

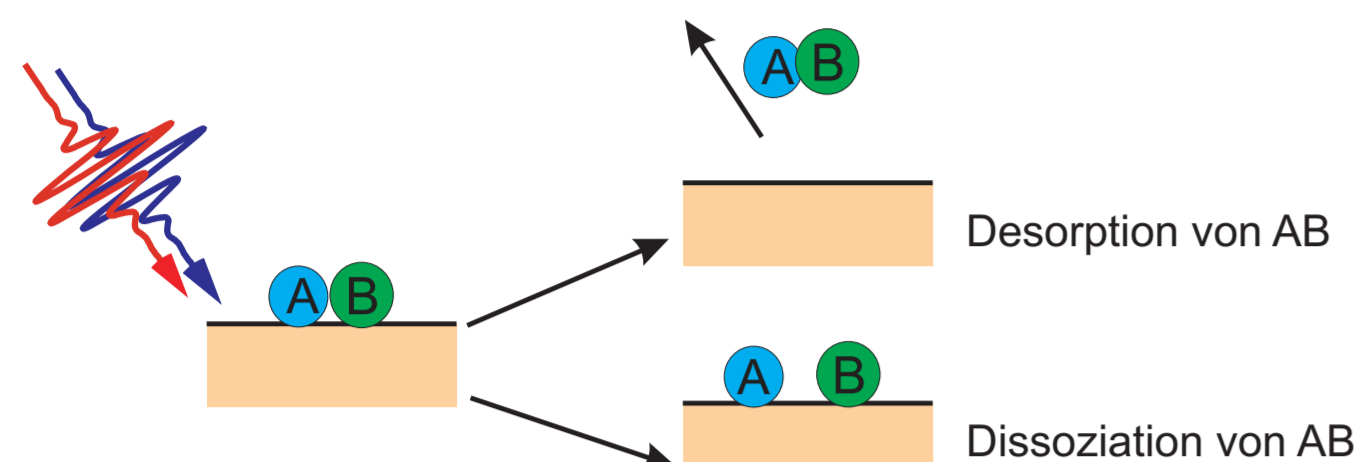
# UP1: Femtochemie an Oberflächen

## ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN

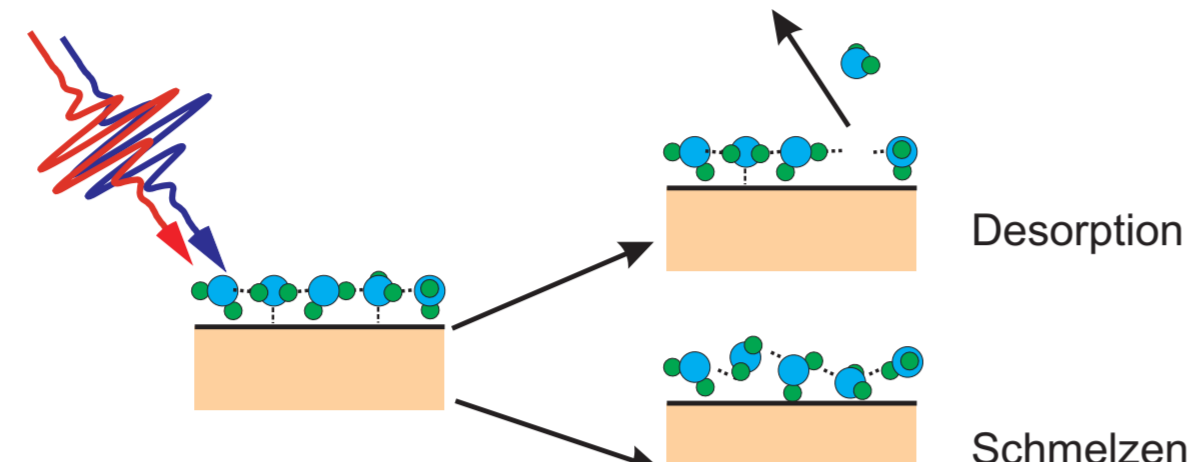
- Analyse von Photoreaktionen durch Modifikation der auslösenden Laserpulse und zeitaufgelöste Schwingungsspektroskopie.
- Reaktionssteuerung durch Modifikation der auslösenden Laserpulse.
- Nanostrukturierte Oberflächen (Silbercluster):
  - Welchen Einfluss hat die plasmoneninduzierte Feldüberhöhung auf die Effizienz direkter bzw. substratvermittelter Anregungsprozesse?
  - Steuerung direkter Anregungsprozesse durch optimierte Laserpulse.

## PROZESSE

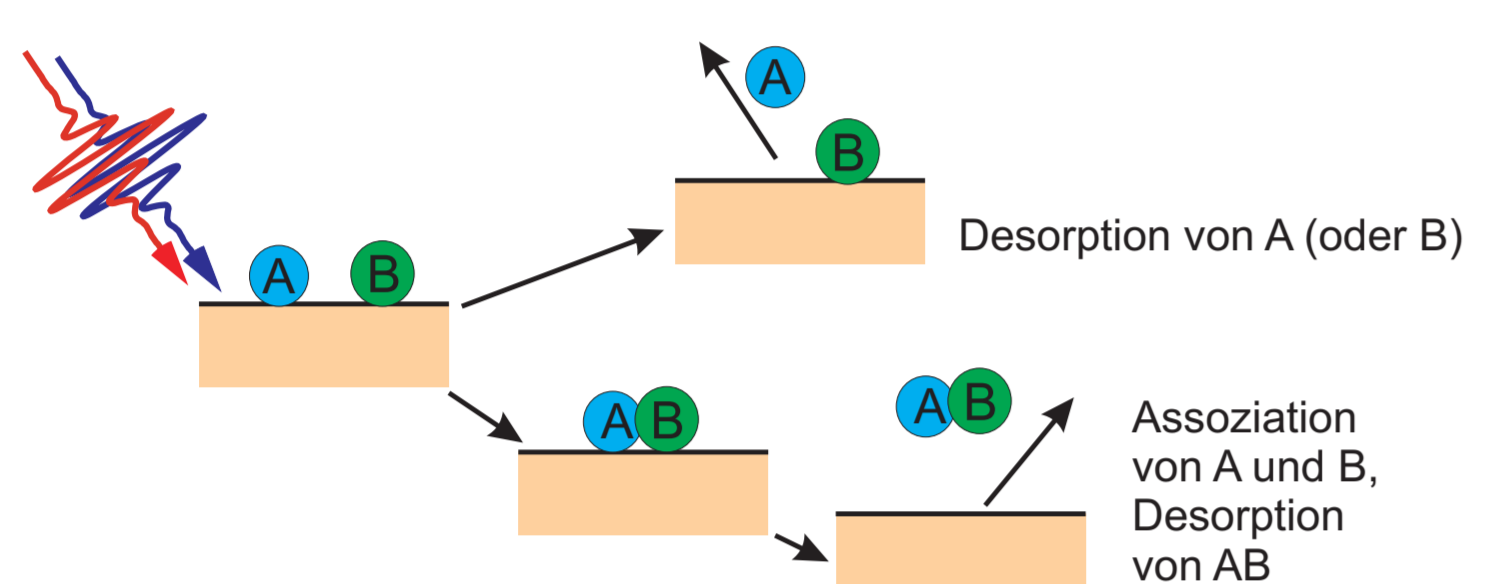
**Bindungsbruch:**  
Desorption (DIET, DIMET), Photodissoziation



