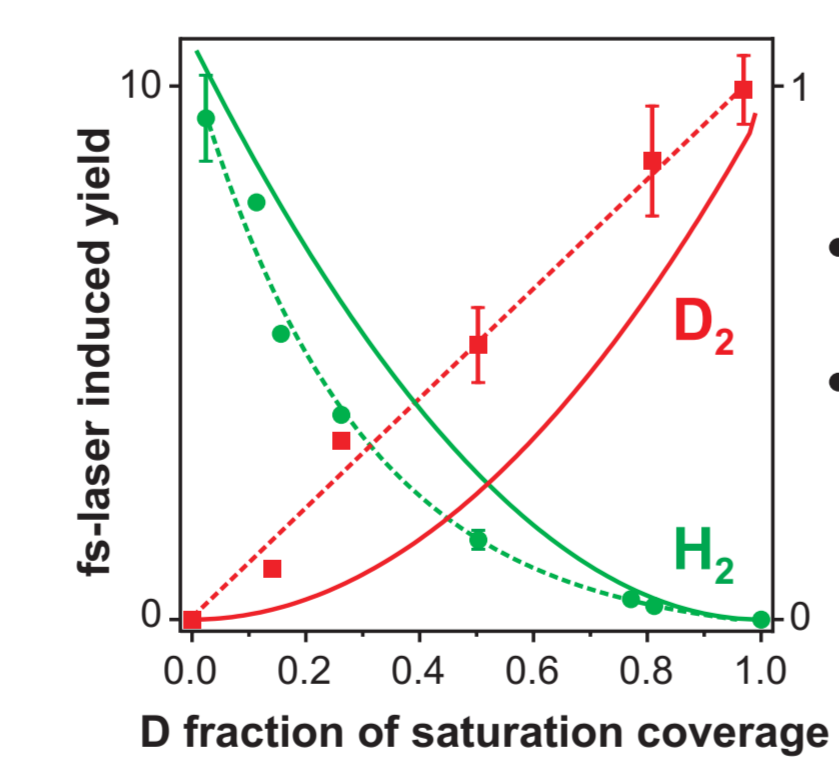
Experimentelle Details



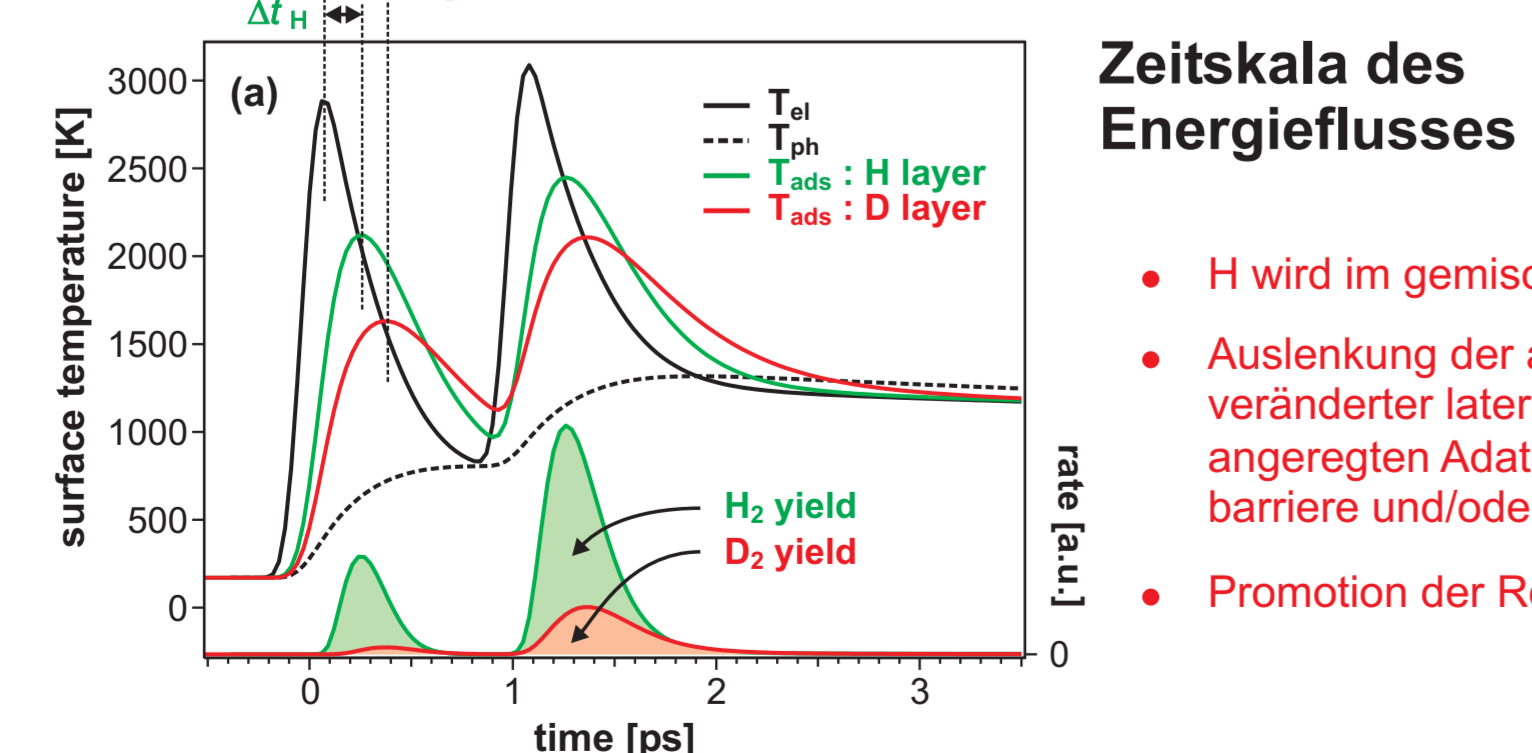
DESORPTION AUS STATISTISCH GEMISCHTEN H/D ADSORBAT-SCHICHTEN



Kinetik 2. Ordnung: $\frac{d[H_2]}{dt} = k_H [H]^2$, $\frac{d[HD]}{dt} = k_{HD} [H] [D]$, $\frac{d[D_2]}{dt} = k_D [D]^2$
 Randbedingungen: $\frac{d[H]}{dt} = -2 \frac{d[H_2]}{dt} - \frac{d[HD]}{dt}$, $\frac{d[D]}{dt} = -2 \frac{d[D_2]}{dt} - \frac{d[HD]}{dt}$



