UP1: Femtochemie an Oberflächen

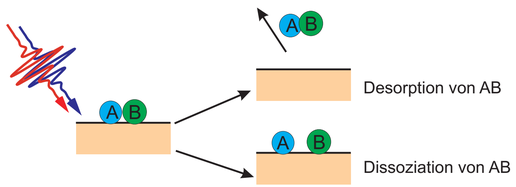
ZIELE UND FRAGESTELLUNGEN

- 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.

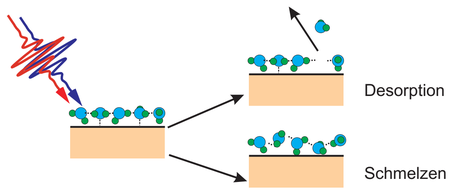
Kooperation mit TP C7

PROZESSE

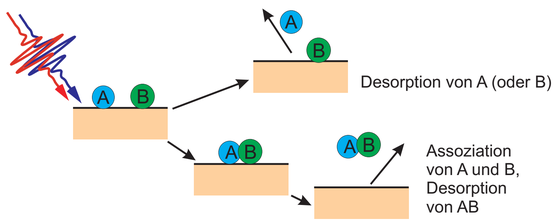
Bindungs*bruch*:
Desorption (DIET, DIMET), Photodissoziation



***Umordnung*sprozesse: Schmelzen**



Bindungs*bildung*:
Reaktion mit Koadsorbat, rekombinative Desorption

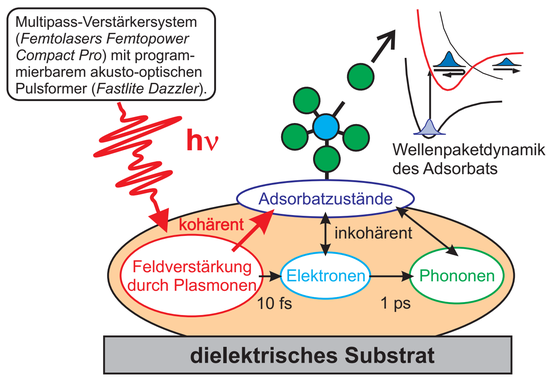


METHODEN

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

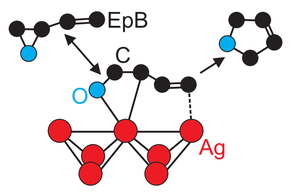
SYSTEME: NANOSTRUKTURIERTE OBERFLÄCHEN (SILBERCLUSTER)

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).
- Adsorbate:
  $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Fe(CO)_6$ } 1-Photon-Dissoziation auf Oberflächen (W. Ho, in *Desorption induced by electronic transitions*, DIET IV, Springer, Berlin, 1990).
  $CpFe(CO)_2Cl$, $CpMn(CO)_3$ } Steuerung durch optimierte Pulse in der Gasphase (siehe links).

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

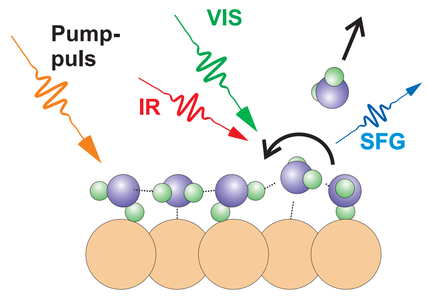


- EpB desorbiert von Silber in zwei verschiedenen Struktur-isomeren.
- Lässt Oberfläche unverändert.
- Photochemische Eigenschaften unbekannt.