**Umordnungsprozesse: Schmelzen**



**Bindungsbildung:**  
Reaktion mit Koadsorbat, rekombinative Desorption

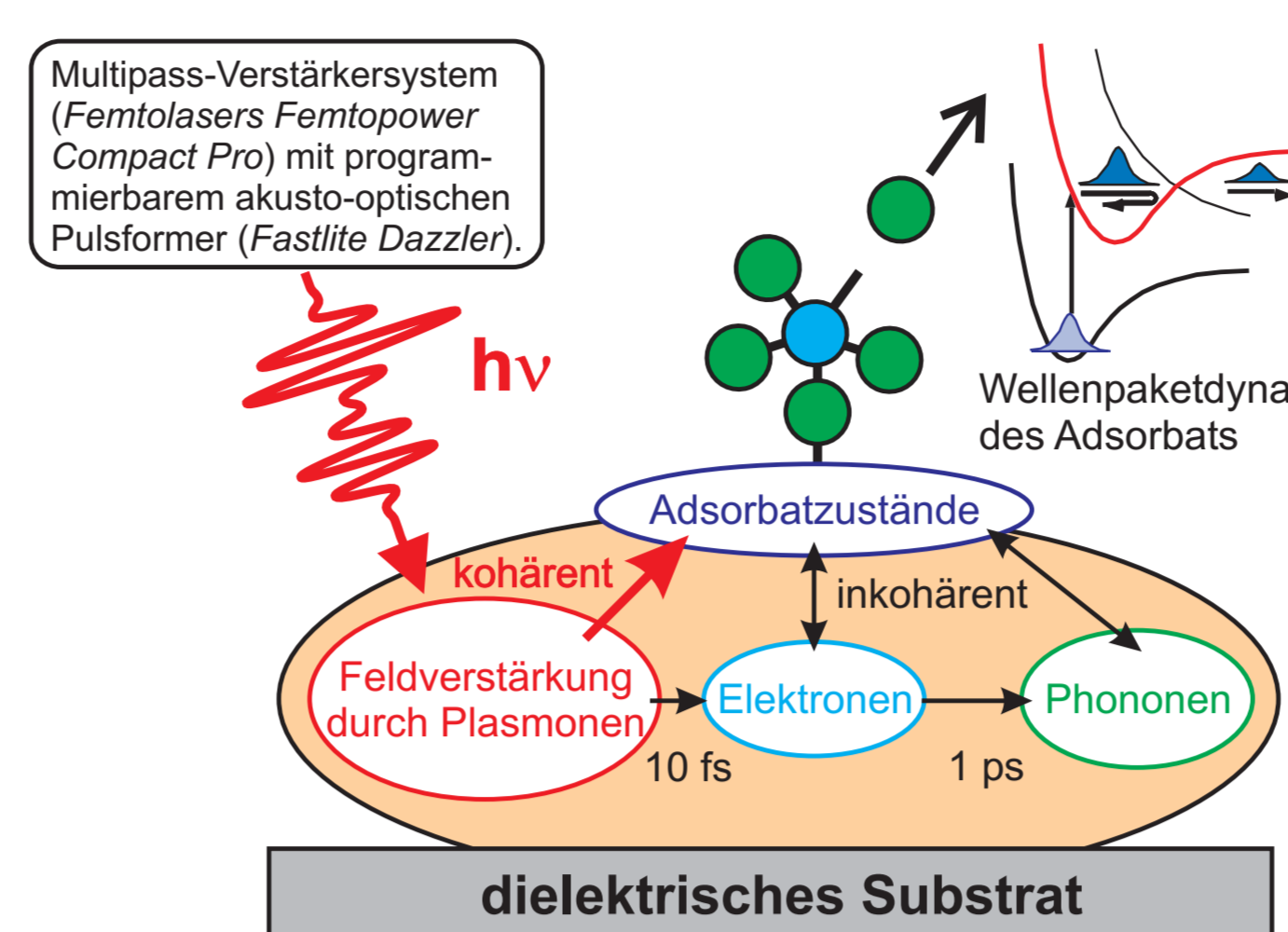


## METHODEN

- Zweipulskorrelation → Bestimmung der Zeitskalen der Reaktion.
- Fluenzabhängigkeit → Linearität oder Mehrphotonenprozess? → Optimierte Steuerung.
- Abhängigkeit von Pulsdauer und -form → Optimierte Steuerung.
- Isotopeneffekt → Ratenbestimmender Schritt entlang der Reaktionskoordinate.
- Zeitaufgelöste Summenfrequenzerzeugung (SFG) → Beobachtung der beteiligten Schwingungskordinaten.

## SYSTEME: NANOSTRUKTURIERTE OBERFLÄCHEN (SILBERCLUSTER)

**Metallcarbonyle: Photodissoziation durch optimierte Laserpulse**



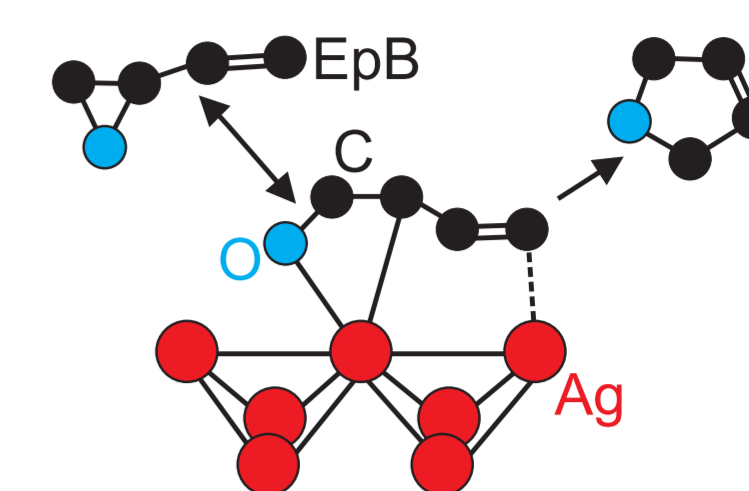
- Resonante Feldverstärkung an der Oberfläche (Plasmonen) → Kohärente Wellenpaketdynamik durch direkte Anregung?
- Unterschied zur Gasphase:
  - Einfluss der Dissipation durch Kopplung ans Substrat.
  - Rolle der zusätzlichen indirekten Anregungsprozesse (unterschiedliche Zeitskalen).

1-Photon-Dissoziation auf Oberflächen (W. Ho, in *Desorption induced by electronic transitions*, DIET IV, Springer, Berlin, 1990).

Adsorbate:  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ ,  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$

Steuerung durch optimierte Pulse in der Gasphase (siehe links).

**"Echte" katalytische Reaktionen: Beispiel: 1-Epoxy-3-buten**

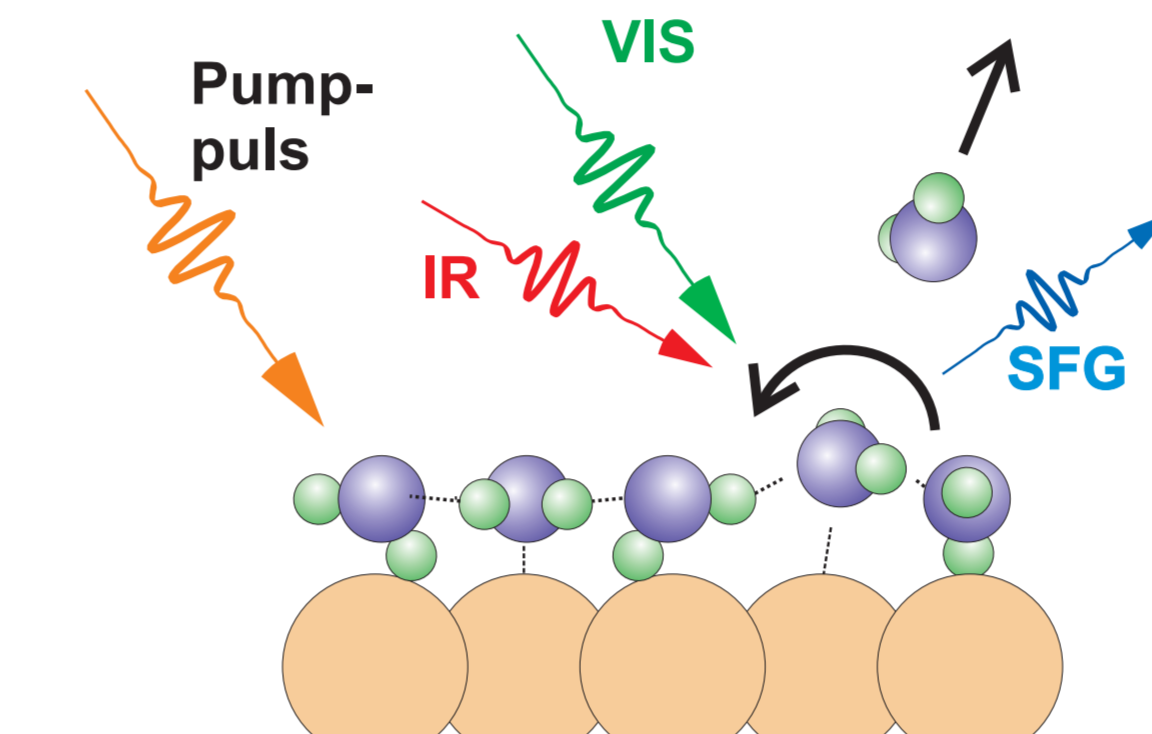


- EpB desorbiert von Silber in zwei verschiedenen Struktur-isomeren.
- Lässt Oberfläche unverändert.
- Photochemische Eigenschaften unbekannt.