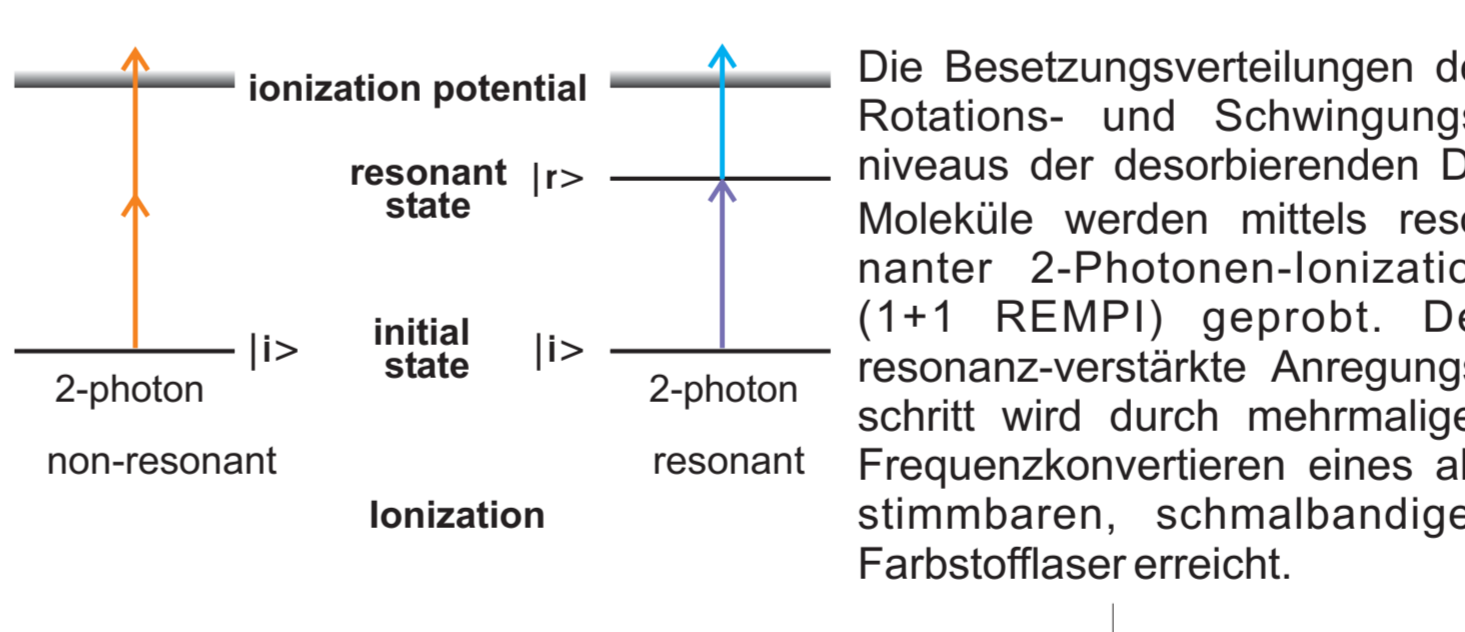
• KEIN statistisches Verhalten!
 • hohe H Konzentration hilft beidem... sowohl der H₂ als auch der D₂ Bildung



Zeitskala des Energieflusses
 • H wird im gemischten Adsorbatsystem zuerst angeregt (→ kürzere Kopplungszeit)
 • Auslenkung der angeregten H-Atome aus der Gleichgewichtslage führt zu veränderter lateraler Wechselwirkung zwischen den angeregten und noch nicht-angeregten Adatomen (→ z.B. substratvermittelte Reduzierung der Reaktionsbarriere und/oder Verschiebung der beteiligten elektronisch angeregten Zustände)
 • Promotion der Rekombination von benachbarten Wasserstoff (D)-Atomen
 Denzler, Frischkorn, Hess, Wolf, Ertl, Phys. Rev. Lett. **91**, 226102 (2003)