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

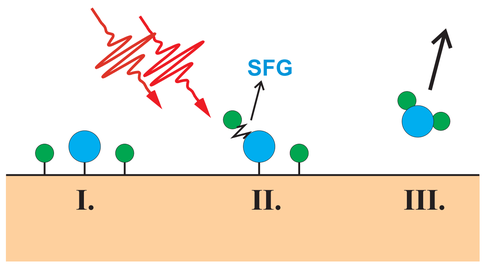
SYSTEME: EINKRISTALLINE ÜBERGANGSMETALL-OBERFLÄCHEN

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



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

Wasserbildung aus den Elementen auf Ru(001)

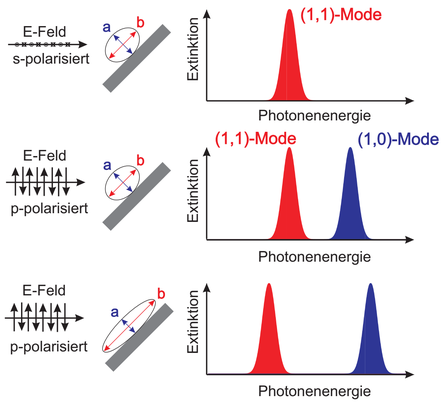


- Konkurrenzprozess zur rekombinativen Wasserstoff-Desorption.
- Zweipuls-Korrelations- und Isotopen-Austausch-Experimente
  → Reaktionsmechanismus.
- Zeitaufgelöste SFG mit OH-Intermediat als molekularem Marker.

VORARBEITEN: NANOSTRUKTURIERTE OBERFLÄCHEN

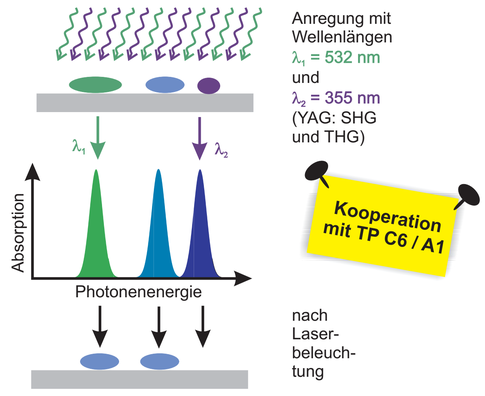
CLUSTERPRÄPARATION UND LASERMANIPULATION

Plasmon-Polaritonen in Silberclustern



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

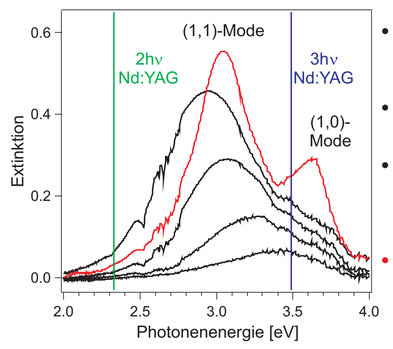
Prinzip der Lasermanipulation



Kooperation mit TP C6 / A1

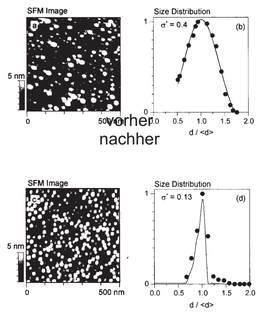
- Einengung der Größenverteilung durch resonante Anregung
  - zu großer Cluster (Abdampfung von Atomen)
  - zu kleiner Cluster (vollständige Verdampfung).

Extinktionsspektren vor und nach Lasermanipulation



- Lineare Extinktion, Transmission, Einfallswinkel 35°.
- Ag-Cluster gewachsen auf Quarz(0001).
- Spektren vor Laser-manipulation, mit wachsender Ag-Bedeckung und
- nach Lasermanipulation.

AFM-Bilder

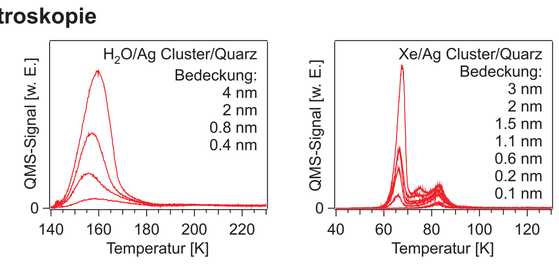


J. Bosbach, D. Martin, F. Stietz, T. Wenzel und F. Träger, Appl. Phys. Lett. **74** (1999) 2605

ADSORBATE AUF SILBERCLUSTERN

Thermische Desorptionsspektroskopie

- Thermische Desorptionsspektroskopie von H_2O und Xenon auf gewachsenen Silberclustern.
- Adsorptionseigenschaften vergleichbar zur einkristallinen Oberflächen.