J. W. Medlin, M. A. Barbeau und J.M. Vohs, *J. Mol. Catal. A* **163** (2000) 129

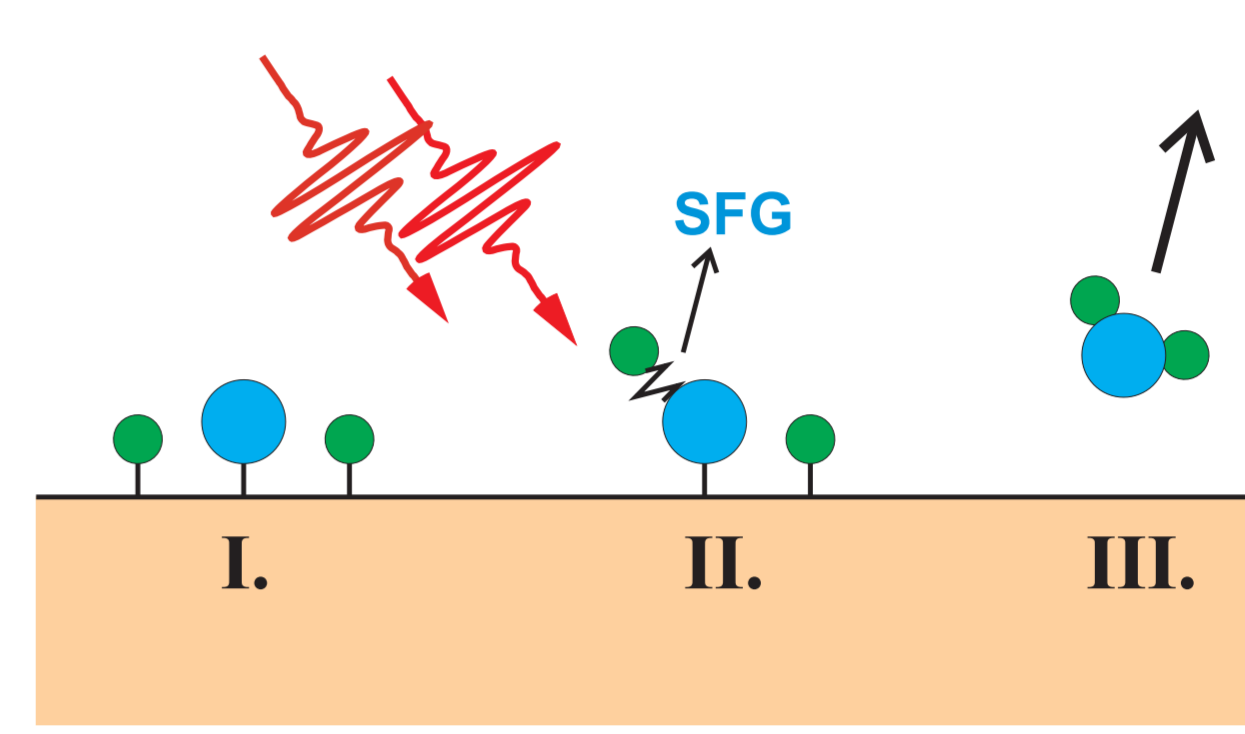
## SYSTEME: EINKRISTALLINE ÜBERGANGSMETALL-OBERFLÄCHEN

**Wasser (Eis)/Ru(001): Schmelzen/Desorption**



- Beobachtung der OD-Moden mit zeitaufgelöster SFG:
- Ausgangssystem: Wasser-Bilage (Eis  $I_h$ ) → keine freie OD-Stretschwingung.
- Isotopengemischte Bedeckungen: Welche molekularen Moden sind involviert?
- Bei Erfolg auch Experimente auf Pt(111).

**Wasserbildung aus den Elementen auf Ru(001)**

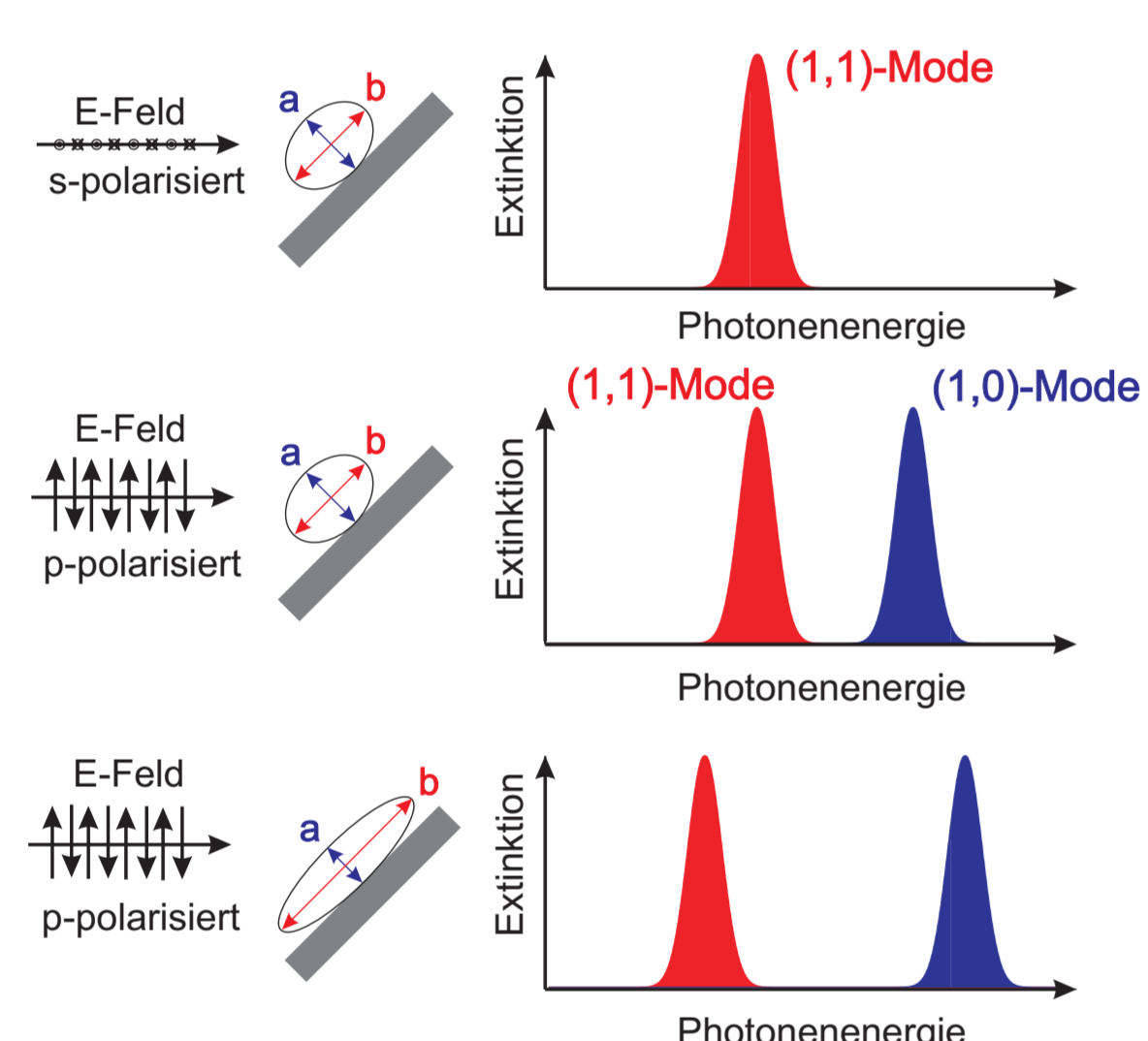


- Konkurrenzprozess zur rekombinativen Wasserstoff-Desorption.
- Zweipuls-Korrelations- und Isotopen-Austausch-Experimente → Reaktionsmechanismus.
- Zeitaufgelöste SFG mit OH-Intermediat als molekularem Marker.