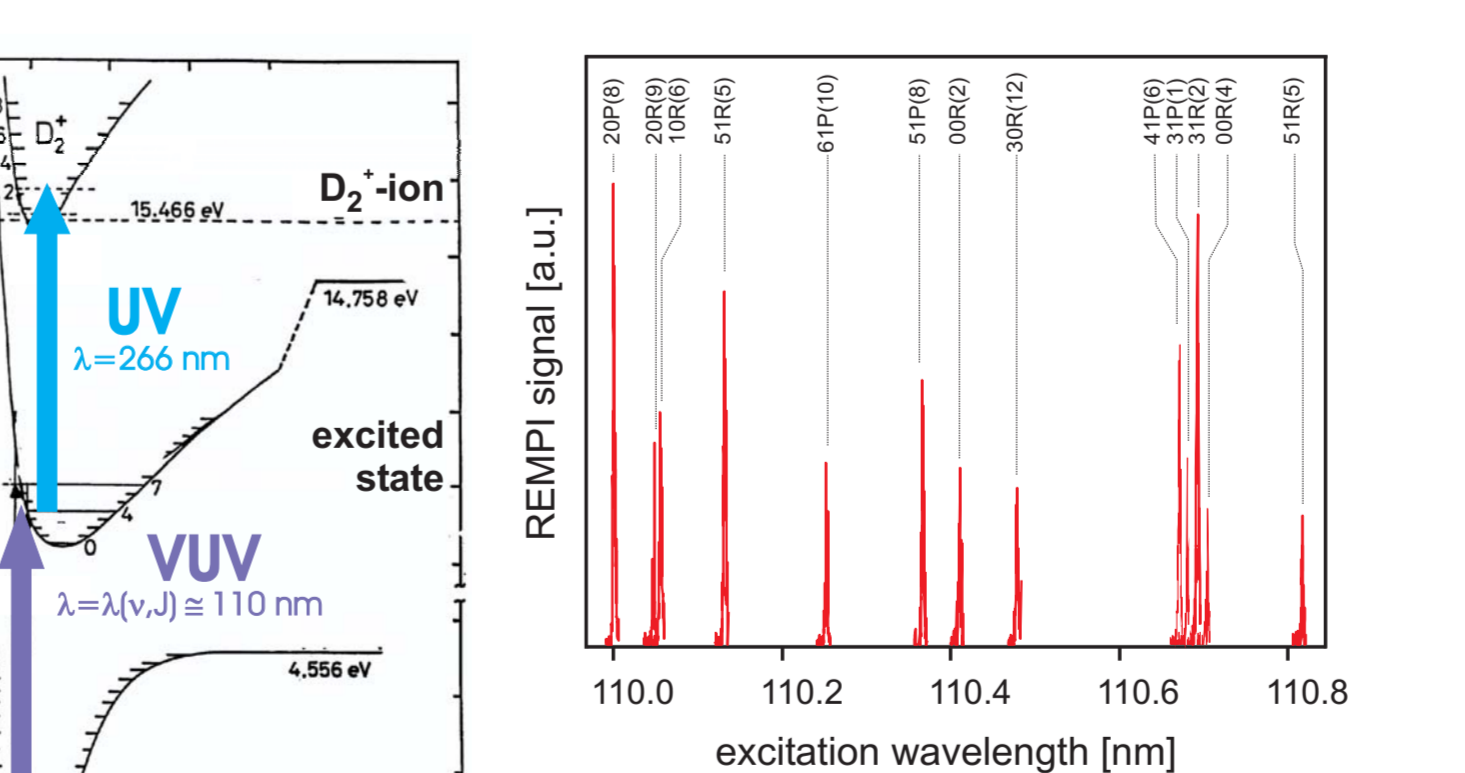
ZUSTANDSAUFGELOSTE DETEKTION DER D₂-REAKTIONSPRODUKTE

REMPI (Resonance Enhanced Multi-Photon Ionization)