Extinktionsspektroskopie

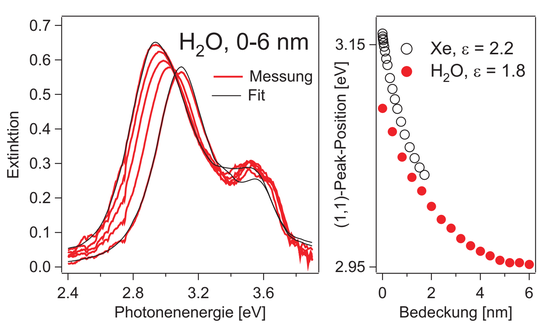
- Reversible Rotverschiebung der Plasmonen mit wachsender Adsorbat-Bedeckung (dielektrische Abschirmung).

Fit der Spektren:

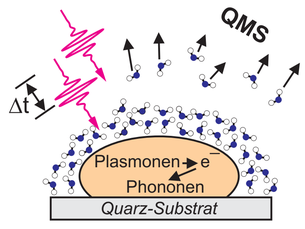
- quasistatische Näherung
- inhomogene Clusterverteilung
- eff. Dielektrizitätskonst. der Umgebung
- Cluster-Cluster-WW vernachlässigt

Ergebnis:

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



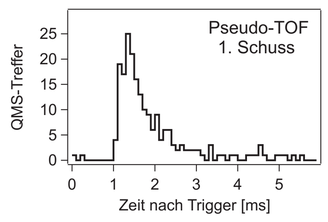
H_2O-LASER-DESORPTION VON SILBERCLUSTERN



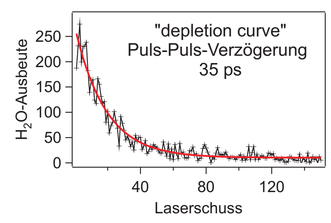
- Zweipuls-Korrelations-Messungen und Messungen der Fluenzabhängigkeit.
- Probe wird abgerastert, Strahl-durchmesser 0.3 mm

⇒ ~ 600 Messpunkte pro Proben-präparation.

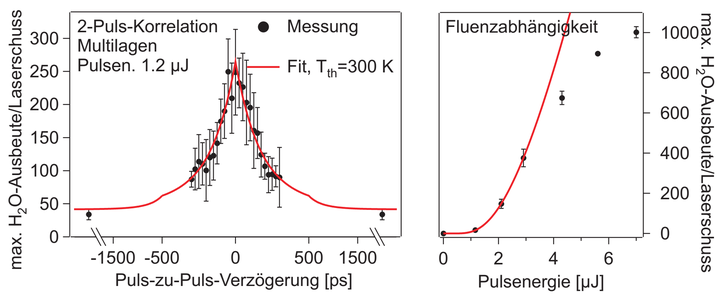
Nachweis der Desorptions-produkte nach 1. Laserschuss



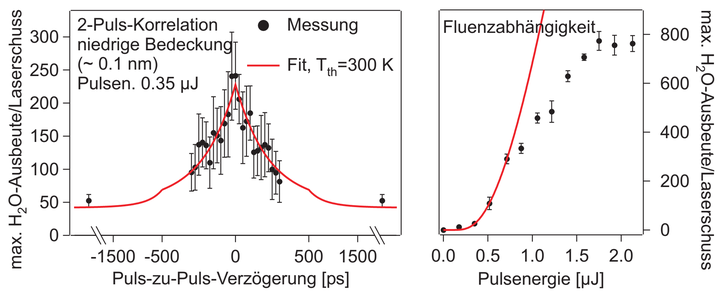
H_2O-Desorption an einem Punkt auf der Probe



H_2O-Multilagen, ~ 1.9 nm



Niedrige H_2O-Bedeckung, ~ 0.1 nm



Ergebnis

- Große Halbwertsbreiten der Zweipuls Korrelations-Messungen (~300 ps)

→ Thermischer Prozess, d.h. H_2O-Desorption beruht auf Kopplung ans Cluster-Phononenbad.