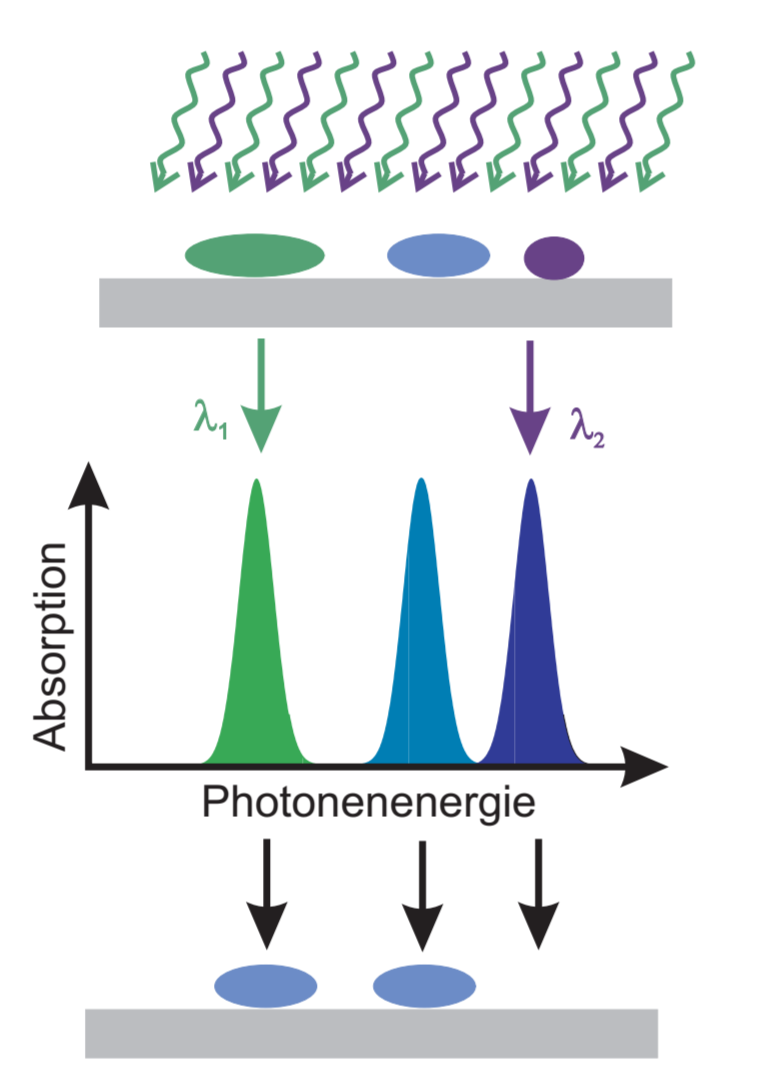
## VORARBEITEN: NANOSTRUKTURIERTE OBERFLÄCHEN

### CLUSTERPRÄPARATION UND LASERMANIPULATION

**Plasmon-Polaritonen in Silberclustern**



**Prinzip der Lasermanipulation**

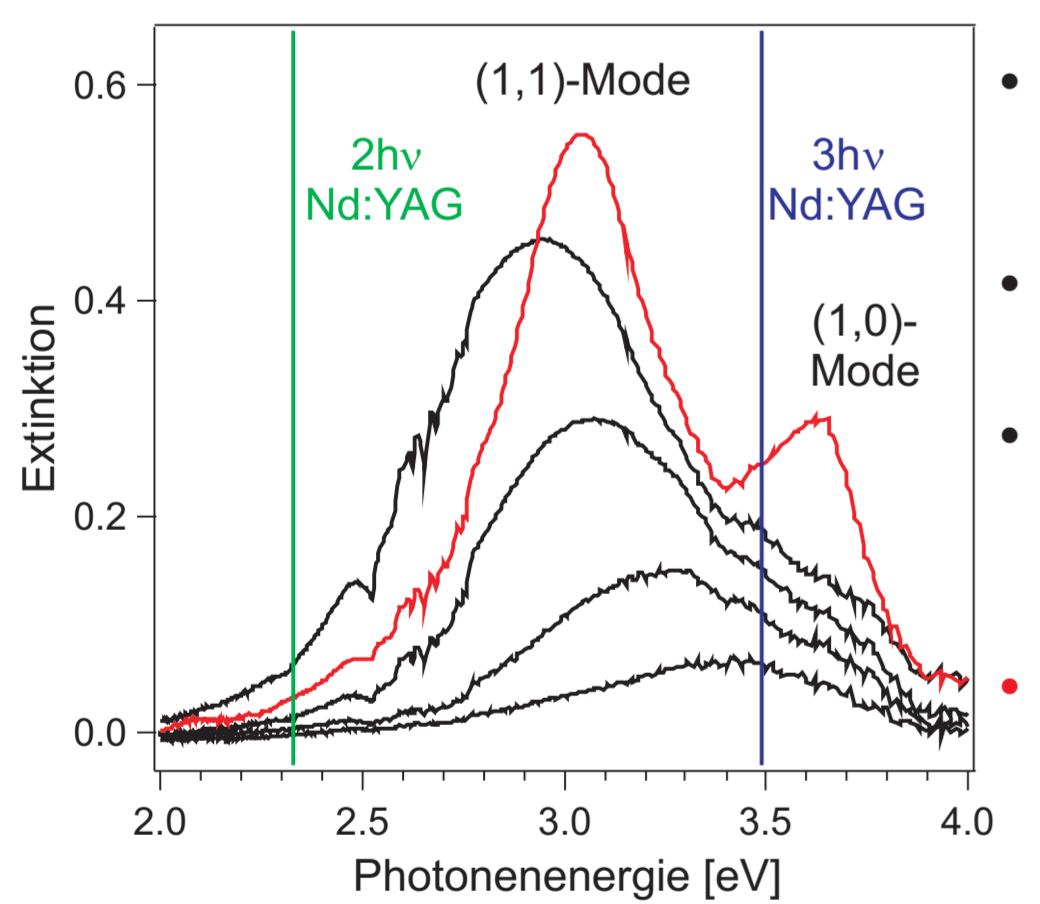


Kooperation mit TP C6 / A1

- Die Lage der Plasmonenresonanzen hängt von der Clusterform und damit indirekt auch von der Clustergröße ab.

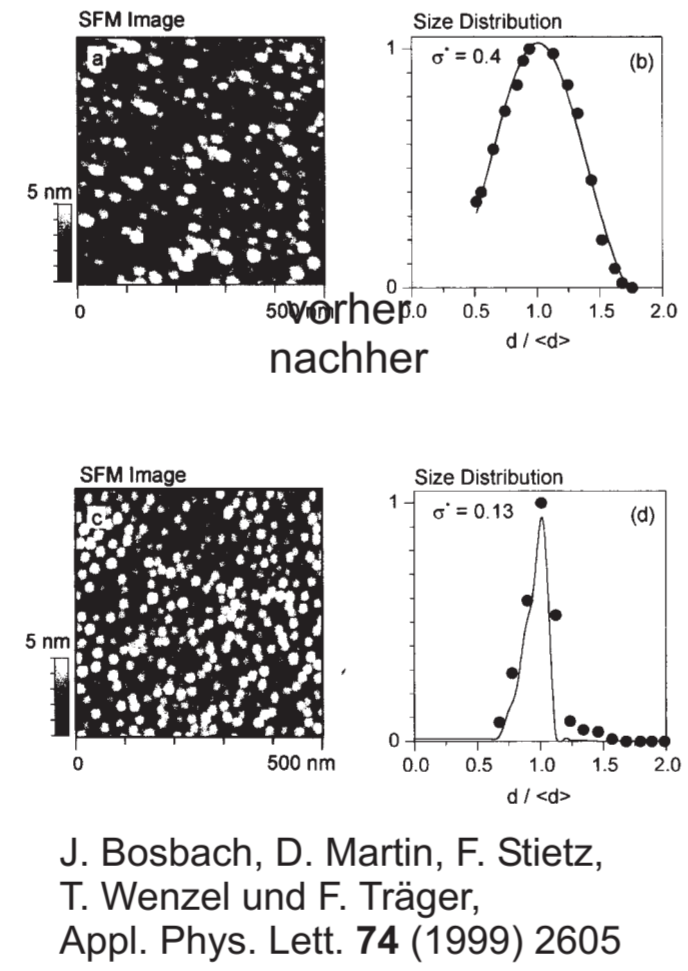
- Einengung der Größenverteilung durch resonante Anregung
  - zu großer Cluster (Abdampfung von Atomen)
  - zu kleiner Cluster (vollständige Verdampfung).