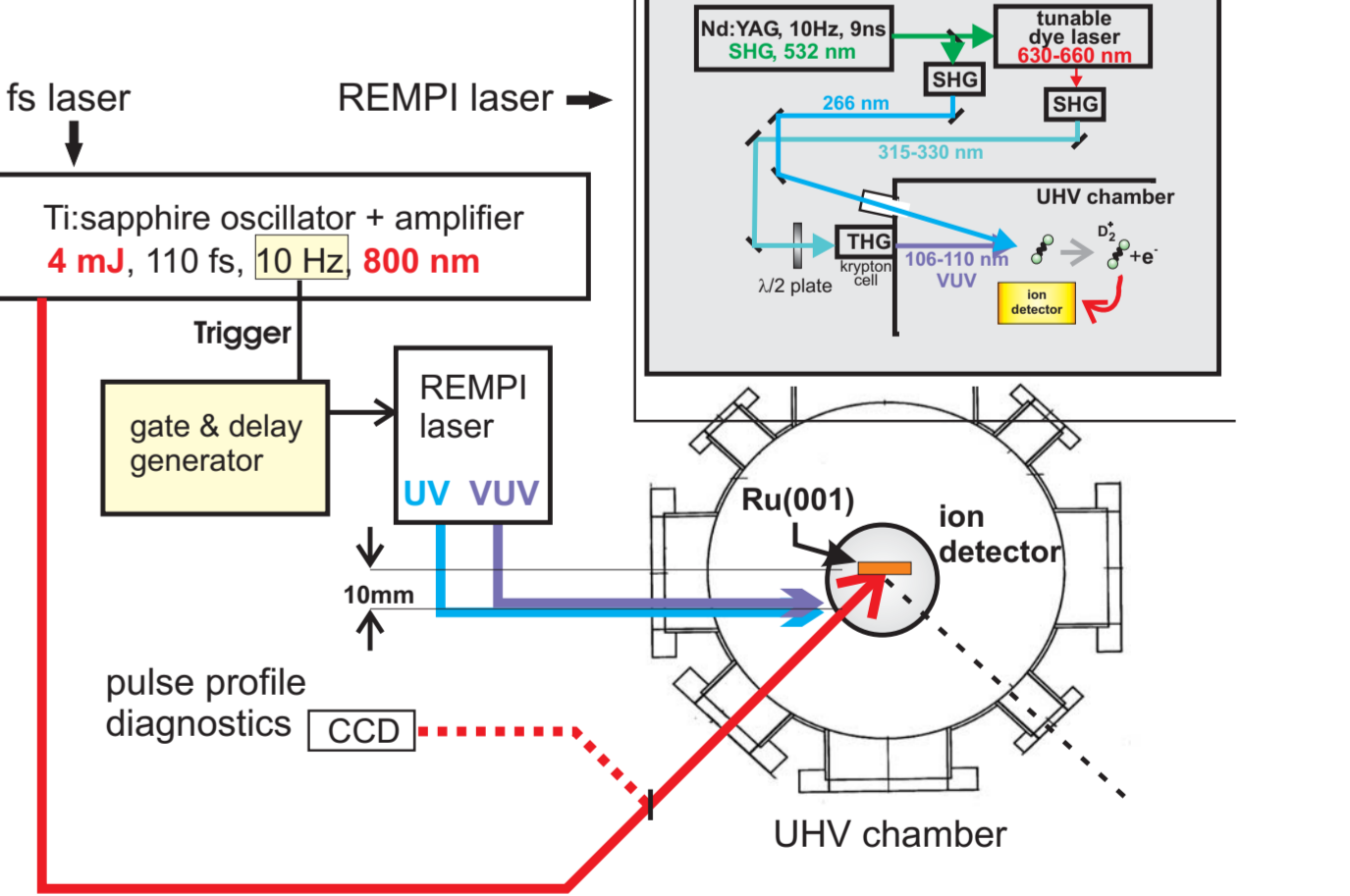
Molekülausrichtung ("alignment") der desorbierenden Moleküle ist ebenfalls mit dem (1+1)-REMPI-Nachweis zugänglich
 "helicopter"-Molekül, "cartwheel"-Molekül