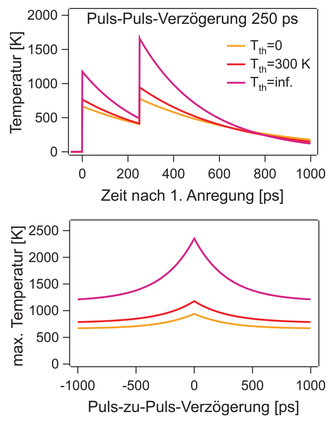
- Halbwertsbreiten spiegeln Abkühlzeit der Cluster nach Laseranregung wieder.

Modellierung

- Lichtabsorption $\propto \frac{1}{T + T_{th}}$

⇒ Abkühlzeit $\tau_c = (450 \pm 150)$ ps.

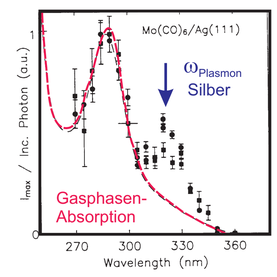
- Cluster erreichen nach Laseranregung kurzzeitig Temperaturen bis ~ 1000 K.



PHOTODISSOZIATION AUF Ag(111)

$Mo(CO)_6$/Ag(111)

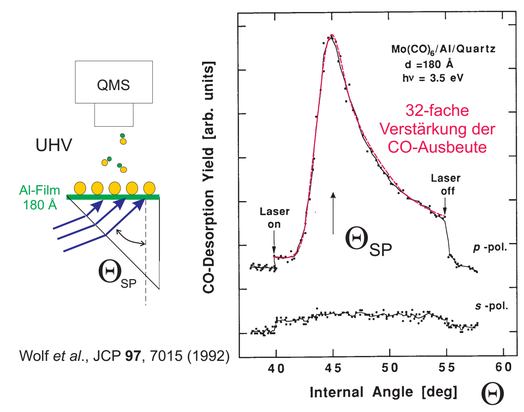
- Direkte Lichtabsorption
→ intra-molekularer Ladungstransfer
→ Dissoziation.
- Überhöhung der CO-Ausbeute bei Anregung von Oberflächenplasmonen (Oberflächen-Rauigkeit).



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

PLASMONEN-UNTERSTÜTZTE PHOTODISSOZIATION

$Mo(CO)_6$/Al-Film/Quarz



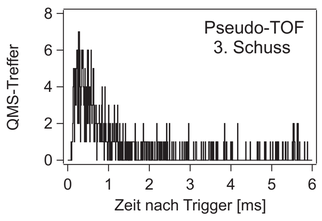
Wolf *et al.*, JCP **97**, 7015 (1992)

- Anregung von Oberflächenplasmonen in dünnen Al-Filmen durch Totalreflexion.
- CO-Reaktionsausbeute in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Θ.
- Überhöhung des CO-Signals um Faktor 32:

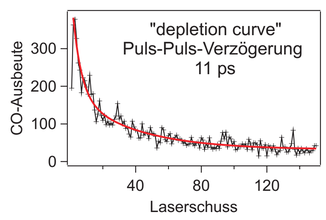
→ *Direkte* Anregung von Adsorbaten auf Metalloberfläche durch plasmoneninduzierte Feldverstärkung.

$Fe(CO)_5$ AUF SILBERCLUSTERN: ERSTE MESSUNGEN

- CO-Signal nach einem Laserschuss:



- CO-Signal an einem Punkt auf der Probe:



Kwiet, Starr, Grujic, Hotzel, Wolf, Appl. Phys. **B** (eingereicht 2004)