### Extinktionsspektren vor und nach Lasermanipulation

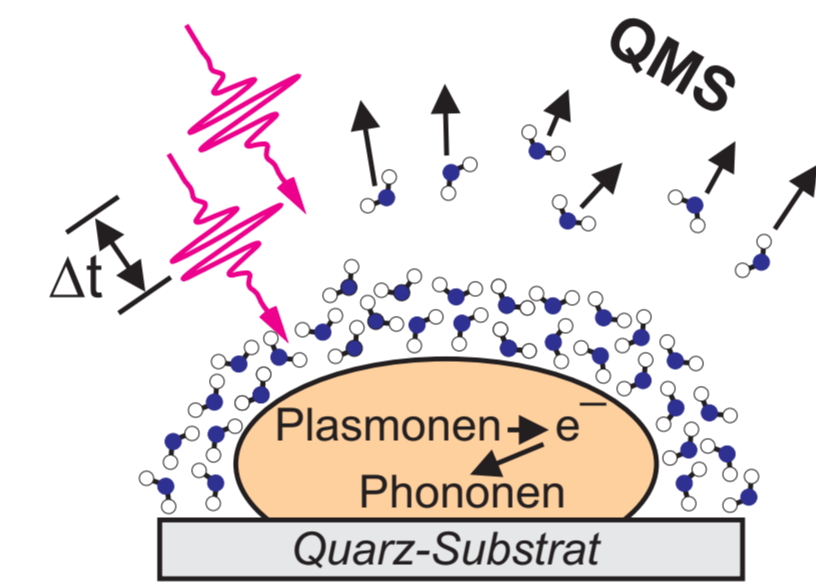


- Lineare Extinktion, Transmission, Einfallswinkel  $35^\circ$ .
- Ag-Cluster gewachsen auf Quarz(0001).
- Spektren vor Lasermanipulation, mit wachsender Ag-Bedeckung und nach Lasermanipulation.

### AFM-Bilder

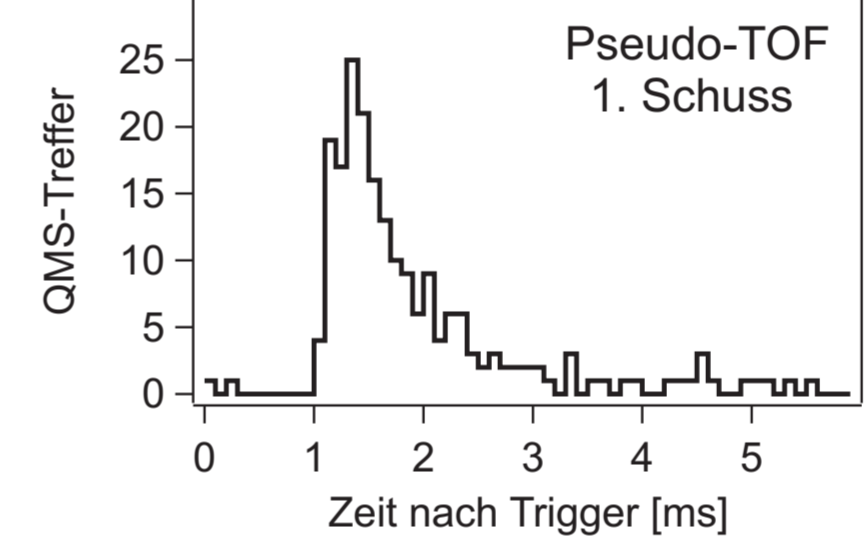


### H<sub>2</sub>O-LASER-DESORPTION VON SILBERCLUSTERN

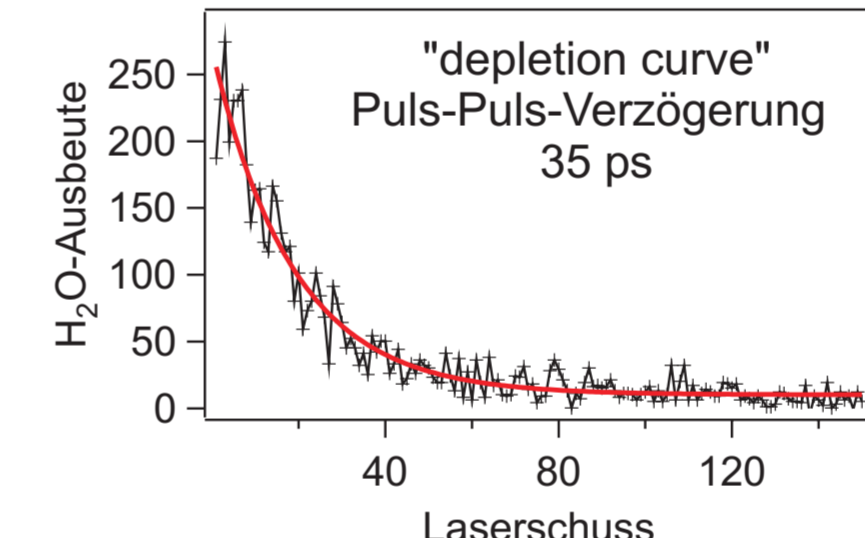


- Zweipuls-Korrelations-Messungen und Messungen der Fluenzabhängigkeit.
- Probe wird abgerastert, Strahldurchmesser 0.3 mm
- 600 Messpunkte pro Probenpräparation.

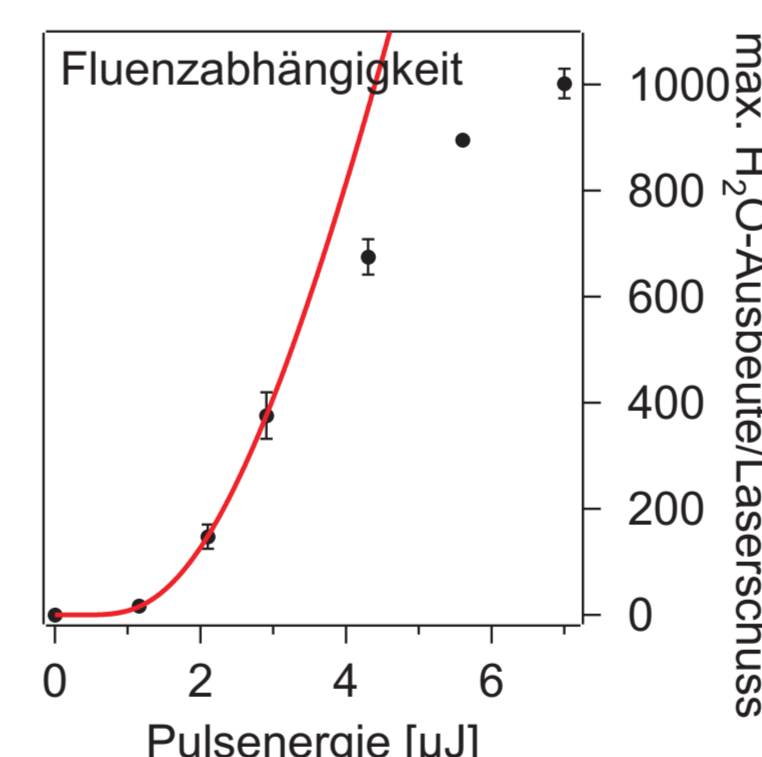
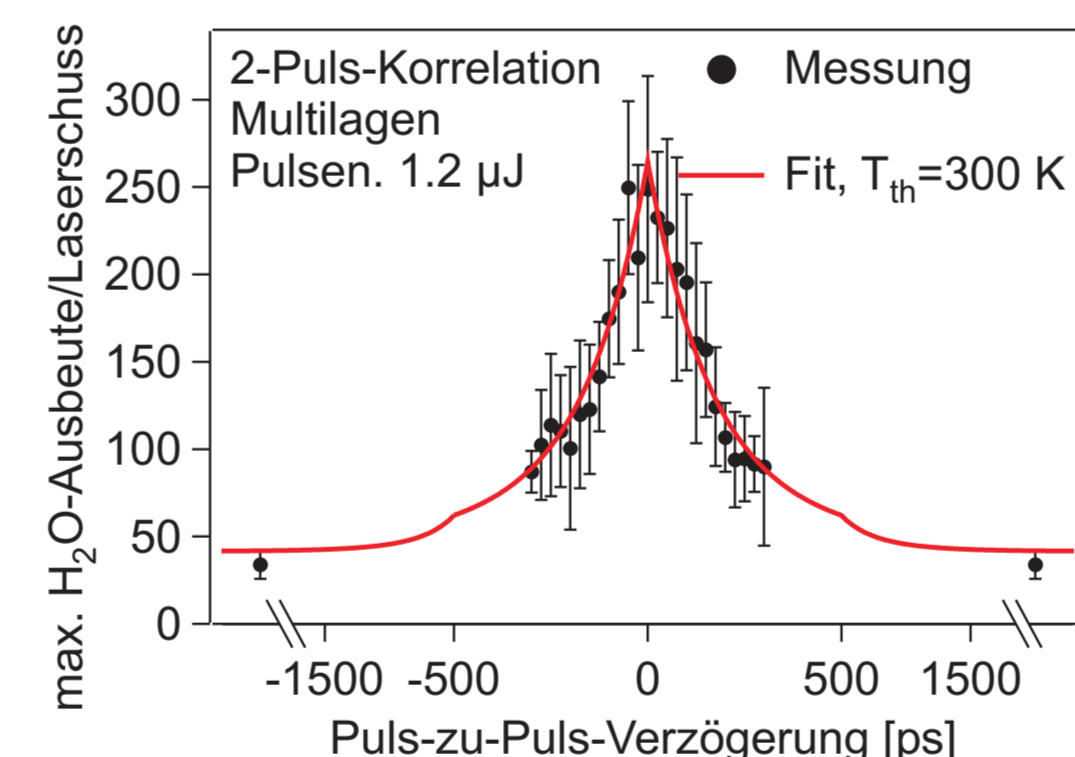
**Nachweis der Desorptionsprodukte nach 1. Laserschuss**