Termschema von D₂ und REMPI-Spektrum

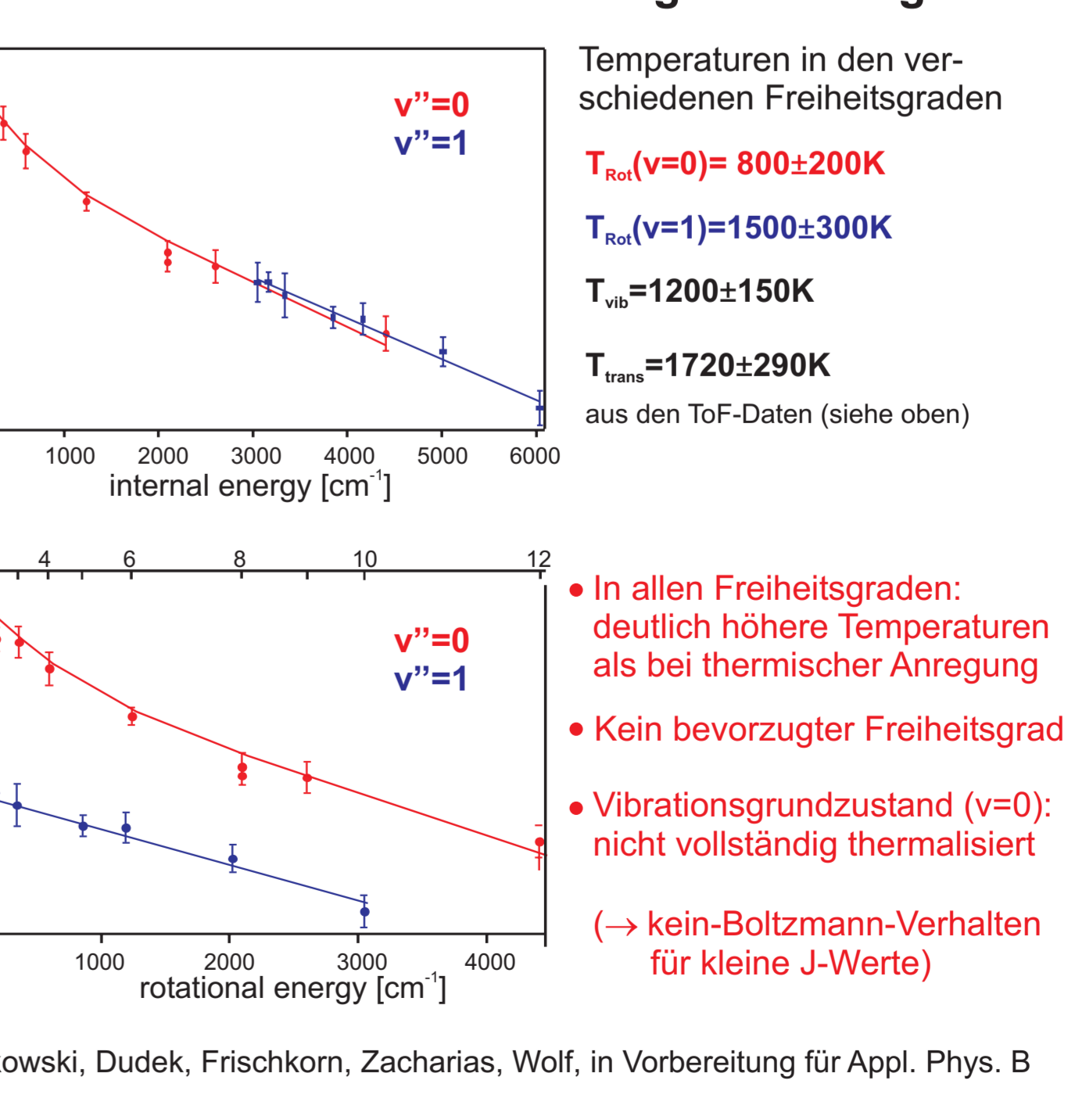


- resonanter Übergang im VUV @ 106 - 110 nm Lyman B $1^1\Sigma_u^+(v', J') \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'', J'')$ Frequenzverdrehung in einer Krypton-Zelle (Input: SHG eines Farbstofflasers @ 660 nm)
- Ionizationsschritt: UV @ 266 nm - 4. Harmonische (FHG) der Nd:YAG Fundamentalen

Experiment



Rotations-Vibrations-Besetzungsverteilung



Temperaturen in den verschiedenen Freiheitsgraden
 $T_{rot}(v=0) = 800 \pm 200$ K
 $T_{rot}(v=1) = 1500 \pm 300$ K
 $T_{vib} = 1200 \pm 150$ K
 $T_{trans} = 1720 \pm 290$ K
 aus den ToF-Daten (siehe oben)