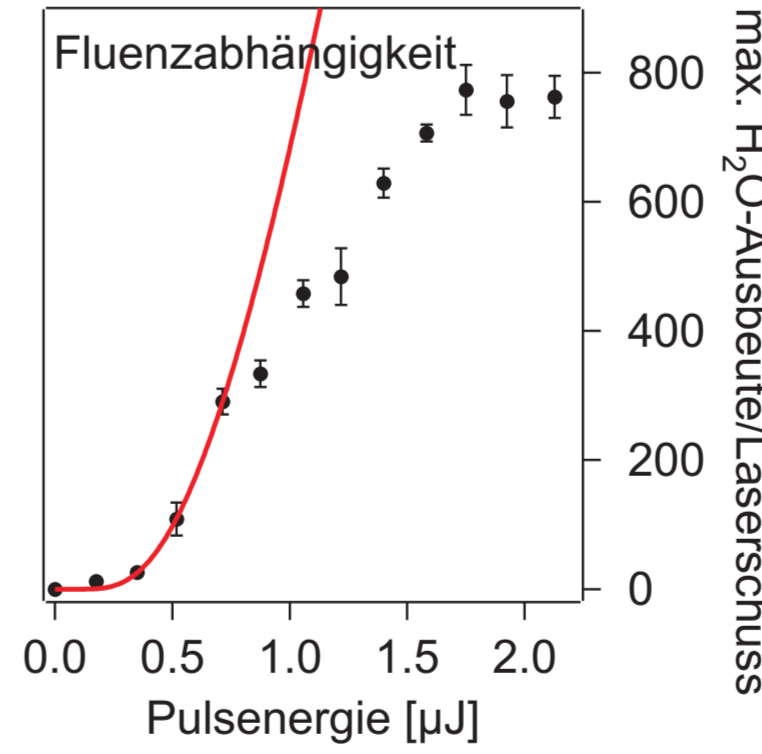
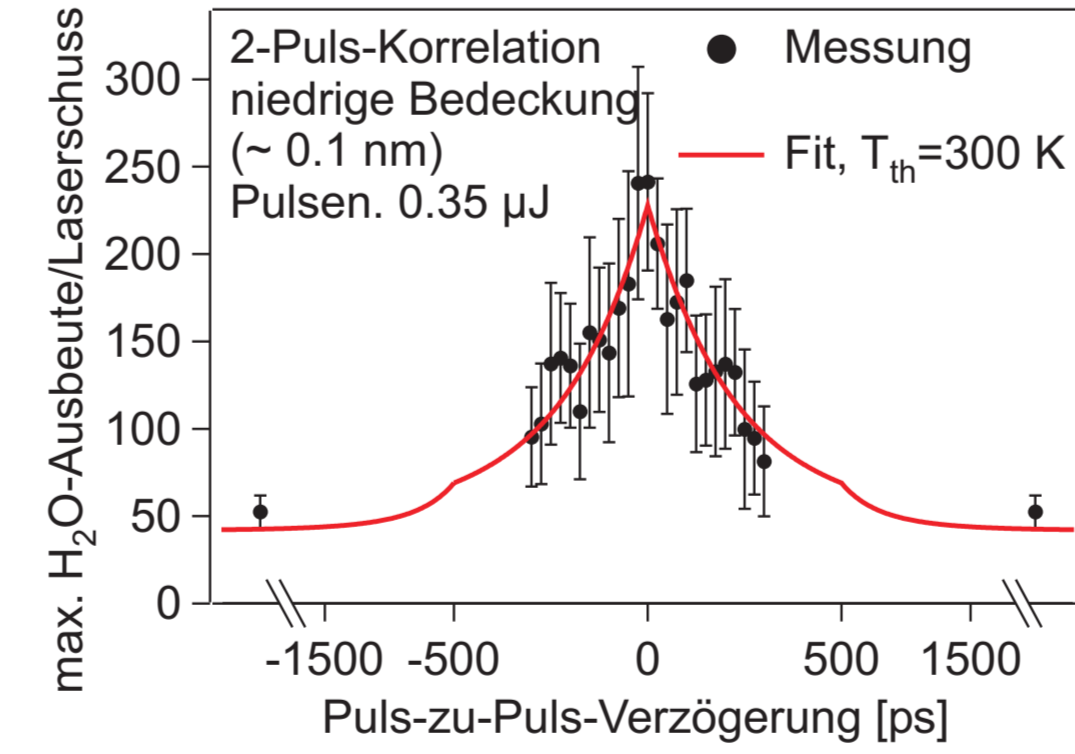
**H<sub>2</sub>O-Desorption an einem Punkt auf der Probe**



**H<sub>2</sub>O-Multilagen, ~ 1.9 nm**

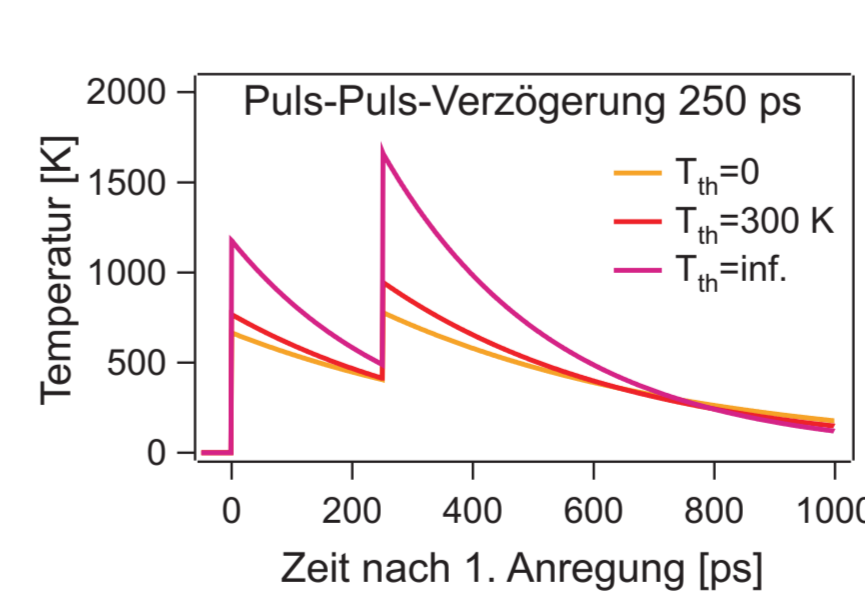


**Niedrige H<sub>2</sub>O-Bedeckung, ~ 0.1 nm**



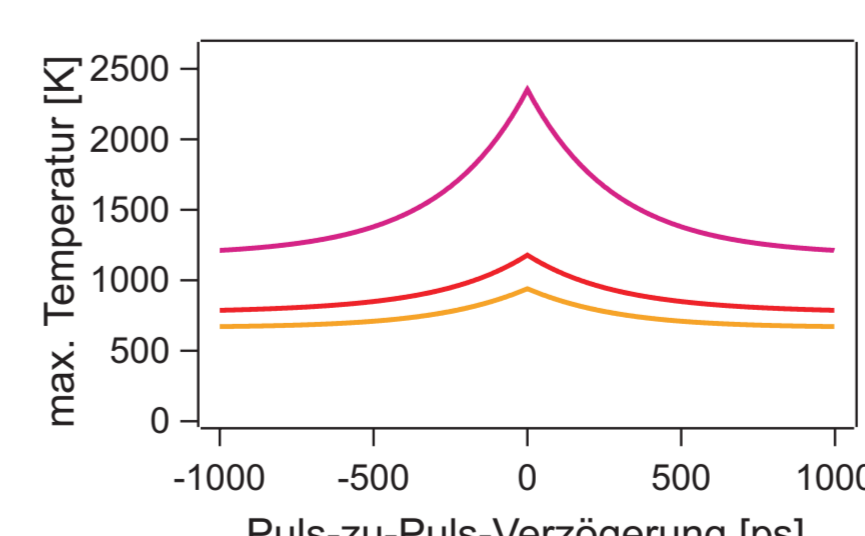
### Ergebnis

- Große Halbwertsbreiten der Zweipuls Korrelations-Messungen (~300 ps)
- Thermischer Prozess, d.h. H<sub>2</sub>O-Desorption beruht auf Kopplung ans Cluster-Phononenbad.
- Halbwertsbreiten spiegeln Abkühlzeit der Cluster nach Laseranregung wieder.



### Modellierung

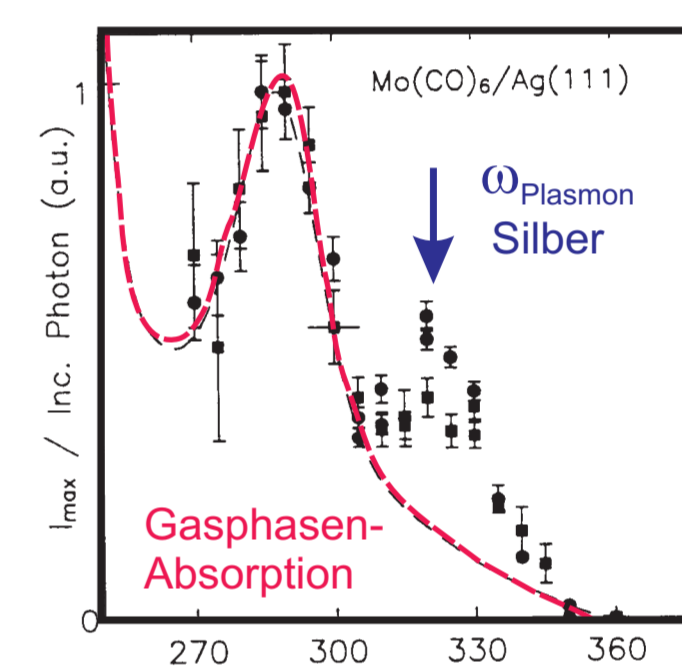
- Lichtabsorption  $\propto \frac{1}{T + T_{th}}$
- ⇒ Abkühlzeit  $\tau_c = (450 \pm 150) \text{ ps}$ .
- Cluster erreichen nach Laseranregung kurzzeitig Temperaturen bis ~ 1000 K.



### PHOTODISSOZIATION AUF Ag(111)

**Mo(CO)<sub>6</sub>/Ag(111)**

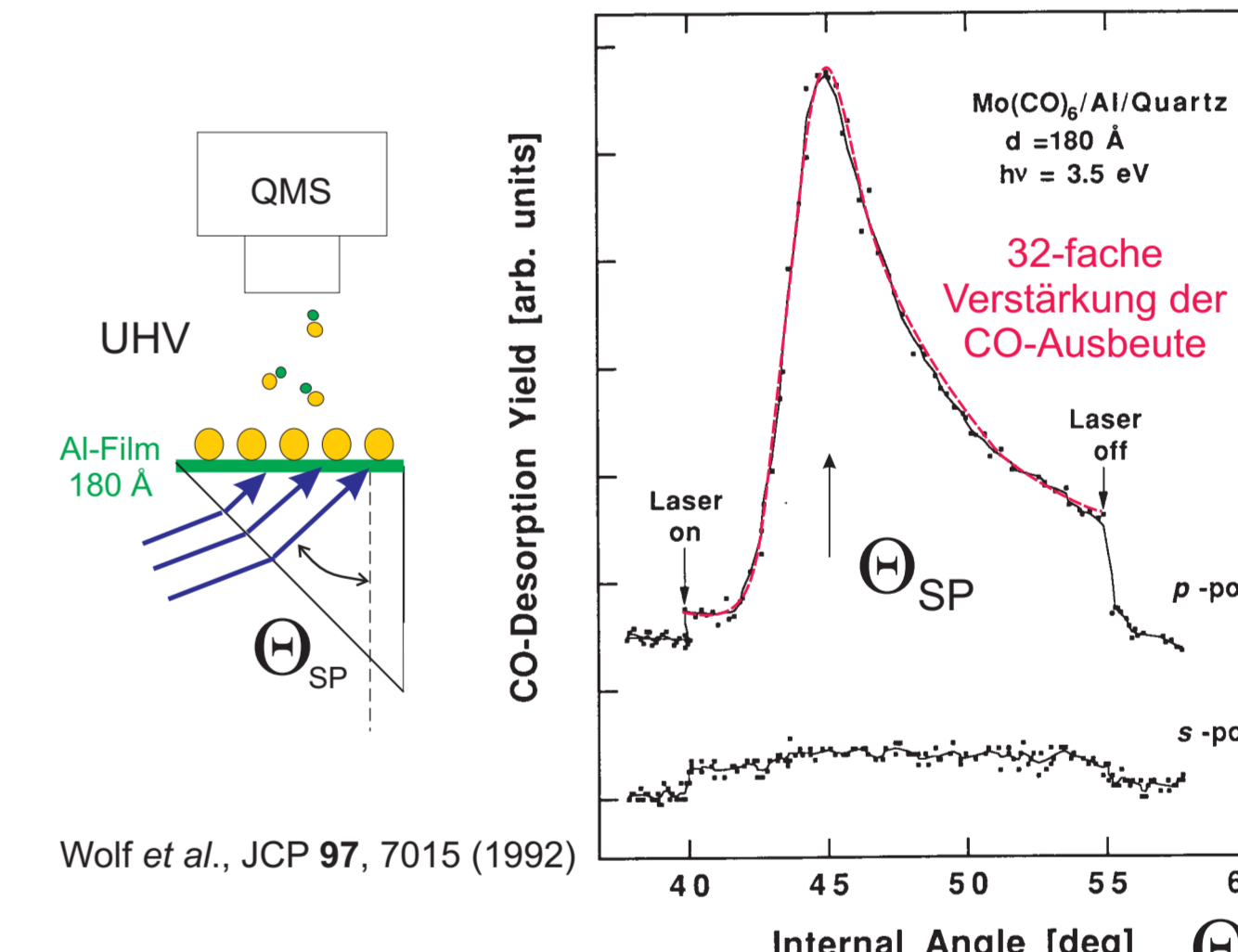
- Direkte Lichtabsorption → intra-molekularer Ladungstransfer → Dissoziation.
- Überhöhung der CO-Ausbeute bei Anregung von Oberflächenplasmonen (Oberflächen-Rauigkeit).



S. K. So und W. Ho, *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 656

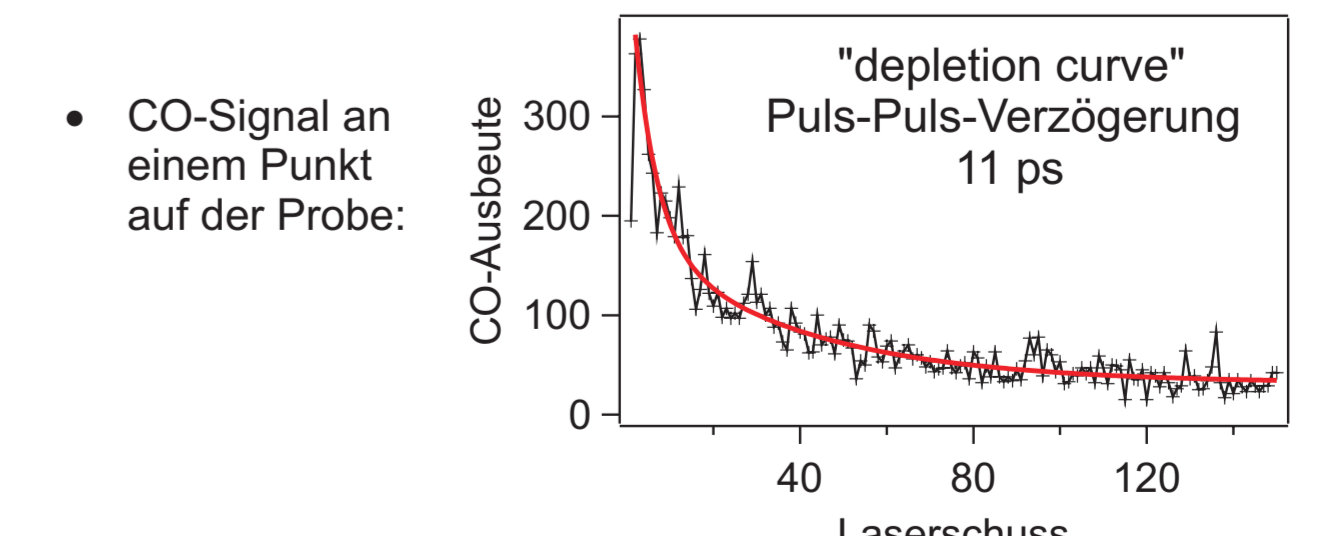
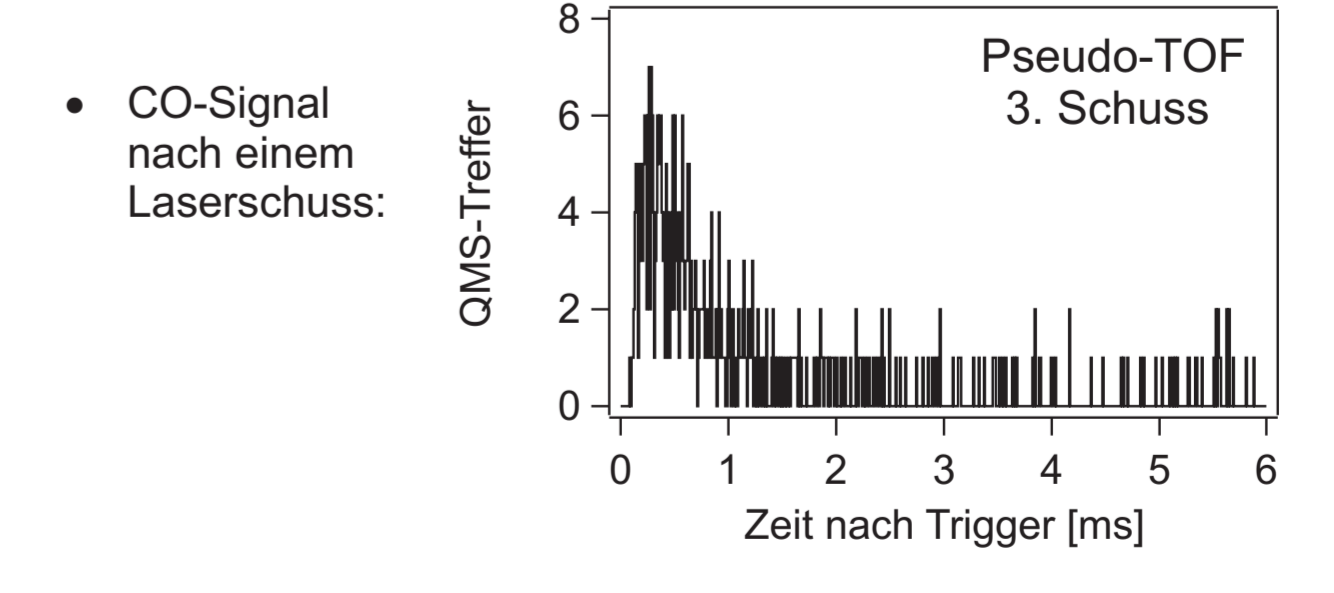
### PLASMONEN-UNTERSTÜTZTE PHOTODISSOZIATION

**Mo(CO)<sub>6</sub>/Al-Film/Quarz**



- Anregung von Oberflächenplasmonen in dünnen Al-Filmen durch Totalreflexion.
- CO-Reaktionsausbeute in Abhängigkeit vom Einfallswinkel  $\theta$ .
- Überhöhung des CO-Signals um Faktor 32: → Direkte Anregung von Adsorbaten auf Metalloberfläche durch plasmoneninduzierte Feldverstärkung.

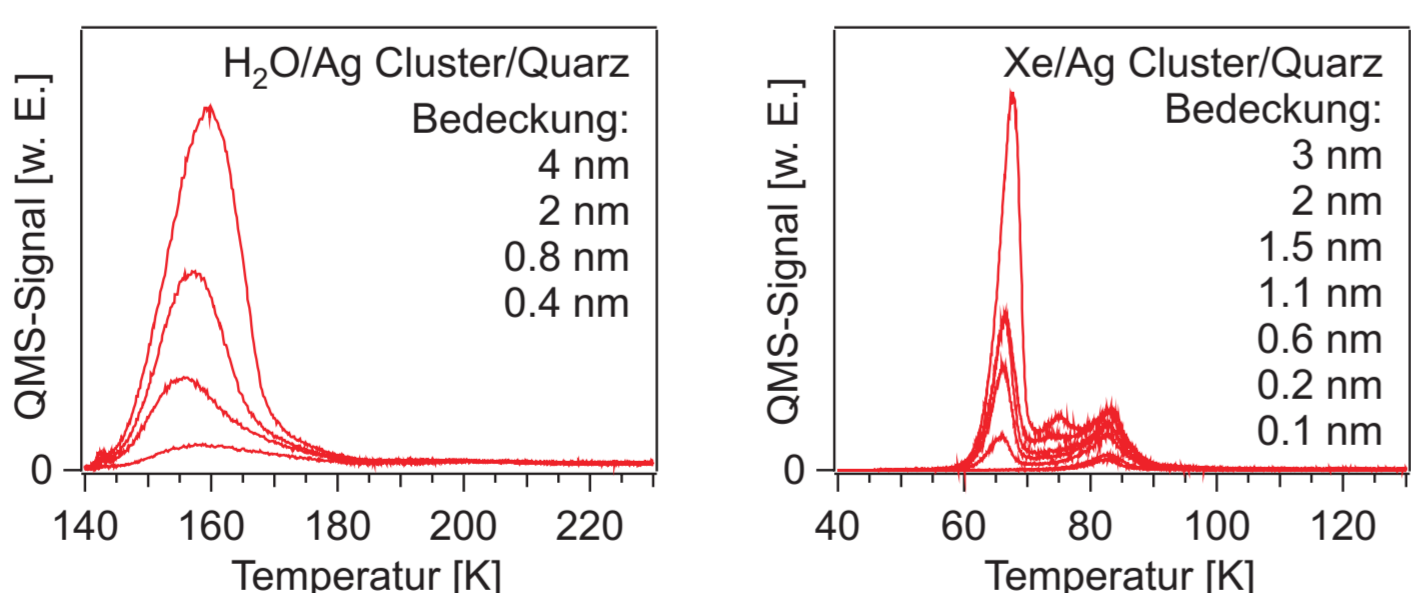
### Fe(CO)<sub>5</sub> AUF SILBERCLUSTERN: ERSTE MESSUNGEN



### ADSORBATE AUF SILBERCLUSTERN

**Thermische Desorptionsspektroskopie**

- Thermische Desorptionsspektroskopie von H<sub>2</sub>O und Xenon auf gewachsenen Silberclustern.
- Adsorptionseigenschaften vergleichbar zur einkristallinen Oberflächen.



**Extinktionsspektroskopie**

- Reversible Rotverschiebung der Plasmonen mit wachsender Adsorbat-Bedeckung (dielektrische Abschirmung).

**Fit der Spektren:**

- quasistatische Näherung
- inhomogene Clusterverteilung
- eff. Dielektrizitätskonst. der Umgebung
- Cluster-Cluster-WW vernachlässigt

**Ergebnis:**

- mittleres Achsenverhältnis a/b = 0.6
- mittlere Silberbedeckung 3 nm
- mittlere Clusterhöhe ~ 5 nm (Sättigung der Plasmon-Rotverschiebung)

